

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2014

Douglas Roberto de Matos Pimentel

Potenciais periódicos: aplicação à espectroscopia do benzeno

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física na área de Partículas e Campos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Soares de Castro

Guaratinguetá
2014

P644p Pimentel, Douglas Roberto de Matos
Potenciais periódicos: aplicação à espectroscopia do benzeno / Douglas Roberto de Matos Pimentel– Guaratinguetá, 2014.
69 f : il.
Bibliografia: f. 67-69

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Soares de Castro

1. Mathieu, funções de 2. Benzeno 3. Rotores I. Título

CDU 530.145(043)

DOUGLAS ROBERTO DE MATOS PIMENTEL

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM FÍSICA”

PROGRAMA: FÍSICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. Ernesto Vieira Neto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ANTONIO SOARES DE CASTRO
Orientador / UNESP/FEG



DENIS DALMAZI
UNESP/FEG



Prof. Dr. EDISOM DE SOUZA MOREIRA JUNIOR
UNIFEI

Julho de 2014

DADOS CURRICULARES

DOUGLAS ROBERTO DE MATOS PIMENTEL

NASCIMENTO 23.09.1988 / SÃO JOSÉ DOS CAMPOS-SP

FILIAÇÃO Geraldo Roberto Pimentel Filho
Astronilda Maria Ribeiro de Matos

2008 / 2013 Curso de Graduação - Bacharelado em Física
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá-SP
Brasil.

2013 / 2014 Curso de Pós-Graduação em Física, nível Mestrado,
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá-SP
Brasil.

Dedico esta dissertação a duas pessoas especiais: Minha vó Dona Cleonice e meu sobrinho João Henrique.

PUBLICAÇÕES

- PIMENTEL, D.R.M.; DE CASTRO, A.S. *Uma breve discussão sobre os possíveis estados ligados de uma classe de potenciais singulares*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 36, p. 1307, 2014.
- PIMENTEL, D.R.M.; DE CASTRO, A.S. *O oscilador harmônico singular revisitado*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 35, p. 3303, 2013.
- PIMENTEL, D.R.M.; DE CASTRO, A.S. *A Laplace transform approach to the quantum harmonic oscillator*. European Journal of Physics., v. 34, p. 199-204, 2013.
- FERRO, M.A.S.; SABA, M.M.F.; NACCARATO, K.P.; YAMASAKI, J.; PIMENTEL, D.R.M. *Lightning risk warnings based on atmospheric electric field measurements in Brazil*. Journal of Aerospace Technology and Management, v. 3, p. 301-310, 2011.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Antonio Soares de Castro por sua grande dedicação aos trabalhos que desenvolvemos e pela formação a mim fornecida desde a graduação.

Aos meus pais, Nilda e Geraldo, pelo incentivo dado em todas minhas escolhas.

Aos meus irmãos, Raissa e Breno, e à minha cunhada, Evileine, que sempre me apoiaram e se mostraram interessados pelo o que faço academicamente.

Um agradecimento especial à minha namorada, Jessica Tinoco, que sempre esteve presente me apoiando nesta caminhada e que compreendeu de forma paciente (ou não) as muitas horas dedicadas a este trabalho.

Às amizades feitas neste período, tanto na pós-graduação quanto àquelas cultivadas na moradia estudantil.

E aos professores da pós-graduação da FEG pela formação oferecida.

Este trabalho contou com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

PIMENTEL, D. R. M. **Potenciais periódicos: aplicação à espectroscopia do benzeno**. 2014. 69 f. Dissertação de Mestrado em física - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

Apresenta-se uma abordagem da equação de Schrödinger para potenciais periódicos em um anel. Para o rotor livre, consideram-se as usuais autofunções do operador momento angular tanto quanto as autofunções do operador paridade. Demonstra-se que a periodicidade da densidade de probabilidade implica em autofunções periódicas, ou anti-periódicas. Mostra-se que as autofunções antiperiódicas, por serem descontínuas, ou por terem suas derivadas primeiras descontínuas, são soluções ilícitas. Em seguida investigam-se algumas propriedades termodinâmicas do rotor livre. Com um potencial periódico $V(\theta) = V_0(1 - \cos N\theta)$ definido sobre o anel, mapea-se o problema na bem conhecida equação de Mathieu com soluções expressas em termos de autofunções do operador paridade. Mais uma vez mostra-se que as condições de contorno que tornam as autofunções antiperiódicas são ilegítimas, reafirmando resultados mais comumente encontrados na literatura. Os limites de baixas e altas energias são retomados de forma plenamente satisfatória a partir das soluções encontradas. Com $N = 6$ em $V(\theta)$, e com fulcro na teoria de Hückel dos orbitais moleculares, aborda-se de maneira fenomenológica a molécula do benzeno usando o conceito de momento de inércia efetivo na descrição da espectroscopia na região do ultravioleta.

PALAVRAS-CHAVE: potenciais periódicos, equação de Mathieu, rotor livre quântico, benzeno.

PIMENTEL, D. R. M. **Periodic potentials: application to spectroscopy of the benzene**. 2014. 69 f. Dissertation (Master in Physics) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

The Schrödinger equation for periodic potentials on a ring is approached. For the free rotor, eigenfunctions of the angular momentum operator, as well as eigenfunctions of the parity operator are considered. It is demonstrated that the periodicity of the probability density implies periodic or anti-periodic eigenfunctions. It is shown that the anti-periodic eigenfunctions, because they are discontinuous, or because they have discontinuous first derivatives, are illicit. Then, a few thermodynamic properties of the free rotor are investigated. With a periodic potential $V(\theta) = V_0(1 - \cos N\theta)$ defined on the ring, the problem is mapped in the well-known Mathieu equation with solutions expressed in terms of the eigenfunctions of the parity operator. Again, it is shown that the boundary conditions that make anti-periodic eigenfunctions are illegitimate, reaffirming the results most commonly found in the literature. The low and high energies limits are fully satisfactory. With $N = 6$ in $V(\theta)$, and fulcrum on the Hückel molecular orbital theory, a phenomenological approach to the molecule of benzene is used via the concept of effective moment of inertia in the description of spectroscopy in ultraviolet region.

KEYWORDS: periodic potentials, Mathieu equation, quantum free rotor, benzene.

Lista de Figuras

5.1	Esboço do potencial periódico na nova variável ϕ no intervalo compreendido entre $-\pi/2$ a $+\pi/2$. Há somente um mínimo que se encontra na origem do sistema.	34
5.2	Valores característicos das funções de Mathieu de índice par. As linhas contínuas se referem às funções a_n e as linhas tracejadas se referem às funções b_n	36
5.3	Esboço de um potencial periódico quando toma-se o limite $q \rightarrow 0$ e as três primeiras autoenergias do sistema. Neste limite a partícula tende a não “enxergar” as barreiras de potencial, aproximando-se assim da solução do rotor livre.	37
5.4	Esboço de um potencial periódico quando se toma o limite de $q \rightarrow -\infty$ e as três primeiras autoenergias do sistema. Aqui, para baixas energias, a partícula “enxerga” um potencial confinante, semelhante ao do oscilador harmônico.	38
6.1	Ilustração das possíveis maneiras de ligações σ serem feitas.	42
6.2	Ilustração das maneiras como ocorrem as ligações π	43
6.3	Esquema da disposição dos níveis de energia da molécula de benzeno segundo a teoria dos orbitais moleculares de Hückel.	45
7.1	Duas possíveis configurações do benzeno em que os elétrons π são bem localizados e as ligações duplas se alternam entre as simples.	46
7.2	Esquema de como os orbitais moleculares da molécula de benzeno são gerados. A figura da esquerda é uma vista superior do benzeno e mostra os orbitais atômicos que formam as ligações sigma da molécula. Na figura do lado direito temos os orbitais atômicos p_z de cada carbono, responsáveis por gerar os orbitais moleculares.	47
7.3	Fazendo $N = 6$ na expressão do potencial periódico, temos um esboço do comportamento do potencial eletrostático presente na molécula de benzeno.	48

- 7.4 Esquema dos orbitais moleculares do benzeno segundo teoria de Hückel. O estado fundamental é não degenerado e é ocupado por dois elétrons emparelhados. O primeiro estado é duplamente degenerado e comporta quatro elétrons π . Os orbitais com energia positiva são chamados de antiligantes e são ocupados apenas quando a molécula é excitada energeticamente. . . . 49
- 7.5 Curvas das três transições eletrônicas do benzeno em função do parâmetro de barreira de potencial, q , para $\alpha = 1$. A linha contínua se refere à primeira transição, a linha tracejada à segunda, e a linha pontilhada à terceira. . . . 52
- 7.6 Curvas das três transições eletrônicas do benzeno em função do parâmetro de barreira de potencial, q , para $\alpha = 10$. A linha contínua se refere à primeira transição, a linha tracejada à segunda, e a linha pontilhada à terceira. . . . 52
- 7.7 Curvas das três transições eletrônicas do benzeno em função do parâmetro de barreira de potencial, q , para $\alpha = 100$. A linha contínua se refere à primeira transição, a linha tracejada à segunda, e a linha pontilhada à terceira. . . . 53
- 7.8 Gráficos das funções para $\alpha = 34, 356$, que é quando surgem raízes para todas as três curvas. . . . 54
- 7.9 Curvas para $\alpha = 63, 096$. As curvas tendem a se afastar quando aumenta-se muito o valor de α 54
- 7.10 Curvas para $\alpha = 40, 179$, que é quando obtém-se o intervalo mínimo entre as suas raízes. . . . 55
- 7.11 Espectro energético do benzeno para uma barreira de potencial de 15,02 eV. Os dois primeiros níveis de energia são ocupados pelos seis elétrons π no *ground state* da molécula. Os níveis E_2 , E_3 e E_4 são ocupados quando excita-se a molécula de benzeno energeticamente. . . . 57
- 7.12 Espectro energético do benzeno para uma barreira de potencial de 15,02 eV sem truncar as soluções. As duas últimas curvas de energia são na verdade quatro. Os níveis E_5 e E_6 estão tão próximos que graficamente são praticamente indistinguíveis. Analogamente ocorre para os níveis E_7 e E_8 . . . 58
- 7.13 A curva em negrito corresponde à densidade de probabilidade do primeiro autoestado, $\rho = |A_0 ce_0(3\theta, q)|^2$. A curva delgada representa o potencial periódico do benzeno. . . . 58
- 7.14 A curva em negrito corresponde à densidade de probabilidade do segundo autoestado, $\rho = |B_2 se_2(3\theta, q)|^2$. A curva delgada representa o potencial periódico do benzeno. . . . 59

A.1	Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo cossenos) com índice ímpar. A linha contínua representa ce_1 , a linha tracejada ce_3 e a linha pontilhada ce_5 . Todas têm período de 2π	63
A.2	Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo senos) com índice ímpar. A linha contínua representa se_1 , a linha tracejada se_3 e a linha pontilhada se_5 . Todas têm período de 2π	64
A.3	Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo cossenos) com índice par. A linha contínua representa ce_0 , a linha tracejada ce_2 e a linha pontilhada ce_4 . Todas têm período de π	64
A.4	Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo senos) com índice par. A linha contínua representa se_2 , a linha tracejada se_4 e a linha pontilhada se_6 . Todas têm período de π	65
A.5	Os primeiros valores característicos. As linhas contínuas se referem aos valores de a_n , já as tracejadas denotam os b_n	66

Sumário

1	Introdução	14
2	Anel quântico	18
2.1	Continuidade de ψ e $d\psi/d\theta$	19
3	Rotor livre	21
3.1	Autofunções do operador momento angular (L_z)	21
3.1.1	Normalização e corrente de probabilidade	24
3.2	Autofunções do operador paridade (Π)	24
3.2.1	Normalização e corrente de probabilidade	26
3.2.2	Mudança de variável	26
4	Mecânica estatística para o rotor livre	28
5	Potencial periódico	33
5.1	Casos especiais	36
5.1.1	Limite $q \rightarrow 0$ ($E \gg V_0$) :	36
5.1.2	Limite $q \rightarrow -\infty$ ($E \ll V_0$) :	38
5.2	Normalização e corrente de probabilidade	40
6	Teoria dos orbitais moleculares	42
7	Benzeno	46
8	Conclusões	60
A	Equação de Mathieu	62
	Referências Bibliográficas	67

Capítulo 1

Introdução

Desde sua origem, a mecânica quântica se mostra uma poderosa e fundamental maneira de descrever as interações físicas do mundo microscópico. Nesta escala, a interação que mantém núcleos e elétrons unidos é, em geral, eletrostática e uma adequada modelagem dos potenciais que geram tais forças é de fundamental utilidade na correta descrição da dinâmica de núcleos, átomos e moléculas (veja diversos exemplos em livros-textos, como [1], [2] e [3]).

A natureza de grande parte dos problemas que surgem nas interações químicas [4], ou na física do estado sólido [5], apresentam uma estrutura cristalina, regular e periódica, o que nos remete a imaginar que potenciais com características periódicas inseridos na equação de Schrödinger devem render bons resultados.

O rotor livre é um dos casos mais simples e diretos que se encaixa nesta linha de pensamento [6]. Apesar de $V(r, \theta) = 0$, as condições de contorno apropriadas carregam o caráter periódico exigido por sua geometria. Neste simples exemplo já podemos levantar questões interessantes sobre a adequada condição de contorno que devemos utilizar, afinal a quantidade física mensurável é o quadrado da função de onda, e não ela própria, como é tomada, por exemplo, em [6]. E. Merzbacher [7] menciona uma famosa nota de rodapé de Blatt e Weisskopf, onde chama-se atenção para o fato da unicidade da função de onda (Tradução livre):

...o argumento de que funções de ondas devem ser unívocas é falacioso, e *a priori* não podemos excluir aquelas que não as sejam. Somente observáveis físicas, tais como valores esperados e densidade de probabilidade, devem ser consideradas unívocas. Funções de ondas com valores duplos são utilizadas na teoria das partículas com spin intrínseco.

Fases surgem neste contexto e elas já se mostraram úteis em outros problemas, como no efeito Aharonov-Bohm [8] e, de forma mais geral, no estudo da fase de Berry [6], [9]. Para resolver o problema do rotor livre é comum encontrarmos na literatura o uso de autofunções do operador momento angular como base, porém, como pode ser verificado

diretamente, o operador paridade também comuta com o hamiltoniano do rotor livre, isto implica afirmar que suas autofunções também podem ser utilizadas como base para este problema. Visto isto, mostra-se interessante abordarmos o problema através destes dois pontos de vista, evidenciando e discutindo, tanto os resultados similares quanto os distintos.

Uma possível extensão do hamiltoniano do rotor livre é a inserção de um potencial do tipo $V(\theta) = V_0(1 - \cos N\theta)$, com a finalidade de simular as interações periódicas que se fazem tão presentes em, por exemplo, diversos compostos químicos. Este hamiltoniano, diferentemente do rotor livre, não comuta com o operador momento angular, mas somente com o operador paridade. O fator N no argumento do cosseno é um número natural dependente da simetria obedecida pelo sistema estudado, indicando quantos pontos de mínimos estáveis (e instáveis) existem no problema. Para $N = 1$ temos o exaustivamente estudado pêndulo quântico, abordado em trabalhos como [10], [11], [12], [13] e [14]. Linus Pauling também se utilizou deste tipo de potencial, porém com dois mínimos ($N = 2$), ao abordar uma molécula diatômica dentro de uma estrutura cristalina [15]. Cerca de dez anos atrás, os trabalhos de Dimeo [16] e de Baker, Blackburn e Smith [17] utilizaram um potencial com $N = 3$ para estudar a dinâmica do grupo metil, por exemplo na molécula de etano C_2H_6 , chegando à conclusão de que, apesar de sua estrutura periódica, sua barreira de potencial é baixa comparada aos níveis de energia alcançados pelo grupo metil, comportando-se aproximadamente como um rotor livre. Ainda no trabalho [17] utilizou-se $N = 4$ para o complexo $PtCl_6^{--}$ dentro de uma “caixa” constituída de átomos de potássio, e diferentemente do caso do etano, o complexo $PtCl_6^{--}$ comporta-se praticamente como um oscilador harmônico, que ocorre porque sua barreira de potencial é alta o bastante em comparação aos níveis de energia que o complexo atinge. Tomaremos estes dois limites de maneira generalizada neste trabalho. A partir de tantos exemplos, imagina-se que este tratamento para anéis quânticos com obstáculos deve fornecer uma descrição interessante dos anéis aromáticos, tal como o benzeno (C_6H_6), ao fazermos $N = 6$.

Esta grande lista de trabalhos dedicados a esses tipos de potenciais periódicos nos faz imaginar que deve haver alguma vantagem ao se abordar a equação de Schrödinger com tais potenciais. O fato é que desta forma, a equação de Schrödinger é mapeada na equação de Mathieu que tem solução já muito bem estudada e desenvolvida na literatura como, por exemplo, em [18], [19], [20] e [21]. Além disso, esse tipo de potencial é um ótimo laboratório teórico, pois permite explorar os limites assintóticos que devem retomar o rotor livre para altas energias e o oscilador quântico para baixas energias. Isto é observado não só teoricamente, pois como foi citado no parágrafo anterior, a Ref. [17] exhibe dois casos (o etano e o complexo $PtCl_6^{--}$) que são descritos por potenciais como $V(\theta) = V_0(1 - \cos N\theta)$, mas que exibem comportamentos bem distintos, pois o etano está no limite de altas energias e o $PtCl_6^{--}$ tende ao limite de baixas energias.

Neste caso de potencial periódico a questão sobre a correta condição de contorno

também é levantada e esmiuçada. A fase que surge pela imposição da condição de periodicidade sobre a densidade de probabilidade, $\rho(\theta)$, permite (pelo menos a princípio) não somente condições periódicas, mas também antiperiódicas, sobre $\psi(\theta)$. Autores já se utilizaram destas condições antiperiódicas, como por exemplo o já citado Linus Pauling em [15] e também Connor *et al.* em [22], ao se confrontarem com a equação de Mathieu em suas abordagens. Na Ref. [22], além de encontrarmos o uso de condições de contorno antiperiódicas, encontra-se ainda uma grande lista de referências que também utilizam essas condições em diversas áreas da físico-química. Um grande cuidado foi tomado neste trabalho de dissertação no que diz respeito a esta questão, e foi percebido que não somente a condição de contorno deve ser levada em consideração, mas que também a continuidade (ou descontinuidade) que a equação de Schrödinger impõe sobre ψ e $d\psi/d\theta$ deve ser obedecida. Explorando este argumento matemático, junto ao argumento físico de que $\rho(\theta)$ deva ser periódica, extraímos a lícita condição de contorno que devemos utilizar.

O conhecimento das propriedades químicas dos compostos aromáticos e outras teorias moleculares, como a teoria de Hückel, são imprescindíveis na busca do total discernimento da molécula de benzeno. A fim de trabalharmos de maneira fenomenológica, é fundamental conhecer seu espectro energético e contar com o auxílio de programas computacionais.

Rotações e vibrações estão geralmente associados ao espectro infravermelho e de microondas das moléculas e um tratamento físico estatístico fornecendo as grandezas termodinâmicas de interesse físico pode ser de grande relevância a esses rotores. Isto já foi feito em alguns trabalhos, como em [23], [24] e [25], obtendo todas as grandezas termodinâmicas relevantes a partir da função de partição de cada caso. Aqui faremos algo similar para o rotor livre e discutiremos os resultados oriundos desta abordagem.

É instrutivo notar que o rotor plano, embora seja um sistema usado como precursor do estudo das propriedades angulares de sistemas quânticos mais complexos, é uma idealização muito rudimentar, haja vista que envolve o conceito de trajetória circular, e conduz à violação do princípio da incerteza de Heisenberg. Apesar deste seriíssimo inconveniente, como já descrito em parágrafos anteriores, o rotor plano encontra seu lugar em diversas aplicações.

Esta dissertação está separada em capítulos. Após esta introdução ao assunto que será desenvolvido nas próximas páginas, teremos no Capítulo 2 uma rápida discussão sobre a importância do estudo de anéis em mecânica quântica, algumas propriedades e alguns resultados extraídos do hamiltoniano generalizado. Após isto, no Capítulo 3, resolvemos o caso do rotor livre por dois caminhos distintos: através do operador momento angular e depois pelo operador paridade. Expomos as soluções explicitamente e comentamos sobre ortonormalização das autofunções e suas correntes de probabilidade. No Capítulo 4 encontramos as grandezas termodinâmicas do sistema a partir da função de partição. No Capítulo 5 inserimos o potencial periódico na equação de Schrödinger, transmutando-a

em uma equação de Mathieu e então utilizamos a condição de periodicidade da densidade de probabilidade para excluirmos soluções espúrias. Os casos limites quando $V_0 \ll E$ e $V_0 \gg E$, onde E são os autovalores de energia, são retomados a partir das funções de Mathieu. Ortonormalização e corrente de probabilidade também são obtidas, assim como feito para o rotor livre. Antes de tratarmos a molécula de benzeno através do modelo do potencial periódico, se faz necessário o conhecimento da teoria dos orbitais moleculares desenvolvida por Erich Hückel e é a isto que o Capítulo 6 se dedica. No Capítulo 7 modelamos a molécula de benzeno a partir da solução obtida no Capítulo 5, para o caso especial de $N = 6$, simulando as barreiras de potencial eletrostático geradas pelos carbonos fixos da molécula, encontradas pelos elétrons π do benzeno. Parâmetros como momento de inércia e barreira de potencial requerem o auxílio de programação computacional para serem adequadamente ajustados aos dados experimentais. Por fim, no Capítulo 8, expomos nossas conclusões relativas ao que foi tratado neste trabalho de dissertação.

Capítulo 2

Anel quântico

Diversas situações físicas envolvem partículas em um anel e nestes casos surgem fenômenos interessantes estudados exaustivamente, como a interferência do potencial vetor em um feixe de elétrons, causando o efeito Aharonov-Bohm [8] ou ainda para partículas neutras com momento de dipolo magnético permanente, estudadas por Y. Aharonov e A. Casher [26] e também a presença das chamadas correntes persistentes, quando se estudam anéis supercondutores, como fazem em [27] e [28].

Admitindo-se que os anéis aqui tratados somente terão dependência espacial angular, a evolução temporal deste sistema quântico será ditada pela equação de Schrödinger como dada a seguir:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\theta, t) = H \Psi(\theta, t), \quad (2.1)$$

onde i é a unidade imaginária, \hbar é a constante de Planck reduzida, $\Psi(\theta, t)$ é a função de onda que descreve o estado da partícula e H é o hamiltoniano do sistema dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\theta, t). \quad (2.2)$$

Onde I é o momento de inércia da partícula estudada e $V(\theta, t)$ é o potencial ao qual a partícula estudada está sujeita a interagir.

A partir de (2.1) construímos a equação da continuidade como segue

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial \theta} = 0, \quad (2.3)$$

com as definições

$$\rho(\theta, t) = |\Psi|^2 \quad \text{e} \quad j(\theta, t) = \frac{\hbar}{I} \text{Im} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \Psi^* \right), \quad (2.4)$$

em que ρ é interpretada como a densidade de probabilidade e j é a corrente que descreve o fluxo de probabilidade.

Em geral, estamos interessados nos casos em que o potencial não envolve dependência

temporal alguma, implicando em uma solução com variáveis separáveis, dada por

$$\Psi(\theta, t) = \psi(\theta) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \quad (2.5)$$

Aqui, $\psi(\theta)$ deve obedecer a equação de Schrödinger independente do tempo

$$H \psi_n = E_n \psi_n, \quad (2.6)$$

que é uma equação de autovalor. Assim, nosso problema se reduz a buscar os pares característicos (ψ_n, E_n) que satisfazem à (2.6). Neste caso

$$\rho_n(\theta) = |\psi_n(\theta)|^2, \quad (2.7)$$

$$j_n(\theta) = \frac{\hbar}{I} \text{Im} \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \theta} \psi_n^* \right).$$

Visto que ρ é independente do tempo, temos que, a bem da verdade, j é uniforme.

Como a equação (2.1) é linear, a soma de soluções é ainda uma solução, portanto, a solução geral da equação de Schrödinger é

$$\Psi(\theta, t) = \sum_n c_n \psi_n(\theta) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}, \quad (2.8)$$

com os coeficientes c_n obtidos a partir da condição inicial

$$c_n = \frac{\int_0^{2\pi} d\theta \psi_n(\theta) \Psi(\theta, 0)}{\int_0^{2\pi} d\theta |\psi_n(\theta)|^2}. \quad (2.9)$$

2.1 Continuidade de ψ e $d\psi/d\theta$

Será de extrema importância a verificação da continuidade (ou descontinuidade) da autofunção e sua derivada com a intenção de eliminar soluções ilegítimas.

Primeiramente, consideremos uma autofunção que tenha uma descontinuidade de salto em um ponto θ_0 . Podemos escrevê-la como

$$\psi(\theta) = H(\theta - \theta_0)f(\theta), \quad (2.10)$$

onde $H(\theta - \theta_0)$ é a função de Heaviside e $f(\theta)$ é uma função bem comportada. Já que a derivada de $H(\theta - \theta_0)$ é dada por

$$\frac{dH(\theta - \theta_0)}{d\theta} = \delta(\theta - \theta_0), \quad (2.11)$$

onde $\delta(\theta - \theta_0)$ é a função delta de Dirac, chegamos que a segunda derivada de ψ deve envolver a derivada do delta de Dirac

$$\frac{d^2\psi}{d\theta^2} \sim \delta'(\theta - \theta_0)f(\theta) + \dots \quad (2.12)$$

Isto implica dizer que, para admitir autofunções descontínuas, a equação de Schrödinger deveria ter um potencial que envolvesse a derivada do delta de Dirac.

Agora, de maneira similar, podemos imaginar uma autofunção cuja derivada primeira seja descontínua em um certo ponto θ_0 ,

$$\frac{d\psi}{d\theta} = H(\theta - \theta_0)g(\theta), \quad (2.13)$$

onde $g(\theta)$ é uma função bem comportada. Desta maneira, a derivada segunda de ψ envolverá um delta de Dirac,

$$\frac{d^2\psi}{d\theta^2} \sim \delta(\theta - \theta_0)g(\theta) + \dots \quad (2.14)$$

e por conta disto, só pode haver descontinuidade para a derivada de ψ , caso a equação de Schrödinger contenha um potencial singular em θ_0 . Enfim, para um potencial contínuo, ficamos com

$$\psi|_{\theta_0+\epsilon} - \psi|_{\theta_0-\epsilon} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d\psi}{d\theta}|_{\theta_0+\epsilon} - \frac{d\psi}{d\theta}|_{\theta_0-\epsilon} = 0, \quad (2.15)$$

quando $\epsilon \rightarrow 0$.

Capítulo 3

Rotor livre

3.1 Autofunções do operador momento angular (L_z)

O rotor livre é o modelo mais simples de anel quântico e é descrito por um hamiltoniano que não leva em consideração interações, ou seja, $V(\theta) = 0$. É uma partícula livre em um anel. A equação de Schrödinger é simplesmente

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi}{d\theta^2} = E\psi. \quad (3.1)$$

Temos ainda que, para o operador momento angular, $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta}$, é satisfeita a seguinte equação de autovalor:

$$L_z\psi(\theta) = l\hbar\psi(\theta), \quad (3.2)$$

que fornece as autofunções

$$\psi(\theta) = e^{il\theta}, \quad (3.3)$$

onde l é real, pois L_z é hermitiano. O hamiltoniano do rotor livre comuta com o operador momento angular e suas autofunções podem ser utilizadas como base para buscar a solução geral de (3.1) e é isto que ocorre comumente na literatura, como em [6] e [29].

$$\psi(\theta) = \begin{cases} A e^{ik\theta} \\ B e^{-ik\theta} \end{cases} \quad \text{com} \quad k^2 = \frac{2IE}{\hbar^2}, \quad (3.4)$$

onde A e B são constantes de normalização, e fizemos $l = \pm k$, que implica em k pertencente aos reais.

Essas autofunções representam fisicamente ondas planas associadas à partícula que se encontra no anel. Cada autofunção corresponde a um sentido de propagação. Se a autofunção com expoente positivo se refere a uma partícula se propagando no sentido horário, a com sinal negativo corresponderá à propagação no sentido anti-horário.

Habitualmente, encontra-se nos livros-textos, como em [6], o uso da condição de periodicidade da autofunção, no entanto, aqui exigiremos que, não a autofunção mas sim o seu quadrado, deva ser periódico, pois essa sim é uma quantidade física mensurável, representando a densidade de probabilidade. Assim, surge uma fase que a princípio não podemos ignorá-la, pois

$$|\psi(\theta + 2\pi)|^2 = |\psi(\theta)|^2 \implies \psi(\theta + 2\pi) = e^{i\alpha}\psi(\theta). \quad (3.5)$$

Em que α é uma fase a ser determinada e deve ser real.

Consideremos uma combinação linear das autofunções de L_z (3.4).

$$\psi(\theta) = A e^{ik\theta} + B e^{-ik\theta}, \quad (3.6)$$

e então, utilizando a condição (3.5), ficamos com

$$A e^{ik(\theta+2\pi)} + B e^{-ik(\theta+2\pi)} = e^{i\alpha}(A e^{ik\theta} + B e^{-ik\theta}). \quad (3.7)$$

Rearranjando, obtemos

$$A e^{ik\theta}(e^{i\alpha} - e^{i2k\pi}) + B e^{-ik\theta}(e^{i\alpha} - e^{-i2k\pi}) = 0, \quad (3.8)$$

e como cada termo é linearmente independente, esta equação somente será nula caso os termos entre parênteses forem zero, logo

$$e^{i2\pi k} = e^{i\alpha}, \quad (3.9)$$

$$e^{-i2\pi k} = e^{i\alpha},$$

que pode ser escrita como

$$(\cos 2k\pi - \cos \alpha) + i(\pm \text{sen } 2k\pi - \text{sen } \alpha) = 0. \quad (3.10)$$

A parte imaginária da equação (3.10) (que na verdade são duas equações, uma para cada sinal defronte do $\text{sen } 2k\pi$) deve ser nula, implicando em $\alpha = m\pi$ com $m \in \mathbb{Z}$. Relacionando isto com a parte real, temos que a condição de quantização é

$$k = \frac{m}{2} + n, \quad (3.11)$$

com $n \in \mathbb{Z}$, portanto

$$E_{nm} = \frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{m}{2} + n \right)^2. \quad (3.12)$$

Onde n e m são números quânticos necessários para rotular a solução. Assim, vemos que o espectro é influenciado pela fase que surge da condição de periodicidade da densidade de probabilidade. Com um pouco mais de atenção a este resultado, vemos que podemos separar este espectro em apenas duas classes, não importando exatamente o valor que m tenha, contanto que se distinga entre pares e ímpares. Isto ocorre pois para $m = 0$, por exemplo, o espectro adquirido será o mesmo que para $m = 2$, pois n engloba todos os inteiros. A única alteração que ocorre quando fazemos $m = 0$, $m = 2$ e etc, é somente no rótulo, o que não muda em nada a relação entre autovalor e autofunção. O mesmo ocorre quando n for qualquer ímpar. Podemos então reduzir nosso problema ao estudo de dois casos principais: $m = 0$ e $m = 1$.

- $m = 0$:

$$\psi_{n0}(\theta) = \begin{cases} A_n e^{in\theta} \\ B_n e^{-in\theta} \end{cases} \quad \text{e} \quad E_{n0} = \frac{\hbar^2}{2I} n^2. \quad (3.13)$$

- $m = 1$:

$$\psi_{n1}(\theta) = \begin{cases} A_n e^{i(\frac{1}{2}+n)\theta} \\ B_n e^{-i(\frac{1}{2}+n)\theta} \end{cases} \quad \text{e} \quad E_{n1} = \frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{1}{2} + n\right)^2. \quad (3.14)$$

A solução (3.13) é a já conhecida dos livros-textos quando apenas se exige a periodicidade da autofunção. Ao exigirmos a periodicidade da densidade de probabilidade, o espectro da (3.14) surge como uma nova possibilidade. No entanto, esta é uma solução enganosa, pois as soluções além de satisfazerem às condições de contorno (3.5), também devem obedecer às condições de continuidade que a própria equação impõe sobre suas autofunções, e para $m = 1$ temos descontinuidades ora na autofunção, ora em sua derivada. Isto fica mais claro e direto ao notarmos que, no problema de um anel, $\theta = \theta_0$ e $\theta = \theta_0 + 2\pi$ são pontos equivalentes, e então a equação (2.15) junto à (3.5) implicam

$$e^{i\alpha} = 1 \implies \alpha = 2q\pi \quad \text{com} \quad q \in \mathbb{Z}, \quad (3.15)$$

ou seja, a fase α não é tão arbitrária assim. Ela deve ser um múltiplo par de π .

Um outro olhar pode ser lançado sobre as soluções (3.13) e (3.14). Temos uma equação linear e uma condição de contorno não linear. Isto faz com que as soluções para $m = 0$ e $m = 1$, em geral, não respeitem o princípio de superposição. Pelo princípio de superposição, podemos escrever uma solução como

$$\psi(\theta) = \psi_1(\theta) + \psi_2(\theta) + \dots \quad , \quad (3.16)$$

e para a mesma autofunção, após um giro de 2π em suas coordenadas, temos

$$\psi(\theta + 2\pi) = \psi_1(\theta + 2\pi) + \psi_2(\theta + 2\pi) + \dots = e^{i\alpha}\psi(\theta). \quad (3.17)$$

Porém, notemos que aplicando a condição de contorno às autofunções ψ_1 , ψ_2 , e etc. em (3.17), e ainda utilizando (3.16), teremos que

$$e^{im\pi}\psi_1(\theta) + e^{i\bar{m}\pi}\psi_2(\theta) + \dots = e^{im'\pi}(\psi_1(\theta) + \psi_2(\theta) + \dots). \quad (3.18)$$

A equação (3.18) somente se verifica, caso m , \bar{m} e todos os outros, tiverem a mesma paridade de m' . Assim, o princípio de superposição mostra que as duas soluções ($m = 0$ e $m = 1$) não podem coexistir.

3.1.1 Normalização e corrente de probabilidade

Depois de termos tratado corretamente a equação do rotor livre e encontrado suas legítimas soluções, podemos normalizá-las fazendo

$$\int_0^{2\pi} |\psi_n(\theta)|^2 d\theta = 1. \quad (3.19)$$

Temos então as constantes de normalização

$$A_n = B_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (3.20)$$

De (2.7) adquirimos as seguintes expressões para a corrente:

$$j_n = \begin{cases} \frac{\hbar}{I}n |A|^2 \\ -\frac{\hbar}{I}n |B|^2 \end{cases}. \quad (3.21)$$

Estas correntes de probabilidade estão associadas aos dois possíveis sentidos (horário e anti-horário) de propagação da onda associada à partícula no anel. Elas estão em perfeito acordo com o resultado de que j_n deve ser uniforme.

3.2 Autofunções do operador paridade (Π)

O operador Π atua nas funções alterando o sinal da variável espacial

$$\Pi f(x) = f(-x). \quad (3.22)$$

Cossenos e senos são autofunções deste operador com autovalores $p = +1$ e $p = -1$, respectivamente.

Nota-se facilmente que o operador Π , assim como o L_z , comuta com o hamiltoniano do rotor livre, então também podemos usar suas autofunções como base para encontrar a solução geral do rotor, assim escrevemos

$$\psi(\theta) = \begin{cases} A \cos k\theta \\ B \sin k\theta \end{cases} \quad \text{e} \quad k^2 = \frac{2IE}{\hbar^2}. \quad (3.23)$$

Utilizando uma combinação linear das autofunções de Π e munidos da condição de periodicidade da densidade de probabilidade, prescrita em (3.5), temos que

$$A \cos k(\theta + 2\pi) + B \sin k(\theta + 2\pi) = e^{i\alpha}(A \cos k\theta + B \sin k\theta). \quad (3.24)$$

Utilizando algumas identidades trigonométricas e rearranjando os termos de (3.24), escrevemos

$$\begin{aligned} \cos k\theta[A(\cos 2k\pi - e^{i\alpha}) + B \sin 2k\pi] + \\ \sin k\theta[B(\cos 2k\pi - e^{i\alpha}) - A \sin 2k\pi] = 0. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Como as autofunções de Π são linearmente independentes, os termos entre colchetes devem se anular, e como consequência obtemos

$$\cos 2k\pi - e^{i\alpha} = 0. \quad (3.26)$$

A parte imaginária de (3.26) deve ser anula, implicando em $\alpha = m\pi$, com $m \in \mathbb{Z}$. Combinando isto com a parte real de (3.26), chegamos que

$$k = \frac{m}{2} + n, \quad (3.27)$$

com $n \in \mathbb{Z}$. Esta é exatamente a mesma condição de quantização obtida em (3.11) ao abordarmos o problema por meio da base de L_z . Novamente obtemos o espectro de energia dado em (3.12). Com os mesmos argumentos justificados na seção anterior, duas classes de solução devem ser consideradas até este momento, são elas:

- $m = 0$:

$$\psi_{n0}(\theta) = \begin{cases} A_n \cos n\theta \\ B_n \sin n\theta \end{cases} \quad \text{e} \quad E_{n0} = \frac{\hbar^2}{2I}n^2. \quad (3.28)$$

- $m = 1$:

$$\psi_{n1}(\theta) = \begin{cases} A_n \cos \left(n + \frac{1}{2} \right) \theta \\ B_n \sin \left(n + \frac{1}{2} \right) \theta \end{cases} \quad \text{e} \quad E_{n1} = \frac{\hbar^2}{2I} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (3.29)$$

Como anteriormente, a condição de periodicidade da densidade de probabilidade (3.5) junto à condição de continuidade sobre a autofunção (2.15), imposta pela equação de Schrödinger, nos fornece $\alpha = 2q\pi$ com $q \in \mathbb{Z}$, e isto elimina de vez com a possibilidade de (3.29), já que em (3.29) $\alpha = \pi$, portanto, a solução dada em (3.28) é a solução legítima para esta abordagem através da base do operador Π . A mesma argumentação da linearidade, feita na seção anterior, poderia ser aplicada aqui.

3.2.1 Normalização e corrente de probabilidade

Encontramos as soluções lícitas de nosso problema inicial via autofunções do operador paridade, podemos agora normalizá-las segundo (3.19). Isto nos fornece que

$$A_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{e} \quad A_n = B_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}}, \quad (n \neq 0). \quad (3.30)$$

Estamos lidando aqui com autofunções de paridade definida e quando derivamos uma função destas, mudamos sua paridade. Como a corrente dada por (2.7) é proporcional ao termo $\text{Im}\left(\frac{d\psi}{d\theta}\psi^*\right)$, podemos afirmar que j é uma função ímpar. A equação da continuidade (2.3) nestes casos estacionários implica diretamente que j deve ser uniforme por todo espaço. Ora, a única função ímpar com o mesmo valor por todo o espaço é a função identicamente nula:

$$j = 0. \quad (3.31)$$

Interessante observar esta diferença de resultado que surge para as correntes. Quando buscamos soluções em termo da base de L_z , a corrente de probabilidade aumenta à medida que as energias aumentam, sendo nula somente para o *ground state*, já utilizando a base do operador Π , apesar de lidarmos com o mesmo problema, a corrente é nula para qualquer estado em que a partícula se encontre.

3.2.2 Mudança de variável

Apenas a título de conveniência futura, faremos uma simples troca de variável para deixar mais “apresentáveis” as soluções obtidas. Com $\theta = 2\phi$, a equação do rotor livre se torna

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} + a\psi = 0 \quad \text{com} \quad a = \frac{8IE}{\hbar^2}. \quad (3.32)$$

Nesta variável nova a autofunção terá um período de π

$$\psi(\phi + \pi) = \psi(\phi), \quad (3.33)$$

e a condição de quantização implica que $a = 4n^2$. Portanto, concluímos que a solução do rotor livre será

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{e} \quad E_0 = 0, \quad (3.34)$$
$$\psi_n(\phi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2n\phi \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2n\phi \end{cases} \quad \text{e} \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2I} n^2,$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$. Note que todos os autovalores de energia são duplamente degenerados, exceto a energia do *ground state*.

Capítulo 4

Mecânica estatística para o rotor livre

Um tratamento termodinâmico para esses casos de anéis quânticos é de grande relevância e já foi abordado em diversos trabalhos, como em [23], [24] e [25]. Em compostos químicos, diversos graus de liberdade podem ser abordados em um modelo físico. Os graus de liberdade referentes a rotações de grupos moleculares ou modos vibracionais que uma molécula pode estar sujeita, em geral, estão associados aos espectros infravermelho ou de microondas.

Uma descrição destes sistemas via mecânica estatística exige o conceito de *ensemble* estatístico, que se refere a um conjunto muito grande de cópias idênticas do sistema macroscópico estudado, mas que pode assumir estados microscópicos diferentes entre si [30]. É necessário neste tipo de descrição o uso da função de partição. Será utilizado o *ensemble* canônico, que descreve sistemas que permitem a troca de energia com o meio à temperatura constante e mantêm o número de partículas e o volume fixos.

A probabilidade de se encontrar o sistema em um possível microestado j é dada então por [31]

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}, \quad (4.1)$$

onde E_j é a energia do j -ésimo microestado e $\beta \equiv 1/k_B T$, com k_B sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura. A função de partição é definida como sendo o denominador de (4.1) [31]

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (4.2)$$

É possível fazer a conexão da mecânica estatística com a termodinâmica através da energia livre de Helmholtz no limite [31]:

$$-\frac{\beta F}{N} = \lim_{V, N \rightarrow \infty, \frac{V}{N} = v} \frac{1}{N} \ln Z(T, V, N). \quad (4.3)$$

Aqui, F é a energia livre de Helmholtz, Z é uma função do volume V , do número de partículas N e da temperatura T e v é constante. Para a mecânica quântica, onde temos um conjunto discreto de estados e com possíveis degenerescências, a função de partição canônica será dada como segue [31]:

$$Z(T, V, N) = \sum_n g_n e^{-\beta E_n}, \quad (4.4)$$

onde g_n é o grau de degenerescência de E_n . A função de partição fornece a maioria das grandezas termodinâmicas de interesse físico, como a entropia, a energia interna, e etc [31].

Motivados pelo trabalho [30], que fez este tipo de tratamento para o caso de uma partícula na caixa unidimensional, iremos abordar agora o rotor livre através do mesmo olhar. Em [30] abordou-se o problema da partícula na caixa do ponto de vista relativístico e não-relativístico, problema este que é não degenerado, já aqui temos um caso em que há estados degenerados e focaremos somente na análise não relativística.

A energia interna U , a pressão P , a entropia S e a capacidade térmica C são exemplos de grandezas termodinâmicas que podem ser derivadas da função de partição (4.4) e elas são calculadas como listado abaixo:

$$U(T, V, N) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F(T, V, N)}{T} \right), \quad (4.5)$$

$$P(T, V, N) = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V}, \quad (4.6)$$

$$S(T, V, N) = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T}, \quad (4.7)$$

$$C(T, V, N) = \frac{\partial U(T, V, N)}{\partial T}. \quad (4.8)$$

Consideremos um sistema físico constituído de N rotores livres não interagentes. Assim, a função de partição total pode ser escrita como

$$Z_T = Z_1^N, \quad (4.9)$$

e como a conexão com a termodinâmica é feita através de (4.3), teremos $\ln Z_T/N = \ln Z_1$, e as contas se dão como se fizéssemos tudo para um único rotor livre isolado.

$$f = -k_B T \ln Z_1, \quad (4.10)$$

onde $f = F/N$ é a energia livre de Helmholtz por partícula (ou rotor).

Utilizando o resultado de (3.34), temos a seguinte função de partição

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}, \quad (4.11)$$

onde definimos uma temperatura característica do rotor como sendo

$$\Theta \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_B}. \quad (4.12)$$

Para baixas temperaturas, os primeiros termos do somatório têm maior significância no resultado, portanto, teremos que a função de partição toma a seguinte forma:

$$Z_1(T, r) \approx 1 + 2e^{-\frac{\Theta}{T}} \quad \text{para } T \ll \Theta, \quad (4.13)$$

onde r é o raio do rotor, implícito no momento de inércia I . Já para temperaturas elevadas, deve-se levar em conta a contribuição de todos os termos do somatório, e como há infinitos microestados, é razoável extrapolarmos e transformar o somatório dado em (4.11) em uma integral definida

$$Z_1 = \int_0^{\infty} g_n e^{-\frac{\Theta}{T}n^2} dn. \quad (4.14)$$

Todos os estados são duplamente degenerados, exceto o estado fundamental, então resolvemos (4.14) com $g_n = 2$ e subtraímos deste resultado o termo de (4.11) correspondente a $n = 0$, assim

$$Z_1(T, r) = \sqrt{\frac{\pi T}{\Theta}} - 1 \quad \text{para } T \gg \Theta. \quad (4.15)$$

A energia livre de Helmholtz por partícula é dada para cada caso como

$$\begin{aligned} f(T, r) &= -2k_B T e^{-\frac{\Theta}{T}} \quad \text{para } T \ll \Theta \\ &\text{e} \\ f(T, r) &= -k_B T \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi T}{\Theta} \right) - \sqrt{\frac{\Theta}{\pi T}} \right] \quad \text{para } T \gg \Theta. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Daí, obtemos que as grandezas termodinâmicas por partícula são dadas para baixas tem-

peraturas como está transcrito abaixo:

$$u(T, r) = 2k_B\Theta e^{-\frac{\Theta}{T}}, \quad (4.17)$$

$$p(T, r) = \frac{4k_B\Theta}{r} e^{-\frac{\Theta}{T}}, \quad (4.18)$$

$$s(T, r) = 2k_B \left(1 + \frac{\Theta}{T}\right) e^{-\frac{\Theta}{T}}, \quad (4.19)$$

$$c(T, r) = 2k_B \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta}{T}}. \quad (4.20)$$

Já para $T \gg \Theta$, obtemos

$$u(T, r) = \frac{k_B T}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{\Theta}{\pi T}}\right), \quad (4.21)$$

$$p(T, r) = \frac{k_B T}{r} \left(1 + \sqrt{\frac{\Theta}{\pi T}}\right), \quad (4.22)$$

$$s(T, r) = \frac{k_B}{2} \left[\ln \left(\frac{\pi T}{\Theta}\right) + 1 - \sqrt{\frac{\Theta}{\pi T}} \right], \quad (4.23)$$

$$c(T, r) = \frac{k_B}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{\Theta}{4\pi T}}\right). \quad (4.24)$$

É interessante notar que no cálculo da pressão, (4.6), deriva-se com relação ao volume. No nosso caso, estamos em um problema bidimensional, onde a partícula que está no anel está livre para fluir angularmente. Aqui, o papel de volume é feito pelo raio r , e esta pressão calculada sugere uma possível pressão radial, contra as “paredes laterais” que a partícula encontra no anel.

Uma grandeza bastante explorada na física do estado sólido é o calor específico dos materiais a volume constante, que é definido por $c_V = C/N$. Neste âmbito temos, por exemplo, o modelo de Einstein e o modelo de Debye, ambos descrevendo o comportamento de sólidos ao se variar sua temperatura [32]. Nesta abordagem modelaram as redes cristalinas através de um conjunto de osciladores. Aqui não estamos lidando com oscilações e sim com rotações, que surgem em diversas situações, principalmente na química, como já foi mencionado e ainda o será.

Apenas a título de análise, podemos comparar os resultados advindos do sólido de Einstein para vibrações com nossas previsões para rotações. Observa-se no sólido de Einstein que c_V tende a um valor constante quando toma-se o limite de altas temperaturas,

$T \rightarrow \infty$, e vai a zero quando tendemos ao zero absoluto, $T \rightarrow 0$. Estes comportamentos assintóticos também são obtidos para as rotações livres. Fazendo $T \rightarrow \infty$ em (4.24), temos

$$c_V = \frac{k_B}{2} = \text{constante.} \quad (4.25)$$

Já se tomarmos o limite de baixas temperaturas em (4.20) o termo exponencial predomina sobre os outros, levando a

$$c_V = 0. \quad (4.26)$$

Em contrapartida, a energia de ponto zero, que para os osciladores é diferente de zero, para as rotações é nula.

Capítulo 5

Potencial periódico

Um potencial periódico introduzido na equação de Schrödinger é uma sofisticação do problema do rotor livre. Com ele nos tornamos capazes de modelar interações que surgem periodicamente na região estudada como, por exemplo, pontos de equilíbrio no etano [17] ou moléculas imersas em uma estrutura cristalina [15]. Queremos um potencial com a periodicidade

$$V(\theta + 2\pi/N) = V(\theta). \quad (5.1)$$

Escolhemos de maneira genérica, um potencial com a forma

$$V(\theta) = V_0(1 - \cos N\theta), \quad (5.2)$$

onde N é o número de mínimos do potencial e V_0 é metade da altura da barreira de potencial. Inserindo o potencial (5.2) na equação de Schrödinger, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi}{d\theta^2} + V_0(1 - \cos N\theta)\psi = E\psi. \quad (5.3)$$

Aproveitando-se da mudança de variável feita em (3.32), fazemos $N\theta = 2\phi$, assim

$$V(\phi + \pi) = V(\phi), \quad (5.4)$$

e

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} + (a - 2q \cos 2\phi)\psi = 0, \quad (5.5)$$

obtendo uma equação já bem estudada na literatura como, por exemplo, em [18], [19] e [20], que é a equação de Mathieu. Desta maneira conseguimos mapear nosso problema de anéis quânticos nessa conhecida equação, cujo os parâmetros são dados por

$$a = \frac{8I}{\hbar^2 N^2} (E - V_0) \quad \text{e} \quad q = -\frac{4IV_0}{\hbar^2 N^2}. \quad (5.6)$$

Onde a são os valores característicos da equação de Mathieu e q está relacionado com a barreira de potencial.

As soluções da equação de Mathieu são obtidas em [19] e desenvolvidas também no fim desta dissertação, no Apêndice A. São elas:

$$ce_n(\phi, q) = \cos n\phi + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^{(n)}(\phi) q^k, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.7)$$

$$se_n(\phi, q) = \sin n\phi + \sum_{k=1}^{\infty} s_k^{(n)}(\phi) q^k, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Onde $ce_n(\phi, q)$ e $se_n(\phi, q)$ são conhecidas por cosseno e seno elípticos, respectivamente. As grandezas $c_k^{(n)}$ e $s_k^{(n)}$ são séries de cossenos e senos, respectivamente, como podem ser vistas de forma explícita em [18] e [19]. Para cada uma das funções de Mathieu há um valor característico correspondente, e estes são dados por séries dependentes de q

$$a_n = n^2 + \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k^{(n)} q^k, \quad (5.8)$$

$$b_n = n^2 + \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k^{(n)} q^k.$$

Aqui a_n e b_n são valores característicos de ce_n e se_n , respectivamente, e $\alpha_k^{(n)}$ e $\beta_k^{(n)}$ são constantes.

Ao passarmos para a nova variável, o potencial (5.2) tem um mínimo na origem e um período π (Fig. (5.1)). Espera-se então que a densidade de probabilidade do sistema

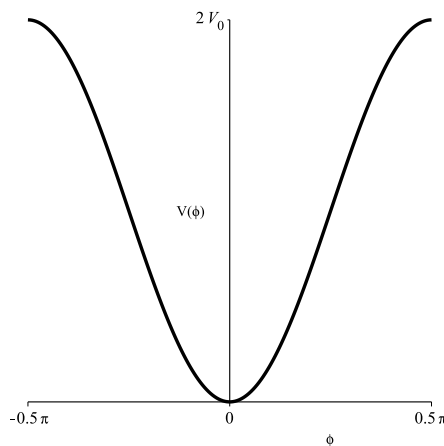


Figura 5.1: Esboço do potencial periódico na nova variável ϕ no intervalo compreendido entre $-\pi/2$ a $+\pi/2$. Há somente um mínimo que se encontra na origem do sistema.

respeite essa mesma periodicidade, portanto, obtemos

$$\psi(\phi + \pi) = e^{i\alpha}\psi(\phi). \quad (5.9)$$

O potencial (5.2) não apresenta singularidades, então ψ deve ser contínua fornecendo, assim como para o rotor livre, uma fase $\alpha = 2s\pi$, com s inteiro. As funções de Mathieu são divididas em duas classes, como pode ser visto no Apêndice A, e são elas: periódicas e antiperiódicas. Porém, por causa de α , somente as soluções com período π são verdadeiras soluções do problema. Tais soluções com período π correspondem às autofunções expressas por (5.7) com índice par e seus respectivos valores característicos:

$$\psi_{np}(\phi) = \begin{cases} A_{2n} ce_{2n}(\phi, q) & a_{2n}(q), \\ B_{2n+2} se_{2n+2}(\phi, q) & b_{2n+2}(q). \end{cases} \quad (5.10)$$

Onde, por não existir, evitou-se o índice $n = 0$ para os senos elípticos. Na equação (5.10) acima, foi necessário atribuir um novo número quântico para rotular a autofunção $\psi(\phi)$, o autovalor do operador paridade, que distigüe a solução ímpar com $p = -1$ da solução par com $p = 1$. Da mesma forma como antes, o valor de α em si não importa no resultado final da solução, a única exigência que surge é que seja um múltiplo par de π , implicando nas soluções expressas por (5.10). Os valores característicos também não são influenciados em nada com a escolha do valor de α . Abaixo estão listadas as primeiras funções de Mathieu que são soluções do problema.

$$ce_0(\phi, q) = 1 - \frac{1}{2}q \cos 2\phi + \frac{1}{32}q^2 \cos 4\phi - \frac{1}{128}q^3 \left(\frac{1}{9} \cos 6\phi - 7 \cos 2\phi \right) + \dots, \quad (5.11)$$

$$se_2(\phi, q) = \sin 2\phi - \frac{1}{12}q \sin 4\phi + \frac{1}{384}q^2 \sin 6\phi - \frac{1}{512}q^3 \left(\frac{1}{45} \sin 8\phi - \frac{5}{27} \sin 4\phi \right) + \dots,$$

com os respectivos valores característicos

$$a_0 = -\frac{1}{2}q^2 + \frac{7}{128}q^4 - \frac{29}{2304}q^6 + \dots, \quad (5.12)$$

$$b_2 = 4 - \frac{1}{2}q^2 + \frac{5}{13824}q^4 + \dots.$$

Os valores característicos são números (no nosso caso, pertencentes aos reais), porém é proveitoso os vermos como funções do parâmetro q , deste ponto de vista os valores característicos de índice par são todos funções pares de q . A figura a seguir mostra essas primeiras funções.

Quando $q \neq 0$ essas funções têm a propriedade de que $a_0 < b_1 < a_1 < b_2 < a_2 < \dots$

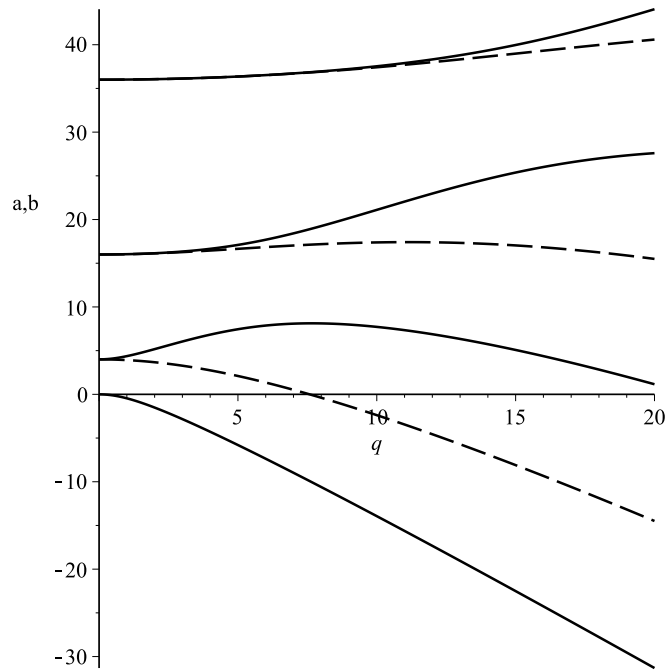


Figura 5.2: Valores característicos das funções de Mathieu de índice par. As linhas contínuas se referem às funções a_n e as linhas tracejadas se referem às funções b_n .

como pode ser visto no gráfico da Fig. (5.2).

5.1 Casos especiais

Esse caso de potencial periódico inserido na equação de Schrödinger é conhecido na literatura por *hindered rotor* [17] e ele permite estudar basicamente três tipos de movimento: oscilações quânticas, tunelamento rotacional e rotor livre. É interessante obter os casos extremos quando se tomam certos limites. Em (5.6) podemos observar que q tem uma dependência direta com a altura da barreira de potencial. É intuitivo imaginar que, para baixas energias ($E \ll V_0$), a partícula diante do potencial (5.2) deve se comportar como se estivesse sujeita ao potencial do oscilador. Já para o caso contrário, quando estivermos à altas energias ($E \gg V_0$), a partícula deve praticamente não “enxergar” as barreiras de potencial, ficando livre para rotacionar sem obstáculos.

5.1.1 Limite $q \rightarrow 0$ ($E \gg V_0$) :

Ao tomarmos $q \rightarrow 0$, o sistema tende ao regime do rotor livre, pois $V_0 \rightarrow 0 \implies V(\phi) \rightarrow 0$ (veja Fig. 5.3). Este limite na solução (5.10) faz com que o somatório do lado direito das

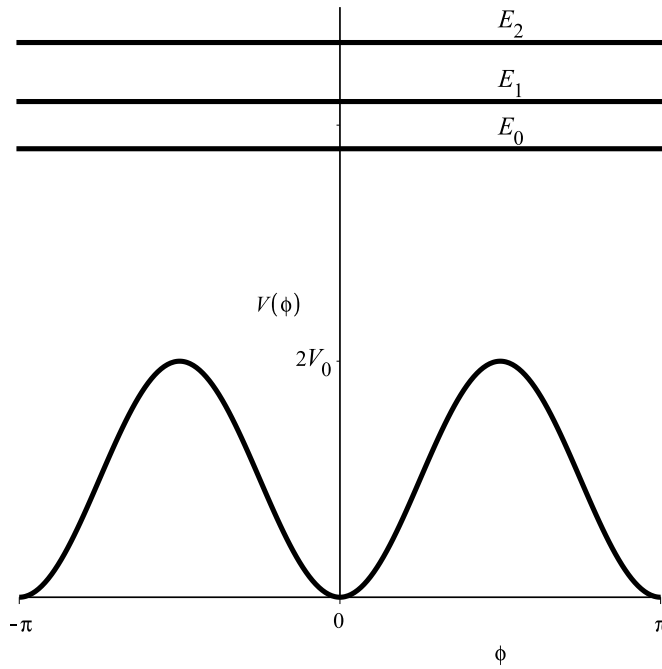


Figura 5.3: Esboço de um potencial periódico quando toma-se o limite $q \rightarrow 0$ e as três primeiras autoenergias do sistema. Neste limite a partícula tende a não “enxergar” as barreiras de potencial, aproximando-se assim da solução do rotor livre.

duas soluções, que estão explícitos em (5.7), vá a zero, portanto, obtemos

$$\psi_{np} = \begin{cases} ce_{2n}(\phi, q) \sim \cos 2n\phi, \\ se_{2n+2}(\phi, q) \sim \text{sen } 2(n+1)\phi. \end{cases} \quad (5.13)$$

A expressão (5.8) quando $q \rightarrow 0$, para os casos de índice par, nos retorna $a_{2n} \sim (2n)^2$ e $b_{2n+2} \sim (2n+2)^2$. Neste limite, por conta da nossa mudança de variável, fica evidente que não somente $q \rightarrow 0$ deve ser tomado, mas também devemos fazer $N = 1$. Assim, através da relação entre autoenergias e valores característicos de Mathieu dada em (5.6), as energias se tornam

$$E_{n,+1} = \frac{\hbar^2}{2I}n^2 \quad \text{e} \quad E_{n,-1} = \frac{\hbar^2}{2I}(n+1)^2. \quad (5.14)$$

Renomeando $n+1 = n'$ no seno de (5.13) e em $E_{n,-1}$ de (5.14), percebemos que chegamos a seguinte solução

$$\psi_n(\phi) = \begin{cases} \cos 2n\phi \\ \text{sen } 2n\phi. \end{cases} \quad \text{e} \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2I}n^2, \quad (5.15)$$

que é exatamente a solução do rotor livre em (3.34).

5.1.2 Limite $q \rightarrow -\infty$ ($E \ll V_0$) :

No caso de baixas energias, a partícula não “enxerga” o potencial como algo periódico e sim como um poço confinante, assim como o potencial do oscilador harmônico (vide Fig. (5.4)).

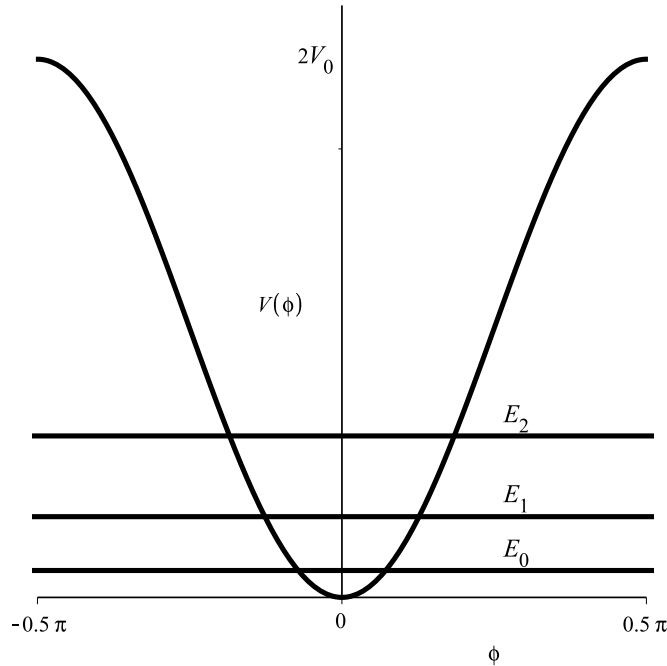


Figura 5.4: Esboço de um potencial periódico quando se toma o limite de $q \rightarrow -\infty$ e as três primeiras autoenergias do sistema. Aqui, para baixas energias, a partícula “enxerga” um potencial confinante, semelhante ao do oscilador harmônico.

O equivalente de se tomar o limite $q \rightarrow -\infty$ é buscar soluções nas proximidades do mínimo do potencial, assim devemos expandir o termo de cosseno na região próxima de $\phi = 0$.

$$\cos 2\phi = 1 - 2\phi^2 + \dots \quad , \quad (5.16)$$

portanto, considerando termos até segunda ordem da expansão do potencial (5.2), ficamos com

$$V(\phi) \sim 2V_0 \phi^2, \quad (5.17)$$

então a equação de Mathieu torna-se

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} + [(a - 2q) + 4q\phi^2] \psi = 0. \quad (5.18)$$

É conveniente fazermos uma transformação de variável como se segue

$$\xi = (-4q)^{1/4} \phi, \quad (5.19)$$

isto nos rende uma nova equação,

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi + K\psi = 0, \quad (5.20)$$

com $K = (a - 2q)/\sqrt{-4q}$.

Repare que a equação (5.20) é a equação do oscilador harmônico quântico [6]. Há, na realidade, que se tomar um cuidado que foi tomado desde o título desta seção, mas ainda não justificado. Observe que apenas obtemos a equação do oscilador quântico por conta da transformação (5.19). ξ deve pertencer aos reais, portanto a transformação exige que q seja negativo. Caso contrário, K seria complexo, o que não pode ocorrer, pois ele está relacionado com as energias do sistema, que bem sabemos, devem ser reais.

A autofunção encontrada neste limite é então dada por

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi). \quad (5.21)$$

A expansão dos valores característicos para $q \rightarrow \infty$ pode ser vista, por exemplo, em [18] e é dada pela seguinte série

$$a_n \sim b_{n+1} \sim -2q + 2(2n+1)\sqrt{q} - \frac{(2n+1)^2 + 1}{8} + \dots, \quad (5.22)$$

que está em perfeito acordo com o resultado obtido através de nosso limite, pois para existir soluções aceitáveis, devemos ter que

$$K = 2n + 1 \implies a = 2(2n+1)\sqrt{-q} + 2q, \quad (5.23)$$

que são os termos mais relevantes de (5.22). Lembrando da dependência de a com as autoenergias, ficamos com

$$E_n = (2n+1)\sqrt{-q}\frac{\hbar^2 N^2}{4I} + \frac{q\hbar^2 N^2}{4I} + V_0. \quad (5.24)$$

No entanto, vendo a equação (5.6), percebe-se que os dois últimos termos de (5.24) devem se cancelar, portanto

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar^2 N^2 \sqrt{-q}}{2I}, \quad (5.25)$$

que é exatamente da mesma maneira que o oscilador quântico se comporta, com frequência angular identificada como sendo

$$\omega = \frac{\hbar N^2 \sqrt{-q}}{2I}. \quad (5.26)$$

5.2 Normalização e corrente de probabilidade

As funções de Mathieu são normalizáveis e nos livros-textos esta normalização é feita com relação ao intervalo $(0, 2\pi]$, mas bem sabemos que o intervalo aqui deve ser de $(0, \pi]$, assim a normalização nos dá que

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^\pi [ce_0(\phi, q)]^2 d\phi = \pi \\ \int_0^\pi [ce_n(\phi, q)]^2 d\phi = \int_0^\pi [se_n(\phi, q)]^2 d\phi = \frac{\pi}{2} \end{array} \right. \implies A_0 = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \quad \text{e} \quad A_n = B_n = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (n \neq 0). \quad (5.27)$$

As funções de Mathieu claramente têm paridade definida e o produto

$$\psi^* \frac{d\psi}{d\phi}, \quad (5.28)$$

obviamente é ímpar, como a corrente de probabilidade deve ser uniforme para estes casos estacionários, teremos em toda a região do anel

$$j = 0. \quad (5.29)$$

Finalmente, a solução em forma explícita para o potencial periódico pode ser expressa como

$$\psi_{np}(\phi) = \left\{ \begin{array}{l} A_{2n} ce_{2n}(\phi, q) \\ B_{2n+2} se_{2n+2}(\phi, q) \end{array} \right. \quad \text{e} \quad E_{np} = \frac{\hbar^2 N^2}{8I} \times \left\{ \begin{array}{l} (a_{2n} - 2q) \\ (b_{2n+2} - 2q). \end{array} \right. \quad (5.30)$$

Repare que para o rotor livre tínhamos que $[H_{\text{rot.liv.}}, \Pi] = 0$ e $[H_{\text{rot.liv.}}, L_z] = 0$, porém, $[L_z, \Pi] \neq 0$. Estas relações eram as responsáveis pela degenerência do rotor livre. Há uma relação interessante entre Π e L_z pois, por exemplo, quando Π atua sobre autofunções de L_z , obtemos

$$\Pi e^{ik\theta} = e^{-ik\theta}, \quad (5.31)$$

$$\Pi e^{-ik\theta} = e^{ik\theta}, \quad (5.32)$$

ou seja, quando o operador paridade atua sobre autofunções do operador momento angular, $\psi_{(L_z)}$, ele gera outras autofunções de L_z , e o mesmo ocorre para o operador L_z atuando sobre autofunções do operador paridade, $\psi_{(\Pi)}$. Assim, tanto $\Pi\psi_{(L_z)}$ quanto $L_z\psi_{(\Pi)}$ geram novas autofunções de $H_{\text{rot.liv.}}$, e então obtínhamos soluções duplamente degeneradas para o rotor livre.

Surge agora que, quando insere-se o potencial $V(\theta) = V(-\theta)$ ao hamiltoniano,

temos $[H_{\text{period.}}, L_z] \neq 0$, quebrando uma das simetrias que haviam para o rotor livre, implicando na quebra da dupla degenerescência. A visualização desta quebra na dupla degenerescência é evidente na Fig. (5.2), que mostra os valores característicos de Mathieu como funções de q . Quando $q \neq 0$ a degenerescência existente em $q = 0$ se esvai.

Capítulo 6

Teoria dos orbitais moleculares

No estudo de sistemas complexos, tais como as moléculas, observa-se grandes dificuldades ao se aplicar a mecânica quântica. Isto ocorre mormente porque quanto mais corpos envolvidos no sistema, mais complicado se torna seu hamiltoniano. Sendo assim, aproximações, teorias perturbativas, auxílio de outras teorias e etc. são vistas com bons olhos no que diz respeito ao fato de dar suporte a uma abordagem principal que se depara com dificuldades técnicas.

Na química quântica são utilizados inúmeros destes artifícios, e aqui nos apoiaremos sobre a já bem estabelecida teoria de Hückel [3], desenvolvida para descrever os orbitais moleculares.

Erich Hückel, ao estudar anéis aromáticos, desenvolveu um método para obter como as estruturas eletrônicas estão dispostas em moléculas. Nesta teoria leva-se em consideração apenas os elétrons π , enquanto que as ligações σ são entendidas como as responsáveis pela estrutura molecular. Ligações σ são as ligações simples, onde dois orbitais atômicos se combinam de forma a manterem seus eixos de simetria colineares, como ilustrado em Fig. (6.1).

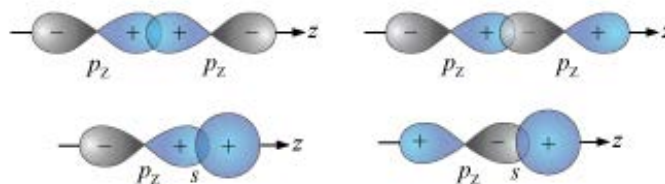


Figura 6.1: Ilustração das possíveis maneiras de ligações σ serem feitas.

Orbitais que se sobrepõem lateralmente, ou seja, com seus eixos de simetria dispostos paralelamente, são responsáveis pelas chamadas ligações π , que são mais fracas que as ligações σ (veja Fig. (6.2)). Em toda ligação eletrônica temos uma ligação σ , a ligação simples contém uma ligação σ , a ligação dupla tem uma ligação σ e uma ligação π , e na ligação tripla temos uma ligação σ e duas ligações π .

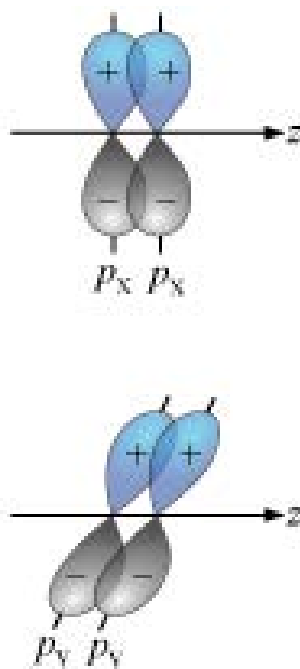


Figura 6.2: Ilustração das maneiras como ocorrem as ligações π .

Hückel se baseou no modelo LCAO (sigla em inglês para Combinação Linear de Orbitais Atômicos) para escrever sua teoria. Assim, a função que descreve os orbitais moleculares é escrita na base dos orbitais atômicos p^z , que são ortonormais, como se segue:

$$\psi_n = \sum_{j=1}^N c_n^j p_j^z. \quad (6.1)$$

Esta função obedece à equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\psi_n = E_n\psi_n. \quad (6.2)$$

Ao multiplicarmos (6.2) por p_i^z pela esquerda e integrando sobre o elemento de volume dv , definimos os seguintes elementos de matriz:

$$H_{ij} = \int p_i^z H p_j^z dv \quad \text{e} \quad S_{ij} = \int p_i^z p_j^z dv = \delta_{ij}. \quad (6.3)$$

Onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. Temos assim, uma equação matricial para resolver, dada por

$$(\mathbf{H} - E_n \mathbf{S}) \mathbf{c}_n = 0. \quad (6.4)$$

Onde as matrizes \mathbf{H} e \mathbf{S} são definidas pelos elementos expressos em (6.3) e \mathbf{c}_n é uma matriz coluna com os elementos c_n^j de (6.1). Para evitar a solução trivial, a qual tem \mathbf{c}_n

identicamente nula, devemos ter que a matriz resultante dentro dos parênteses em (6.4) não pode admitir inversa, logo, seu determinante deve ser nulo

$$\det(\mathbf{H} - E_n \mathbf{S}) = 0. \quad (6.5)$$

Hückel define que o valor esperado da energia em um certo estado p_i^z , dado por H_{ii} , é sempre um valor negativo α . E para levar em consideração apenas as interações dos orbitais atômicos adjacentes, que devem ser mais intensas que as interações com os outros orbitais mais distantes, definiu ainda que

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta, & \text{se } j = i \pm 1 \\ 0, & \text{para outros casos.} \end{cases} \quad (6.6)$$

Onde β é um valor constante. Dessa maneira chega-se a uma equação secular envolvendo os níveis de energia permitidos para os elétrons π da molécula estudada. No caso de uma molécula com estrutura linear a equação secular que deve-se calcular é do tipo

$$D_N = \det \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} = 0, \quad (6.7)$$

e para moléculas fechadas, temos

$$D_N = \det \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \cdots & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} = 0. \quad (6.8)$$

O subscrito N é a ordem da matriz e corresponde ao número de átomos que geram os orbitais moleculares. Para o caso do benzeno, por exemplo, temos $N = 6$, pois cada átomo de carbono contribui com um orbital atômico p^z . Resolvendo (6.8) para o benzeno, obtemos seis valores para E :

$$E_1 = \alpha + 2\beta, \quad E_2 = E_3 = \alpha + \beta, \quad E_4 = E_5 = \alpha - \beta \quad \text{e} \quad E_6 = \alpha - 2\beta. \quad (6.9)$$

Este resultado fornece os níveis de energia do benzeno. Um esquema ilustrativo destes níveis é dado pela Fig. (6.3) que se segue.



Figura 6.3: Esquema da disposição dos níveis de energia da molécula de benzeno segundo a teoria dos orbitais moleculares de Hückel.

Esta teoria de Hückel considera algumas simplificações com a finalidade de facilitar na hora de calcular o determinante da equação secular, no entanto, ela faz ótimas predições como, por exemplo, a explicação da estabilidade que a molécula de benzeno exhibe considerando-se os elétrons π deslocalizados [3]. Claramente estas simplificações, como o fato de desconsiderar a interação de orbitais não adjacentes, acarretam em disparidades com relação a alguns resultados experimentais como, por exemplo, a não previsão das três transições eletrônicas observadas para esta molécula, no entanto, ela deve dar suporte ao desenvolvimento de outros modelos para mesma a molécula. Este é o objetivo de introduzir esta teoria aqui. No próximo capítulo nos confrontaremos com dificuldades ao descrever a molécula de benzeno através do modelo desenvolvido no capítulo anterior a este, porém, a previsão de estados degenerados que a teoria de Hückel fornece auxilia no trabalho fenomenológico que propomos ao se buscar o espectro do benzeno.

Capítulo 7

Benzeno

Diante o exposto até agora, nos vemos capazes de aplicar os conceitos de anel quântico às moléculas, assim como já foi feito para o etano e para o complexo Pt Cl_6^- em [17], ou para moléculas diatômicas em cristais, como feito por Linus Pauling em [15]. A molécula de benzeno é o mais simples anel aromático e é a estrutura fundamental para a criação de todos os outros. Mesmo sendo ele o mais simples dos anéis, é um caso interessante e complicado de se estudar, a reprodução teórica dos resultados experimentais se mostra ainda em dificuldades. Diversos métodos são utilizados na tentativa de descrever moléculas orgânicas complicadas, tanto métodos teóricos, como a teoria dos orbitais moleculares de Hückel ou pela abordagem da teoria de Hartree-Fock, como também há métodos semi-empíricos, como os métodos ZINDO e INDO, todos sendo abordados em [3].

O benzeno se assemelha a um anel quântico por ter uma estrutura hexagonal regular que pode ser aproximada para uma circunferência. Este anel, que é constituído de carbonos e hidrogênios, contém tanto elétrons σ quanto elétrons π .

O benzeno, cuja fórmula molecular é C_6H_6 , é constituído de seis carbonos e seis hidrogênios. Há seis elétrons π no benzeno, que formam três ligações duplas. Imaginava-se que essas ligações deveriam se alternar entre as ligações simples, criando assim duas configurações possíveis para o benzeno, como mostrado na figura abaixo.

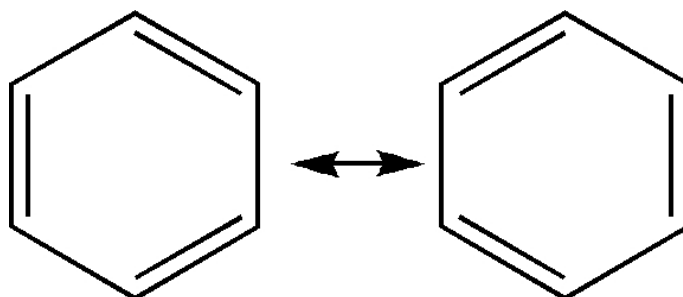


Figura 7.1: *Dois possíveis configurações do benzeno em que os elétrons π são bem localizados e as ligações duplas se alternam entre as simples.*

Isto já foi caso de grande discussão, pois em uma ligação simples (C–C), a distância

entre os carbonos é em média de 0,154 nm, enquanto que para as ligações duplas (C=C), essa distância é de aproximadamente 0,134 nm, logo, esperava-se que o benzeno fosse um hexágono irregular, no entanto, é observado experimentalmente que ele é um hexágono regular com comprimentos de ligação de aproximadamente 0,139 nm. Foi entendido então que os elétrons π são elétrons deslocalizados sobre o anel, e não alternando-se entre duas configurações possíveis, isto lhe confere uma estabilidade, predita pela teoria de Hückel.

Os carbonos do benzeno são híbridos sp^2 , ou seja, os orbitais s , p_x e p_y se combinam, de modo a gerarem três orbitais sp^2 , cada um ocupado por um único elétron, assim sobra um orbital p_z , que é perpendicular a esses orbitais híbridos. Estes orbitais sp^2 são responsáveis pelas ligações sigma, que formam a estrutura da molécula. Já os orbitais p_z que sobram de cada carbono se sobrepõem em seus adjacentes, e como dito no capítulo anterior, geram os orbitais moleculares, região que os seis elétrons π devem popular.

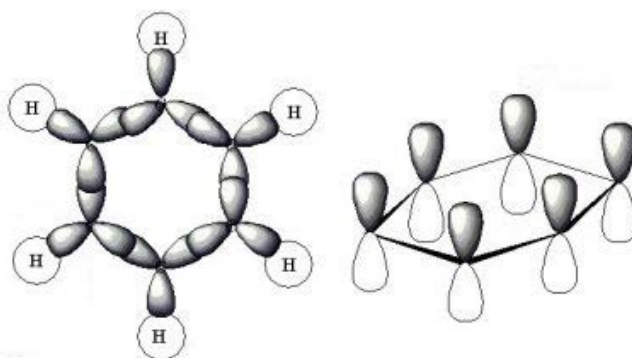


Figura 7.2: Esquema de como os orbitais moleculares da molécula de benzeno são gerados. A figura da esquerda é uma vista superior do benzeno e mostra os orbitais atômicos que formam as ligações sigma da molécula. Na figura do lado direito temos os orbitais atômicos p_z de cada carbono, responsáveis por gerar os orbitais moleculares.

Como já dito anteriormente, muitas das moléculas estudadas no âmbito da abordagem de rotores quânticos, tais como o etano [17] e moléculas contendo o grupo metil [16], têm o espectro infravermelho esmiuçado, pois tratam-se de movimentos rotacionais e/ou vibracionais de um grupo molecular. No entanto, no tratamento que faremos aqui para o benzeno, estaremos interessados no espectro ultravioleta, que diz respeito ao movimento de elétrons que podem transitar entre os níveis de energia dos orbitais moleculares [33], [34], [35], [36] e [37].

No benzeno há três transições eletrônicas observadas [37]. A espectroscopia molecular na região do ultravioleta fornece duas bandas de absorção. A banda primária têm dois picos, correspondentes às transições com comprimentos de onda em torno de 184 nm e 202 nm, já na segunda banda temos a transição eletrônica de maior comprimento de onda, que é aproximadamente de 255 nm [38]. A energia de ionização da molécula é de 9,24 eV, correspondente a um comprimento de onda próximo de 134 nm [39].

Na transição de estado de um elétron há a absorção de fótons com energia correspondente à diferença entre as energias desses estados. Calculamos isto da seguinte maneira

$$\Delta E_{m \rightarrow n} = h\nu. \quad (7.1)$$

Onde m e n rotulam os estados inicial e final, respectivamente, h é a constante de Planck e ν é frequência do fóton absorvido. Lembrando que a velocidade da luz é $c = \lambda\nu$ e omitindo os rótulos m e n a fim de evitar muitos símbolos para as próximas equações, temos a seguinte expressão para o comprimento de onda do fóton absorvido na transição de estados

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}. \quad (7.2)$$

Agora lembramos que, para um anel quântico, já temos a expressão das energias permitidas, e estão explícitas em (5.30). Assim ficamos com

$$\lambda = \frac{4\pi I c}{N^2 \hbar \Delta a}, \quad (7.3)$$

onde definimos Δa como sendo a diferença entre valores característicos de Mathieu correspondentes aos estados envolvidos na transição, não necessariamente apenas entre valores de a_n , mas também quando envolve-se os b_n . Há também, na expressão para as energias, uma dependência do número de mínimos do potencial, e aqui para o benzeno é feito $N = 6$, com o potencial esboçado como abaixo.

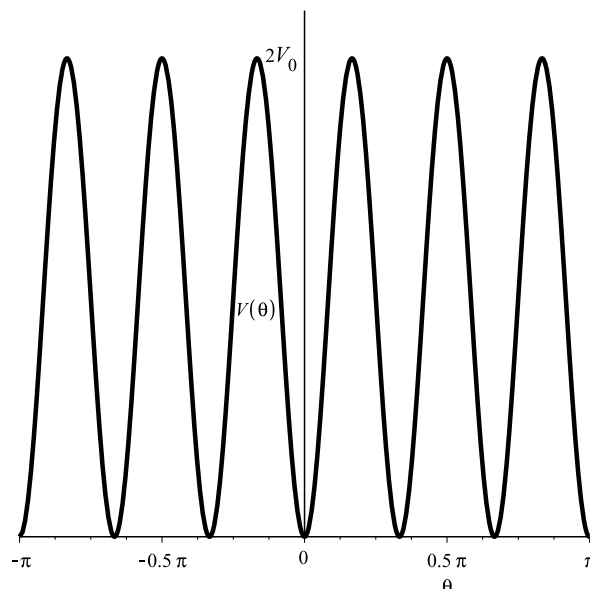


Figura 7.3: Fazendo $N = 6$ na expressão do potencial periódico, temos um esboço do comportamento do potencial eletrostático presente na molécula de benzeno.

A molécula de benzeno é enxergada pelos seus elétrons π como um caminho circular com seis obstáculos periodicamente espaçados. A região onde os lóbulos dos orbitais p_z se

sobrepõem correspondem aos máximos do potencial da figura, já os mínimos correspondem às posições dos carbonos fixos na molécula. Isto ocorre porque os elétrons π (livres) enxergam uma carga líquida diferente de zero, portanto sentem-se atraídos pelos carbonos com carga positiva.

A solução para este caso do benzeno é dada por

$$\psi_{np}(\theta) = \begin{cases} A_{2n} ce_{2n}(3\theta, q) \\ B_{2n+2} se_{2n+2}(3\theta, q) \end{cases} \quad e \quad E_{np} = \frac{9\hbar^2}{2I} \times \begin{cases} (a_{2n} - 2q) \\ (b_{2n+2} - 2q). \end{cases} \quad (7.4)$$

O benzeno é uma molécula bem mais complicada do que aparenta ser, um motivo para isto é o fato dela ter seis elétrons livres para interagir. Na história da mecânica quântica, um de seus grandes triunfos foi a ótima descrição do átomo de hidrogênio, o mais simples de todos os elementos da tabela periódica. Ao se estudar o segundo elemento, o hélio, já nos defrontamos com grandes dificuldades em sua descrição, isto por conta da interação que surge na repulsão elétron-elétron em sua nuvem eletrônica. As coisas só pioram daí em diante. Logo percebe-se que descrever moléculas é um caso de altíssima complexidade. A solução (7.4) é uma solução para um único elétron que interage somente com a barreira de potencial periódica gerada pelas superposições dos orbitais atômicos.

A teoria de Hückel prevê uma disposição bem simétrica dos orbitais moleculares do benzeno, como é mostrado na figura abaixo.

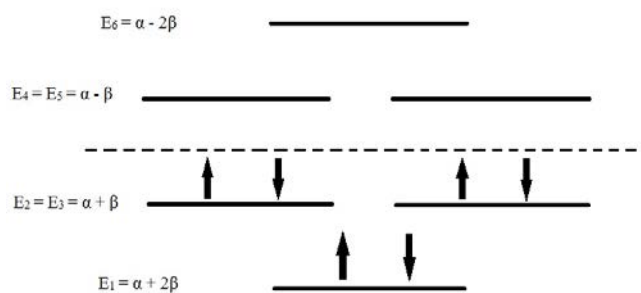


Figura 7.4: Esquema dos orbitais moleculares do benzeno segundo teoria de Hückel. O estado fundamental é não degenerado e é ocupado por dois elétrons emparelhados. O primeiro estado é duplamente degenerado e comporta quatro elétrons π . Os orbitais com energia positiva são chamados de antiligantes e são ocupados apenas quando a molécula é excitada energeticamente.

Os orbitais ligantes tendem a estabilizar a molécula, enquanto que os antiligantes tendem a desestabilizá-la. Esta teoria, que leva em conta todos os elétrons, prevê uma dupla degenerescência no segundo e no terceiro nível da molécula de benzeno. Como nossa teoria leva em conta apenas um elétron, para tratar a molécula de maneira fenomenológica, nos apoiaremos por vezes em resultados oriundos dessa teoria dos orbitais moleculares.

Pode ser verificado que, se não levarmos em conta tal degenerescência do nível $n = 1$ no *ground state* da molécula, a solução (7.4) não pode reproduzir os resultados das três transições que ocorrem no benzeno. Sem orbitais degenerados, a transição do elétron mais externo, comumente chamado na literatura de HOMO (*highest occupied molecular orbital*), para o orbital vazio de mais baixa energia, conhecido como LUMO (*lower unoccupied molecular orbitals*), ocorreria do nível $2 \rightarrow 3$, pois do 0 ao 2 estariam sendo ocupados por todos os seis elétrons π . Com esta configuração vemos que, através de métodos computacionais, não existe valor do parâmetro q que se ajuste aos dados experimentais. Percebe-se então que a teoria de Hückel se faz necessária no que diz respeito aos estados degenerados do benzeno.

A transição eletrônica correspondente ao maior comprimento de onda, ou seja, de menor energia, corresponde a transição $1 \rightarrow 2$. Nesta transição, como já foi mencionado, é absorvido um fóton com comprimento de onda $\lambda_{máx} = 255$ nm. A expressão para o comprimento de onda (7.3) depende do valor de q que está implícito em Δa . Uma vez fixado o valor de q para $\lambda_{máx}$, espera-se que as outras transições, λ_1 e λ_2 retorne os valores obtidos experimentalmente. Temos que

$$\lambda_{máx} = 255 \text{ nm} \implies \Delta a = 0,275. \quad (7.5)$$

Para esta transição, temos

$$\Delta a = a_2 - b_2 = \frac{1}{2}q^2 - \frac{1}{18}q^4 + O(q^6), \quad (7.6)$$

e utilizando métodos computacionais encontramos

$$q = 0,764. \quad (7.7)$$

Note que encontramos um valor positivo para q , no entanto, segundo a equação (5.6), este valor deveria ser negativo. O que ocorre é que, para qualquer transição, teremos que Δa será uma série de potências par de q , portanto a troca, $-q \rightarrow q$ é lícita. Com esse valor fixado, as transições do benzeno são as listadas na tabela (7.1).

	valor calculado (nm)	valor experimental (nm)
$\lambda_{máx}$	255,19	255
λ_1	5,8152	204
λ_2	5,8150	182

Tabela 7.1: Tabela comparativa dos valores de comprimento de onda do espectro do benzeno. Para os valores calculados utilizou-se $q = 0,764$.

Uma enorme incoerência fica explícita ao gerarmos os valores de λ para as próximas transições. Eles são praticamente os mesmos, diferenciando-se somente na quarta casa

decimal e estão na ordem de unidades de nanômetros, enquanto deveriam estar na casa das centenas de nanômetros. Alguma coisa não foi levada em consideração em nossa abordagem e com um olhar mais meticoloso lançado sobre a expressão (7.3), que a princípio julgamos ter apenas um parâmetro “livre” a ser determinado (q), vemos que o momento de inércia considerado foi baseado nos valores padrões de massa do elétron e “raio” do benzeno. Em muitos desses casos que tratam moléculas complexas, interações que não são consideradas alteram a massa ou o momento de inércia da partícula estudada, e são trocadas por suas massa (m_{ef}) ou momento de inércia efetivos (I_{ef}). O momento de inércia calculado é

$$I = m_e r^2 = 1,76 \times 10^{-50} \text{ kg.m}^2, \quad (7.8)$$

onde m_e é a massa do elétron e $r = 0,139 \text{ nm}$ é a aresta do benzeno e a utilizamos como seu raio.

Como devemos encontrar o valor efetivo do momento de inércia I , podemos reescrevê-lo como

$$I_{ef} = \alpha I, \quad (7.9)$$

onde I é dado por (7.8) e α é um fator de proporção que devemos encontrar. Inserindo I_{ef} ao invés de I na equação de Schrödinger ficamos com o comprimento de onda dado por

$$\lambda_n = \frac{4\pi c I}{9\hbar \Delta a_n} \alpha. \quad (7.10)$$

Podemos entender melhor o que ocorre com essa dependência de α definindo a partir de (7.10) a seguinte função:

$$f_n(q) \equiv \lambda_{n_{\text{exp}}} - \frac{4\pi c I}{9\hbar \Delta a_n} \alpha, \quad (7.11)$$

onde $\lambda_{n_{\text{exp}}}$ é o valor do comprimento de onda experimental da n -ésima transição. Cada uma das três próximas figuras mostram as curvas de (7.11) para cada caso de transição, ou seja, para $n = \text{máx}$, $n = 1$ e $n = 2$. Na Fig. (7.5) temos $\alpha = 1$, na Fig. (7.6) temos $\alpha = 10$, e na Fig. (7.7) $\alpha = 100$, ou seja, estamos aumentando a ordem de grandeza de I_{ef} .

Vemos nos gráficos o modo como as funções evoluem ao se variar o parâmetro α . Nesta análise, a busca de raízes das três curvas é nosso objetivo. Dois parâmetros estão sendo buscados aqui, α e q . O valor de q que for raiz nos dá exatamente o valor de transição que ocorre experimentalmente, e no primeiro caso, onde temos $\alpha = 1$, obtemos raiz apenas para a primeira transição, e é por isso que quando fixamos este valor de q obtivemos um grande disparate com relação as outras transições, estampados na Tabela (7.1).

Para $\alpha = 10$ o gráfico mostra que continuamos com raiz apenas para a primeira transição, porém seu valor aumenta levemente. Ainda haverá valores muito distantes dos medidos nas próximas transições.

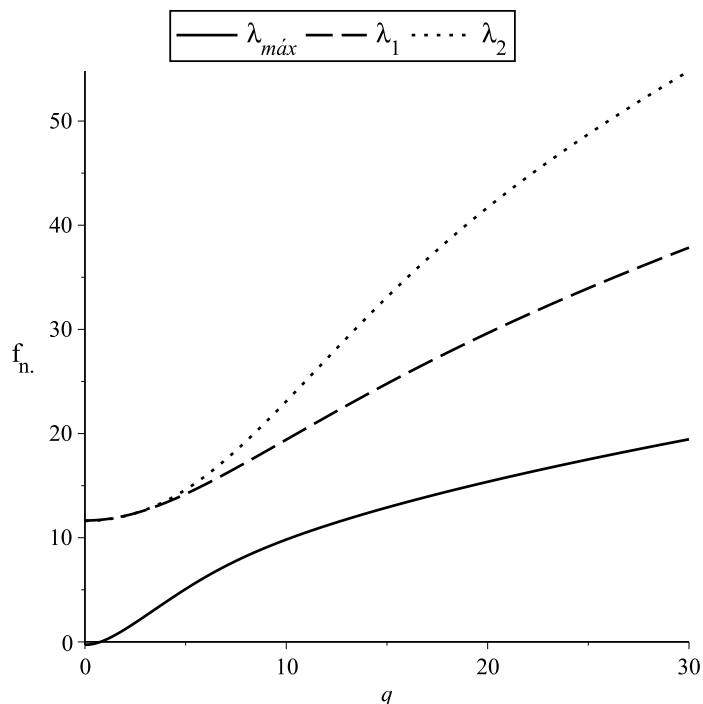


Figura 7.5: Curvas das três transições eletrônicas do benzeno em função do parâmetro de barreira de potencial, q , para $\alpha = 1$. A linha contínua se refere à primeira transição, a linha tracejada à segunda, e a linha pontilhada à terceira.

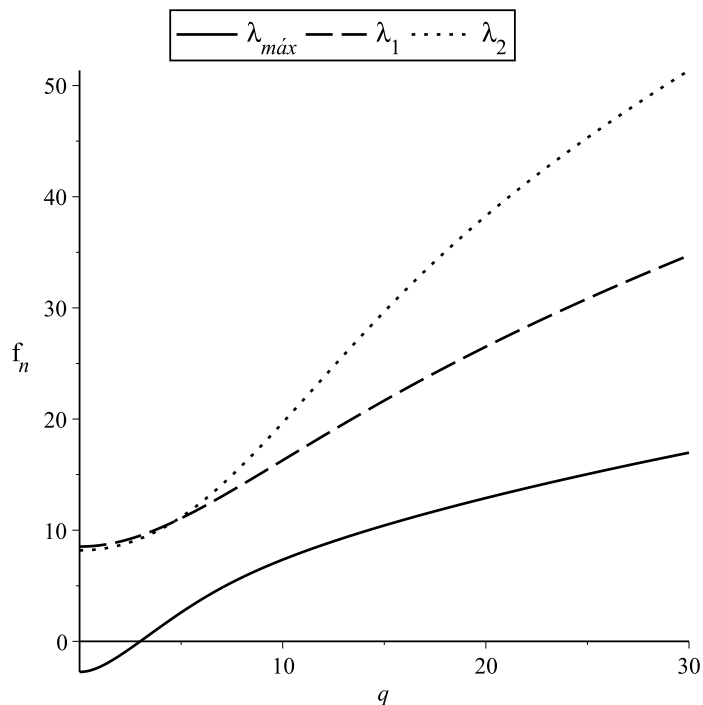


Figura 7.6: Curvas das três transições eletrônicas do benzeno em função do parâmetro de barreira de potencial, q , para $\alpha = 10$. A linha contínua se refere à primeira transição, a linha tracejada à segunda, e a linha pontilhada à terceira.

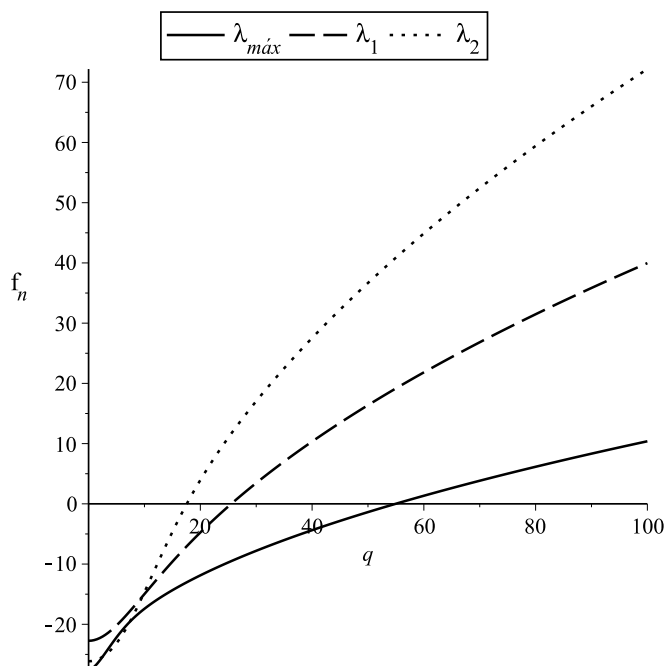


Figura 7.7: Curvas das três transições eletrônicas do benzeno em função do parâmetro de barreira de potencial, q , para $\alpha = 100$. A linha contínua se refere à primeira transição, a linha tracejada à segunda, e a linha pontilhada à terceira.

Uma mudança drástica no comportamento das funções ocorre quando fazemos $\alpha = 100$. Surgem raízes para todas as três curvas e com grande diferença entre si, com raízes variando de pouco menos de 20 até próximo de 60. Bom, assim já vimos que o momento de inércia é o grande responsável pela possibilidade de transição (ou não) dos elétrons mais externos do benzeno. O momento de inércia efetivo é aumentado com relação ao calculado possivelmente pela interação coulombiana complicada com os outros cinco elétrons π da molécula.

Essas raízes se distanciam cada vez mais ao aumentarmos o valor de α . Devemos agora, neste intervalo de $10 < \alpha < 100$, buscar o valor de α que tenha uma raíz comum às três curvas, pois assim obteríamos teoricamente os valores exatos experimentais. No entanto, como esperado, isto não ocorre. O que devemos fazer então é buscar o valor de α neste intervalo que retorne a menor diferença entre as raízes, e então escolher um valor de q contido neste intervalo, de modo a obtermos valores próximos dos comprimentos de onda observados em laboratórios.

Utilizando o auxílio de métodos numéricos, podemos observar que as raízes surgem quando temos um valor de $\alpha = 34,356$, com um intervalo máximo entre as raízes de 9,021 (veja Fig. (7.8)). Ainda fazendo o uso de métodos numéricos é possível varreremos estes valores até não muito distante, como por exemplo $\alpha = 63,096$, onde o intervalo entre raízes já é de 13,268 (veja Fig. (7.9)). Após isto estes intervalos entre só tendem a aumentar.

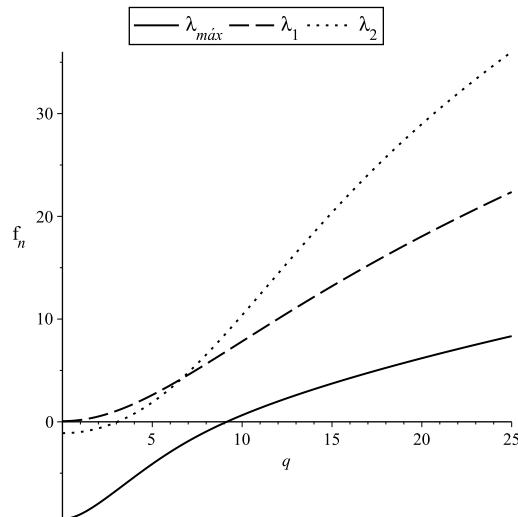


Figura 7.8: Gráficos das funções para $\alpha = 34,356$, que é quando surgem raízes para todas as três curvas.

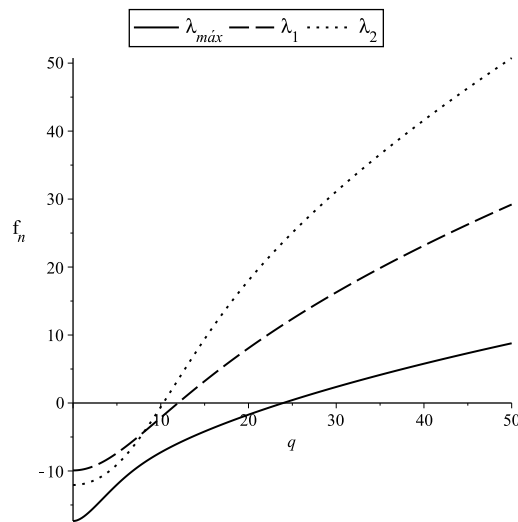


Figura 7.9: Curvas para $\alpha = 63,096$. As curvas tendem a se afastar quando aumenta-se muito o valor de α .

No intervalo de $34,356 < \alpha < 63,096$ deve haver um α que minimize a diferença entre as raízes, e é ele que buscamos. Varrendo sobre os valores de α no intervalo de interesse, encontramos que o menor intervalo entre essas raízes é de 6,913 quando fazemos

$$\alpha = 40,179. \tag{7.12}$$

As raízes que surgem neste caso são dadas por

$$q_1 = 11,321$$

$$q_2 = 4,407 \quad (7.13)$$

$$q_3 = 5,467.$$

O gráfico referente a este intervalo é o que se segue

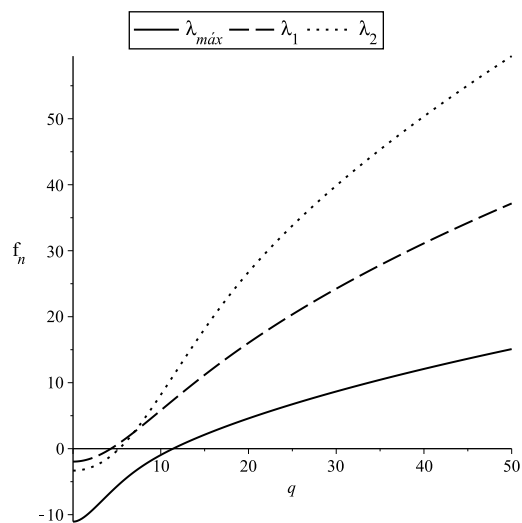


Figura 7.10: Curvas para $\alpha = 40,179$, que é quando obtém-se o intervalo mínimo entre as suas raízes.

Podemos agora, através de (7.9), calcular o momento de inércia efetivo do benzeno utilizando o valor de (7.12).

$$I_{ef} = 7,064 \times 10^{-49} \text{ kg.m}^2. \quad (7.14)$$

Ou seja, o momento de inércia efetivo é cerca de quarenta vezes maior que o momento de inércia calculado. Assim, só nos resta definir o valor de q apropriado, que deve estar compreendido no intervalo $4,407 < q < 11,321$.

Não há mais condições explícitas que devemos seguir de modo a eliminar outros valores de q inadequados. Algo que podemos reparar é que temos basicamente três possibilidades. Na Fig. (7.10), do menor intervalo, vemos que há duas regiões que passam muito próximas das curvas: uma em torno de $q = 5$, que resultará em ótimos resultados para as duas últimas transições em detrimento do comprimento de onda máximo, e outra próxima de $q = 11$, que retornará um excelente valor para $\lambda_{máx}$, porém incompatível com as duas próximas transições.

- $q = 10,5$:

	valor calculado (nm)	valor experimental (nm)	erro (%)
$\lambda_{\text{máx}}$	268,53	255	+5
λ_1	138,19	204	-31
λ_2	114,63	182	-36

Tabela 7.2: Comparação dos valores experimentais de λ do benzeno com os valores obtidos para $q = 10,5$.

- $q = 6,0$:

	valor calculado (nm)	valor experimental (nm)	erro (%)
$\lambda_{\text{máx}}$	430,66	255	+69
λ_1	181,20	204	-9
λ_2	171,83	182	-5

Tabela 7.3: Comparação dos valores experimentais de λ do benzeno com os valores obtidos para $q = 6,0$.

Parece evidente que o caminho mais correto a se tomar é buscar um valor médio entre esses dois pontos, de maneira a homogeneizar os erros.

- $q = 8,5$:

	valor calculado (nm)	valor experimental (nm)	erro (%)
$\lambda_{\text{máx}}$	314,17	255	+23
λ_1	154,95	204	-23
λ_2	136,47	182	-24

Tabela 7.4: Comparação dos valores experimentais de λ do benzeno com os valores obtidos para $q = 8,5$.

O valor intermediário é o mais imparcial dos resultados, como esperado, dando em torno de 20% de erro para cada transição do benzeno. Com este caso de $q = 8,5$ fixo, utilizamos (5.6) e determinamos o que faltava, a altura da barreira de potencial, com

$$2V_0 = 15,02 \text{ eV.} \quad (7.15)$$

Na Fig. (7.11), temos o gráfico do potencial com o parâmetro $q = 8,5$ fixado, o que corresponde a uma barreira de altura dada por (7.15). Sobreposto ao gráfico do

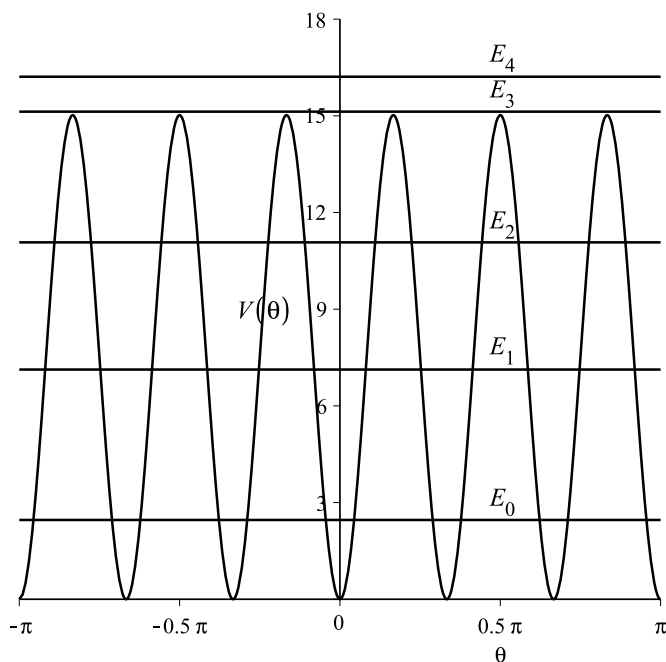


Figura 7.11: Espectro energético do benzeno para uma barreira de potencial de 15,02 eV. Os dois primeiros níveis de energia são ocupados pelos seis elétrons π no ground state da molécula. Os níveis E_2 , E_3 e E_4 são ocupados quando excita-se a molécula energeticamente.

potencial periódico, também em unidades de elétron-volts, está o correspondente espectro energético obtido por meio das funções de Mathieu. Os dois primeiros níveis, E_0 e E_1 , são ocupados pelos seis elétrons π contidos no benzeno, quando a molécula se encontra no estado fundamental. Pelo princípio de exclusão de Pauli, o nível E_0 é ocupado por dois elétrons de spin opostos e o nível E_1 comporta os outros quatro, pois estamos utilizando o resultado da abordagem de Hückel, que prevê uma dupla degenerescência neste nível.

A teoria não prevê a ionização destes elétrons, pois há infinitos valores característicos das funções de Mathieu. Aqui nós truncamos as soluções em $n = 4$, pois se conhece muito bem as possíveis transições do benzeno, no entanto, levando em conta o resultado matemático, teríamos o seguinte espectro da Fig. (7.12).

Após o nível $n = 4$, os níveis não são degenerados, mas ficam tão próximos a ponto de se tornarem indistinguíveis graficamente. Pelo resultado matemático, todos esses próximos níveis seriam permitidos, no entanto, a ionização do benzeno se dá à energia de $E_{ion.} = 9,24 \text{ eV}$ [39] e a energia necessária para o elétron chegar ao estado E_5 seria de aproximadamente 16,7 eV, muito além de seu ponto de ionização.

Podemos ver também o comportamento das densidades de probabilidade de se encontrar o elétron no benzeno. Os dois primeiros autoestados nos fornecem as regiões onde os elétrons, no estado fundamental do benzeno, podem ser encontrados. Em Fig. (7.13) e Fig. (7.14) mostramos estes resultados.

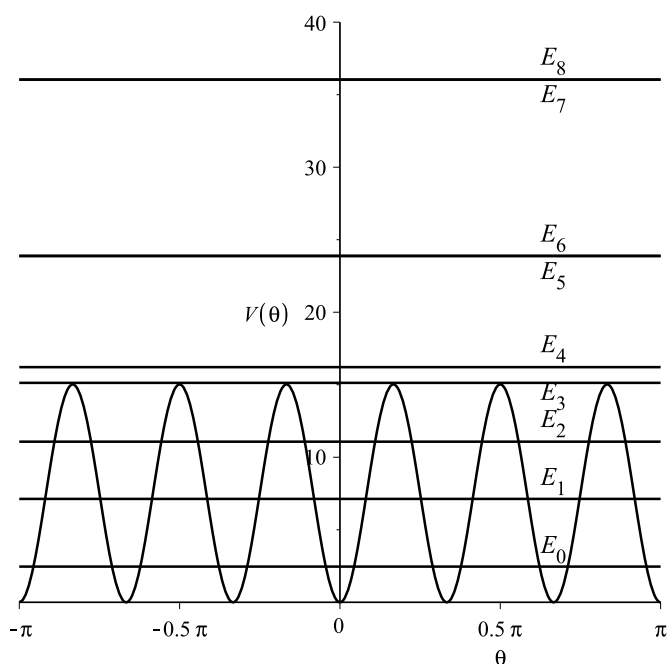


Figura 7.12: Espectro energético do benzeno para uma barreira de potencial de 15,02 eV sem truncar as soluções. As duas últimas curvas de energia são na verdade quatro. Os níveis E_5 e E_6 estão tão próximos que graficamente são praticamente indistinguíveis. Analogamente ocorre para os níveis E_7 e E_8 .

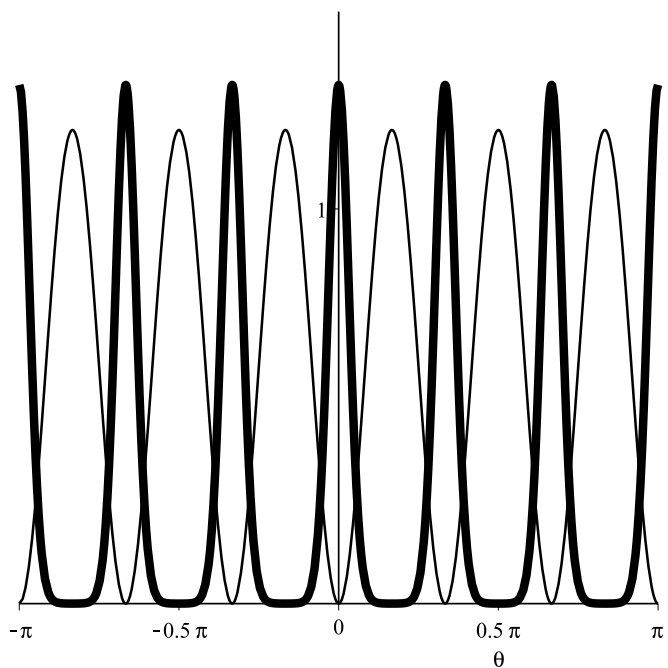


Figura 7.13: A curva em negrito corresponde à densidade de probabilidade do primeiro autoestado, $\rho = |A_0 c e_0(3\theta, q)|^2$. A curva delgada representa o potencial periódico do benzeno.

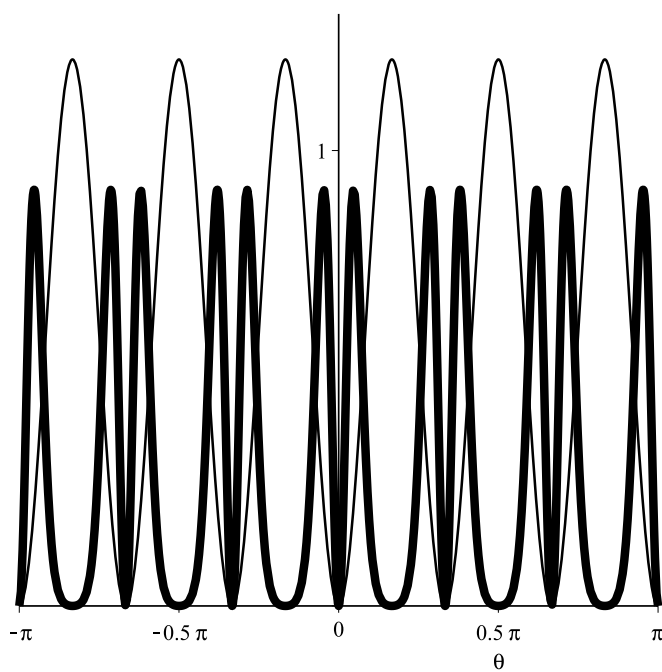


Figura 7.14: A curva em negrito corresponde à densidade de probabilidade do segundo autoestado, $\rho = |B_2 \text{se}_2(3\theta, q)|^2$. A curva delgada representa o potencial periódico do benzeno.

Capítulo 8

Conclusões

Efeitos de interesse tanto teórico quanto experimental, surgem no estudo de anéis quânticos, assim como a corrente persistente ou o efeito Aharonov-Bohm. Esta dissertação se propôs a estudar uma classe desses anéis quânticos. O mais rudimentar dos anéis é o famigerado rotor livre, que ainda que simples, levanta discussões sobre possíveis fases que surgem em sua função de onda. No Capítulo 3 observou-se que podemos buscar soluções do rotor livre, tanto via operador momento angular (L_z), quanto via operador paridade (Π), pois ambos comutam com o hamiltoniano. Nas duas abordagens utilizou-se como condição de contorno, não a tão usada periodicidade da autofunção, $\psi(\theta) = \psi(\theta + 2\pi)$, mas sim a periodicidade do seu quadrado, $\rho(\theta) = \rho(\theta + 2\pi)$, pois esta sim é uma grandeza física mensurável, a densidade de probabilidade de se encontrar uma partícula em uma certa região. Esta exigência nos forneceu uma infinidade de possibilidades de solução por conta da fase $\alpha = m\pi$ que surge, no entanto, com um olhar mais atento percebemos que há, na verdade, duas classes de soluções que podem ser resumidas fazendo-se: $m = 0$ e $m = 1$. Quando $m = 0$, obtemos o conhecido espectro do rotor, no entanto, $m = 1$ é um espectro totalmente novo e aparentemente legítimo. Apelando para o critério de continuidade que a equação de Schrödinger impõe sobre a autofunção, $m = 1$ se revela uma solução enganosa, e podemos concluir que os livros-textos, ao utilizarem a condição de continuidade da autofunção, estão implícitamente utilizando em conjunto, a condição de contorno da densidade de probabilidade e a continuidade que a equação de Schrödinger força à solução obedecer.

Ainda para o rotor livre, no Capítulo 4, foi feito um estudo físico estatístico baseando-se na abordagem feita em [30]. As principais grandezas termodinâmicas foram obtidas a partir da função de partição canônica. Um comparativo entre estes rotores livres e o modelo de osciladores do sólido de Einstein é discutido brevemente e observa-se que o calor específico em ambos os casos têm comportamentos assintóticos similares, pois para altas temperaturas, nos dois casos, c_V tende a um valor constante e quando estamos próximos do zero absoluto c_V vai a zero. Porém, diferentemente dos osciladores, a energia de ponto zero dos rotores é nula.

Um anel quântico que se encontra livre de interações eletromagnéticas externas e que possui uma configuração interna periódica, pode muito bem ser descrito por um potencial periódico como, por exemplo, o utilizado $V = V_0(1 - \cos N\theta)$. Neste caso o hamiltoniano somente comuta com o operador paridade. Esta escolha nos traz grandes benefícios práticos, pois conseguimos mapear a equação de Schrödinger independente do tempo em uma equação de Mathieu. É utilizada, também aqui, a condição de contorno periódica sobre $\rho(\theta)$, que faz surgir a mesma fase existente no problema do rotor livre. Ao contrário do que é mostrado em alguns trabalhos, como por exemplo em [15], [22] e vários outros citados em [22], a condição antiperiódica deve ser deixada de lado, pois somente a condição periódica respeita a continuidade que a equação de Schrödinger impõe sobre $\psi(\theta)$, isto leva à eliminação das soluções com $m = 1$, mostrando que somente as funções de Mathieu de índice par são soluções físicas legítimas. Estas soluções se mostram realmente as corretas após tomarmos os limites assintóticos e reobtermos soluções do rotor livre para o caso de altas energias ($E \gg V_0$), e retomarmos as soluções do oscilador quântico a baixas energias ($E \ll V_0$).

Um caso prático e novo foi abordado no Capítulo 7, na descrição da molécula de benzeno através deste modelo de *hindered rotor*. Fazendo $N = 6$ obtemos uma estrutura de potencial que deve se assemelhar ao potencial eletrostático ao qual os elétrons π do benzeno estão sujeitos. Analisando as três transições eletrônicas possíveis no benzeno, fica claro que um modelo de rotor livre está longe de ser uma boa descrição teórica desta molécula. Utilizando o modelo de potencial periódico e se apoiando na teoria de Hückel, descrita brevemente no Capítulo 6, obtemos uma solução com dois parâmetros livres, o que não ocorre no rotor livre. O momento de inércia efetivo e a altura da barreira de potencial presente no benzeno foram estimados com o auxílio de programação computacional. Utilizando os dois primeiros níveis de transição (correspondentes a $\lambda_{\text{máx}}$ e λ_1) estipulou-se o intervalo em que o valor de q deve se encontrar ($4,407 < q < 11,321$), e a este intervalo corresponde um momento de inércia efetivo, I_{ef} . A terceira transição (correspondente a λ_2) é prevista com estes dados. Os resultados teóricos mostram um razoável acordo com os dados obtidos experimentalmente, dando em torno de 20% de erro nas medidas de comprimento de onda das transições ocorridas no benzeno. O benzeno é uma molécula interessante e complexa, certamente, interações mais complicadas que não foram levadas em consideração, como a própria repulsão coulombiana entre os seis elétrons, devem estar por trás destes 20% de erro no valor calculado.

Apêndice A

Equação de Mathieu

No estudo de equações diferenciais periódicas, para o problema de uma equação de onda quando utilizamos coordenadas elípticas, surge-nos uma equação conhecida como equação de Mathieu [18]

$$\frac{d^2 w}{d\phi^2} + (a - 2q \cos 2\phi)w = 0. \quad (\text{A.1})$$

Esta equação admite soluções tanto reais quanto complexas, pois podemos fazer $\phi = i\theta$ e $w = f$, nos fornecendo

$$\frac{d^2 f}{d\theta^2} - (a - 2q \cosh 2\theta) f = 0. \quad (\text{A.2})$$

O caso de interesse neste trabalho é o qual temos $\phi \in \mathbb{R}$. A busca de suas soluções periódicas pode ser feita, por exemplo, lançando um *ansatz* da forma

$$w = \begin{cases} \cos m\phi + qc_1(\phi) + q^2 c_2(\phi) + \dots \\ \text{sen } m\phi + qs_1(\phi) + q^2 s_2(\phi) + \dots \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

e

$$a = m^2 + \alpha_1 q + \alpha_2 q^2 + \dots \quad (\text{A.4})$$

$$b = m^2 + \beta_1 q + \beta_2 q^2 + \dots \quad ,$$

onde a e b são os valores característicos da equação de Mathieu das soluções que envolvem $\cos m\phi$ e $\text{sen } m\phi$, respectivamente, e $m = 0, 1, 2, \dots$. Assim, quando for feito $q = 0$ em (A.1), suas soluções já bem conhecidas (senos e cossenos), são reobtidas prontamente.

Substituindo diretamente (A.3) e (A.4) na equação (A.1), é possível determinar os coeficientes $c_i(\phi)$ e $s_i(\phi)$ e as constantes α_i e β_i . No caso de $m = 1$ para a série cossenoidal, temos a solução denominada $ce_1(\phi, q)$:

$$ce_1(\phi, q) = \cos \phi - \frac{1}{8}q \cos 3\phi + \frac{1}{64}q^2 \left(-\cos 3\phi + \frac{1}{3} \cos 5\phi \right) + O(q^3), \quad (\text{A.5})$$

e valor característico igual a

$$a_1 = 1 + q - \frac{1}{8}q^2 - \frac{1}{64}q^3 + \frac{1}{1536}q^4 + O(q^5). \quad (\text{A.6})$$

Esta solução é periódica em ϕ com período de 2π . Note que ao fazermos $q = 0$, obtemos como solução, $w = \cos z$ e $a = 1$.

As soluções envolvendo senos são denominadas $se_m(\phi, q)$ e as com cosseno, $ce_m(\phi, q)$. As soluções com índice ímpar têm período de 2π , e em Fig. (A.1) e Fig. (A.2) temos estes resultados graficamente mostrados. Já as soluções com índice par têm período π e os gráficos em Fig. (A.3) e Fig. (A.4) exibem estes resultados.

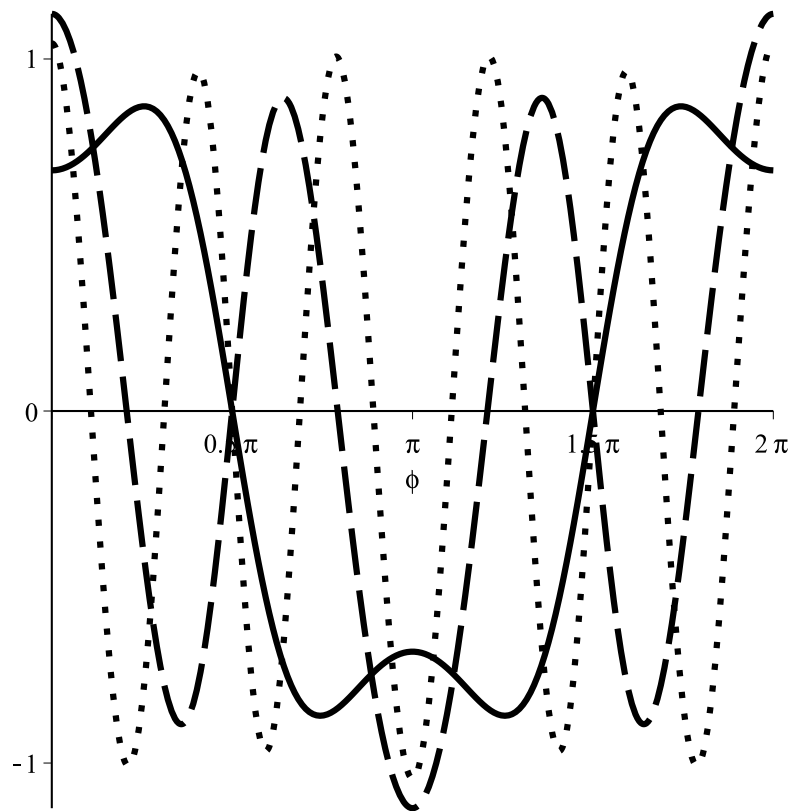


Figura A.1: Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo cossenos) com índice ímpar. A linha contínua representa ce_1 , a linha tracejada ce_3 e a linha pontilhada ce_5 . Todas têm período de 2π .

Uma forma compacta de se escrever estas soluções é

$$ce_n(\phi, q) = \cos n\phi + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^{(n)}(\phi) q^k, \quad (\text{A.7})$$

$$se_n(\phi, q) = \sin n\phi + \sum_{k=1}^{\infty} s_k^{(n)}(\phi) q^k.$$

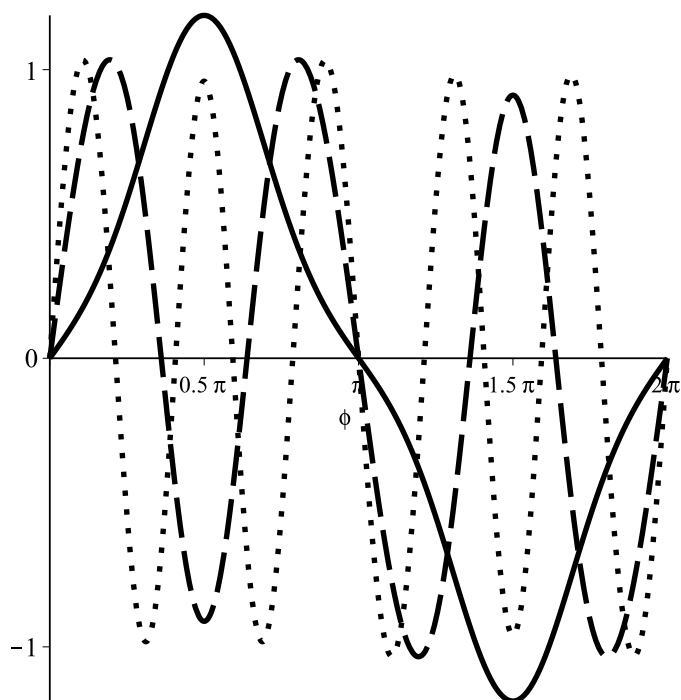


Figura A.2: Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo senos) com índice ímpar. A linha contínua representa se_1 , a linha tracejada se_3 e a linha pontilhada se_5 . Todas têm período de 2π .

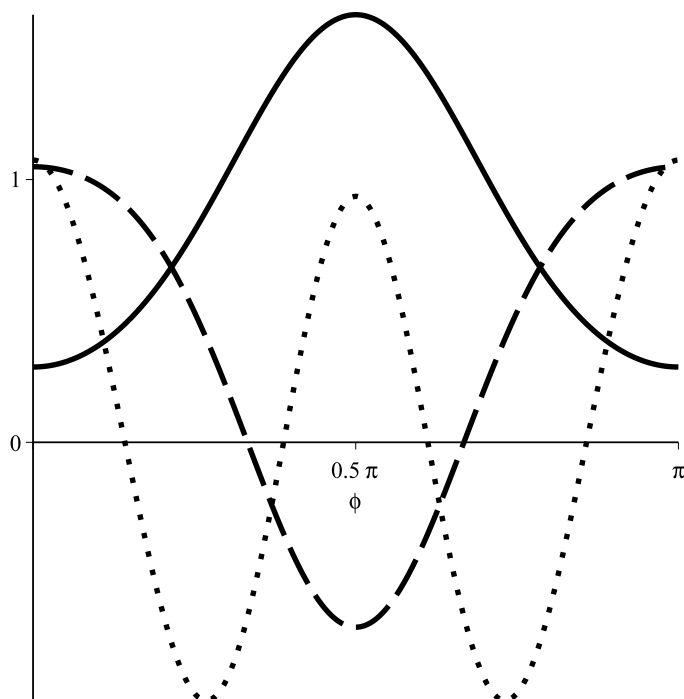


Figura A.3: Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo cossenos) com índice par. A linha contínua representa ce_0 , a linha tracejada ce_2 e a linha pontilhada ce_4 . Todas têm período de π .

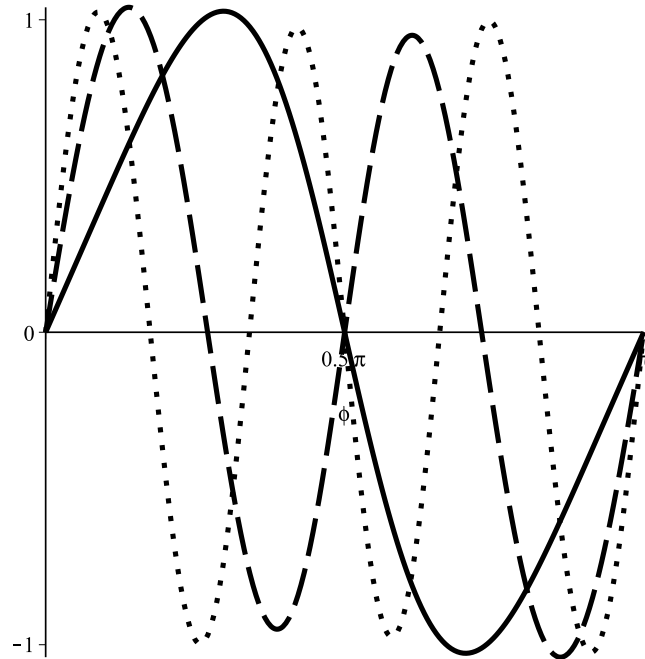


Figura A.4: Gráficos das três primeiras funções de Mathieu (envolvendo senos) com índice par. A linha contínua representa se_2 , a linha tracejada se_4 e a linha pontilhada se_6 . Todas têm período de π .

A mudança de sinal em q altera as funções com seus respectivos valores característicos da seguinte maneira [19]

$$ce_{2n}(\phi, -q) = (-1)^n ce_{2n}\left(\frac{1}{2}\pi - \phi, q\right), \quad a_{2n} \quad (\text{A.8})$$

$$ce_{2n+1}(\phi, -q) = (-1)^n se_{2n+1}\left(\frac{1}{2}\pi - \phi, q\right), \quad b_{2n+1} \quad (\text{A.9})$$

$$se_{2n+1}(\phi, -q) = (-1)^n ce_{2n+1}\left(\frac{1}{2}\pi - \phi, q\right), \quad a_{2n+1} \quad (\text{A.10})$$

$$se_{2n+2}(\phi, -q) = (-1)^n ce_{2n+2}\left(\frac{1}{2}\pi - \phi, q\right), \quad b_{2n+1}. \quad (\text{A.11})$$

Nota-se que as funções de índice par, quando altera-se o sinal de q , seus valores característicos permanecem inalterados, já para as funções de índice ímpar, elas trocam entre si seus valores.

O valores característicos como funções de q têm o perfil gráfico mostrado na Fig. (A.5) que se segue. Quando $q = 0$, temos que $a_0 = 0$ e todos os outros valores de mesmo índice são iguais, $a_n = b_n$. Já para valores de $q \neq 0$, o comportamento muda e vemos que $a_0 < b_1 < a_1 < b_2 < a_2 < b_3 \dots$ e quando $q \rightarrow \infty$ observa-se que funções adjacentes tendem ao mesmo valor, $a_n \sim b_{n+1}$.

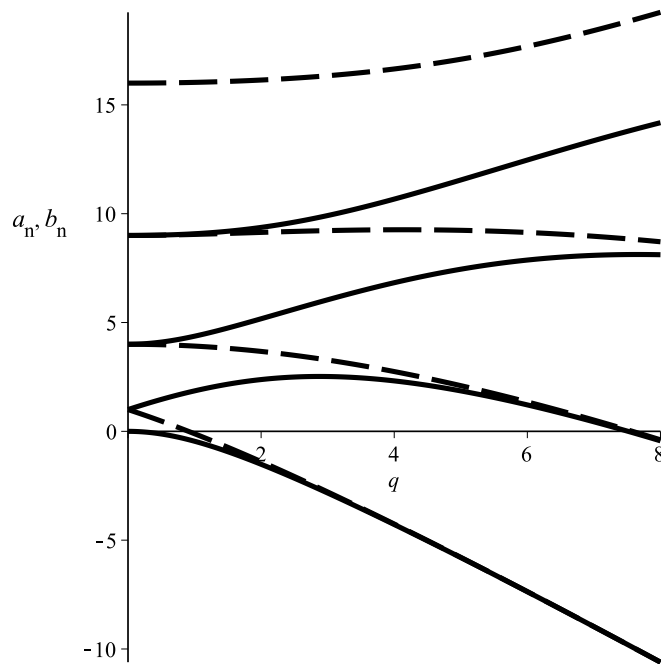


Figura A.5: Os primeiros valores característicos. As linhas contínuas se referem aos valores de a_n , já as tracejadas denotam os b_n .

Outra propriedade conferida a estas funções é a de elas serem ortonormais, como explícito em [19], assim

$$\int_0^{2\pi} [ce_n(q, \phi)]^2 d\phi = \int_0^{2\pi} [se_n(q, \phi)]^2 d\phi = \pi, \quad (\text{A.12})$$

$$\int_0^{2\pi} ce_m(q, \phi) ce_p(q, \phi) d\phi = 0, \quad (m \neq p) \quad (\text{A.13})$$

$$\int_0^{2\pi} se_m(q, \phi) se_p(q, \phi) d\phi = 0, \quad (m \neq p) \quad (\text{A.14})$$

$$\int_0^{2\pi} se_m(q, \phi) ce_p(q, \phi) d\phi = 0, \quad \text{com } m \text{ e } p \text{ inteiros.} \quad (\text{A.15})$$

Referências Bibliográficas

- [1] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. **Quantum Mechanics**. Vol. 1, 2 ed. Paris. Wiley-Interscience, 1977. 898 p.
- [2] Landau, L.D.; Lifshitz, E.M. **Quantum Mechanics**. 3 ed. Oxford. Elsevier Science, 2003. 677 p.
- [3] Magnasco, V. **Elementary Methods of Molecular Quantum Mechanics**. 1 ed. Amsterdam. Elsevier Science, 2006. 729 p.
- [4] Russell, J.B. **Química Geral**. v. 1, 2 ed. São Paulo. Makron-Books, 1994. 621p.
- [5] Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics**. 2 ed. Nova Iorque. Wiley, 1956. 617 p.
- [6] Griffiths, D.J. **Quantum Mechanics**. 2 ed. Londres. Pearson Education LTD, 2005. 468 p.
- [7] Merzbacher, E. Single valuedness of wave functions. **American Journal of Physics**, v. 30, p. 237-247, abr. 1962.
- [8] Aharonov, Y.; Bohm, D. Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. **Physical Review**, v. 115, p. 485-491, ago. 1959.
- [9] Berry, M.V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 392, p. 45-57, mar. 1984.
- [10] Aldrovandi, R.; Ferreira, P.L. Quantum pendulum. **American Journal of Physics**, v. 48, p. 660-664, ago. 1980.
- [11] Pradhan, T.; Khare, A.V. Plane pendulum in quantum mechanics. **American Journal of Physics**, v. 41, p. 59-66, jan. 1973.
- [12] Leibscher, M.; Schmidt, B. Quantum dynamics of a plane pendulum. **Physical Review A**, v. 80, p. 12510-12526, jul. 2009.
- [13] Condon, E.U. The physical pendulum in quantum mechanics. **Physical Review**, v. 31, p. 891-894, mai. 1928.

- [14] Cook G.P.; Zaidins C.S. The quantum point-mass pendulum. **American Journal of Physics**, v. 54, p. 259-261, mar. 1986.
- [15] Pauling, L. The rotational motion of molecules in crystals. **Physical Review**, v. 36, p. 430-443, ago. 1930.
- [16] Dimeo, R.M. Visualization and measurement of quantum rotational dynamics. **American Journal of Physics**, v. 71, p. 885-893, set. 2003.
- [17] Baker, G.L.; Blackburn, J.A.; Smith, H.J.T. The quantum pendulum: Small and large. **American Journal of Physics**, v.70, p. 525-531, mai. 2002.
- [18] Abramowitz, M.; Stegun, I.A. **Handbook of Mathematical Functions**. Toronto. Dover, 1965. 1046 p.
- [19] McLachlan, N.W. **Theory and Application of Mathieu Functions**. Londres. Oxford Press, 1951. 401 p.
- [20] Arscott, F.M. **Periodic Differential Equations: An Introduction to Mathieu, Lamé, and Allied Functions**. 1 ed. Londres. Pergamon Press., 1964. 283 p.
- [21] Gutiérrez-Vega, J.C.; Rodríguez-Dagnino, R.M.; Meneses-Nava, M.A.; Chávez-Cerda, S. Mathieu functions, a visual approach. **American Journal of Physics**, v.71, p. 233-242, mar. 2003.
- [22] Connor, J.N.L.; Uzer, T.; Marcus, R.A.; Smith, A.D. Eigenvalues of the Schrödinger equation for a periodic potential with nonperiodic boundary conditions: A uniform semiclassical analysis. **Journal of Chemical Physics**, v. 80, p. 5095-5106, mai. 1984.
- [23] Strelakov, M.L. Partition function of the hindered rotor: Analytical solutions. **Chemical Physics**, v. 355, p. 62-66, nov. 2008.
- [24] Witschel, W.; Hartwigsen, C. Partition function and the level density of the hindered rotor. **Chemical Physics Letters**, v. 273, p. 304-310, jul. 1997.
- [25] Vojta, G.; Zylka, C. Hindered internal rotation in molecular systems: quantum statistics of equilibrium and rate constants in the Wigner function formalism. **Theoretica Chimica Acta**, v. 86, p. 439-449, fev. 1993.6
- [26] Aharonov, Y.; Casher, A. Topological quantum effects for neutral particles. **Physical Review Letters**, v. 53, p. 319-321, jul. 1984.
- [27] Guangyu, Y.; Haina, W.; Weijiang, G.; Guozhu, W. Persistent current in a superconductor/quantum-dot ring/superconductor system. **Physics Letters A**, v. 374, p. 3768-3776, jul. 2010.

- [28] Devreese, J.T.; Fomin, V.M.; Gladilin, V.N.; Tempere, J. Oscillatory persistent currents in quantum rings: Semiconductors versus superconductors. **Physica C**, v. 470, p. 848-852, fev. 2010.
- [29] Viefers, S.; Koskinen, P.; Singha Deo, P.; Manninen, M. Quantum rings for beginners: energy spectra and persistent currents. **Physica E**, v. 21, p. 1-35, 2004.
- [30] De Brito, M. A. **Mecânica estatística de uma partícula escalar na caixa**. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado em Física - Teoria de Campos, Gravitação e Cosmologia). Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- [31] Salinas, S.R.A. **Introduction to Statistical Physics**. 1 ed. Nova Iorque. Springer-Verlag, 2001. 377 p.
- [32] Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. **Física do Estado Sólido**. São Paulo. Cengage Learning, 2011. 870 p.
- [33] Inagaki, T. Absorption spectra of the pure liquid benzene in the ultraviolet region. **Journal of Chemical Physics**, v. 57, p. 2526-2530, set. 1972.
- [34] Doering, J.P. Electronic energy levels of benzene below 7 eV. **Journal of Chemical Physics**, v. 67, p. 4065-4070, nov. 1977.
- [35] Sklar, A.L. Electronic absorption spectra of benzene and its derivatives. **Review of Modern Physics**, v. 14, p. 232-245, jul. 1942.
- [36] Philis, J.; Bolovinos, A.; Andritsopoulos, G.; Pantos, E.; Tsekeris, P. A comparison of the absorption spectra of the fluorobenzenes and benzene in the region 4.5-9.5 eV. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 14, p. 3621-3635, mai. 1981.
- [37] Borges Jr., I.; Varandas, A.J.C.; Rocha, A.B.; Bielschowsky, C.E. Forbidden transitions in benzene. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 621, p. 99-105, 2003.
- [38] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. Bellingham. Cengage Learning, 2010. 716 p.
- [39] Grubb, S.G.; Whetten, R.L.; Albrecht, A.C.; Grant, E.R. A precise determination of the first ionization potential of benzene. **Chemical Physics Letters**, v. 108, p. 420-424, jul. 1984.