5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Mecânica quântica
Equação de Schrödinger dependente do tempo (1926)

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2}\right) - \cdots$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2}\right) + V\Psi$$

Mecânica quântica
Equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2}\right) - \dots$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2}\right) + V\Psi$$

- Ψ não é uma onda
- Ψ é a função de onda
- $|\Psi|^2$: densidade de probabilidade de encontrar as

partículas

Densidade de probabilidade

- $\Psi^*(x)\Psi(x) = |\Psi(x)|^2$: densidade de probabilidade
- x é uma variável contínua: a probabilidade de qualquer valor exato é, tipicamente, zero
- É mais útil se referir a probabilidade entre dois pontos $x = a$ e $x = b$

Densidade de probabilidade

- $\int_a^b |\Psi(x)|^2 \mathrm{d}x$: probabilidade entre $x = a$ e $x = b$
- $|\Psi(x)|^2 \mathrm{d}x$: probabilidade entre x e $x + \mathrm{d}x$

Densidade de probabilidade

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 \mathrm{d}x = 1$$

Probabilidade sobre todo o espaço deve ser unitária (normalizada).

De forma geral: $\int |\Psi|^2 \mathrm{d}\tau = 1$

$\int \mathrm{d}\tau$:notação abreviada que indica integral definida sobre o intervalo completo de todas as coordenadas espaciais do sistema.

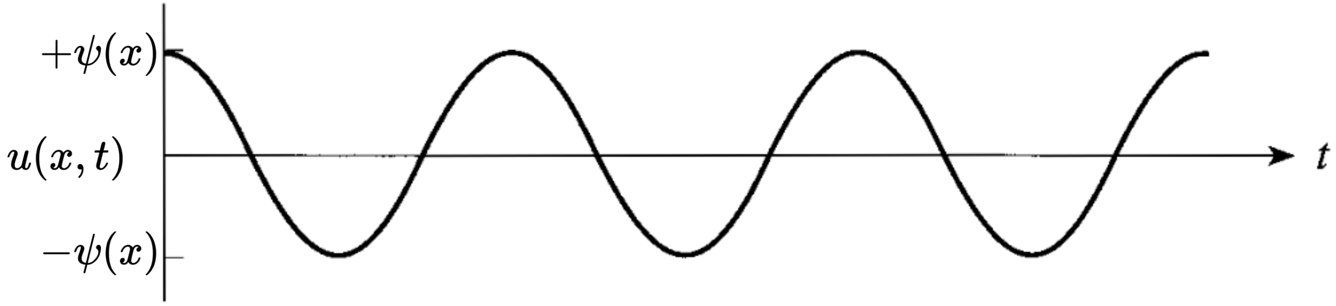
Função de onda

- Entidade matemática abstrata
- Contém toda a informação que podemos saber sobre o sistema em um dado estado
- Tem seu comportamento ao longo do tempo determinada pela eq. de Schrödinger dependente do tempo

Onda clássica unidimensional

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

Assumindo $u(x,t) = \psi(x)\cos\omega t$ (Separação de variáveis)



- $\psi(x)$: amplitude espacial
- ω: frequência angular

Onda clássica unidimensional

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \longleftarrow u(x,t) = \psi(x)\cos\omega t$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\psi(x)\cos\omega t)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\psi(x)\cos\omega t) = \psi(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t^2}\cos\omega t$$

$$= \psi(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\omega(-\operatorname{sen}\omega t) = -\omega\,\psi(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\operatorname{sen}\omega t$$

$$= -\omega^2\,\psi(x)\cos\omega t$$

Onda clássica unidimensional

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$$u(x,t) = \psi(x)\cos\omega t$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\omega^2\psi(x)\cos\omega t$$

$$\cancel{\cos\omega t}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{\omega^2}{v^2}\psi(x)\cancel{\cos\omega t}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\psi(x) = 0$$

(variáveis separadas)

Onda clássica unidimensional

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\psi(x) = 0$$

$$\begin{cases} \omega = 2\pi\nu \\ \nu\lambda = v \end{cases}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2\cancel{\nu^2}}{\lambda^2\cancel{\nu^2}}\psi(x) = 0$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0$$

Relação de de Broglie

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

$$\boxed{p = mv}$$

$$\frac{p^2}{2m} = E - V(x)$$

$$p^2 = 2m(E - V(x))$$

$$p = \{2m(E - V(x))\}^{1/2}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad = \frac{h}{\{2m(E - V(x))\}^{1/2}}$$

Equação de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0$$

$$\lambda = \frac{h}{\{2m(E - V(x))\}^{1/2}}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{h^2}\{2m(E - V(x))\}\psi(x) = 0$$

$$\boxed{\frac{h}{2\pi} = \hbar}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) - \frac{2m}{\hbar^2}V(x)\psi(x) = 0$$

$$\times \frac{\hbar^2}{2m}$$

e rearranjando

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

- Descreve estados estacionários (de equilíbrio)

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

$$\Psi(x,t) = f(t)\psi(x)$$

Separar x e t: separação de variáveis.

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = f(t)\frac{d^2\psi}{dx^2}$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \psi(x)\frac{df}{dt}$$

$$f(t)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right\} + V(x)\psi(x)f(t) = \psi(x)\left\{i\hbar\frac{df(t)}{dt}\right\}$$

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$f(t)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right\}+V(x)\psi(x)f(t)=\psi(x)\left\{i\hbar\frac{df(t)}{dt}\right\}$$

Dividindo tudo por $\psi(x)f(t)$

$$\underbrace{\frac{1}{\psi(x)}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right\}+V(x)}_{\text{Só depende de } x}=\underbrace{\frac{1}{f(t)}\left\{i\hbar\frac{df(t)}{dt}\right\}}_{\text{Só depende de } t}=E$$

- Duas variáveis independentes x e t.
- Para que a equação tenha solução, os dois lados da equação devem ser iguais a uma constante (constante da separação de variáveis).

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\frac{1}{\psi(x)}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right\}+V(x)=\frac{1}{f(t)}\left\{i\hbar\frac{df(t)}{dt}\right\}=E$$

Trocamos uma equação com duas variáveis por um sistema de duas equações com uma variável.

$$\begin{cases}\dfrac{1}{\psi(x)}\left\{-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right\}+V(x)=E\\[2ex]\dfrac{1}{f(t)}\left\{i\hbar\dfrac{df(t)}{dt}\right\}=E\end{cases}$$

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\frac{1}{\psi(x)}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right\}+V(x)=E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x)$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\frac{1}{f(t)}\left\{i\hbar\frac{df(t)}{dt}\right\} = E$$

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{E}{i\hbar}f(t)\times\frac{i}{i}$$

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{-iE}{\hbar}f(t)$$

Qual função, ao ser derivada, resulta na própria função vezes uma constante?

$$\frac{de^{\alpha x}}{dx} = \alpha e^{\alpha x}$$

$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar\frac{df(t)}{dt} = Ef(t) \longrightarrow f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Para um estado estacionário:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$$

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$$

Como interpretar esse resultado? Distribuição de probabilidades.

$$\left|\Psi(x,t)\right|^2 = \left|\psi(x)f(t)\right|^2$$

$$= \psi^*(x)f^*(t)\psi(x)f(t)$$

$$= \psi^*(x)\psi(x)\exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right)\exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$$

$$= \psi^*(x)\psi(x) = \left|\psi(x)\right|^2$$

Para estado estacionário, a distribuição de probabilidades, e todas as propriedades, são independentes do tempo.