5930300 – Química Quântica

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

Operadores

Operador → Símbolo que indica ação

Exemplo:

$$\frac{dy}{dx} \rightarrow \frac{d}{dx}(y)$$

De forma mais geral:

$$\hat{A}f(x) = g(x)$$

$\hat{A}$ opera sobre $f(x)$ e resulta em $g(x)$.

Operadores
Linearidade

Definição de operador linear

$$\hat{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_2 \hat{A} f_2(x)$$

Exemplos:

Operador “derivada” $\dfrac{d}{dx}$

$$\frac{d}{dx}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \frac{df_1}{dx} + c_2 \frac{df_2}{dx}$$

É linear

Operadores
Linearidade

Definição de operador linear

$$\hat{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_2 \hat{A} f_2(x)$$

Exemplos:

Operador “integral” $\int dx$

$$\int dx[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \int f_1(x)dx + c_2 \int f_2(x)dx$$

É linear

Operador “elevar ao quadrado” $\hat{Q}(x) = x^2$

$$\hat{Q}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1^2 f_1^2(x) + 2c_1 c_2 f_1(x) f_2(x) + c_2^2 f_2^2(x)$$

$$\neq c_1^2 f_1^2(x) + c_2^2 f_2^2(x)$$

Não é linear

Operadores
Equação de Schrödinger

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

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

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

Operador Hamiltoniano

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

Operadores
Equação de Schrödinger

Equação de autovalores

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

operador autovalor

autofunção autofunção

Exemplo: verificar na partícula na caixa 1D

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a}$$

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

Operadores
Equação de Schrödinger

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \qquad \psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{a}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left\{\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left[\frac{n\pi}{a}x\right]\right\} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\frac{d^2}{dx^2}\operatorname{sen}\left[\frac{n\pi}{a}x\right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\left(-\frac{n^2\pi^2}{a^2}\right)\operatorname{sen}\left[\frac{n\pi}{a}x\right] \\
&= \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2ma^2}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\left[\frac{n\pi}{a}x\right] = E\psi(x)
\end{aligned}$$

Relação entre Hamiltoniano e energia

Consideramos duas "formas" de energia

- Cinética
- Potencial

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

$$= \hat{K}_x + \hat{V}(x)$$

- $\widehat{K}_x$: operador energia cinética (coordenada x)
- $\hat{V}(x)$: operador energia potencial (coordenada x)

Operador energia cinética e operador momento linear

$$\hat{K}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Na mecânica clássica: $K = \frac{p^2}{2m}$

$$\hat{K}_x = \frac{\hat{p}_x^{\,2}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{p_x^2} = -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2} = \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right) = \hat{p}_x \cdot \hat{p}_x$$

$$\boxed{\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}}$$

Operador momento linear

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 3

Para cada observável em mecânica clássica, existe

um operador linear correspondente

Observável		Operador	
Nome	Símbolo	Símbolo	Operação
Posição	$\boldsymbol{x}$	$\hat{X}$	multiplique por x
	$\mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{R}}$	multiplique por $\boldsymbol{r}$
Momento	p_x	$\hat{P}_x$	$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$
	$\mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{P}}$	$-i\hbar\left(\mathbf{i}\dfrac{\partial}{\partial x}+\mathbf{j}\dfrac{\partial}{\partial y}+\mathbf{k}\dfrac{\partial}{\partial z}\right)$

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 3

Observável		Operador	
Nome	Símbolo	Símbolo	Operação
Energia cinética	K_x	$\hat{K}_x$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$
	K	$\hat{K}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
Energia potencial	$V(x)$	$\hat{V}(\hat{x})$	Multiplique por $V(x)$
	$V(x,y,z)$	$\hat{V}(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$	Multiplique por $V(x,y,z)$
Energia total	E	$\hat{H}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)$ $=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)$

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 3

Observável		Operador	
Nome	Símbolo	Símbolo	Operação
Momento angular	$L_x = yp_z - zp_y$	$\hat{L}_x$	$-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$
	$L_y = zp_x - xp_z$	$\hat{L}_y$	$-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$
	$L_z = xp_y - yp_x$	$\hat{L}_z$	$-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 4

Em cada medida da observável associada ao operador $\hat{A}$, os únicos valores observados são os valores a_n, que satisfazem a equação de autovalores

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

Exemplo: Medida da energia na partícula na caixa

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 5

Se um sistema está em um estado descrito por uma função de onda normalizada ψ, o valor médio da observável correspondente a $\hat{A}$ é dado por

$$\langle a \rangle = \int_{\text{todo espaço}} \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

Os símbolos $\langle \quad \rangle$ indicam média.

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 5

Exemplo: Posição média na partícula na caixa

$$\langle x \rangle = \int_0^a \psi_n^* x \psi_n dx$$

$$= \int_0^a \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) x \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx$$

$$= \frac{2}{a} \int_0^a x \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx$$

$$= \frac{2}{a}\left[\frac{x^2}{4} - \frac{x \operatorname{sen}(2n\pi x/a)}{4(n\pi x/a)} - \frac{1}{8(n\pi x/a)^2}\cos(2n\pi x/a)\right]_0^a$$

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 5

Exemplo: Posição média na partícula na caixa

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a}\left[\frac{x^2}{4} - \frac{x\,\mathrm{sen}(2n\pi x/a)}{4(n\pi x/a)} - \frac{1}{8(n\pi x/a)^2}\cos(2n\pi x/a)\right]_0^a$$

$$= \frac{2}{a}\left[\frac{a^2}{4} - \frac{\cancelto{0}{a\,\mathrm{sen}(2n\pi)}}{4n\pi} - \frac{1}{8n^2\pi^2}\cancelto{1}{\cos(2n\pi)} - \left(0 - 0 - \frac{\cancelto{1}{\cos(2n\pi)}}{8n^2\pi^2}\right)\right]$$

$$= \frac{2}{a}\left[\frac{a^2}{4} - \frac{1}{8n^2\pi^2} + \frac{1}{8n^2\pi^2}\right]$$

$$= \frac{a}{2}$$

$$\boxed{\langle x \rangle = \frac{a}{2}}$$

Operadores Hermitianos

Por mais que os operadores sejam complexos, seus autovalores devem ser reais (observáveis).

$$\hat{A}\psi_n = \underbrace{a_n}_{\text{Número real}}\psi_n$$

$\{a_n\} \in \mathbb{R}$, todos os a_n são reais.

Operadores com autovalores reais são chamados de Hermitianos.

Operadores Hermitianos

Autofunções de operadores Hermitianos forma conjunto ortonormal

(ortogonal + normalizado)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0$$

para $m \neq n$

Exemplo: Verificar para partícula na caixa

$$\int_0^a \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \mathrm{sen}\left(\frac{m\pi}{a}x\right)\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \mathrm{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx$$

$$= \frac{2}{a}\int_0^a \mathrm{sen}\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \mathrm{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx$$

Ortogonalidade funções de onda partícula na caixa

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx = \frac{2}{a} \int_0^a \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx$$

Relação trigonométrica

$$\operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta = \frac{1}{2}\cos(\alpha-\beta) - \frac{1}{2}\cos(\alpha+\beta)$$

$$\alpha = \frac{m\pi x}{a} \qquad \beta = \frac{n\pi x}{a}$$

$$\alpha - \beta = \frac{m\pi x}{a} - \frac{n\pi x}{a} = (m-n)\frac{\pi x}{a}$$

$$\alpha + \beta = \frac{m\pi x}{a} + \frac{n\pi x}{a} = (m+n)\frac{\pi x}{a}$$

Ortogonalidade funções de onda partícula na caixa

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx = \frac{2}{a} \int_0^a \left(\frac{1}{2} \cos \frac{(m-n)\pi x}{a} - \frac{1}{2} \cos \frac{(m+n)\pi x}{a} \right) dx$$

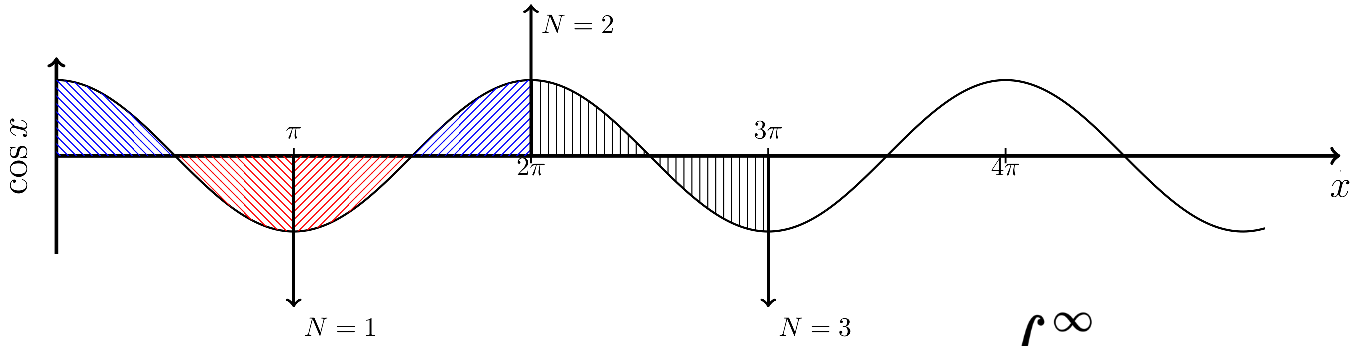
$$= \frac{1}{a} \left[\int_0^a \cos \frac{(m-n)\pi x}{a} dx - \int_0^a \cos \frac{(m+n)\pi x}{a} dx \right]$$

As duas integral são do tipo $\int_0^a \cos \frac{N\pi x}{a} dx$ em que N é um número inteiro (se $m \neq n$, N é não-nulo)

Ortogonalidade funções de onda partícula na caixa

$$\int_0^a \cos\frac{N\pi x}{a}dx$$

- Se $N = 1$, integramos de $x = 0 \rightarrow \cos 0$ até $\mathrm{x} = \mathrm{a} \rightarrow \cos \pi$.
- Se $N = 2$, integramos de $x = 0 \rightarrow \cos 0$ até $\mathrm{x} = \mathrm{a} \rightarrow \cos 2\pi$.
- Se $N = 3$, integramos de $x = 0 \rightarrow \cos 0$ até $\mathrm{x} = \mathrm{a} \rightarrow \cos 3\pi$.



$$\int_0^a \cos\frac{N\pi x}{a}dx = 0$$ se $N \in \mathbb{Z}^*$ (N inteiro não-nulo)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0$$

para $m \neq n$

Ortogonalidade funções de onda partícula na caixa

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0$$ para $m \neq n$

E se $m = n$?

Para $m = n$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = \frac{2}{a}\int_0^a \text{sen}^2\,\frac{n\pi x}{a}dx \quad = 1$$

Já foi calculado: normalização

Ortogonalidade funções de onda partícula na caixa

Conjunto de funções com essa propriedade é chamado de ortonormal.

Ortogonais: funções diferentes ($n \neq m$)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0$$

Normalizadas: mesma função ($n = m$)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1$$

Forma abreviada

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = \delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 \text{ se } i \neq j \\ 1 \text{ se } i = j \end{cases}$$

Delta de Kronecker

Operador Hermitiano
Definição

Um operador é Hermitiano se

$$\int_{\text{todo espaço}} f^*(x)\underbrace{\hat{A}g(x)}_{\hat{A}\text{ opera em } g(x)}dx = \int_{\text{todo espaço}} g(x)\underbrace{[\hat{A}f]^*(x)}_{\hat{A}^*\text{ opera em } f^*(x)}dx$$

Comutação e não-comutação

Operadores “são” como matrizes, a ordem das operações importa

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

Se $\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{B}\hat{A}f(x)$ $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam

Se $\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$ $\hat{A}$ e $\hat{B}$ não comutam

Para $f(x)$ arbitrária.

Comutação e não-comutação

Exemplo: momento linear ($\hat{P}_x$) e energia cinética ($\hat{K}_x$)

$$\hat{K}_x\hat{P}_x\psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi(x)$$

$$= \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d^3\psi}{dx^3}$$

$$\hat{P}_x\hat{K}_x\psi(x) = \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\psi(x)$$

$$= \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d}{dx}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d^3\psi}{dx^3}$$

$$\hat{K}_x\hat{P}_x\psi(x) = \hat{P}_x\hat{K}_x\psi(x)$$

Comutação e não-comutação

Exemplo: momento linear ($\hat{P}_x$) e energia cinética ($\hat{K}_x$)

$$\hat{K}_x \hat{P}_x \psi(x) = \hat{P}_x \hat{K}_x \psi(x)$$

$$\hat{K}_x \hat{P}_x \psi(x) - \hat{P}_x \hat{K}_x \psi(x) = 0$$

$$\left(\hat{K}_x \hat{P}_x - \hat{P}_x \hat{K}_x\right) \cancel{\psi(x)} = \hat{O} \cancel{\psi(x)}$$

Operador $\hat{O}$: multiplique por zero

$$\underbrace{\hat{K}_x \hat{P}_x - \hat{P}_x \hat{K}_x}_{\left[\hat{K}_x, \hat{P}_x\right]} = \hat{O}$$

$$\left[\hat{K}_x, \hat{P}_x\right] = \hat{O}$$

$$\boxed{\left[\hat{K}_x, \hat{P}_x\right] = \hat{K}_x \hat{P}_x - \hat{P}_x \hat{K}_x}$$

Comutador

Comutação e não-comutação

Exemplo: momento linear ($\hat{P}_x$) e posição ($\hat{X}$)

$$\hat{P}_x \hat{X} \psi(x) = \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) x\psi(x)$$

$$= -i\hbar\psi(x) - i\hbar x \frac{d\psi}{dx}$$

$$\hat{X}\hat{P}_x \psi(x) = x\left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)\psi(x)$$

$$= -i\hbar x \frac{d\psi}{dx}$$

$$\hat{P}_x \hat{X} \psi(x) \neq \hat{X}\hat{P}_x \psi(x)$$

Comutação e não-comutação

Exemplo: momento linear ($\hat{P}_x$) e posição ($\hat{X}$)

$$\hat{P}_x \hat{X} \psi(x) = -i\hbar \psi(x) - i\hbar x \frac{d\psi}{dx} \qquad \hat{X} \hat{P}_x \psi(x) = -i\hbar x \frac{d\psi}{dx}$$

$$\left(\hat{P}_x \hat{X} - \hat{X} \hat{P}_x\right) \psi(x) = -i\hbar \psi(x)$$

$$\left(\hat{P}_x \hat{X} - \hat{X} \hat{P}_x\right) \psi(x) = -i\hbar \hat{I}\, \psi(x)$$

Operador $\hat{I}$: multiplique por um (identidade)

$$\hat{P}_x \hat{X} - \hat{X} \hat{P}_x = -i\hbar \hat{I}$$

$$\left[\hat{P}_x, \hat{X}\right] = -i\hbar \hat{I}$$

Comutação e não-comutação

- A comutação é uma propriedade dos operadores
- O valor do comutador está relacionado com as observáveis físicas associadas aos operadores
  - Se $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 0$: Comutam. Medidas simultâneas com precisão arbitrária.
  - Se $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] \neq 0$: Não comutam. Medidas simultâneas sujeitas a incerteza.

Comutação e o princípio da incerteza

$$\Delta a \Delta b = \sigma_a \sigma_b \geq \frac{1}{2}\left|\int \psi^*(x)[\hat{A},\hat{B}]\psi(x)dx\right|$$

- Δa e Δb: incertezas das medidas de a e b.
- σ_a e σ_b: desvios-padrão associados às medidas de a e b.
- $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$: comutador de $\hat{A}$ e $\hat{B}$.

Comutação e o princípio da incerteza

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{1}{2}\left|\int \psi^*(x)[\hat{P}_x, \hat{X}]\psi(x)dx\right|$$

$$\left[\hat{P}_x, \hat{X}\right] = -i\hbar\hat{I}$$

$$\geq \frac{1}{2}\left|\int \psi^*(x)(-i\hbar\hat{I}\,)\psi(x)dx\right|$$

$$\geq \frac{1}{2}|-i\hbar|\left|\int \psi^*(x)\hat{I}\,\psi(x)dx\right|$$

$$\geq \frac{\hbar}{2}\left|\int \psi^*(x)\psi(x)dx\right|$$

$$\Delta p_x \Delta x = \sigma_{p_x}\sigma_x \geq \frac{\hbar}{2}$$