A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

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

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER DEPENDENTE DO TEMPO (POSTULADO)

$\hat{H} \Rightarrow$ OPERADOR HAMILTONIANO (GERALMENTE INDEPENDENTE DE t)

$\Psi \Rightarrow$ FUNÇÃO DE ONDA QUE DESCREVE O ESTADO DO SISTEMA (DEPENDE DAS COORDENADAS DAS PARTÍCULAS DO SISTEMA E DO TEMPO)

$$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi}} \qquad \boxed{i = \sqrt{-1}}$$

- VAMOS TENTAR RESOLVER ESTA EQUAÇÃO POR SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS:

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

$q \Rightarrow$ SIMBOLIZA AS $3n$ COORDENADAS DE n PARTÍCULAS

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial(\psi(q)\,f(t))}{\partial t} = \hat{H}(\psi(q)\,f(t))$$

PARA $\hat{H}$ INDEPENDENTE DO TEMPO

$$-\frac{\hbar}{i}\psi(q)\frac{\partial f(t)}{\partial t} = f(t)\,\hat{H}\psi(q)$$

- DIVIDINDO POR $\Psi(q,t)$:

$$\underbrace{-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{f(t)}\frac{\partial f(t)}{\partial t}}_{\text{SOMENTE DEPENDE DE } t} = \underbrace{\frac{1}{\psi(q)}\hat{H}\psi(q)}_{\text{SOMENTE DEPENDE DE } q} = E$$

CONSTANTE

$$\boxed{\hat{H}\,\psi(q) = E\,\psi(q)}$$ EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO

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

SOLUÇÃO DESTA EQUAÇÃO DIFERENCIAL

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

ASSIM:

$$\boxed{\Psi(q,t) = e^{-\left(\frac{iEt}{\hbar}\right)}\,\psi(q)}$$

- A SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO NOS PERMITE OBTER A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE QUALQUER SISTEMA EM UM ESTADO ESTACIONÁRIO j:

$$\boxed{\hat{H}\,\psi_j(q) = E_j\,\psi_j(q)}$$

$\psi_j \Rightarrow$ AUTOFUNÇÕES DE $\hat{H}$
$E_j \Rightarrow$ AUTOVALORES DE $\hat{H}$

- A FUNÇÃO DE ONDA $\Psi(q,t)$ É COMPLEXA E NÃO TEM SIGNIFICADO FÍSICO. A QUANTIDADE QUE PODE SER OBSERVADA EXPERIMENTALMENTE É:

$$|\Psi(q,t)|^2 = \Psi^*_{(q,t)}\,\Psi_{(q,t)}$$

COMPLEXO CONJUGADO DE $\Psi(q,t)$ (SUBSTITUI-SE i POR $-i$ ONDE QUER QUE APAREÇA)

$|\Psi_{(q,t)}|^2 \Rightarrow$ DENSIDADE DE PROBABILIDADE

$|\Psi(q_1, q_2, q_3, \dots, t)|^2 dq_1 dq_2 dq_3 \dots$ FORNECE A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR SIMULTANEAMENTE A PARTÍCULA 1 ENTRE q_1 E $q_1 + dq_1$, A PARTÍCULA 2 ENTRE q_2 E $q_2 + dq_2$, ... NO TEMPO t

- NUM ESTADO ESTACIONÁRIO: $|\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_n, t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_n$

$$|\Psi(q,t)|^2 = |\psi(q)|^2 \cdot |f(t)|^2 = |\psi(q)|^2$$

- POIS:

$$\boxed{|f(t)|^2} = f^*(t)\, f(t) = e^{-\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)} e^{\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)} = e^0 = \boxed{1}$$

- RESOLVER A EQ. DE SCHRÖDINGER, $\hat{H}\psi_j(q) = E_j \psi_j(q)$, SIGNIFICA ENCONTRAR E_j E ψ_j ATRAVÉS DO CONHECIMENTO DE $\hat{H}$ PARA O SISTEMA SOB ESTUDO.

OPERADOR HAMILTONIANO

- REPRESENTAÇÃO DA ENERGIA TOTAL DE UM SISTEMA EXPRESSA EM TERMOS DE COORDENADAS CARTESIANAS E DE COMPONENTES DO MOMENTO LINEAR (SISTEMA CONSERVATIVO → $V = V(q)$):

EX. 1: PARTÍCULA DE MASSA m SE DESLOCANDO AO LONGO DE x E SUJEITA AO POTENCIAL $V(x)$

ENERGIA CINÉTICA (T)

$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2}\frac{m^2 v_x^2}{m} = \frac{1}{2}\frac{p_x^2}{m}$$

ENERGIA POTENCIAL (V)

$$\Downarrow$$

$$V(x)$$

$$H = \frac{1}{2}\frac{p_x^2}{m} + V(x)$$

- OPERADOR HAMILTONIANO NA MECÂNICA QUÂNTICA:

$$\hat{q} = q \qquad \hat{p}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$$

EX. 1: A FUNÇÃO DE ONDA SOMENTE DEPENDE DE x

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

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) = \hat{T} + \hat{V}} \qquad \boxed{i = \sqrt{-1}}$$

A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER TRIDIMENSIONAL PARA MUITAS PARTÍCULAS

- ASSUMINDO QUE CADA PARTÍCULA POSSUI ENERGIA CINÉTICA E ESTÁ SUJEITA A UM POTENCIAL $V(x,y,z)$:

$$H = T + V = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + V$$

$$T = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + \dots$$

$$V = V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots)$$

- ASSIM:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + \dots$$

$$\boxed{\hat{T}} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{-\hbar^2}{2m_i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)\right) = \boxed{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{-\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2\right)}$$

$$\boxed{\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}} \Leftarrow \text{OPERADOR LAPLACIANO } (\nabla^2)$$

$$\hat{V} = V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, x_n, y_n, z_n)$$

- ASSIM, A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER SE TORNA:

$$\boxed{\left[-\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2\right) + V(x_1, \ldots, z_n)\right]\Psi_{(x_1, \ldots, z_n)} = E\,\Psi_{(x_1, \ldots, z_n)}}$$

EQUAÇÃO DIFERENCIAL PARCIAL LINEAR

VALORES MÉDIOS

- EM MECÂNICA QUÂNTICA O VALOR MÉDIO DE QUALQUER PROPRIEDADE B É DADO POR (COORD. CARTESIANAS):

$$\langle B \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*_{(x_1, y_1, \ldots, z_n)}\,\hat{B}\,\Psi_{(x_1, y_1, \ldots, z_n)}\,dx_1\,dy_1\cdots dz_n}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*_{(x_1, y_1, \ldots, z_n)}\,\Psi_{(x_1, y_1, \ldots, z_n)}\,dx_1\,dy_1\cdots dz_n}$$

$\hat{B} \Rightarrow$ OPERADOR MECÂNICO-QUÂNTICO DA PROPRIEDADE B.

- NOTAÇÃO ALTERNATIVA:

$$\boxed{\langle B \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{B} \Psi\, d\tau}{\int \Psi^* \Psi\, d\tau}}$$

$\int d\tau$ INDICA UMA INTEGRAL SOBRE A FAIXA COMPLETA DE VALORES DE TODAS AS VARIÁVEIS DE COORDENADAS DAS PARTÍCULAS DO SISTEMA

- NOTAÇÃO BRACKET:

$$\boxed{\langle B \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}}$$

- QUANDO A FUNÇÃO DE ONDA É NORMALIZADA:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi \, dx_1 dy_1 \cdots dz_n = \int \Psi^* \Psi \, d\tau = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

- SE A FUNÇÃO DE ONDA NÃO FOR NORMALIZADA SEMPRE É POSSÍVEL ENCONTRAR UMA CONSTANTE A TAL QUE $A\Psi$ É UMA FUNÇÃO NORMALIZADA:

$$\int A^* \Psi^* A \Psi \, d\tau = 1$$

$$|A|^2 \int \Psi^* \Psi \, d\tau = 1$$

$$\boxed{|A| = \frac{1}{\left(\int |\Psi|^2 d\tau\right)^{1/2}}}$$

- PARA Ψ NORMALIZADA:

$$\boxed{\langle B \rangle = \int \Psi^* \hat{B} \Psi \, d\tau = \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle}$$

OPERADORES HERMITIANOS

- OS OPERADORES DA MECÂNICA QUÂNTICA QUE REPRESENTAM PROPRIEDADES FÍSICAS SÃO LINEARES E HERMITIANOS.

- OPERADORES LINEARES:

$$\hat{A}\,[f(x)+g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$$

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

C => CONSTANTE

$$\boxed{\langle f|\hat{A}|g\rangle = \langle g|\hat{A}|f\rangle^*}$$

$$\boxed{\langle \Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \langle \Psi|\hat{A}|\Psi\rangle^*}$$

- OPERADORES HERMITIANOS:

$$\boxed{\int f^*\hat{A}g\,d\tau = \int g(\hat{A}f)^* d\tau} \quad \text{OU} \quad \boxed{\int \Psi^*\hat{A}\Psi d\tau = \int \Psi(\hat{A}\Psi)^* d\tau}$$

- OS AUTOVALORES DE UM OPERADOR HERMITIANO SÃO NÚMEROS REAIS. PROVA:

$\hat{A}f_n = a_n f_n$ $\quad a_n$ => AUTOVALORES DE $\hat{A}$

- MULTIPLICANDO POR f_n^* E INTEGRANDO:

$$\int f_n^* \underbrace{\hat{A} f_n}_{a_n f_n} d\tau = a_n \int f_n^* f_n\, d\tau$$

$$\int f_n \underbrace{(\hat{A} f_n)^*}_{(a_n f_n)^*} d\tau = a_n^* \int f_n f_n^* d\tau$$

- SE $\hat{A}$ É HERMITIANO: $\boxed{\int f_n^*\hat{A} f_n d\tau = \int f_n(\hat{A}f_n)^* d\tau}$. ENTÃO:

$$a_n \int f_n^* f_n d\tau = a_n^* \int f_n f_n^* d\tau. \text{ MAS, } \boxed{\int f_n^* f_n d\tau = \int f_n f_n^* d\tau}$$

- ENTÃO

$$(a_n - a_n^*)\int |f_n|^2 d\tau = 0 \qquad \boxed{a_n = a_n^*}$$

- SEMPRE POSITIVO
- f_n NÃO PODE SER IGUAL A ZERO EM TODO O ESPAÇO

- AS AUTOFUNÇÕES DE UM OPERADOR HERMITIANO QUE CORRESPONDEM A DIFERENTES AUTOVALORES SÃO MUTUAMENTE ORTOGONAIS. AUTOFUNÇÕES DE UM OPERADOR HERMITIANO QUE CORRESPONDEM A AUTOVALORES IGUAIS (DEGENERESCÊNCIA) PODEM SEMPRE SER TRANSFORMADOS PARA SEREM ORTOGONAIS ENTRE SI.

$$\hat{A} f_n = a_n f_n \qquad \hat{A} f_m = a_m f_m$$

$\underbrace{\text{AUTOFUNÇÕES}}_{f_n}$ X $\underbrace{\text{AUTOVETORES}}_{\sum_i^a c_i j}$

1 $\boxed{a_n \neq a_m}$

- SE OS AUTOVALORES SÃO ORTOGONAIS:

$$\boxed{\int f_n^* f_m \, d\tau = 0}$$

- PROVA:

$$\boxed{\int f_n^* \hat{A} f_m \, d\tau = \int f_m (\hat{A} f_n)^* \, d\tau}$$ $\hat{A}$ É HERMITIANO

$$\langle f_n | \underbrace{\hat{A} | f_m}_{a_m f_m} \rangle = \langle f_m | \underbrace{\hat{A} | f_n}_{a_n f_n^*} \rangle^*$$

$$a_m \langle f_n | f_m \rangle = a_n \langle f_m | f_n \rangle^*$$

$$\left(\int f_m^* f_n \, d\tau\right)^* = \int f_m f_n^* \, d\tau = \int f_n^* f_m \, d\tau = \langle f_n | f_m \rangle$$

$$a_m \langle f_n | f_m \rangle = a_n \langle f_n | f_m \rangle$$

$$\underbrace{(a_m - a_n)} \langle f_n | f_m \rangle = 0$$

COMO $a_n \neq a_m$

ENTÃO: $\boxed{\langle f_n | f_m \rangle = 0}$

ISTO SIGNIFICA QUE PODEMOS SEMPRE ASSUMIR QUE AS AUTOFUNÇÕES DE UM OPERADOR HERMITIANO SÃO ORTONORMAIS