Química Teórica e Estrutural: Aula 5

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

October 26, 2012

Teoremas e Postulados da Mecânica Quântica

O produto interno e externo

Produto interno

$$\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}^T \boldsymbol{b}$$

$$= \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^{n} a_i b_i$$

Produto externo

$$\boldsymbol{a} \otimes \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}\boldsymbol{b}^T$$

$$= \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \cdots & b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & \cdots & a1 b_n \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & \cdots & a1 b_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_n b_1 & a_n b_2 & \cdots & a_n b_n \end{pmatrix}$$

$|\psi\rangle\langle\psi|$ é um operador!

O problema de valores próprios

Um operador diz-se Hermítico se:

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle^* \qquad \int \psi_n^* \hat{A} \psi_m \mathrm{d}\tau = \int \psi_m (\hat{A} \psi_n)^* \mathrm{d}\tau$$

Teoremas:

1. Os valores próprios de um operador Hermítico são reais.
2. Os vectores próprios de um operador Hermítico são ortogonais.
3. Se dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ possuírem um conjunto completo de funções próprias comuns a ambos, aqueles operadores comutam entre si.
4. Se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutarem, existirá um conjunto completo de funções próprias comuns aqueles operadores.
5. Qualquer conjunto de funções mutuamente ortogonais é linearmente independente.

Postulado 1

O estado de um sistema é descrito por uma função dependente de coordenadas espaciais e do tempo, $\Psi\left(\vec{r},t\right)$, designada por *função de onda* ou *função de estado*. $\Psi\left(\vec{r},t\right)$ contém toda a informação do sistema.

A *função de onda* diz-se *bem comportada* se:

1. For unívoca;
2. For contínua;
3. Ter primeira derivada contínua e o integral do seu quadrado absoluto tem um valor finito.

Postulado 1: Consequências

Probabilidade: De acordo com Born, $P(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{q}, t)|^2$ representa a probabilidade de densidade posicional, *i.e.*, $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3 r$ representa a probabilidade de encontrar a partícula num instante t e num volume $\vec{r} + \mathrm{d}\vec{r}$. A probabilidade total é dada por:

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3 r = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{r} \mathrm{d}z = 1$$

Princípio de sobreposição de estados: Um estado de um sistema não tem de necessariamente ser representado por uma única função de onda. Pode ser utilizada uma *sobreposição* de duas ou mais funções de onda:

$$|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |\psi_i\rangle$$

A probabilidade de densidade da sobreposição é dada por:

$$P = \left| \sum_i \alpha_i |\psi_i\rangle \right|^2 = \sum_i |\alpha_i|^2 = P_1 + P_2 + \cdots \leftarrow |\psi_i\rangle \text{ são ortogonais.}$$

Postulado 2

A cada variável dinâmica F corresponde um operador linear Hermítico $\hat{F}$ que se obtêm de acordo com as seguintes regras:

1. Se F for uma coordenada posicional q_i ou o tempo t, o operador $\hat{H}$ representará o produto pela própria variável;
2. Se F for um momento p_i, o operador pode ser escrito por $-i\hbar\partial/\partial q_i$, onde q_i representa a coordenada posicional conjugada de p_i.
3. Se F for uma variável dinâmica que se exprime em função de q_i, p_i e t, o correspondente operador $\hat{F}$ obter-se-á substituindo q_i, p_i e t na expressão clássica da variável F pelos operadores respectivos dados por 1 e 2. Existindo qualquer ambiguidade na ordem dos factores, esta deverá escolher-se de modo a que o operador $\hat{F}$ seja hermítico.

Postulado 3

Os únicos valores possíveis de obter numa medição de uma observável G são aqueles que corresponden aos valores próprios da equação:

$$\hat{G}\psi_i = g_i \psi_i$$

com $\hat{G}$ o operador correspondente à variável dinâmica G, e ψ função próprias do operador $\hat{G}$.

O valor expectável do operador é dado por

$$\langle G \rangle = \frac{\langle \psi_m | \hat{G} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_m | \psi_n \rangle}$$

Postulado 3: Medições

- Em Teoria Quântica o ênfase é medições: não sabes nada do que pode acontecer ao sistema físico se não o perturbarmos.
    - Quando queremos estudar o electrão num átomo de H através de radiação electromagnética, sabendo que no estado fundamental $r \sim 10^{-10}$m, a energia necessária terá se ser inferior a esse valor:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \sim 10^4 \text{ eV}$$

  A energia de ionização é de 13.5eV!
- A medição faz com o sistema mude de estado. Se antes da medição $\hat{A}|\psi\rangle = a_n|\psi\rangle$, sabemos pelo princípio de sobreposição de estados

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \left(\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\right)|\psi\rangle$$

$$= \sum_n \langle\phi_n|\psi\rangle|\phi_n\rangle = \sum_n a_n|\phi_n\rangle$$

Postulado 3: Medições (cont.)

- De acordo com o postulado 3, o único resultado de uma medição, será dado por um valor próprio do operador $\hat{A}$. Seja a_n o resultado de uma medição, a função de estado logo após a medição será dada por:

$$|\psi\rangle_{\text{após}} = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\psi\rangle$$

- Como é afirmado que antes da medição não sabemos nada sobre o estado dentre dos vários possíves, $|\phi_n\rangle$, só uma probabilidade do ”outcome”, dada por

$$P_n = \frac{|\langle\phi_n|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Postulado 3: Valor expectável

- O valor expectável da medição será dado por:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

- Sabendo que $|\psi\rangle = \sum a_n |\phi_n\rangle$, e $\hat{I} = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$, podemos escrever:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \sum_n \sum_m \langle \psi | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \hat{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle$$
$$= \sum_n a_n P_n$$

onde $a_n = \langle \phi_m | \hat{A} | \phi_n \rangle$ e $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{nm}$