

Universidade Federal do ABC

## Estrutura da Matéria

Função de Onda,  
Equação de Schrödinger

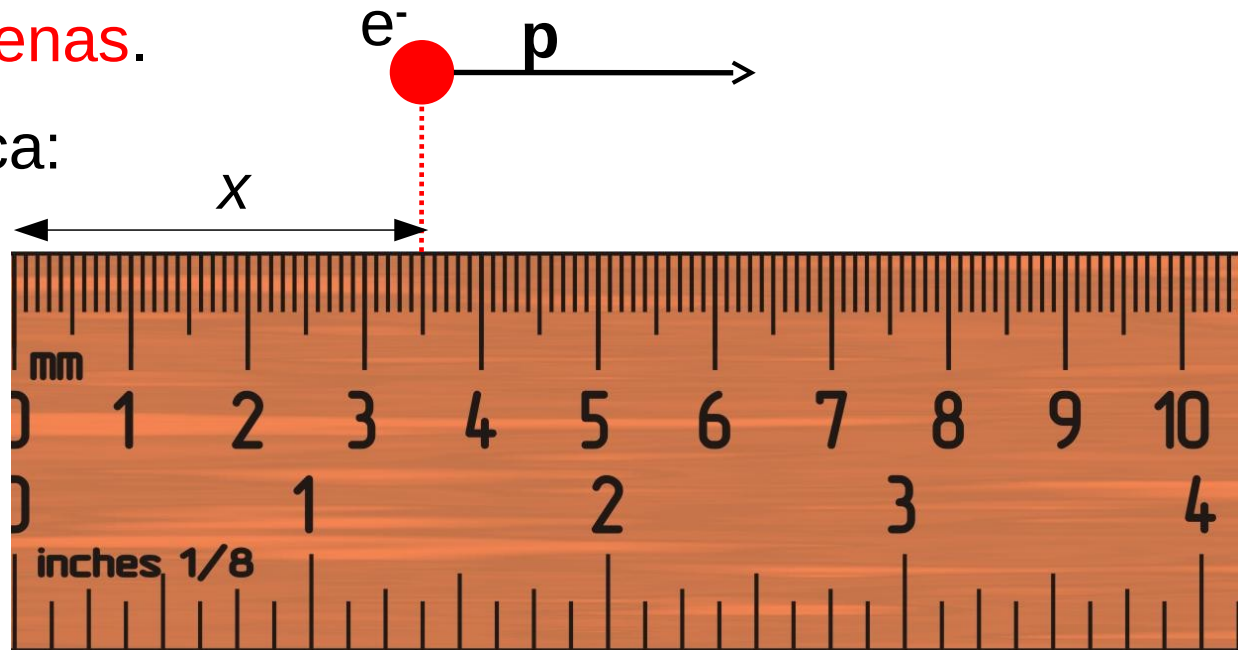
<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>

# O Princípio de incerteza de Heisenberg

Quando experimentos são realizados, o experimentador sempre se depara com **incertezas experimentais** nas medidas.

A **Mecânica Clássica** permite que sejam realizados experimentos com **incertezas** experimentais arbitrárias **muito pequenas**.

Uma pergunta filosófica:  
É possível conhecer as características de um objeto (partícula) com precisão absoluta?



# O Princípio de incerteza de Heisenberg

Por outro lado, a **Mecânica Quântica** prediz que a barreira para medidas com **incertezas desprezíveis não** existe.

Em 1927, Heisenberg introduziu o **Princípio da Incerteza**: Se uma medida da posição de uma partícula for realizada com precisão  $\Delta x$  e uma medida simultânea do momento linear é feita com precisão  $\Delta p$ , então o produto das duas incertezas não pode nunca ser menor que  $h/4\pi$ , ou  $\hbar/2$ .



$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

**É fisicamente impossível medir simultaneamente a posição exata e o momento linear exato de uma partícula.**

Quanto melhor é medido um dos dois, tanto menos bem medido é o outro.

# O Princípio de incerteza de Heisenberg

Mais exatamente, há uma **relação** de **incerteza** para **cada coordenada**:

$$\begin{aligned}\Delta p_x \Delta x &\geq \frac{1}{2}\hbar, \\ \Delta p_y \Delta y &\geq \frac{1}{2}\hbar, \\ \Delta p_z \Delta z &\geq \frac{1}{2}\hbar.\end{aligned}$$

Ou seja: É fisicamente impossível medir simultaneamente a coordenada  $x$  da posição e a coordenada  $x$  do momento linear de uma partícula.

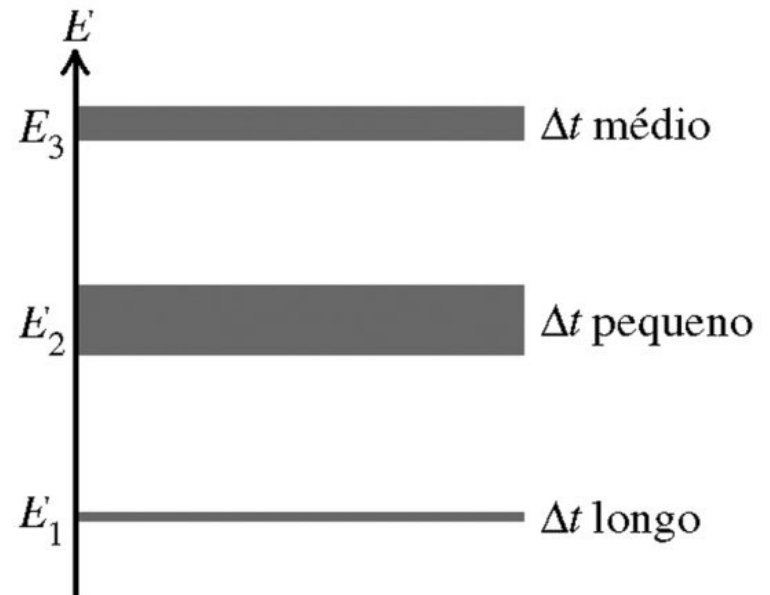
Idem para as coordenadas  $y$  e  $z$ .

# O Princípio de incerteza de Heisenberg

Uma relação equivalente existe também entre **energia** (p. e. a energia de um estado de um átomo) e **tempo** (p. e. o tempo de vida do estado):

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Quanto **maior** a **vida média** de um estado de energia, **menor** é a **largura** de seu estado.



e entre outros pares de grandezas.

# O Princípio de incerteza de Heisenberg

Conclusão:

Não é apropriado imaginar o elétron movendo-se ao redor do núcleo em órbita bem definida.

Vamos precisar de um **novo modelo** atômico.

# Mecânica Quântica

Estudo do comportamento e das leis do movimento para partículas microscópicas

## Antecedentes

Teoria da quantização da energia (M. Planck):  $E = h \cdot \nu$

Dualidade onda-partícula (L. de Broglie):  $\lambda = h / p$

Princípio de incerteza (Heisenberg):  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ ,  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$

Energias de Bohr:  $E_n = -(Z^2/n^2) \cdot E_0$

# Se o elétron é uma onda, qual é esta onda?

Voltando pro **princípio de incerteza**:  $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

=> A posição de uma partícula não é definida com precisão.

Ela se encontra com certa **probabilidade** no lugar  $\mathbf{x}_1$ , com certa probabilidade no lugar  $\mathbf{x}_2$ , etc.

A **probabilidade** de **estadia** da partícula **depende** da **posição**  $\mathbf{x} = (x, y, z)$ .

Ela é descrita por uma função, que depende da posição, a **função de onda**  $\psi(\mathbf{x})$  (letra grega psi minúscula).

# A Função de Onda

A função de onda é **complexa**, quer dizer os valores dela têm uma parte real e uma parte imaginária.

A **probabilidade** de encontrar a partícula entre as posições  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{x}+d\mathbf{x} = (x+dx, y+dy, z+dz)$ ,  $P(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ , é dada pelo **quadrado do módulo da função de onda**:

$$P(\mathbf{x})d\mathbf{x} = |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \psi^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})d\mathbf{x},$$

onde  $\psi(\mathbf{x})^*$  é a complexamente conjugada de  $\psi(\mathbf{x})$ .

**Integrada** (somada) sobre o **espaço inteiro**, a probabilidade de estadia da partícula tem que ser **1** (a partícula tem que estar em algum lugar):

**Normalização** da função de onda:

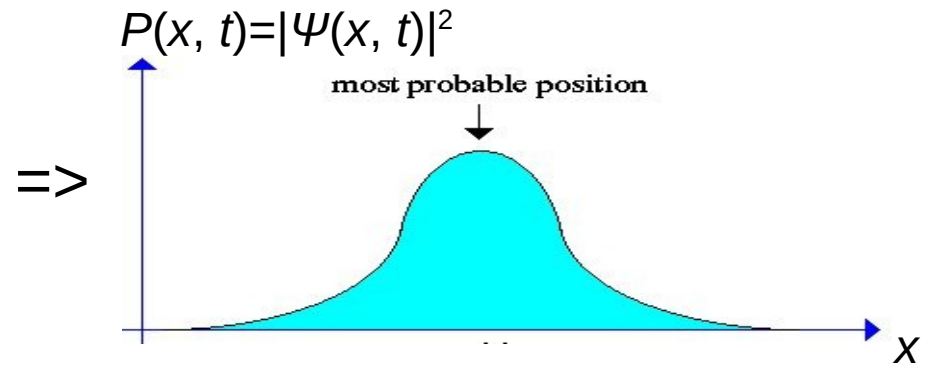
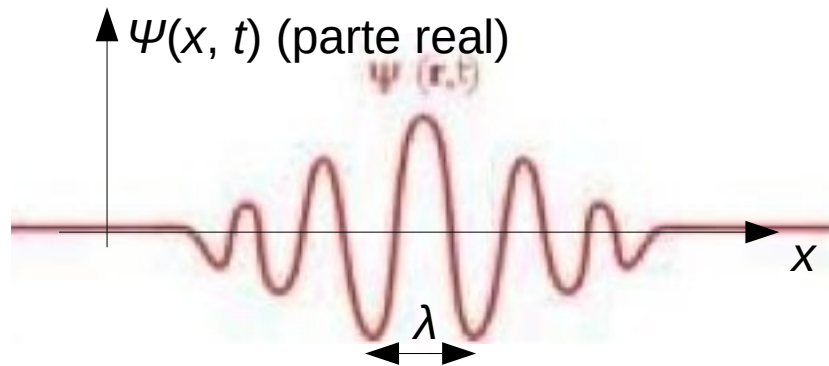
$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})d\mathbf{x}, = 1$$

Como a distribuição da probabilidade de estadia da partícula pode mudar com o tempo, em geral a função de onda também depende do tempo (psi maiúsculo):

$$\Psi(\mathbf{x}, t), \quad P(\mathbf{x}, t)d\mathbf{x} = |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x}$$

# A Função de Onda

Exemplo de uma função de onda e a distribuição de probabilidade correspondente

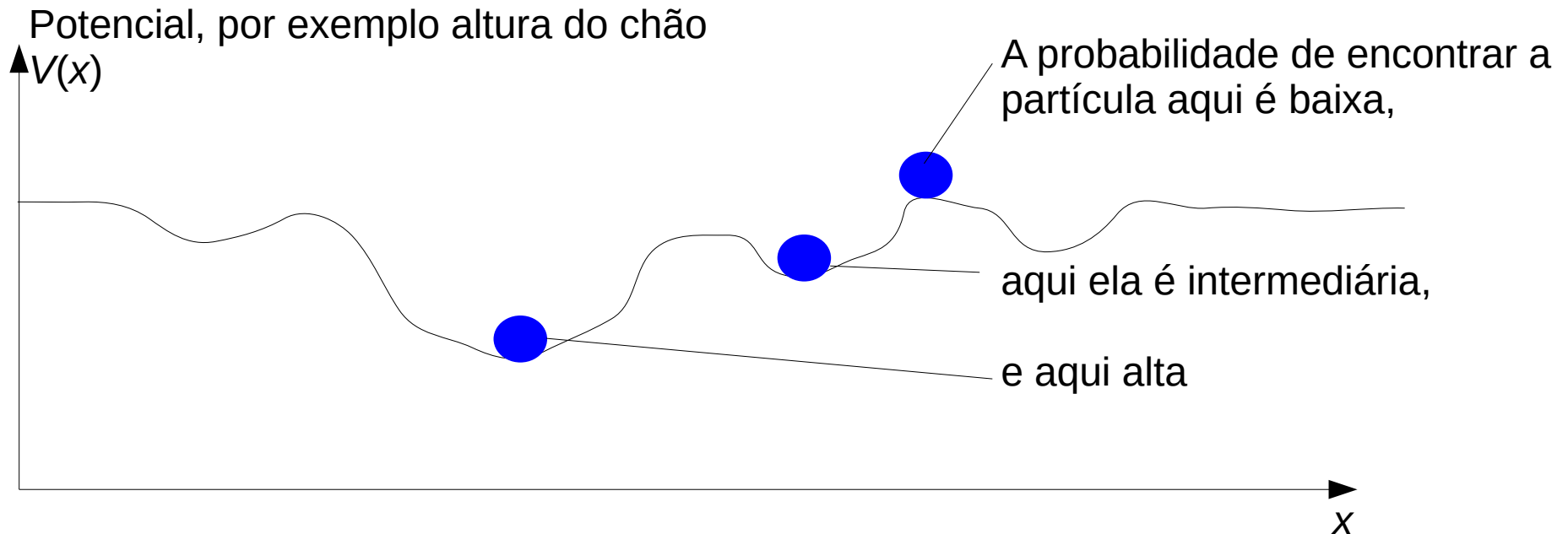


Neste caso, os máximos e mínimos da parte real da função de onda coincidem com os pontos zero da parte imaginária, e vice-versa. Como a distribuição de probabilidade é a soma dos quadrados das partes real e imaginária, os mínimos e máximos não aparecem na distribuição de probabilidade.

Todos os **fenômenos quânticos** que já conhecemos, a quantização da energia, a dualidade onda-partícula, o princípio de incerteza, etc., **podem ser deduzidos a partir das propriedades das funções de onda.**

# Como determinar a função de onda?

## Física Clássica



A **probabilidade** de encontrar a partícula numa dada posição  $x$  depende do **potencial** naquela posição,  $V(x)$ .

O **potencial**  $V(x)$  é a **energia potencial** que a partícula teria na **posição**  $x$ . Ele é uma função da posição e tem um valor mesmo sem que a partícula se encontre lá.

# Como determinar a função de onda?

## Física Quântica

Na física quântica também:

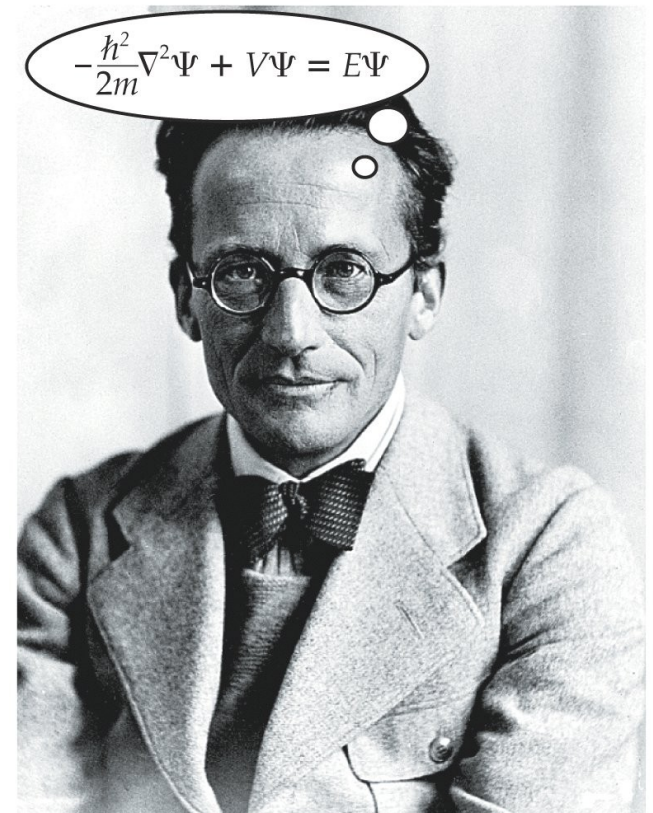
A probabilidade de encontrar a partícula numa dada posição  $\mathbf{x}$ , e então, **a função de onda  $\psi(\mathbf{x})$ , depende do potencial  $V(\mathbf{x})$ .**

Esta dependência é dada pela **Equação de Schrödinger (1925)**:

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

onde  $m$  é a massa da partícula, e  $E$  é uma constante. Pode se mostrar que  $E$  é a **energia** da partícula.

**Uma função de onda corresponde a uma certa energia.**



Erwin Schrödinger

# A Equação de Schrödinger

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

Isto é a equação de Schrödinger **independente do tempo**, que vale quando  $V(\mathbf{x})$ , e, então,  $\psi(\mathbf{x})$  (melhor:  $P(\mathbf{x})$ ) não variam com o tempo. Para o caso independente do tempo, **frequentemente** é possível encontrar soluções, q. d. **funções de onda, reais** (sem parte imaginária).

Da mesma maneira que a equação  $7 + x = 13$  serve para determinar a incógnita  $x$ , **a equação de Schrödinger serve para determinar** uma **função** incógnita, **a função de onda**  $\psi(\mathbf{x})$  e a **energia correspondente**  $E$ , quando o **potencial**  $V(\mathbf{x})$  é **dado**. Procura-se **pares função de onda - energia** que **satisfazem** esta equação.

# A Equação de Schrödinger

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

A Equação de Schrödinger relaciona a função procurada  $\psi(\mathbf{x})$  com a sua (segunda) **derivada**  $d^2\psi(\mathbf{x})/d\mathbf{x}^2$ .

Uma equação deste tipo é chamada **equação diferencial**, e existem métodos para resolver equações deste tipo, em alguns casos simples.

=> Quando se sabe o potencial  $V(\mathbf{x})$  (por exemplo o potencial elétrico) de uma partícula em função da sua posição  $\mathbf{x}$ , pode-se determinar, usando a equação de Schrödinger, a função de onda  $\psi(\mathbf{x})$  e, então, a função probabilidade de estadia  $P(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$  da partícula, e ao mesmo tempo, a sua energia  $E$ .

# A Equação de Schrödinger

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

Normalmente, há **mais** de uma solução  $\psi_i(\mathbf{x})$ ,  $i = 1, \dots$   
Isto significa que existem várias funções de onda possíveis,  
(análogo às diferentes órbitas no átomo de Bohr).  
Cada função de onda  $\psi_i$  tem seu próprio valor de energia  $E_i$ .

Quando as **energias** de duas funções de onda,  $\psi_i(\mathbf{x})$  e  $\psi_j(\mathbf{x})$ , onde  $i \neq j$ , são **iguais**,  $E_i = E_j$ , se diz que este nível de energia é **degenerado**.

A Equação de Schrödinger é **linear** nos  $\psi$  com a **mesma energia**, o que significa que, se as funções de onda  $\psi_1$  e  $\psi_2$  são soluções (satisfazem a equação) correspondendo à mesma energia,  $E_1 = E_2$ , então  $a \cdot \psi_1 + b \cdot \psi_2$ , onde  $a$  e  $b$  são constantes, também é uma solução correspondendo à mesma energia,  $E = E_1 = E_2$ .

# O Poço Quadrado Infinito

$V(x) = 0$  para  $0 < x < L$  (região II),  
 $\infty$  para  $x < 0$  ou  $x > L$  (regiões I e III).

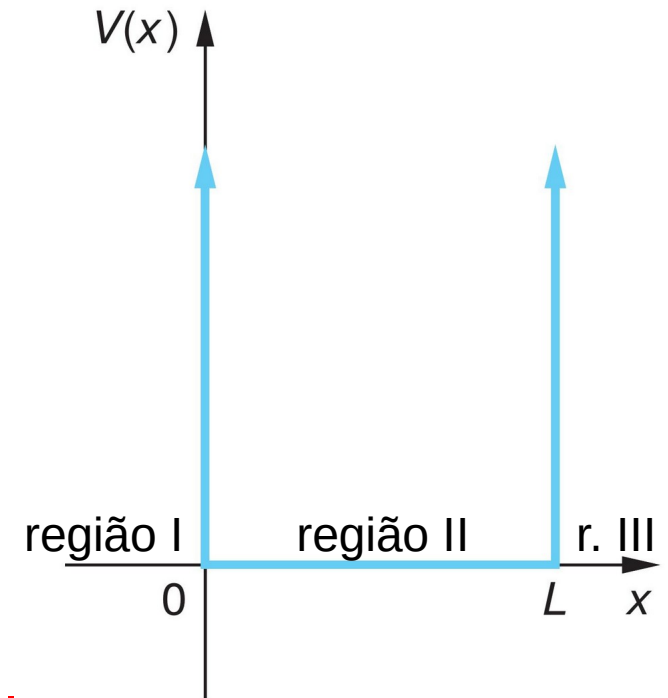
É razoavelmente bem realizado no caso de um elétron preso entre grades carregadas negativamente, elétrons presos num metal, e outros casos.

## Caso clássico

-  $E > 0$ : Partícula movimentando-se **ida e volta** entre  $x = 0$  e  $x = L$  com **velocidade constante**,  $v = \pm\sqrt{2E/m}$ , sendo refletida nas paredes do poço.

A probabilidade de encontrar a partícula numa dada posição é igual em todas as posições dentro do poço, já que, durante uma ida e volta, ela passa por todos os lugares duas vezes e com a mesma velocidade.

-  $E < 0$ : Impossível



# O Poço Quadrado Infinito

No caso **quântico**, a **função de onda** deve ser **zero fora do poço** (o elétron não pode se encontrar lá) e nas **"paredes"**,  $x = 0$  e  $x = L$ .  
 $\Rightarrow$  **Condições de contorno**

Resolvendo a Equação de Schrödinger para este potencial ( $\Rightarrow$  disciplina Física Quântica) vemos que as **soluções** são **ondas estacionárias** que se **encaixam** entre as **paredes**

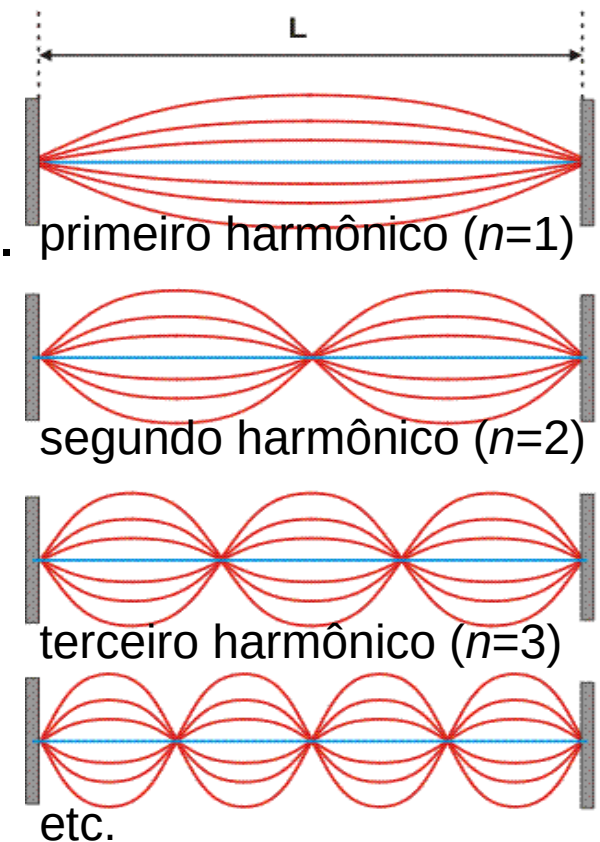
$$\Rightarrow L = n\lambda/2 \Rightarrow \lambda = 2L/n,$$

onde  $n$  é um número inteiro que **caracteriza** uma dada solução, a  $n$ -ésima solução e chamamos de **número quântico**.

A **função de onda** da  $n$ -ésima solução é:

$$\psi_n(x) = A \cdot \sin n\pi x/L \quad (\text{entre } x = 0 \text{ e } x = L)$$

e a **energia** correspondente,  $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2 \Rightarrow$  **quantizada!**



# O Poço Quadrado Infinito

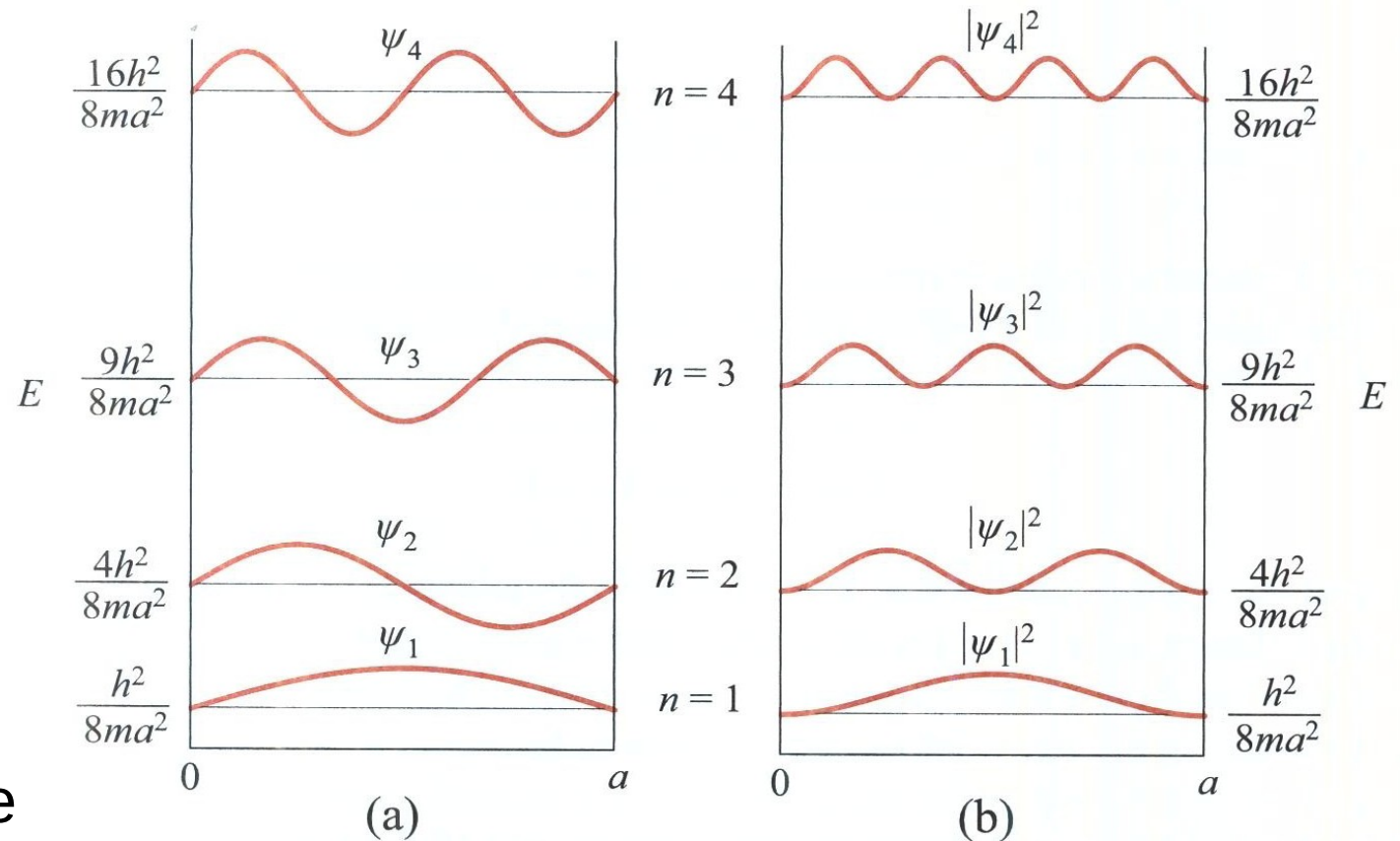
As funções de onda e as correspondentes distribuições de probabilidade de estadia

$$P_n(x) = |\psi_n(x)|^2$$

dentro de um diagrama de energias

(maneira frequente de visualizar as

soluções na mecânica quântica: Tudo na mesma figura: Potencial, energias e funções de onda das soluções).



Em geral, em **problemas 3D** temos **três números quânticos**.

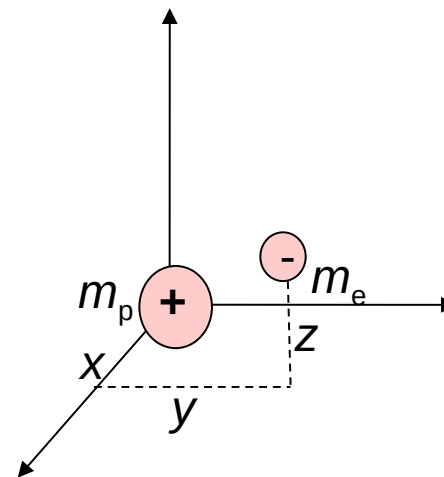
# O Átomo de Hidrogênio

Um problema que pode ser resolvido usando a equação de Schrödinger é aquele de encontrar a **função de onda do elétron num átomo de hidrogênio** (ou de um outro átomo com um só elétron, chamado hidrogenóide).

Como a massa do núcleo é muito maior do que aquela do elétron, o **núcleo** pode ser tido como **parado no ponto zero** do sistema de coordenadas, e o nosso problema vira:

Achar a função de onda do elétron no potencial devido ao núcleo, e assim determinar

a **probabilidade** de encontrar o elétron na posição  $(x, y, z)$  para **cada posição**  $(x, y, z)$ .



# A Equação de Schrödinger coordenadas esféricas

Às vezes é útil usar **coordenadas esféricas**, i. e. quando o **potencial** é devido a uma **força central**, isto é, o potencial depende apenas da distância até a origem (no caso, o núcleo), ou seja, ele é **esfericamente simétrico**,  
 $V(\mathbf{r}) = V(r) = V(\sqrt{x^2+y^2+z^2})$ :

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\theta = \cos^{-1} z/r = \cos^{-1} z/\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

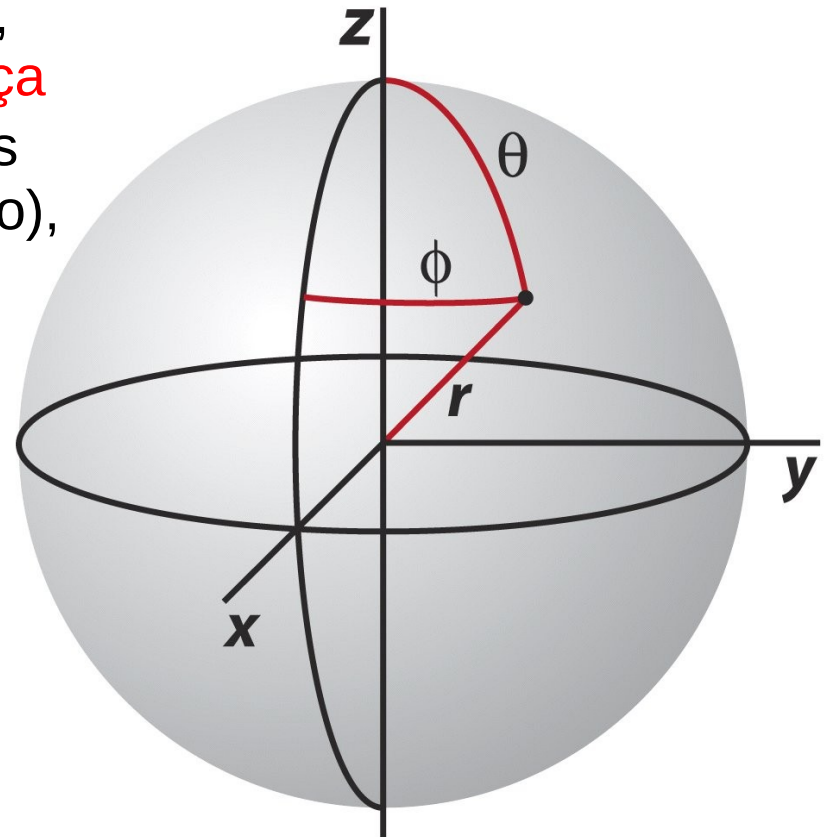
$$\varphi = \tan^{-1} y/x$$

transformação inversa:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$



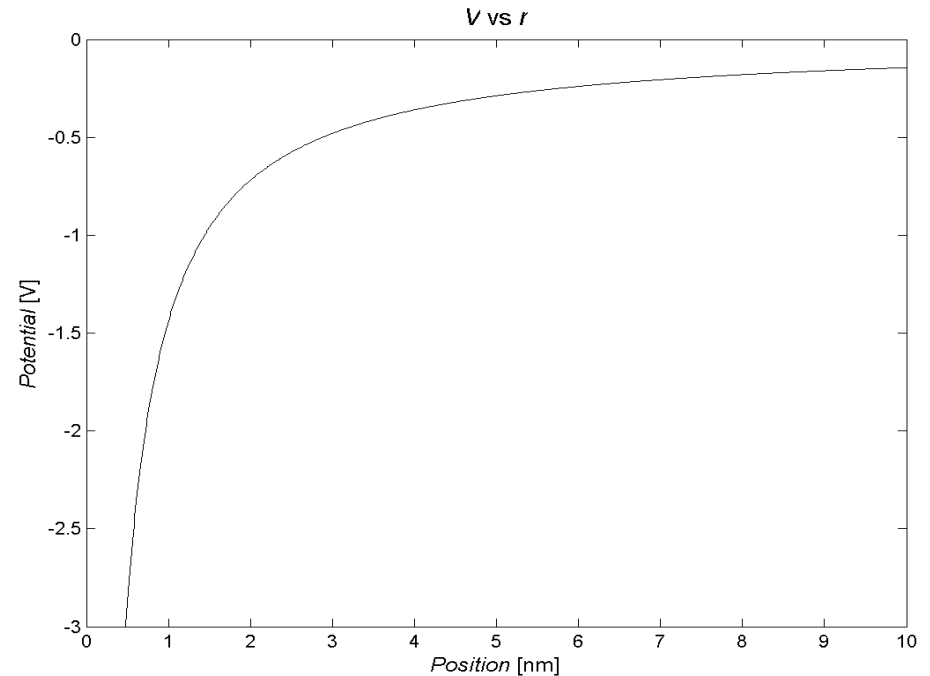
# O Átomo de Hidrogênio

O potencial do elétron num átomo de hidrogênio (ou outro hidrogenóide) é justamente desta forma (esfericamente simétrico). Se trata do **potencial elétrico** (de Coulomb) que é dado pela **distância** entre as duas cargas, isto é, **entre o núcleo e o elétron**,  $r = |\mathbf{x}|$ :

$$V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$$

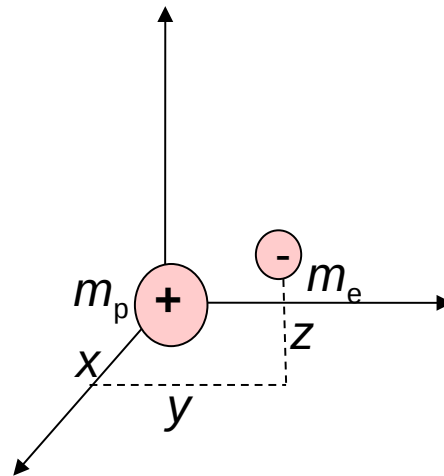
Se o **elétron** tem uma **energia a baixo de 0**, ele **não** consegue **escapar** à atração do núcleo.

O potencial de Coulomb do núcleo apresenta um tipo de **poço de potencial** para ele (condições de contorno) e teremos fenômenos similares ao exemplo do poço quadrado infinito:  
=> **ondas estacionárias** e **estados quantizados**.



# O Átomo de Hidrogênio

Então substituímos na Equação de Schrödinger as coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$

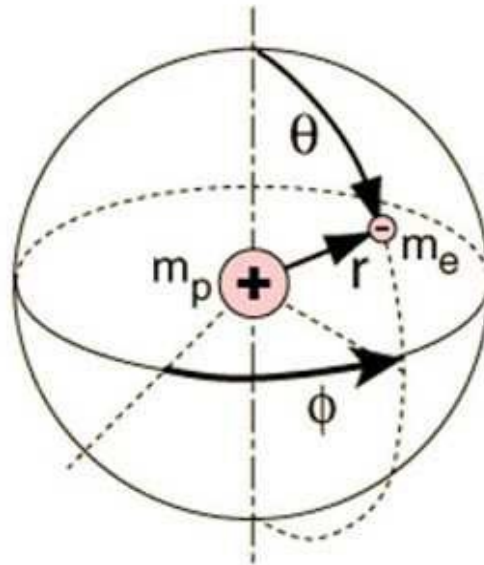


# O Átomo de Hidrogênio

Então **substituímos** na **Equação de Schrödinger** as **coordenadas cartesianas**  $(x, y, z)$  por **coordenadas esféricas**, e nosso problema vira:

Achar a função de onda  $\psi(r, \theta, \varphi)$  do elétron no potencial devido ao núcleo,  $V(r, \theta, \varphi) = V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$  e assim determinar a **probabilidade** de encontrar o elétron na posição  $(r, \theta, \varphi)$  para **cada posição**  $(r, \theta, \varphi)$ .

! Enquanto  $V$  não depende de  $\theta$  e  $\varphi$ ,  $\psi$  pode, sim, depender das coordenadas angulares.



# O Átomo de Hidrogênio

Agora o problema é **resolver a equação de Schrödinger** para este potencial, ou seja, **encontrar as funções de onda  $\psi$**  com as **energias** correspondentes  $E$  que satisfazem:

$$-\hbar^2/2m \cdot \nabla^2\psi(r, \theta, \varphi) + Ze^2/4\pi\epsilon_0 r \cdot \psi(r, \theta, \varphi) = E \cdot \psi(r, \theta, \varphi)$$

Após alguns passos de matemática complicada, encontra-se que as soluções, as **funções de onda** do **elétron**, são da forma

$$\psi(r, \theta, \varphi) := \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi), \text{ onde}$$

$R_{nl}(r)$  **depende só** de  $r$ ,

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  (= harmônicas esféricas) **só depende** de  $\theta$  e  $\varphi$ ,

$n, l, m$  são **números quânticos**, que caracterizam as funções de onda:

$n = 1, 2, 3, \dots$ : número quântico **principal**

$l = 0, 1, \dots, n-1$ : número quântico **azimutal**, do **momento angular**,  
ou **secundário**

$m$  (ou  $m_l$ ) =  $-l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ : número quântico **magnético**

# O Átomo de Hidrogênio

**Tabela 1.** Relação entre os valores permitidos para os números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ , até  $n = 3$ .

$n$	Valores permitidos para $l$	Valores permitidos para $m_l$	Função de onda correspondente $\Psi_{n,l,m_l}$
1	0	0	$\Psi_{1,0,0}$
2	0	0	$\Psi_{2,0,0}$
		-1	$\Psi_{2,1,-1}$
	1	0	$\Psi_{2,1,0}$
		1	$\Psi_{2,1,1}$
3	0	0	$\Psi_{3,0,0}$
		-1	$\Psi_{3,1,-1}$
	1	0	$\Psi_{3,1,0}$
		1	$\Psi_{3,1,1}$
		-2	$\Psi_{3,2,-2}$
		-1	$\Psi_{3,2,-1}$
	2	0	$\Psi_{3,2,0}$
		1	$\Psi_{3,2,1}$
		2	$\Psi_{3,2,2}$

# O Átomo de Hidrogênio

(a) Radial wavefunctions, $R_{nl}(r)$			(b) Angular wavefunctions, $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$		
$n$	$l$	$R_{nl}(r)$	$l$	" $m_l$ "*	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$	1	$x$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$		$y$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$	2	$z$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	1	$\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$		$xy$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$		$yz$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$
				$zx$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$
				$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
				$z^2$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$

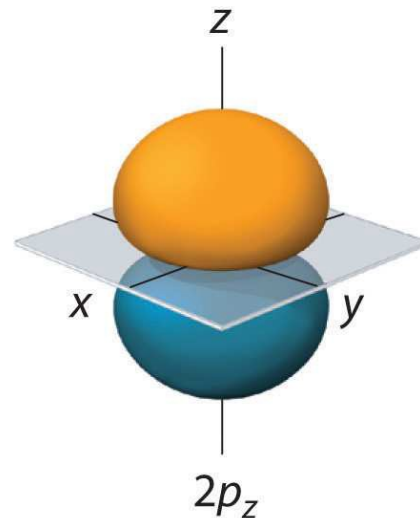
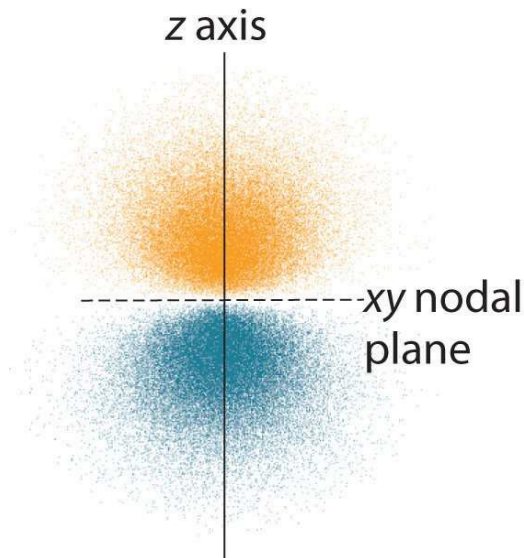
# O Átomo de Hidrogênio

As funções **probabilidade** de **estadia** do elétron  $P_{nlm}$  que correspondem às soluções  $n, l, m_l$ ,

$$P_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 \quad \text{ou} \quad P_{nlm}(x, y, z) = |\psi_{nlm}(x, y, z)|^2$$

são chamadas **orbitais**, e são o análogo quanto-mecânico das órbitas dos elétrons.

Há diferentes maneiras para visualizar um orbital.



# O Átomo de Hidrogênio

Como Interpretar a parte **radial**,

$$R_{nl}(r) = a_0/Zr \cdot e^{-Zr/a_0n} L_{nl}(Zr/a_0)?$$

Gráficos das partes radiais das funções de onda com  $n = 1, 2$  e  $3$

Fórmulas das partes radiais das funções de onda com  $n = 1, 2$  e  $3$

$$R_{10} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

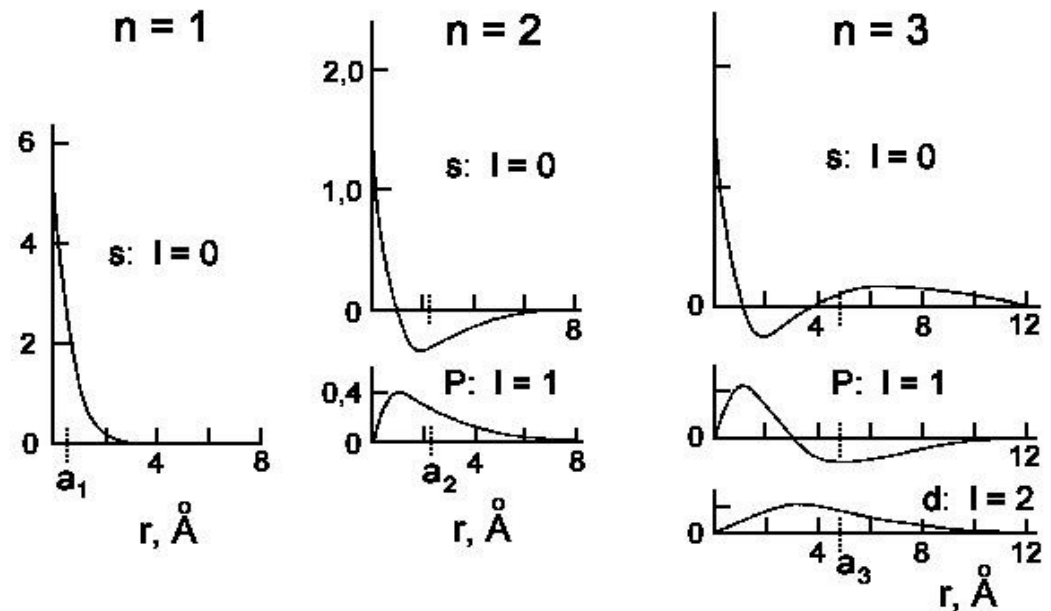
$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{20} = 2 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{32} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left( \frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{31} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left( \frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) \left( 1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{30} = 2 \left( \frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$



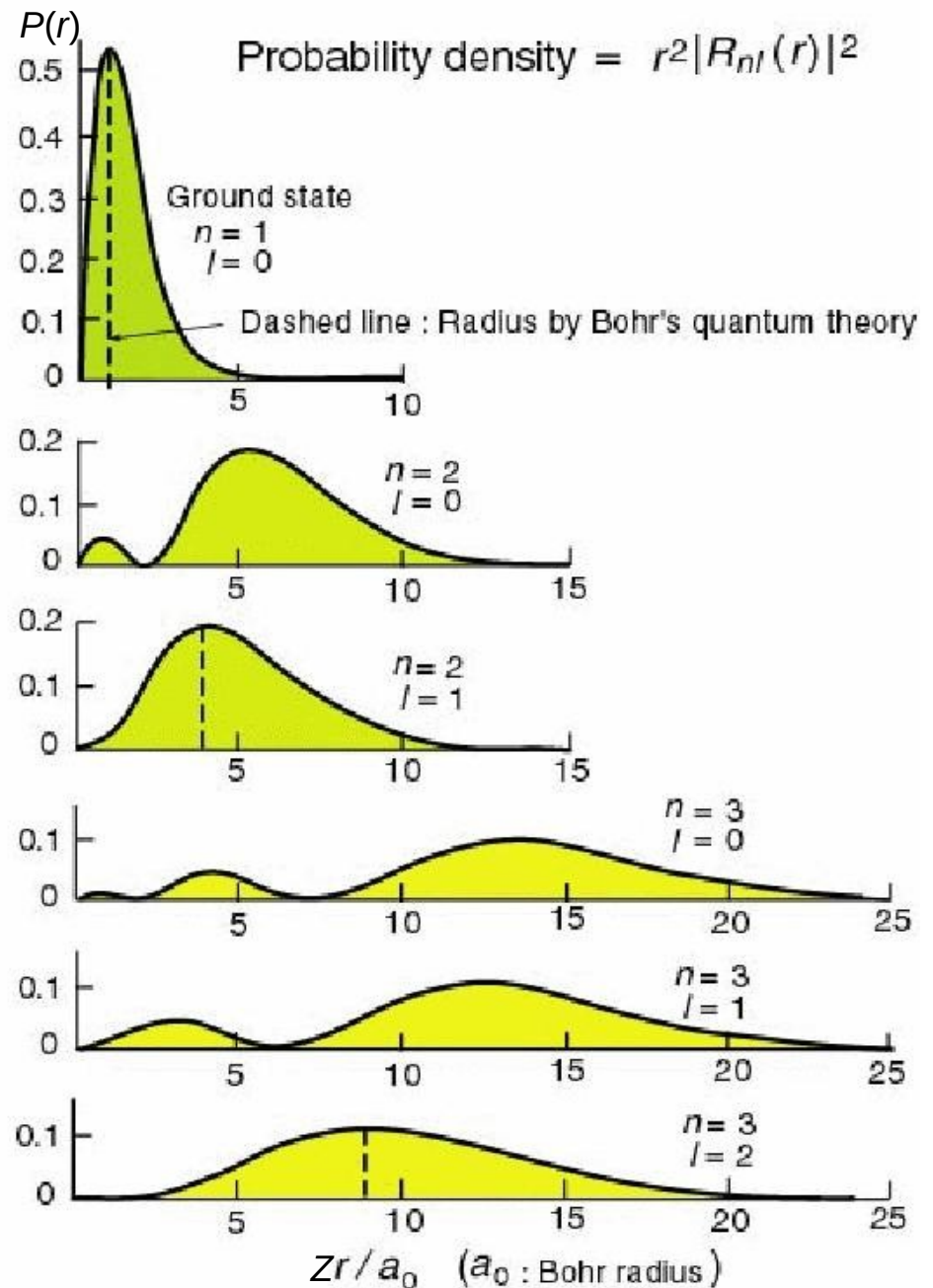
# O Átomo de Hidrogênio

Como Interpretar a parte **radial**,  
 $R_{nl}(r) = a_0/Zr \cdot e^{-Zr/a_0n} L_{nl}(Zr/a_0)$ ?

!  $P(r) = 4\pi r^2 \cdot P(\mathbf{x})$  prop.  $r^2 |R_{nl}(r)|^2$ ,  
 Já que  $P(\mathbf{x})$  é a probabilidade de estadia num único ponto  $\mathbf{x}$ , e  $P(r)$  é a probabilidade somada sobre todos os pontos na distância  $r$ .

$n$  dá uma dica do **tamanho** do orbital, o valor esperado para  $r$ ,  $\langle r_{nl} \rangle$  é da ordem de  $n^2 a_0/Z$ , o que condiz com o fato, que  $n$  quantifica a **energia** do orbital.

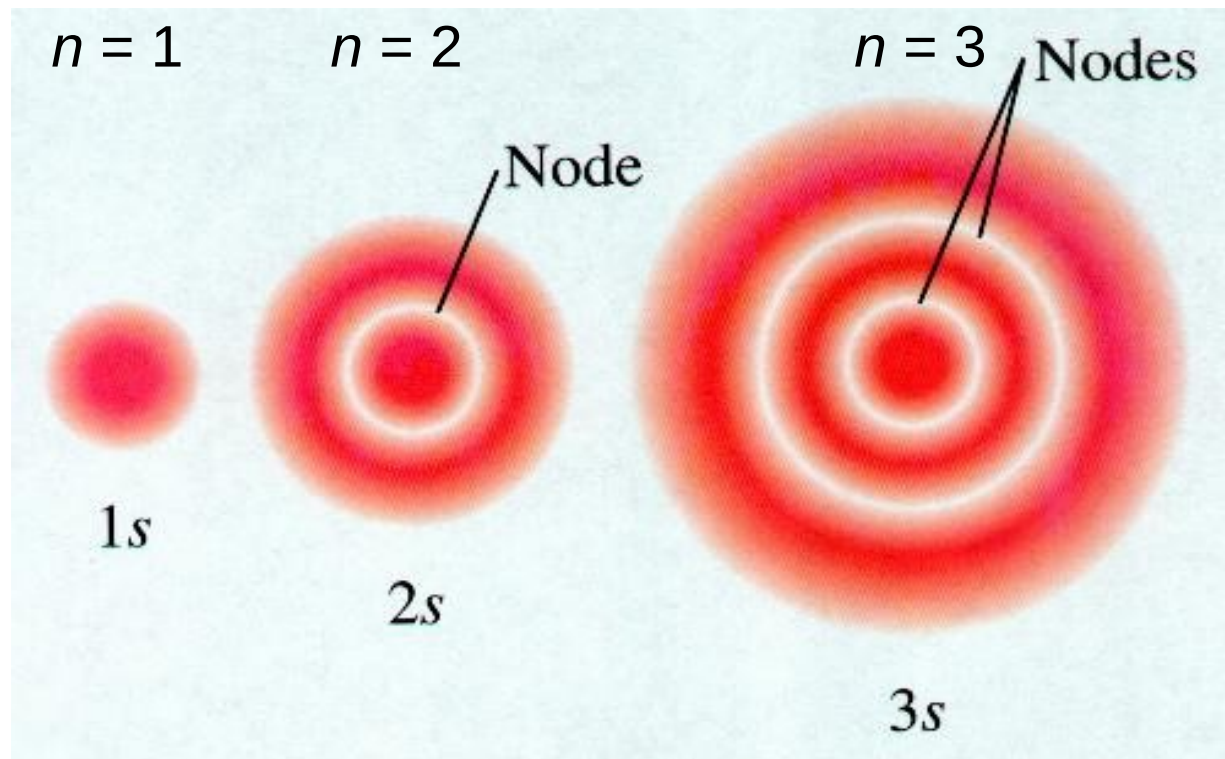
A distribuição tem  $n-l$  máximos em  $r$  e  $n-l-1$  pontos zero, “nós” (tirando aquele em  $r = 0$ ).



# O Átomo de Hidrogênio

Isto é, num dado orbital, há distâncias nucleo-cêntricos, naquelas o elétron não pode se encontrar.

Exemplo: Os três orbitais  $s$  (esfericamente simétricas,  $l = m = 0$ ) de mais baixa energia ( $n = 1, 2, 3$ )



# O Átomo de Hidrogênio

E a parte **angular**,  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta)g_m(\varphi)$ ?

Fórmulas das partes angulares das funções de onda com  $l = 0, 1$  e  $2$  (das harmônicas esféricas)

$$\bullet Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$\bullet Y_{10}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$\bullet Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} e^{\pm i\phi} \sin\theta$$

$$\bullet Y_{20}(\theta, \phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$\bullet Y_{2\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} e^{\pm i\phi} \sin\theta \cos\theta$$

$$\bullet Y_{2\pm 2}(\theta, \phi) = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} e^{\pm 2i\phi} \sin^2\theta$$

Gráficos das partes angulares das funções de onda com  $l = 0, 1$  e  $2$  (vermelho: valores positivos, azul: valores negativos)



$l = 0 \ m = 0$



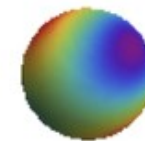
$l = 1 \ m = 0$



$l = 1 \ m = 1$



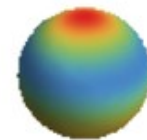
$l = 2 \ m = 0$



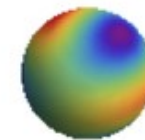
$l = 2 \ m = 1$



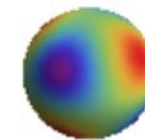
$l = 2 \ m = 2$



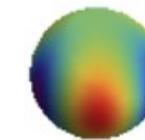
$l = 3 \ m = 0$



$l = 3 \ m = 1$



$l = 3 \ m = 2$



$l = 3 \ m = 3$

# O Átomo de Hidrogênio

E a parte **angular**,  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta)g_m(\varphi)$ ?

Pelo fato, que  $|g(\varphi)|^2 = 1$  e não importa no cálculo de  $P(\mathbf{r})$ , os orbitais têm **simetria rotacional** em torno do eixo z.

Os orbitais dependem apenas do módulo e não do sinal de  $m$ , q. d., os orbitais  $\psi_{nlm}$  e  $\psi_{nl-m}$  são iguais (mas as funções de onda, não!).

Orbitais com  $l = 0$  (e, então  $m = 0$  também) são **esfericamente simétricos**, e são chamados orbitais **s**.

Para um dado  $l$ , quanto **maior** é  $|m|$ , tanto mais **achatado** é o orbital, isto é, tanto mais concentrado perto do plano xy, para  $m_l = 0$ , o orbital se concentra perto do **eixo z**.

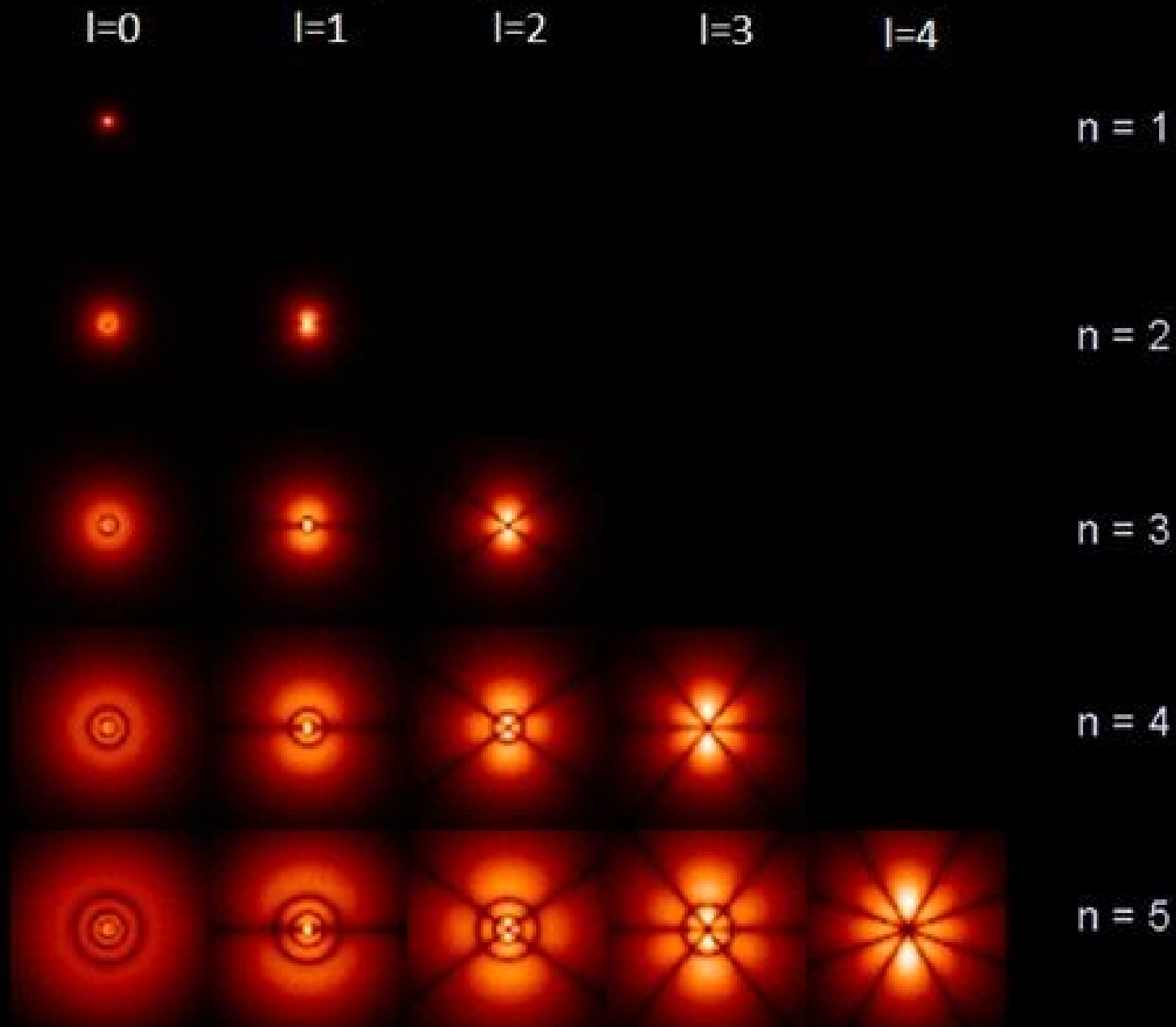
$l$  mede o **momento angular** do orbital, e  $m_l$ , o **componente z** do momento angular.

# O Átomo de Hidrogênio

Combinando as partes radial e angular  
 => As funções de onda completas

$n$	$l$	$m_l$	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
3	1	$\pm 1$	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$

# Hydrogen atom orbitals $m = 0$



# O Átomo de Hidrogênio

O que significam os números quânticos?

1. o número quântico principal  $n$

$n = 1, 2, 3, \dots$ : determina a **energia** do elétron:  $E_n = -(Z^2/n^2) \cdot E_0$ , onde  $E_0$  = energia de Bohr.

**As energias do Átomo de Hidrogênio mecânico-quântico são as mesmas do que no modelo de Bohr!** Ainda bem, senão a mecânica quântica não conseguiria explicar o espectro de hidrogênio.

Anotem que são valores negativos, por se tratar de estados ligados.

Todas as funções de onda com o **mesmo  $n$**  têm a **mesma energia  $E_n$**  (são  $n^2$ ).

O conjunto das funções de onda com o mesmo  $n$  é se chama **camada eletrônica**, designadas por letras.

$n$	1	2	3	4	5	...
camada	K	L	M	N	O	...

Exemplo:

Se diz que um elétron com  $n = 3$  encontra-se na camada M.

# O Átomo de Hidrogênio

O que significam os números quânticos?

1. o número quântico principal  $n$

$n = 1$ : Estado **fundamental**

(de mais baixa energia, naquele o elétron se encontra normalmente)

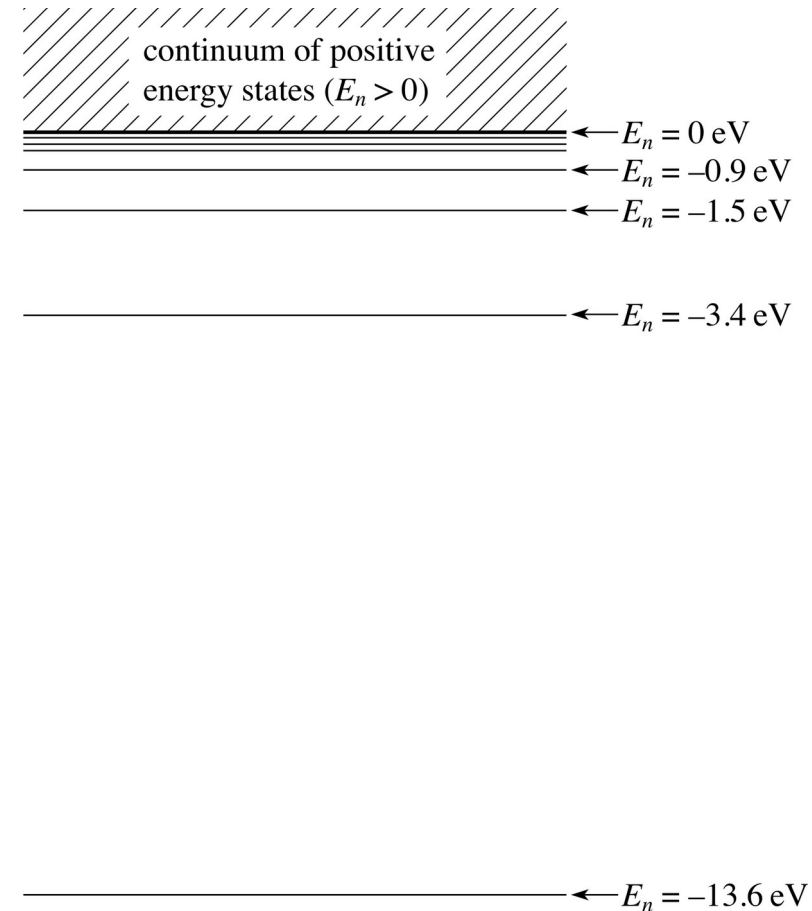
Já que  $E_n \propto -1/n^2$ ,

a energia aumenta

e o espaçamento entre níveis diminui quando  $n$  aumenta.

Os dois tendem a zero para  $n \rightarrow \infty$ .

Estados com o **mesmo**  $n$ , e portanto, com a mesma energia, são chamados estados **degenerados**.



# O Átomo de Hidrogênio

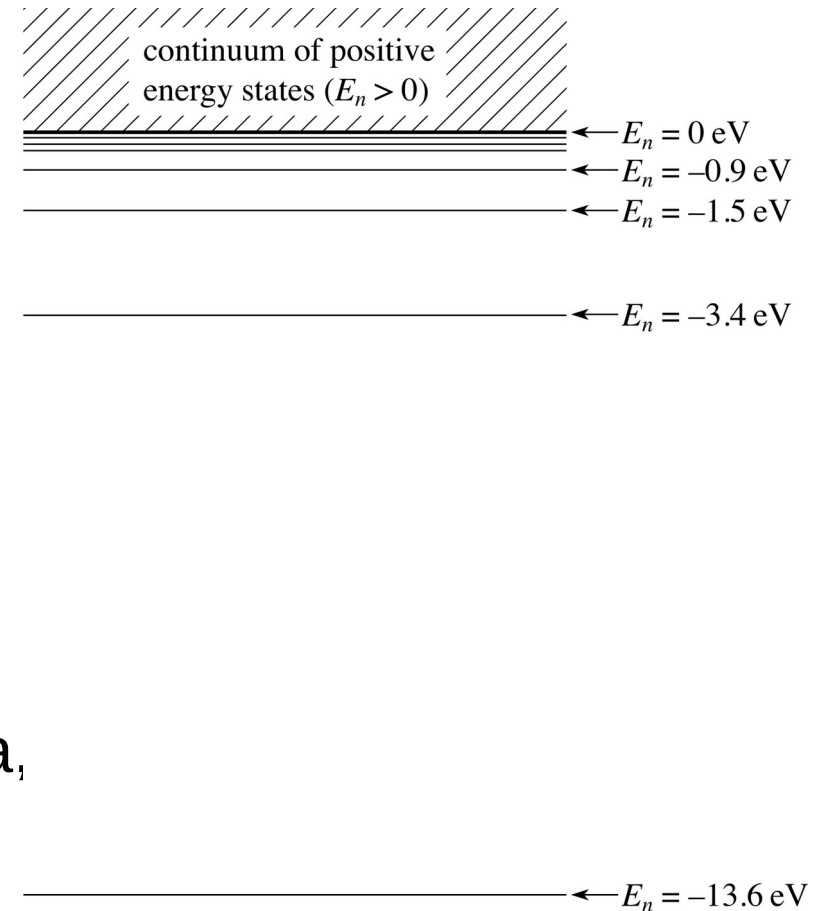
O que significam os números quânticos?

1. o número quântico principal  $n$

O átomo pode fazer uma **transição** entre níveis **absorvendo** ou **emitindo energia** (i. e. na forma de um **fóton**), onde a energia absorvida ou emitida é igual à **diferença de energia** entre os dois **níveis**.

Se chama uma transição destes de **excitação** ou **desexcitação**.

Se o elétron adquire mais energia que o módulo da energia (negativa) que ele tinha, assim tornando sua **energia positiva**, ele é **ejetado** do átomo, processo chamado **ionização**.



# O Átomo de Hidrogênio

O que significam os números quânticos?

1. o número quântico principal  $n$

$n$  também é uma medida para a **distância média**  $\langle r \rangle$  entre o elétron e o núcleo.

Esta é da ordem de  $r_n = (n^2/Z) \cdot r_1$ ,

onde  $r_1$  = raio de Bohr

**As distâncias médias que os elétrons no Átomo de Hidrogênio mecanico-quântico têm do núcleo são da ordem dos raios das órbitas no modelo de Bohr!**

# O Átomo de Hidrogênio

O que significam os números quânticos?

2. o número quântico do momento angular, ou secundário,  $l$

$l = 0, 1, \dots, n-1$ : determina o **momento angular** orbital do elétron:

$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$ , onde  $\hbar$  = constante de Planck reduzida

São quase os valores de Bohr, mas ao contrário do modelo de Bohr, não é o número quântico  $n$  que determina o momento angular.

As funções de onda com os **mesmos  $n$**  e  $l$  são da mesma

**subcamada**. Deram letras também

$l$	0	1	2	3	4	5	...
subcamada	s	p	d	f	g	h	...

(as primeiras 4 são abreviações para as palavras inglesas *sharp*, *principal*, *diffuse* e *fundamental*, o que tem a ver com características das linhas espectrais associadas às transições envolvendo estes subníveis; a partir do quinto segue a ordem alfabética).

Exemplo: a subcamada com  $n = 3$ ,  $l = 2$  se chama  $3d$ .

$l$  também dá informação sobre o **formato angular** do **orbital**.

# O Átomo de Hidrogênio

O que significam os números quânticos?

2. o número quântico do momento angular, ou secundário,  $l$

Em cada subcamada há  $2l + 1$  estados degenerados, correspondendo aos  $2l + 1$  valores possíveis de  $m_l$ .

É fácil de mostrar que existem  $n^2$  estados com um dado  $n$ .

Tabela 3. Valores permitidos para os números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ , até  $n = 4$ .

$n$	$l$	Designação da subcamada	$m_l$	Número de orbitais na subcamada ( $2l + 1$ )	Número de orbitais na camada ( $n^2$ )
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	-1, 0, 1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	-1, 0, 1	3	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	-1, 0, 1	3	
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	

# O Átomo de Hidrogênio

O que significam os números quânticos?

3. o número quântico magnético  $m$  (ou  $m_l$ )

$m$  (ou  $m_l$ ) =  $-l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ : determina o **componente z** do **momento angular**:  $L_z = m_l \cdot \hbar$ .

Também descreve a **orientação** do orbital:

Quanto **maior**  $|m_l|$ , tanto mais **achatado** é o **orbital** na direção dos  $z$ .

Juntos,  $l$  e  $m_l$  parametrizam a **parte angular** da **função de onda**,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , funções chamadas harmônicas esféricas, e assim, a parte angular  $P_{lm}(\theta, \varphi)$  do **orbital**.

# Notação Espectroscópico do Estado de um Elétron

$n$ [código para  $l$ ]

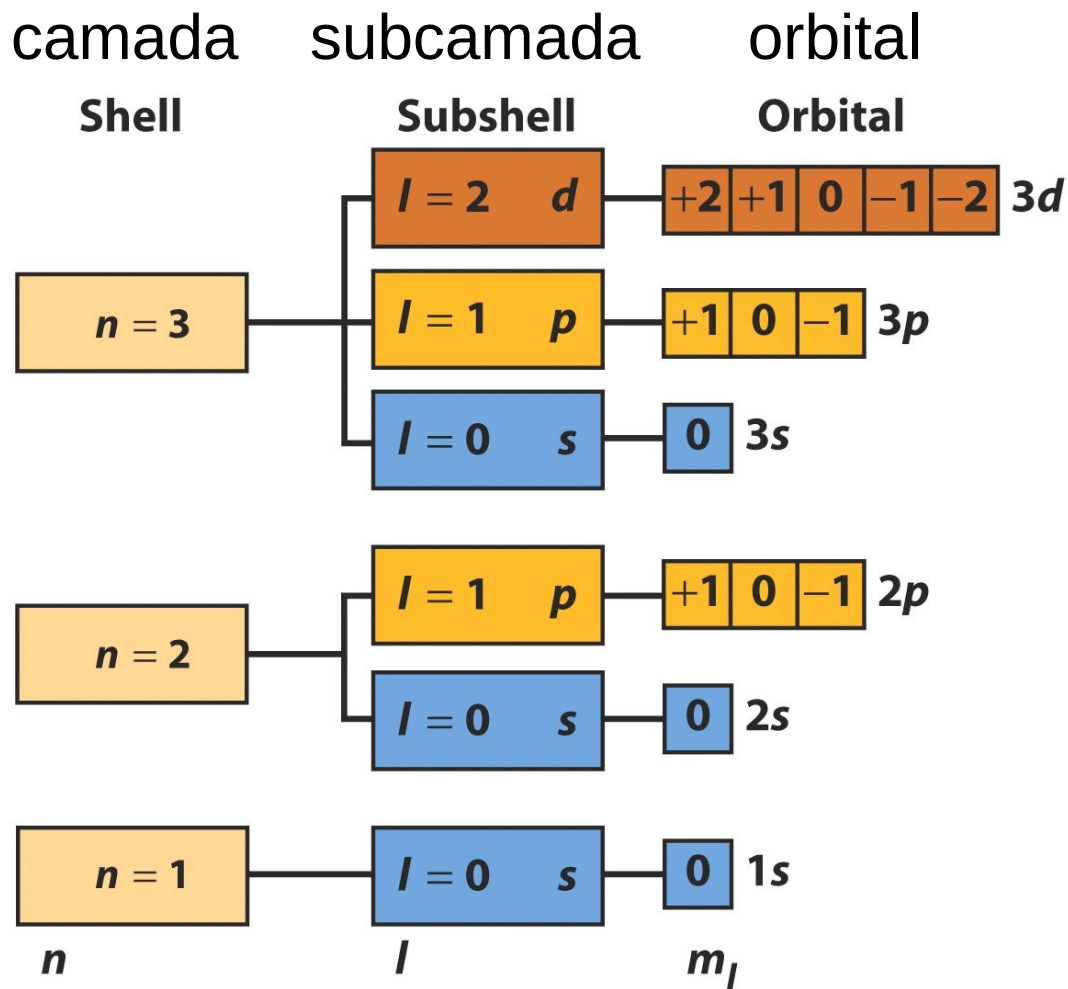
Exemplo: Elétron no estado fundamental  
( $n = 1$  e  $l = 0$ ):  $1s$

Elétron com  $n = 2$ ,  $l = 1$ :  $2p$

Em uma configuração eletrônica,  
2 elétrons em orbitais  $2p$ :  $2p^2$

# O Átomo de Hidrogênio

## Resumo dos orbitais ( $n = 1, 2, 3$ )



# O Átomo de Hidrogênio

## Resumo dos orbitais ( $n = 4$ )

camada subcamada orbital

$n = 4$

<b>4f</b>	<b>+3</b>	<b>+2</b>	<b>+1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>	<b>-3</b>
<b>4d</b>	<b>+2</b>	<b>+1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>		
<b>4p</b>	<b>+1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>				
<b>4s</b>	<b>0</b>						<b>16</b>

etc.

# O Átomo de Hidrogênio

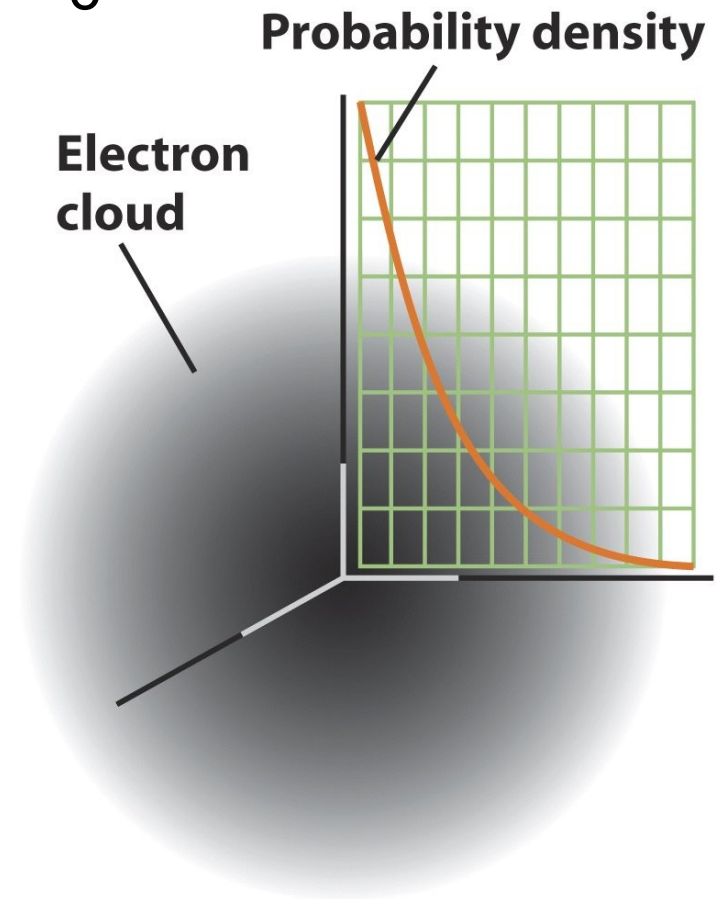
## Os orbitais

O estado fundamental 1s:  $n = 1, l = m = 0$

$\Rightarrow E = -E_0, L = 0, \langle r \rangle = r_1 = a_0$

- Esfericamente simétrica

- A probabilidade de estadia do elétron cai exponencialmente com a distância do núcleo.



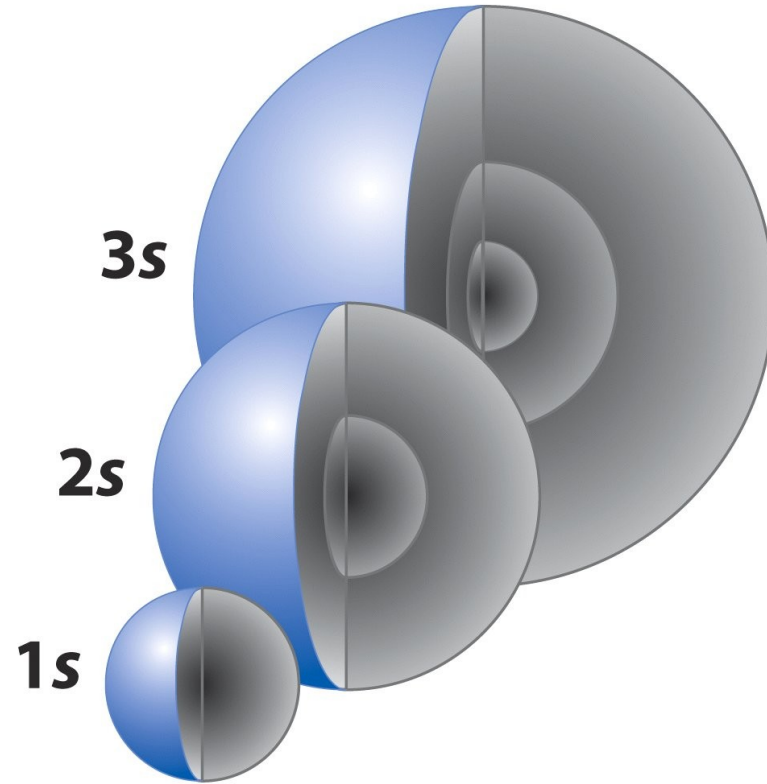
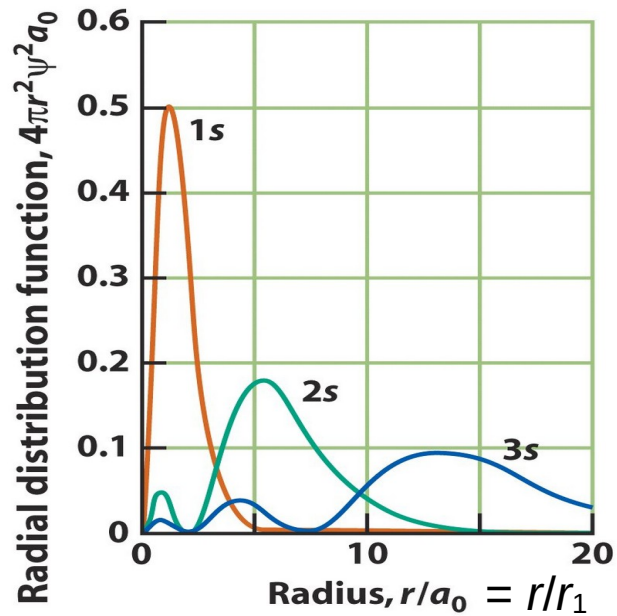
# O Átomo de Hidrogênio

## Os orbitais

Os outros orbitais  $s$ :  $l = m_l = 0$

$\Rightarrow L = 0$

- Esfericamente simétricas



# O Átomo de Hidrogênio

## Os orbitais

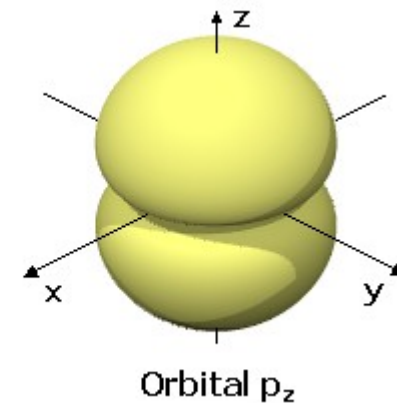
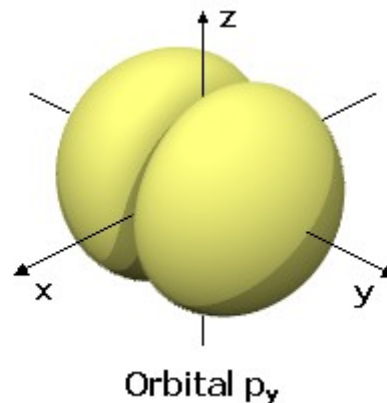
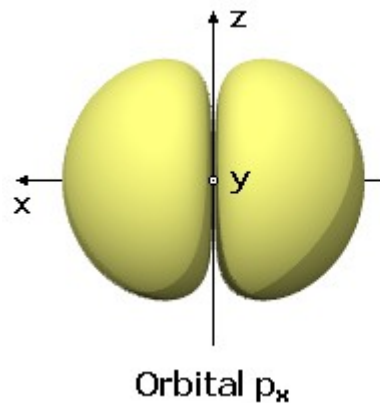
Os orbitais  $p$ :  $l = 1$  (aqui  $2p$ )

$$\Rightarrow L = \sqrt{2} \cdot \hbar$$

- Formas de halteres

- existem 3 orbitais  $2p$ , já que há 3 valores de  $m_l$  possíveis:

$$m_l = -1, 0, 1$$



# O Átomo de Hidrogênio

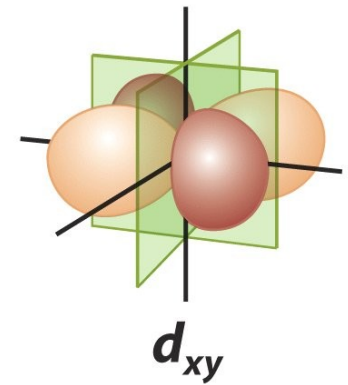
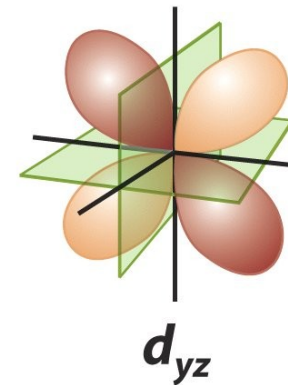
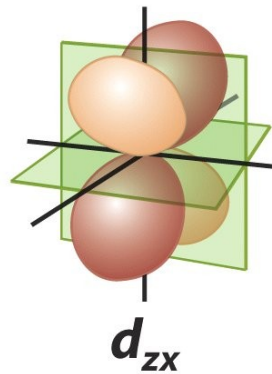
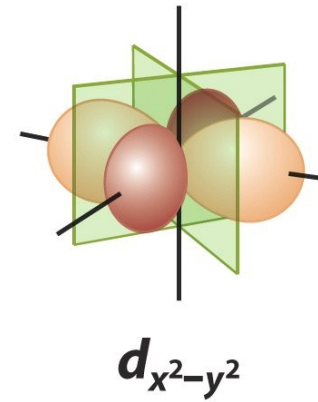
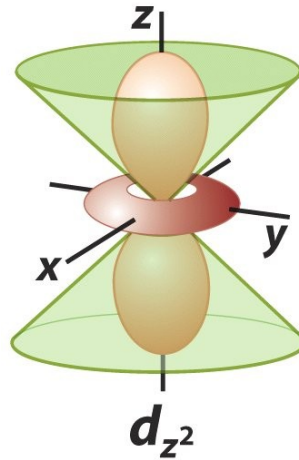
## Os orbitais

Os orbitais  $d$ :  $l = 2$  (aqui  $3d$ )

$$\Rightarrow L = \sqrt{6} \cdot \hbar$$

- Existem 5

$$(m_l = -2, -1, 0, 1, 2)$$



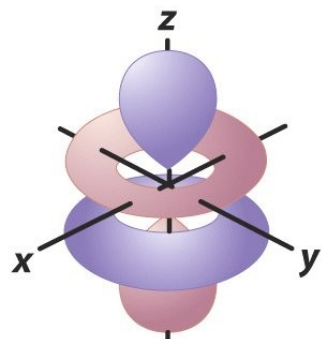
# O Átomo de Hidrogênio

## Os orbitais

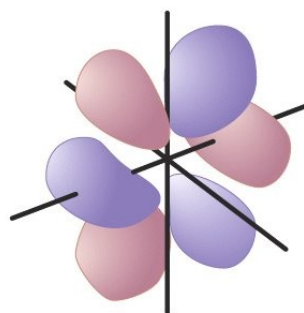
Os orbitais  $f$ :  $l = 3$  (aqui  $4f$ )

$$\Rightarrow L = \sqrt{12} \cdot \hbar$$

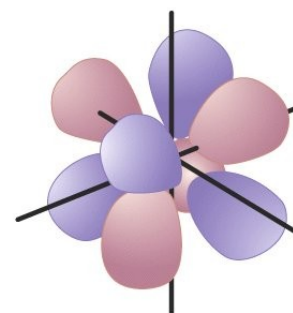
- Existem 7  
( $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ )



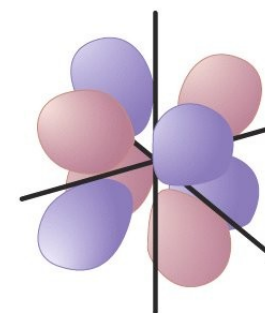
$$5z^3 - 3zr^2$$



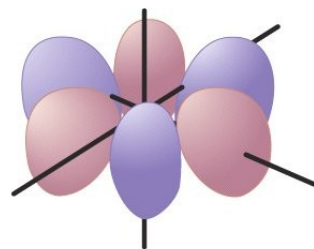
$$5xz^2 - xr^2$$



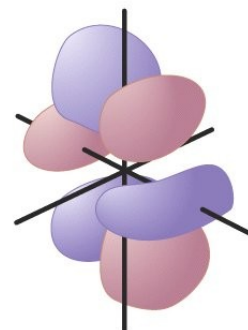
$$zx^2 - zy^2$$



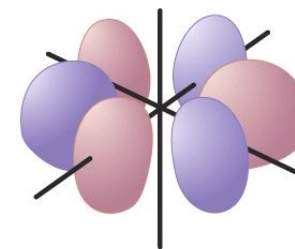
$$xyz$$



$$y^3 - 3yx^2$$



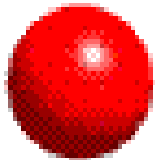
$$5yz^2 - yr^2$$



$$x^3 - 3xy^2$$

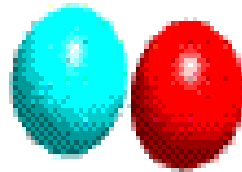
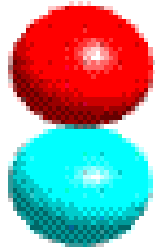
$n$   $l$       Resumo dos orbitais  $d$ ,  $f$ , etc.

1 0  
(1s)

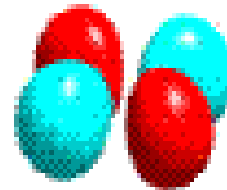
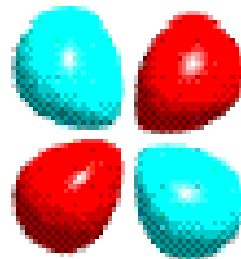
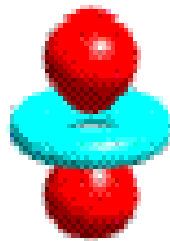


Em um dado orbital, o sinal da função de onda é oposto para lóbulos com cores diferentes (mas a probabilidade é sempre positiva)

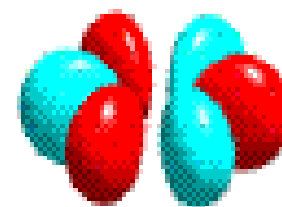
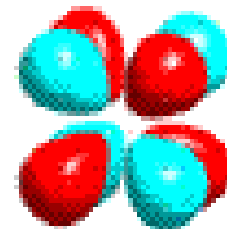
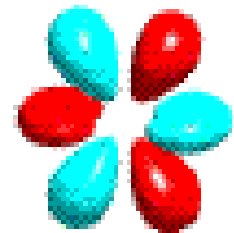
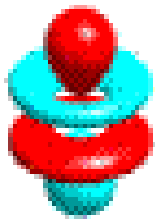
2 1  
(2p)



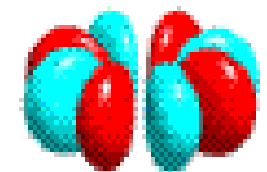
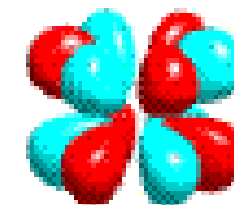
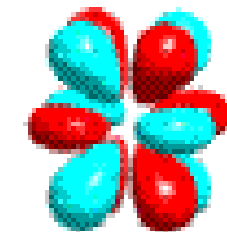
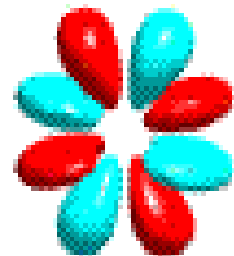
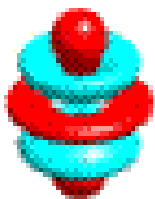
3 2  
(3d)



4 3  
(4f)



5 4  
(5g)



$|m|$

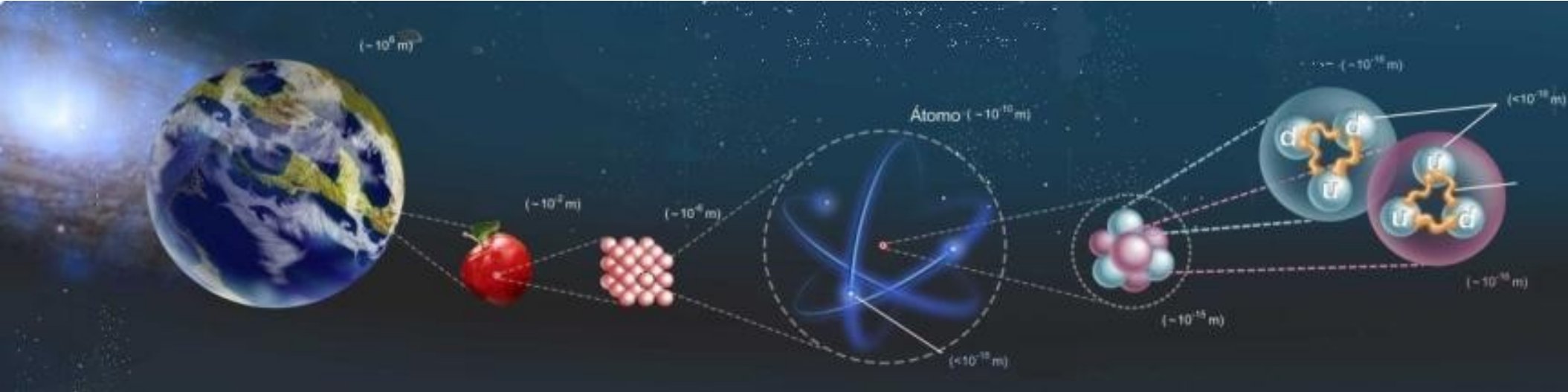
0

1

2

3

4



Universidade Federal do ABC

# Estrutura da Matéria

FIM pra hoje

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>