

# Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

M.I. em Eng. Química e  
Bioquímica

# Aula 4

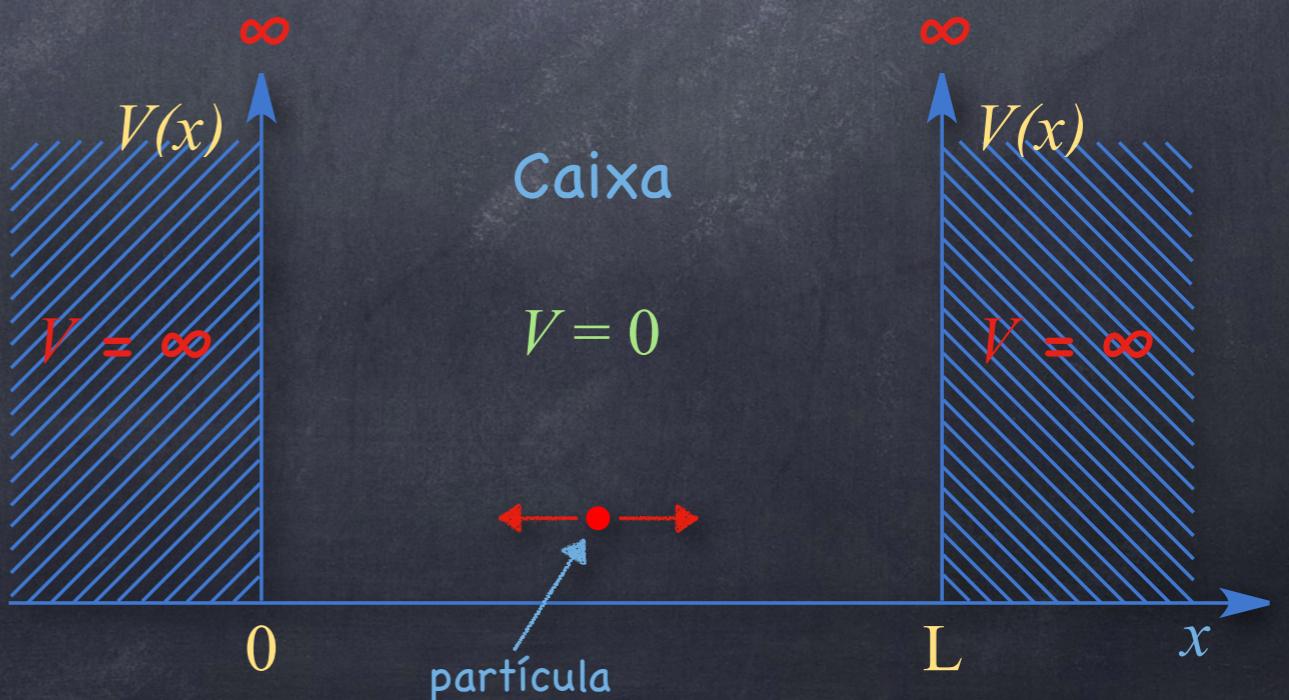
# Teoria atómica

- Equação de Schrödinger a uma dimensão:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m(E_t - V)}{\hbar^2}\Psi(x)$$

- Aplicada ao caso duma partícula numa caixa unidimensional, com potencial nulo dentro da caixa e infinito fora dela:
- Propusemos uma função de onda dada pela expressão:

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$



# Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m(E_t - V)}{\hbar^2}\Psi(x)$$

- Descrição do comportamento duma partícula numa caixa unidimensional, com potencial nulo dentro da caixa e infinito fora dela. Propusemos uma função de onda dada pela expressão:

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

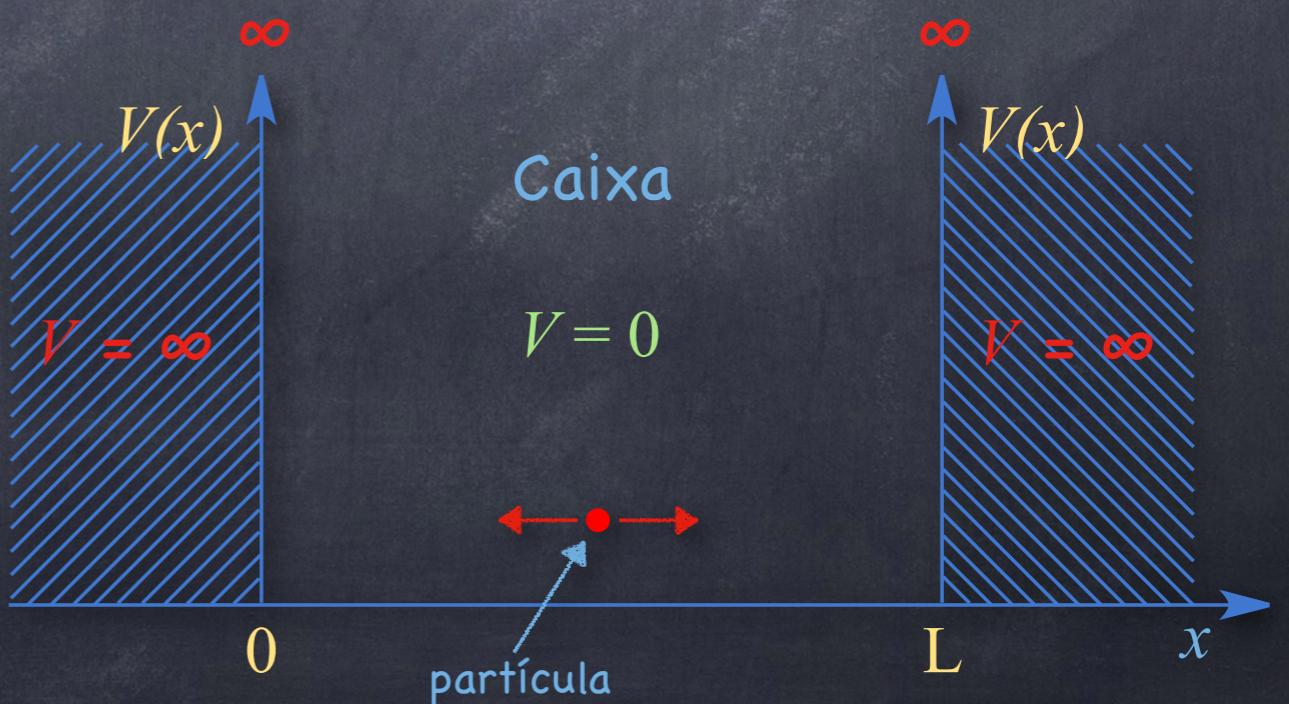
- Que origina a função abaixo, depois da imposição das condições fronteira:

$$\Psi(0) = 0$$

$$\Psi(L) = 0$$

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

em que  $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$



# Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m(E_t - V)}{h^2}\Psi(x)$$

- Equação de Schrödinger a uma dimensão adaptada à caixa unidimensional:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2mE}{h^2} A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

- A função de onda é dada pela expressão:

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{em que} \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad A \text{ é a constante de normalização}$$

- A energia do sistema (que, neste caso, é apenas energia cinética) é dada pela expressão:

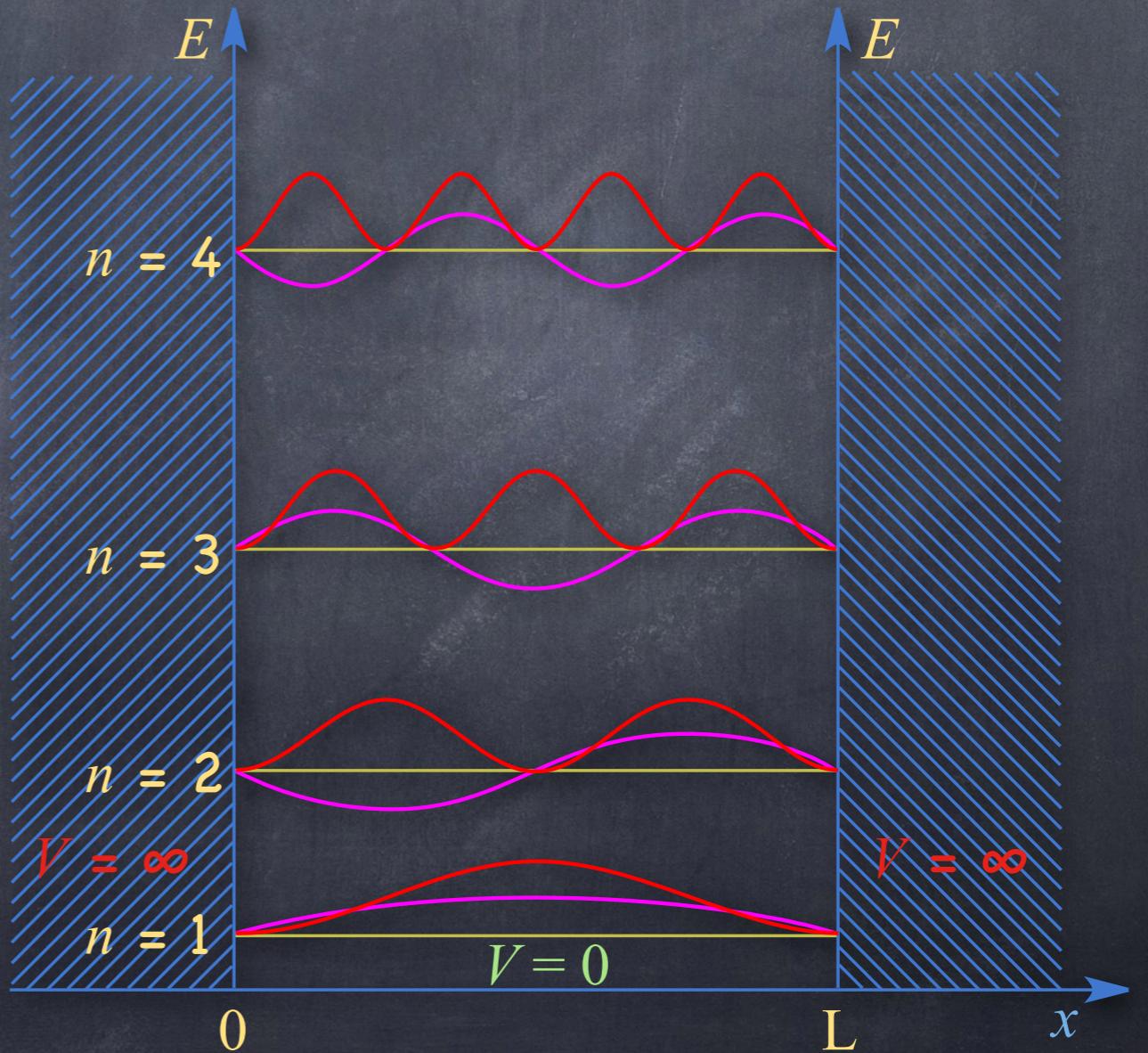
$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

# Teoria atómica

- Quantização da energia devida à imposição de condições fronteira a uma função periódica.
- A cada valor de energia corresponde uma nova função, que é um múltiplo da função base (função com  $n = 1$ ).
- O quadrado da função de onda origina a função probabilidade (a vermelho), que indica a probabilidade de encontrarmos a partícula ao longo da dimensão  $x$ .

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2mE}{h^2} A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

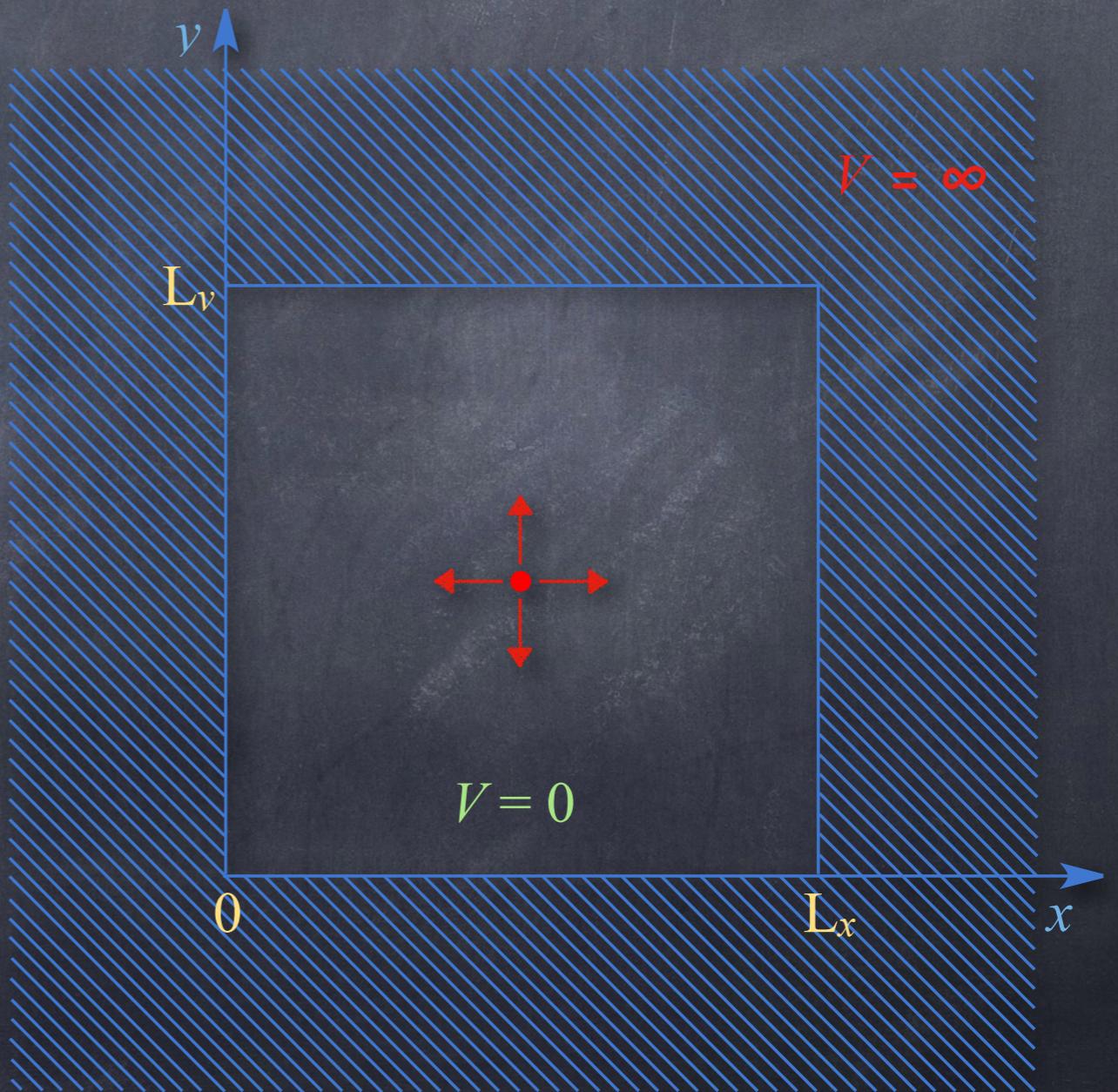
$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$



# Teoria atómica

- Claro que, podemos fazer o mesmo estudo para uma caixa bidimensional, como apresentado no esquema ao lado.
- Agora a partícula pode mover-se em duas dimensões, designadas por  $x$  e  $y$ .
- A equação de Schrödinger a duas dimensões encontra-se acima.

$$\frac{\partial^4 \Psi(x,y)}{\partial x^2 \partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$



# Teoria atómica

$$\frac{\partial^4 \Psi(x,y)}{\partial x^2 \partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$

- A equação de Schrödinger a duas dimensões encontra-se acima.
- Repare-se que a letra grega  $\partial$  é utilizada quando as derivadas são parciais. Neste caso, derivadas parciais em  $x$  e  $y$ .
- O primeiro termo da equação é muitas vezes apresentado como:

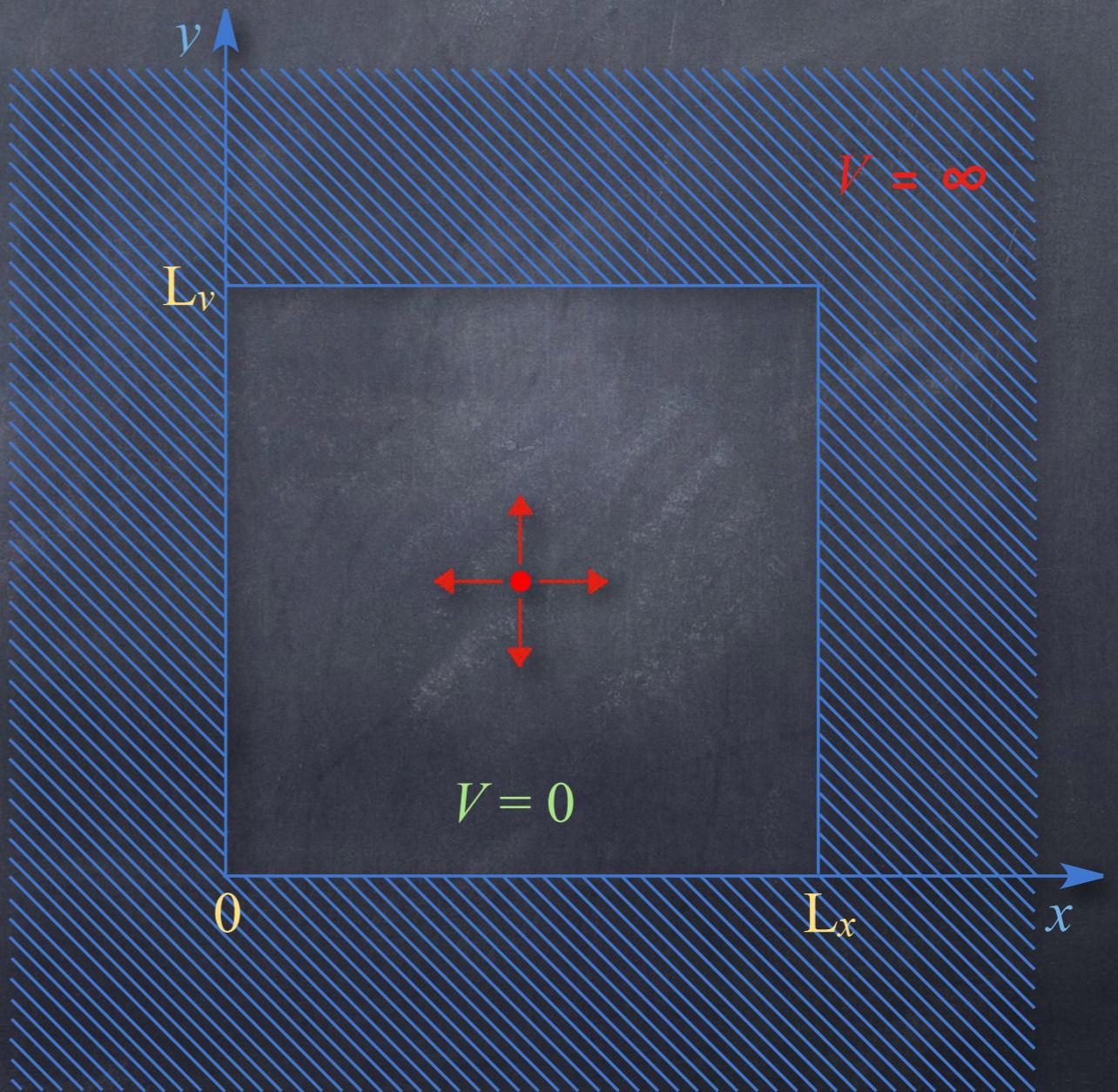
$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$

2ª derivada      2ª derivada  
em ordem a  $x$     em ordem a  $y$

# Teoria atómica

- A equação de Schrödinger a duas dimensões encontra-se ao lado.
- Não faremos deduções matemáticas com esta equação, visto que implicam derivadas parciais, com um grau de dificuldade um pouco mais elevado. Assim, apresentaremos apenas os resultados principais.

$$\frac{\partial^4 \Psi(x,y)}{\partial x^2 \partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$



# Teoria atómica

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$

- Demonstra-se que a função de onda bidimensional é o produto de duas funções de onda unidimensionais, em  $x$  e em  $y$ .
- Como antes tínhamos, para a função em  $x$ :  $\psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$
- Teremos agora:

$$\psi(x) = A_x \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_x}x\right) \quad e \quad \psi(y) = A_y \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_y}y\right)$$

$$\text{com } A_x = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \quad e \quad A_y = \sqrt{\frac{2}{L_y}}$$

# Teoria atómica

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$

- Demonstra-se que a função de onda bidimensional é o produto de duas funções de onda unidimensionais, em  $x$  e em  $y$ .
- As duas funções em  $x$  e em  $y$  são então, respetivamente:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_x}x\right) \quad e \quad \psi(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_y}y\right)$$

# Teoria atómica

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$

- Demonstra-se que a função de onda bidimensional é o produto de duas funções de onda unidimensionais, em  $x$  e em  $y$ .
- Pelo que a função bidimensional ( $\Psi_{x,y}$ ) será:

$$\Psi(x,y) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_x}x\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_y}y\right)$$

# Teoria atómica

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$

- Se substituirmos a equação abaixo no segundo termo da equação, e a sua derivada parcial em  $x,y$  no primeiro termo, e se desenvolvermos a equação resultante, podemos demonstrar que:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right) \text{ quando } V=0$$

- Ou seja, a energia total é a soma das energias em cada dimensão.

$$E = \frac{h^2 n_1^2}{8m L_x^2} + \frac{h^2 n_2^2}{8m L_y^2} \text{ quando } V=0$$

# Teoria atómica

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y)}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y)$$

- Se substituirmos a equação abaixo no segundo termo da equação, e a sua derivada parcial em  $x, y$  no primeiro termo, e se desenvolvermos a equação resultante, podemos demonstrar que:

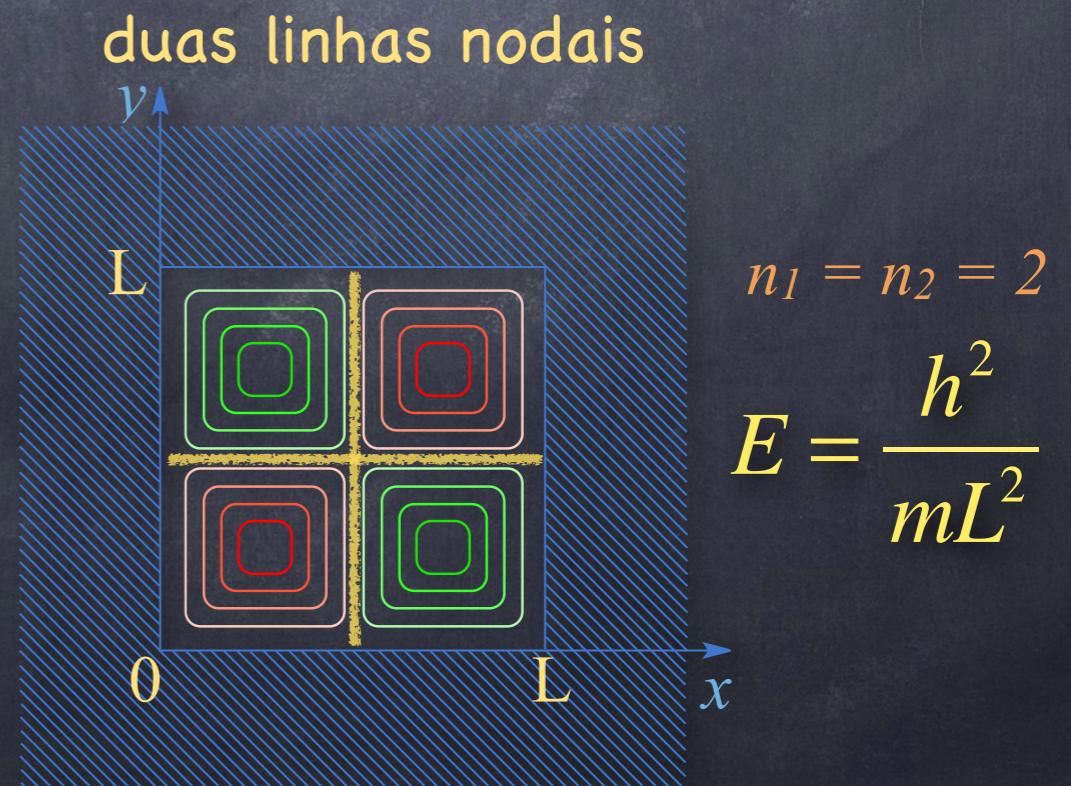
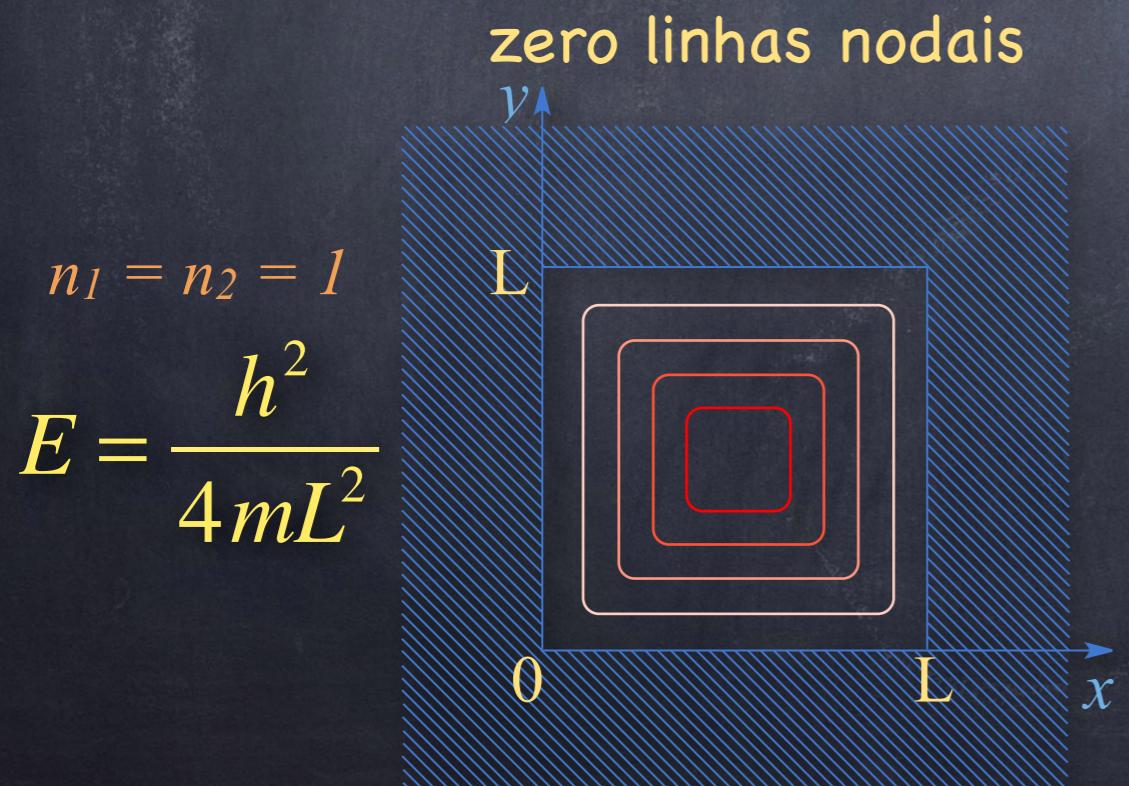
$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right) \text{ quando } V=0$$

- Repare-se que, como temos dois números quânticos independentes, teremos de considerar as diversas combinações possíveis na determinação dos possíveis estados energéticos.

# Teoria atómica

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

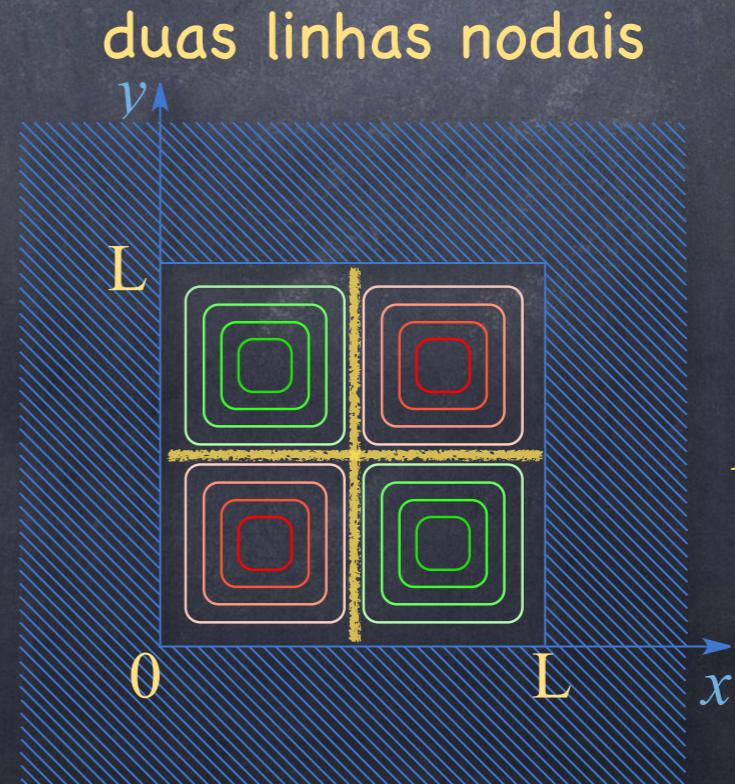
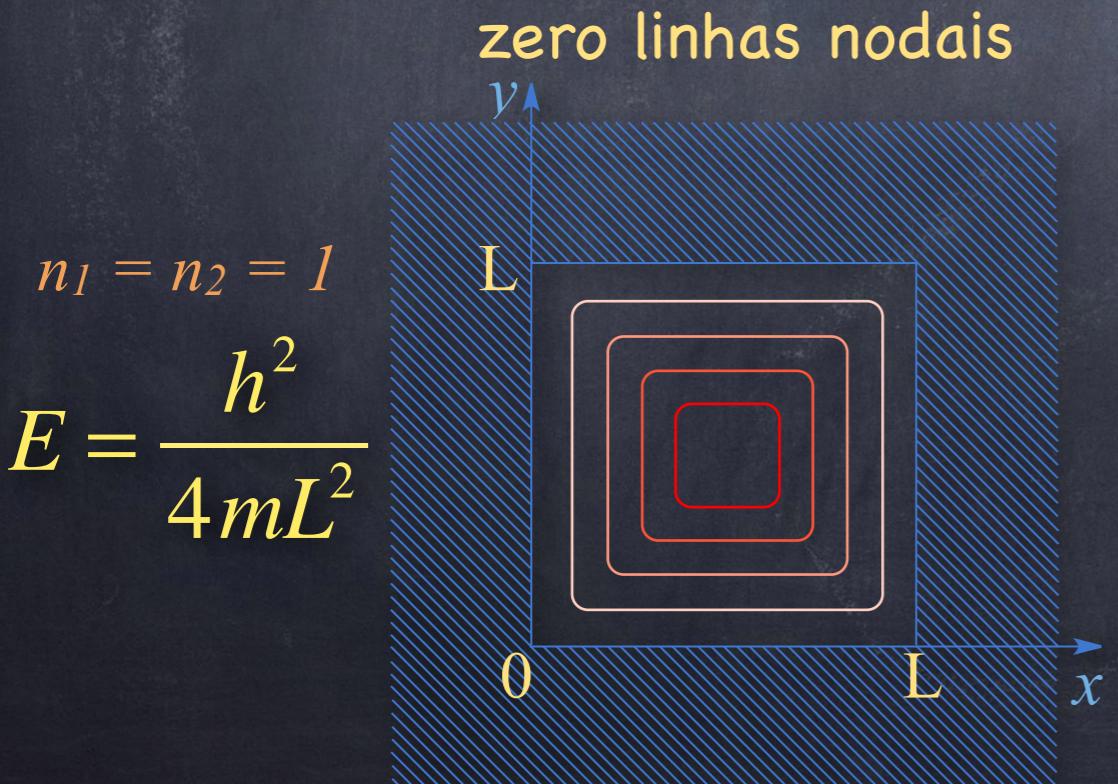
- Repare-se que, como temos dois números quânticos independentes, teremos de considerar as diversas combinações possíveis na determinação dos possíveis estados energéticos.
- Se considerarmos a caixa simétrica, isto é,  $L_x = L_y$ , podemos desenhar alguns exemplos de funções de onda bidimensionais, variando os dois números quânticos:



# Teoria atómica

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

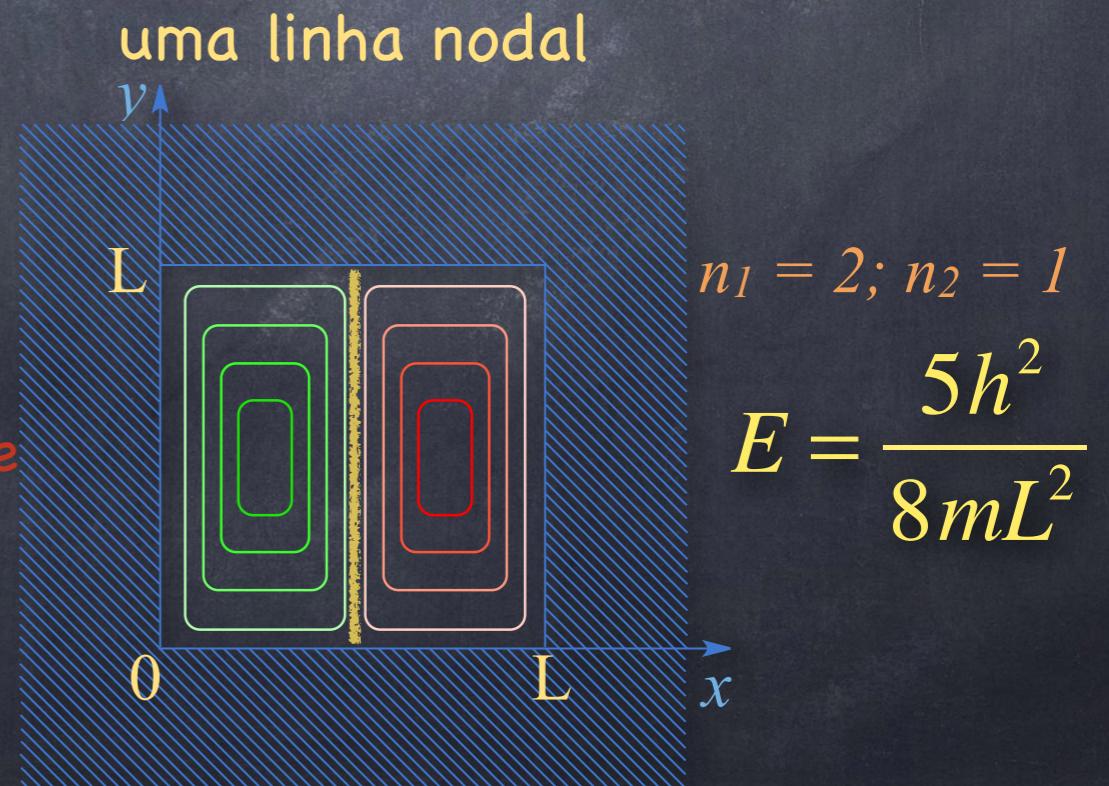
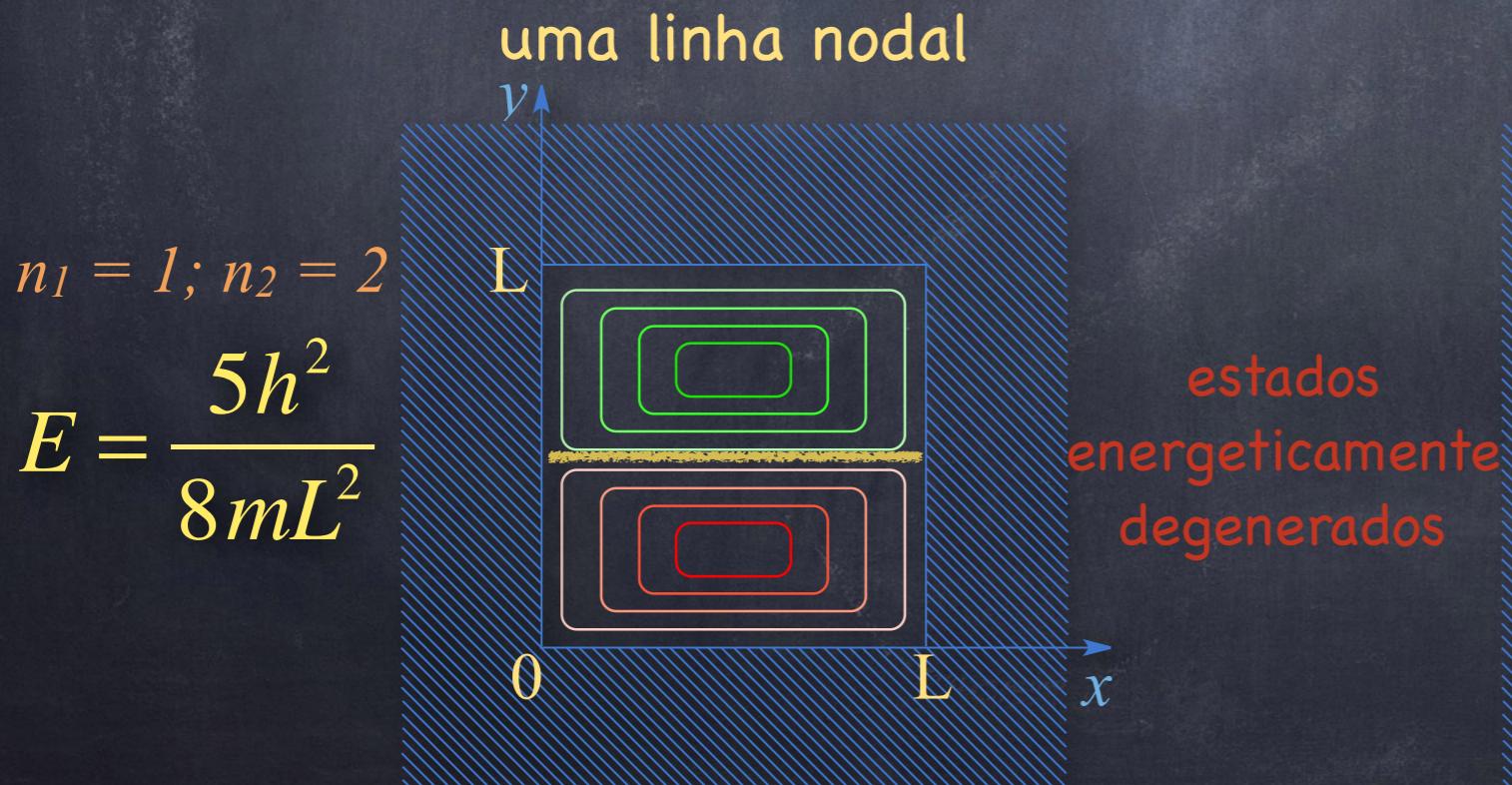
- Se considerarmos a caixa simétrica, isto é,  $L_x = L_y$ , podemos desenhar alguns exemplos de funções de onda bidimensionais, variando os dois números quânticos.
- As linhas descrevem zonas de isodensidade da função de onda, com as linhas mais claras a indicarem valores mais baixos.



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

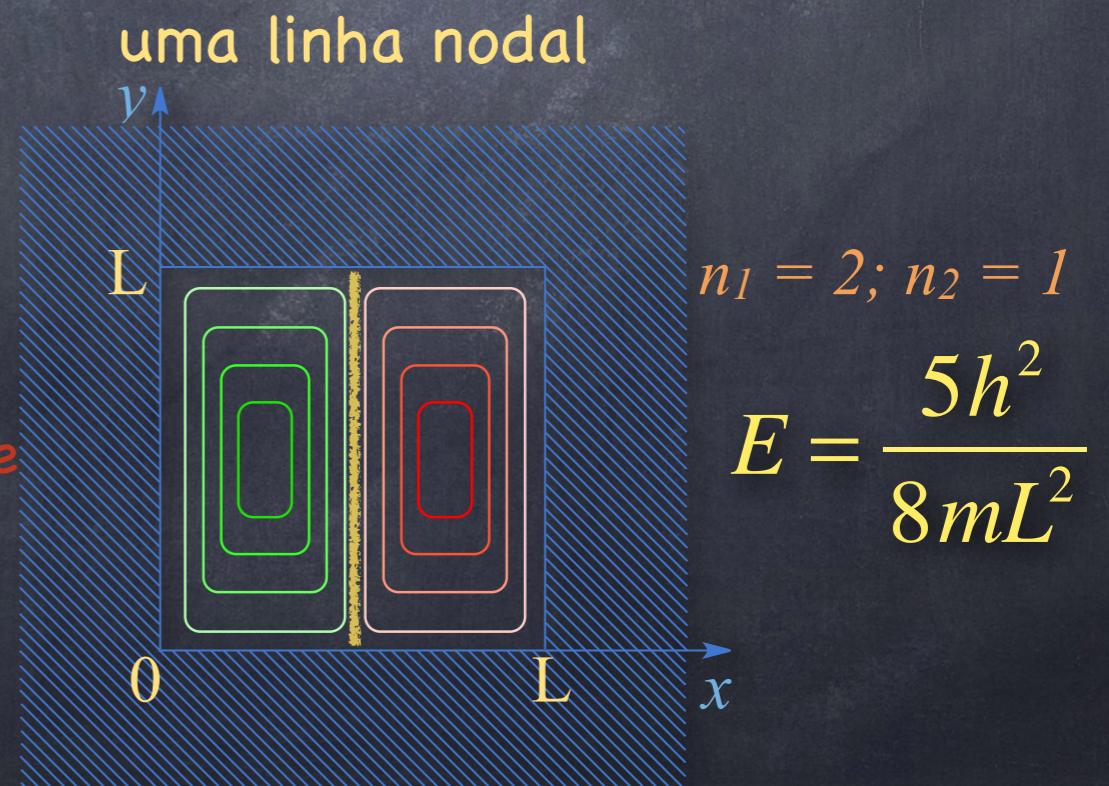
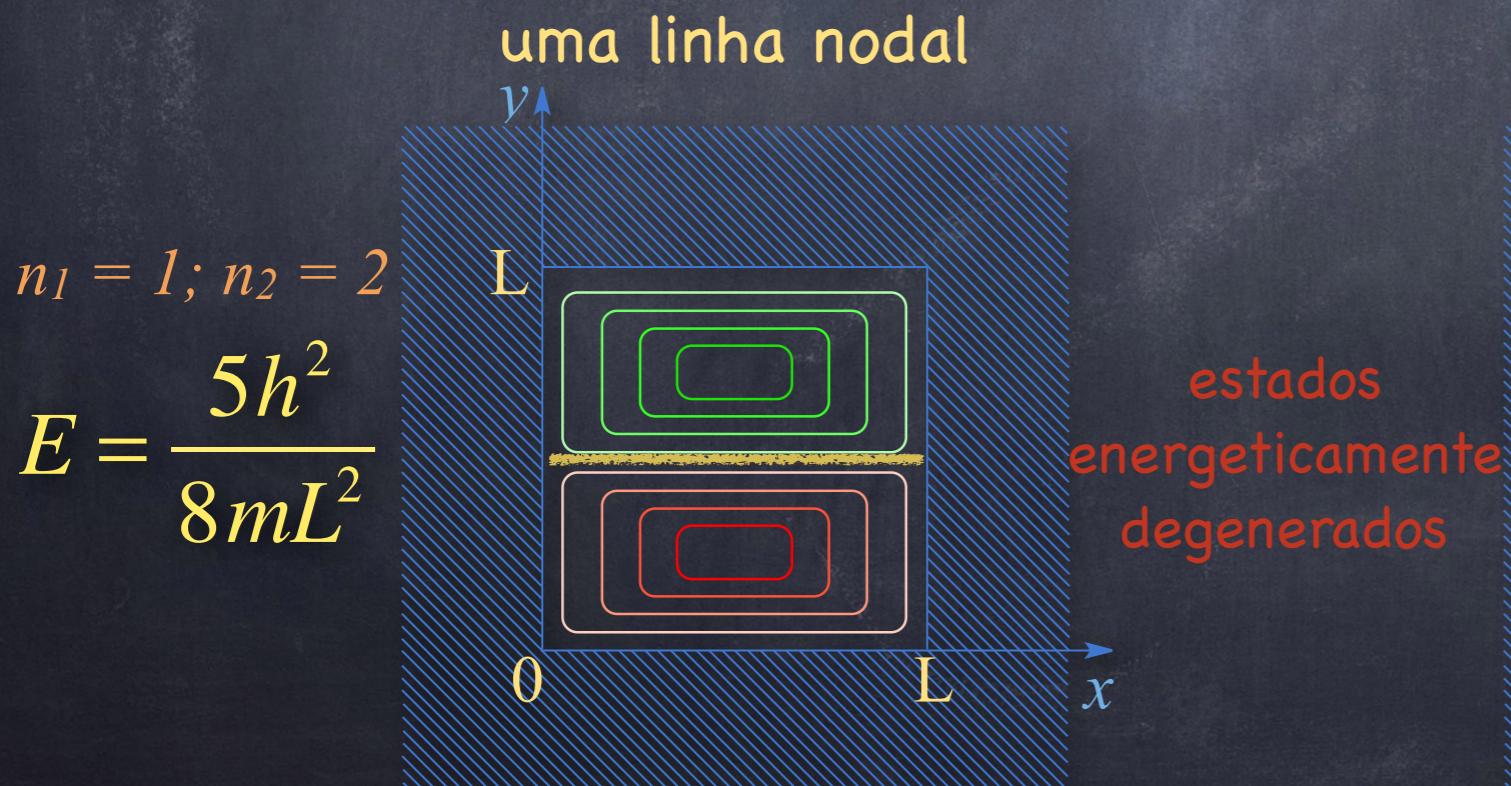
- Se considerarmos a caixa simétrica, isto é,  $L_x = L_y$ , podemos desenhar alguns exemplos de funções de onda bidimensionais, variando os dois números quânticos.
- As linhas descrevem zonas de isodensidade da função de onda, com as linhas mais claras a indicarem valores mais baixos.



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

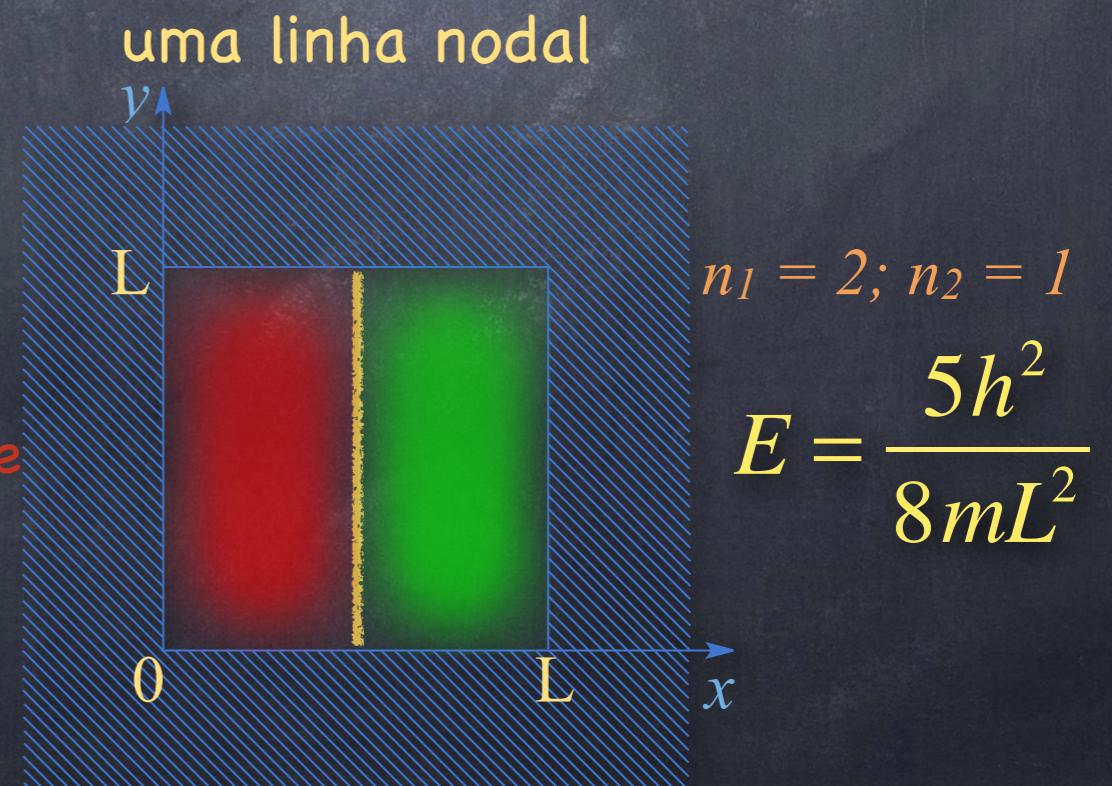
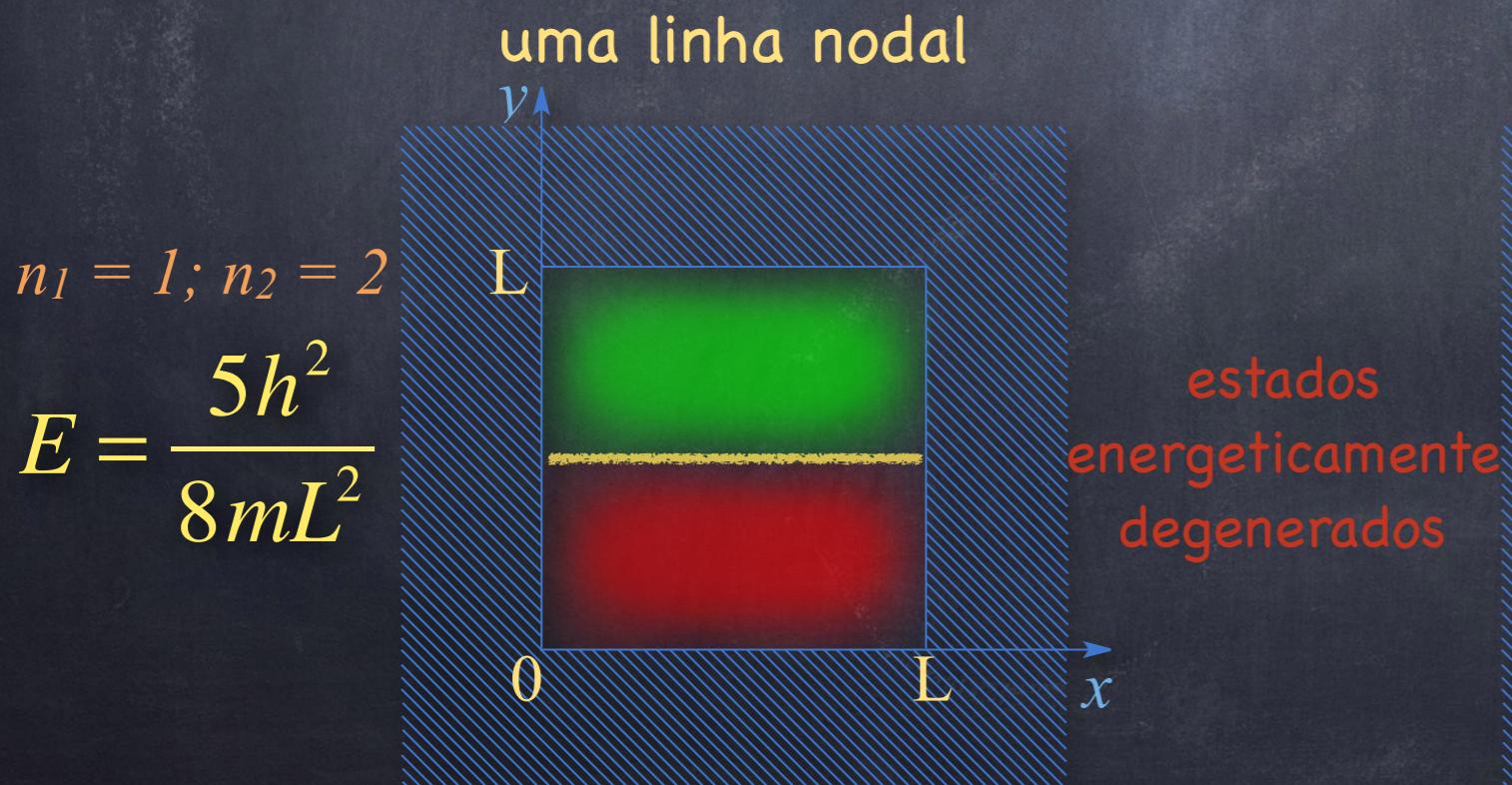
- As cores **verde** e **vermelho** nas funções de onda, indicam fases opostas. (Aconselha-se a comparar com a caixa unidimensional.) No entanto, a probabilidade de encontrar a partícula dentro da caixa será dada pelo quadrado da função de onda, pelo que será sempre positiva.



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

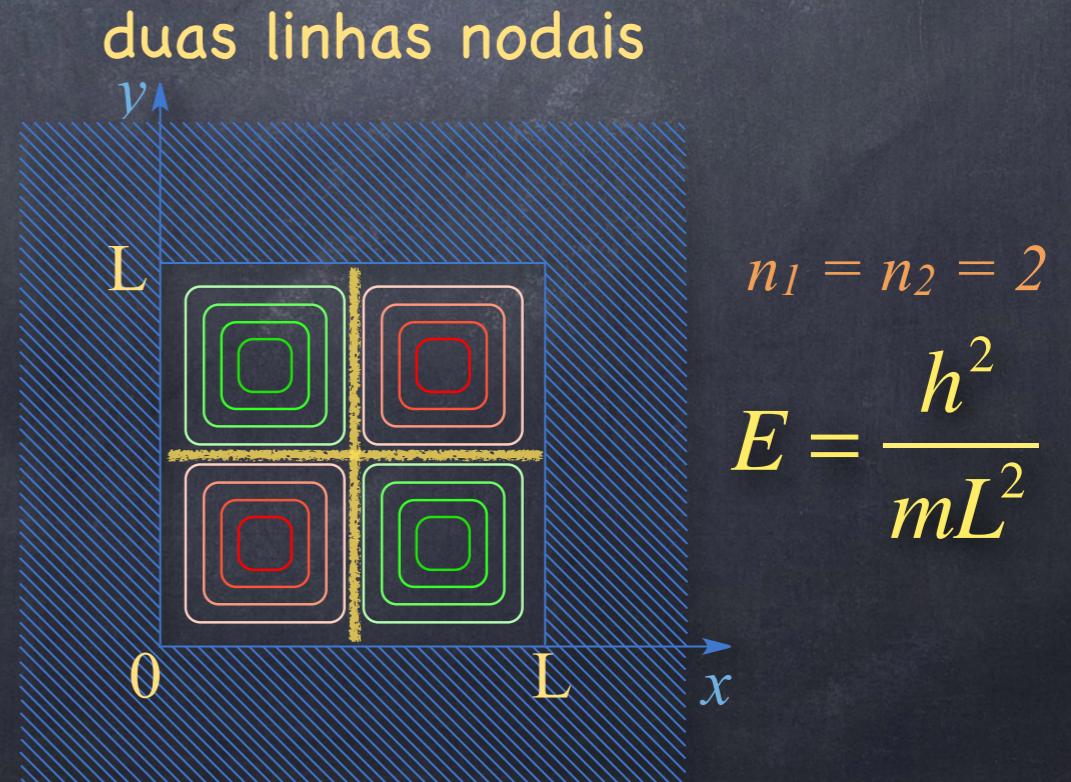
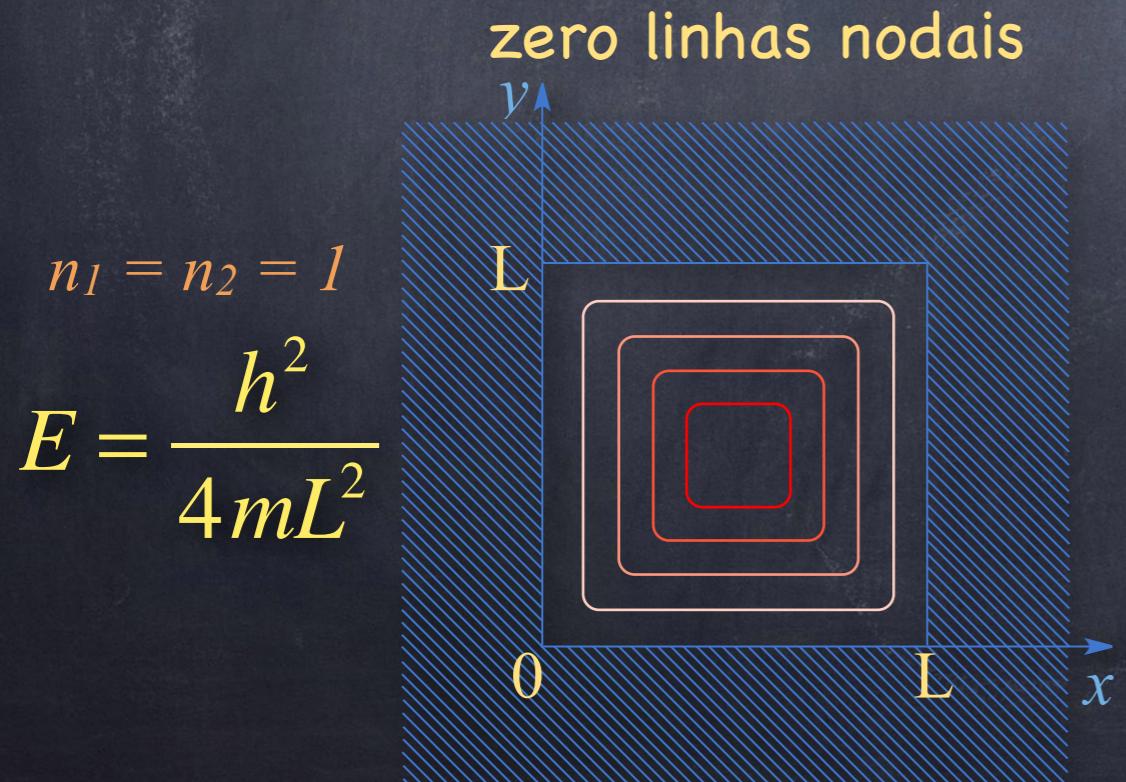
- Uma outra forma de visualizar a variação de amplitude da função de onda é através de densidade de cor, como nos diagramas abaixo.
- Maior densidade de cor indica maiores amplitudes da função de onda.



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

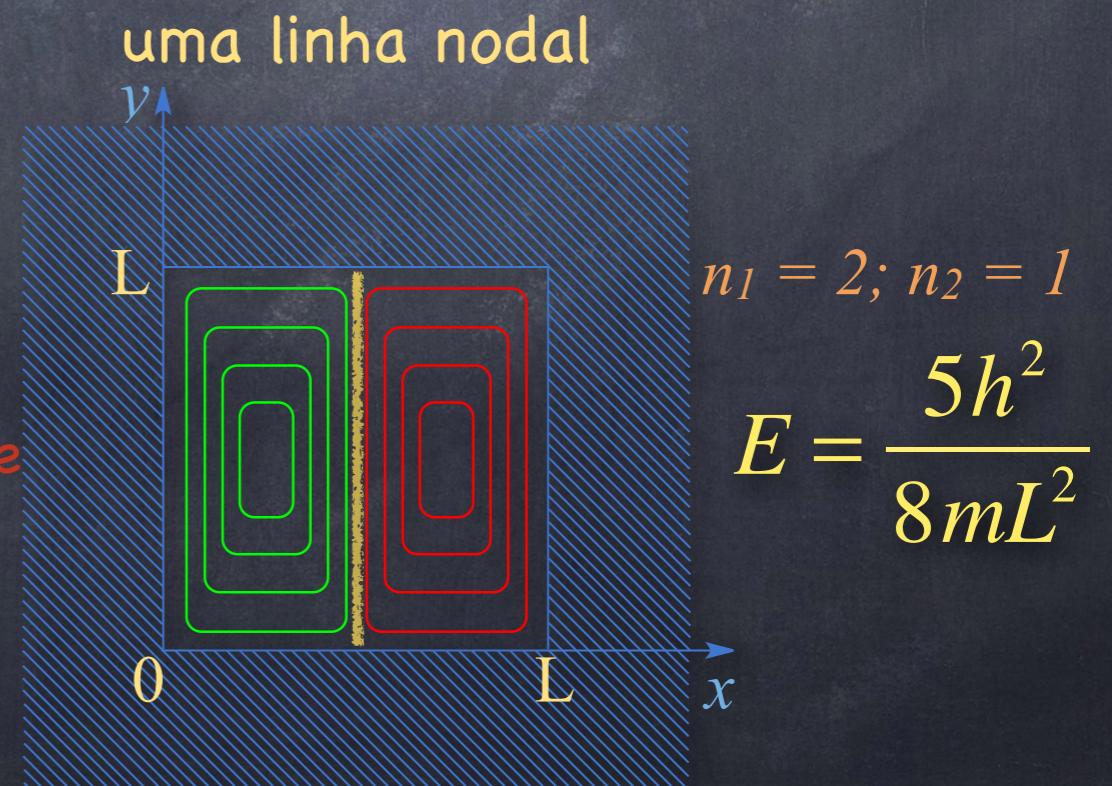
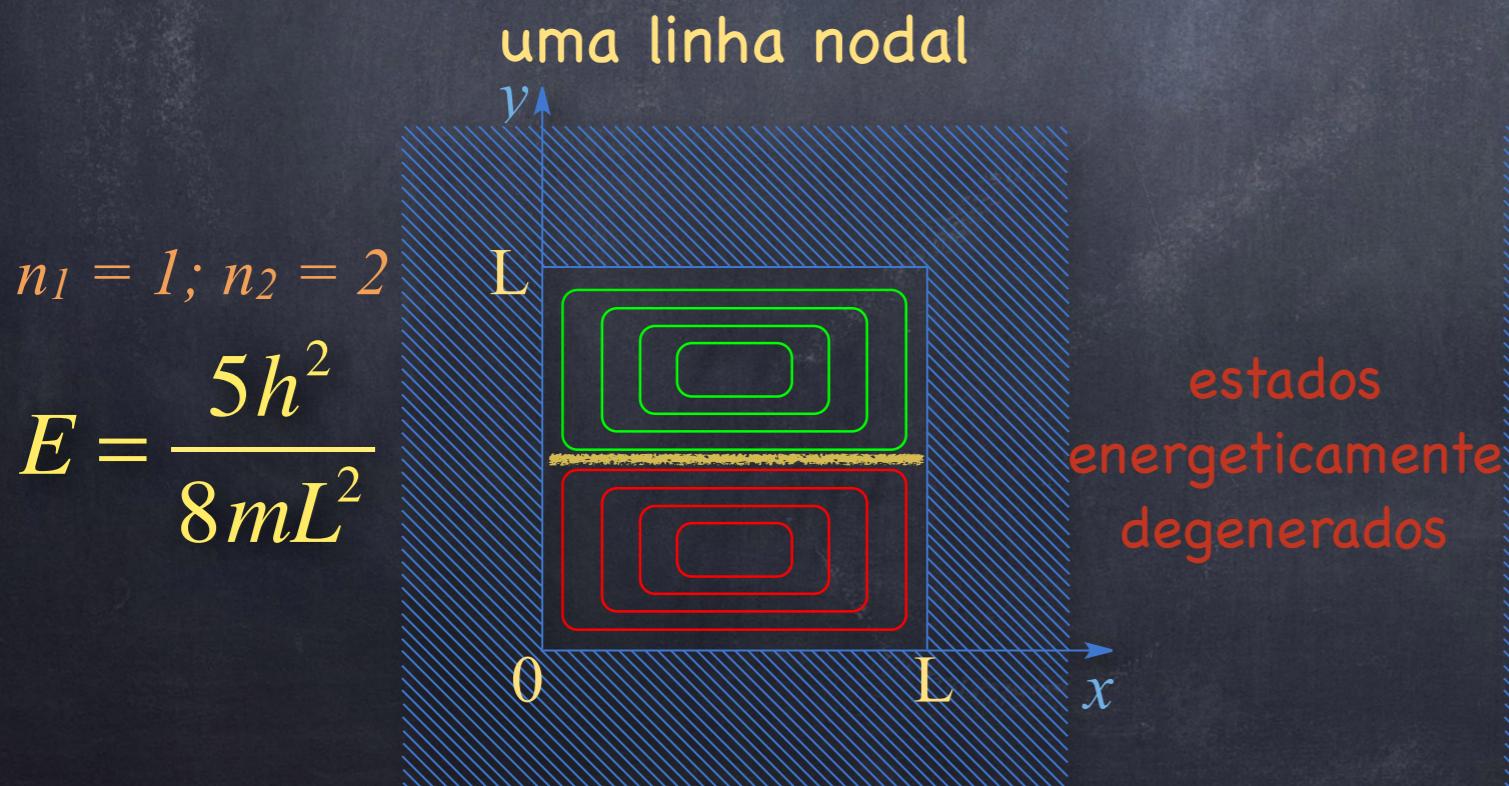
- No caso das duas funções abaixo, é fácil perceber-se que a distribuição probabilística é simétrica. Num caso **sem linhas nodais** e no outro caso com **duas linhas nodais**.
- Repare-se que estes estados **(1,1)** e **(2,2)** são únicos e, como tal, têm de originar distribuições simétricas.



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

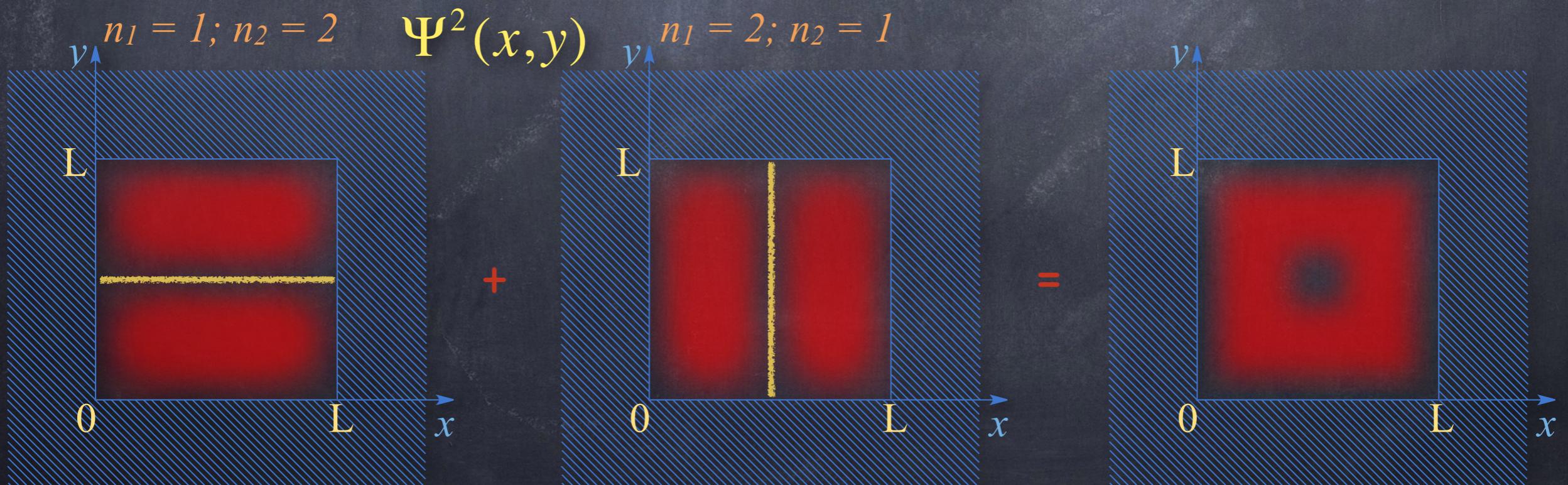
- Por outro lado, as duas distribuições abaixo, independentemente, não criam a mesma probabilidade em  $x$  e em  $y$ . No entanto, como as duas funções são degeneradas (mesma energia), a soma dos seus quadrados origina uma função de distribuição simétrica, de probabilidade nula no centro da caixa.



# Teoria atómica

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

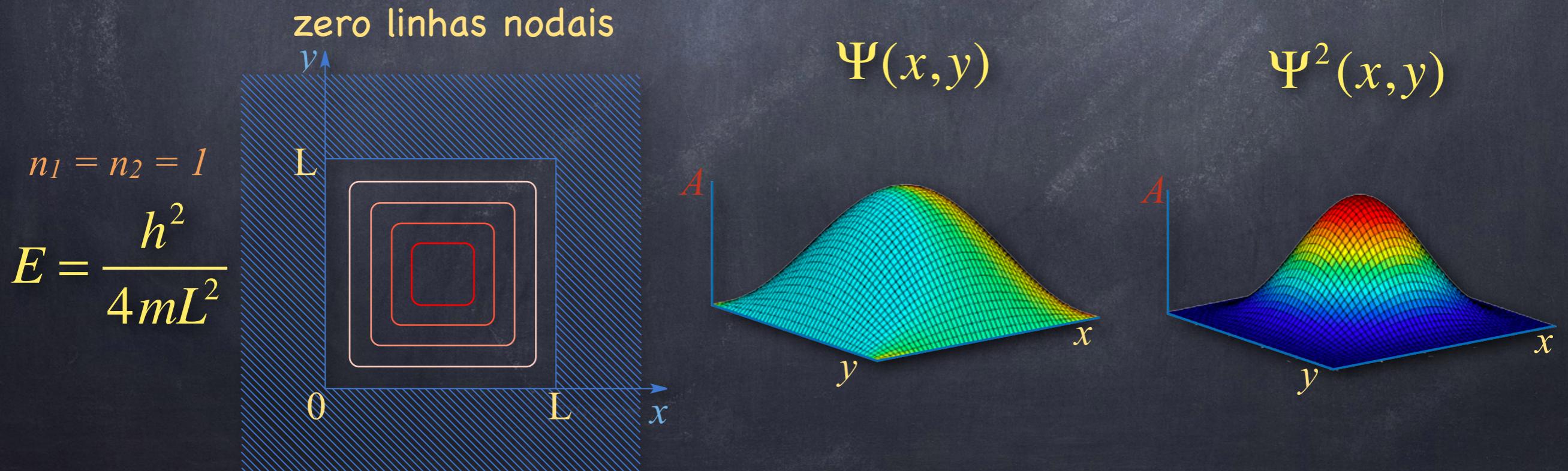
- Por outro lado, as duas distribuições abaixo, independentemente, não criam a mesma probabilidade em  $x$  e em  $y$ . No entanto, como as duas funções são degeneradas (mesma energia), a soma dos seus quadrados origina uma função de distribuição simétrica, de probabilidade nula no centro da caixa. Ou seja, a probabilidade tem a forma dum anel, com zero probabilidade no centro e no bordo.



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

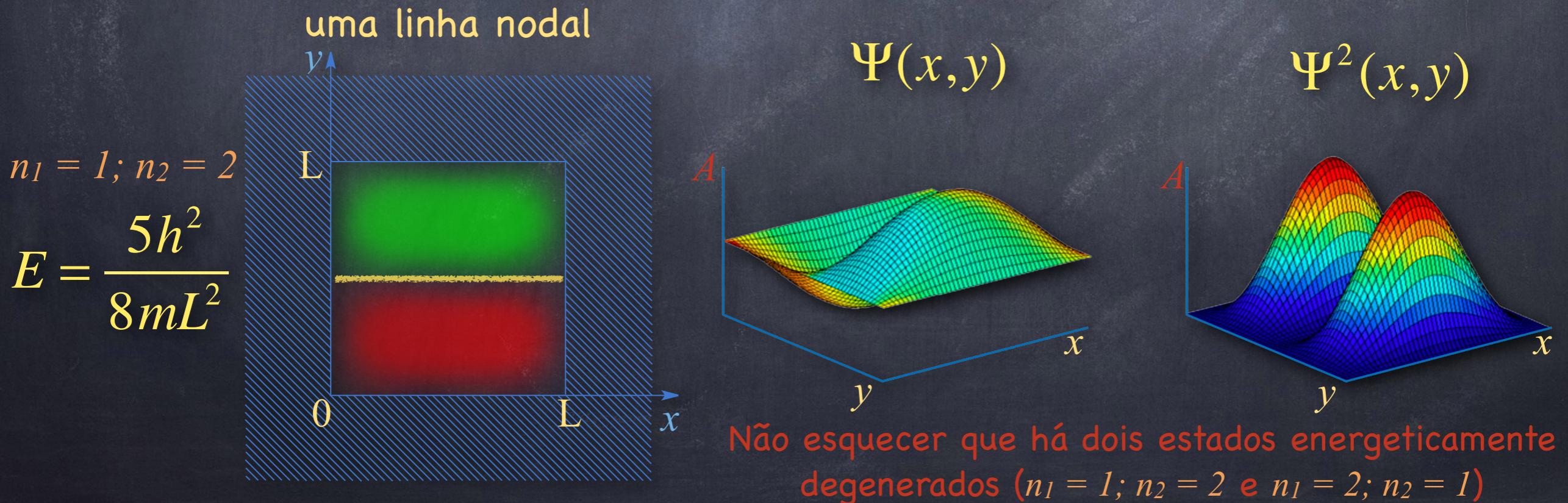
- Podemos também representar a amplitude da função, ou o seu quadrado (probabilidade) numa terceira coordenada, o que permite ter uma visualização tridimensional das grandezas. No entanto, é importante não esquecer que estamos a falar de probabilidade numa superfície (funções bidimensionais). A terceira dimensão é apenas a amplitude numérica dessa probabilidade no plano  $x,y$ .



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

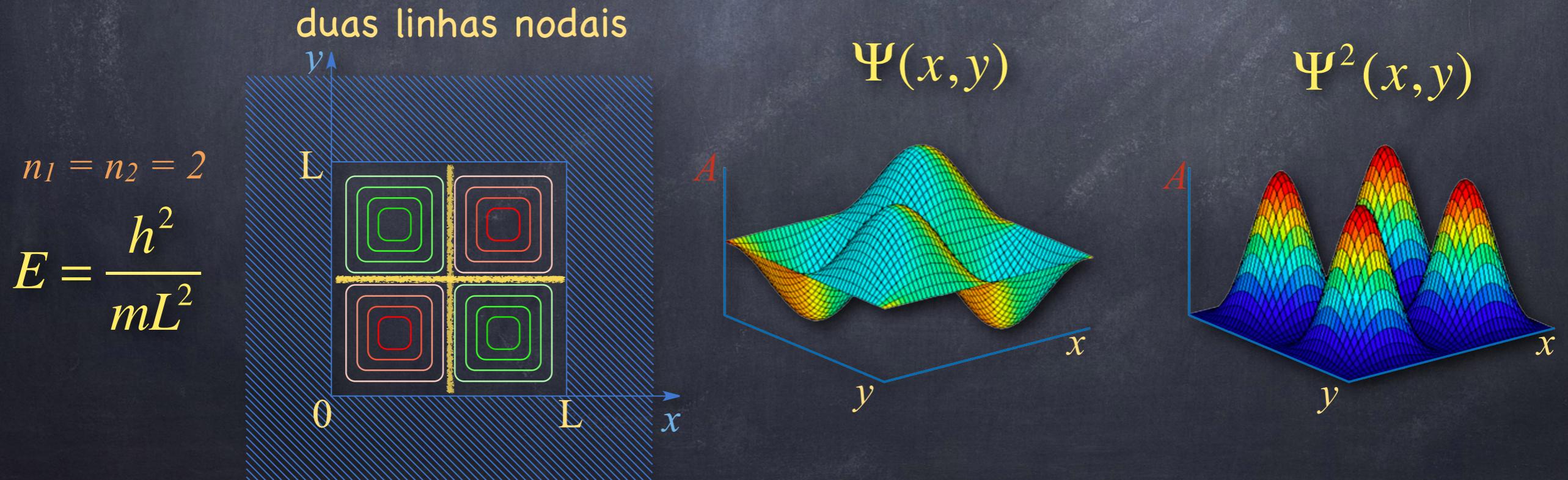
- Podemos também representar a amplitude da função, ou o seu quadrado (probabilidade) numa terceira coordenada, o que permite ter uma visualização tridimensional das grandezas. No entanto, é importante não esquecer que estamos a falar de probabilidade numa superfície (funções bidimensionais). A terceira dimensão é apenas a amplitude numérica dessa probabilidade no plano  $x,y$ .



# Teoria atómica

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right)$$

- Podemos também representar a amplitude da função, ou o seu quadrado (probabilidade) numa terceira coordenada, o que permite ter uma visualização tridimensional das grandezas. No entanto, é importante não esquecer que estamos a falar de probabilidade numa superfície (funções bidimensionais). A terceira dimensão é apenas a amplitude numérica dessa probabilidade no plano  $x,y$ .



# Teoria atómica

- É evidente que podemos expandir a nossa discussão ao caso duma partícula numa caixa tridimensional, em  $x,y,z$ .
- Neste caso a equação de Schrödinger terá a forma:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y,z)$$

- A função de onda em  $x,y,z$  terá a forma:

$$\Psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_x}x\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_y}y\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n_3\pi}{L_z}z\right)$$

# Teoria atómica

- A equação de Schrödinger tridimensional terá a forma:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m(E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y,z)$$

- A função de onda em  $x,y,z$  terá a forma:

$$\Psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_x}x\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_y}y\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n_3\pi}{L_z}z\right)$$

- E a expressão da energia em  $x,y,z$  será:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

# Teoria atómica

- A função de onda em  $x,y,z$  terá a forma:

$$\Psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{L_x}x\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{L_y}y\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n_3\pi}{L_z}z\right)$$

- E a expressão da energia em  $x,y,z$  será:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

- Ou seja, a função de onda tridimensional é o produto de três funções de onda unidimensionais, enquanto que a energia global é a soma das três componentes monodimensionais.

# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

- No caso da partícula numa caixa unidimensional, vimos que necessitávamos de duas dimensões para representarmos a função de onda ou o seu quadrado (probabilidade). A segunda dimensão representava amplitude da função.
- No caso da partícula numa caixa bidimensional, vimos que necessitávamos de três dimensões para representarmos a função de onda ou o seu quadrado (probabilidade). A terceira dimensão representava amplitude da função. Caso pretendêssemos usar apenas duas dimensões, teríamos de utilizar um código de cores, ou linhas de isodensidade.
- É evidente que representar funções tridimensionais, utilizando uma coordenada para representar a amplitude da função, requer 4 dimensões, o que não é viável.

# Teoria atómica

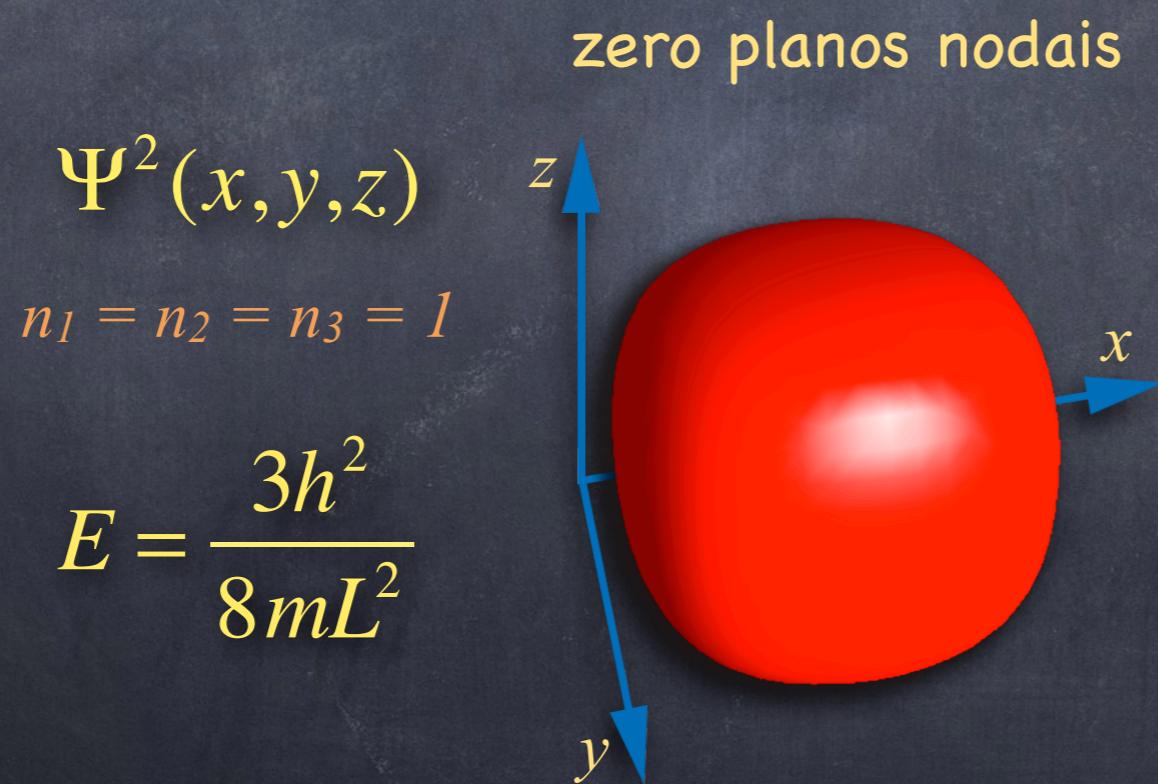
$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

- É evidente que representar funções tridimensionais, utilizando uma coordenada para representar a amplitude da função, requer 4 dimensões, o que não é viável.
- Para obviar este problema, é usual representar as funções tridimensionais, escolhendo um valor arbitrário para as suas amplitudes.
- Repare-se que, sendo um valor arbitrário, significa que cada um poderá representar as funções como bem entender. Claro que a sua forma será sempre a mesma, independentemente da escolha das amplitudes, mas é necessário ter em atenção que quando comparamos funções tridimensionais, é necessário garantirmos que estamos a comparar amplitudes iguais.
- Como este problema se coloca, também, em superfícies atómicas e moleculares, voltaremos a ele mais tarde, quando falarmos do átomo de hidrogénio.

# Teoria atómica

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

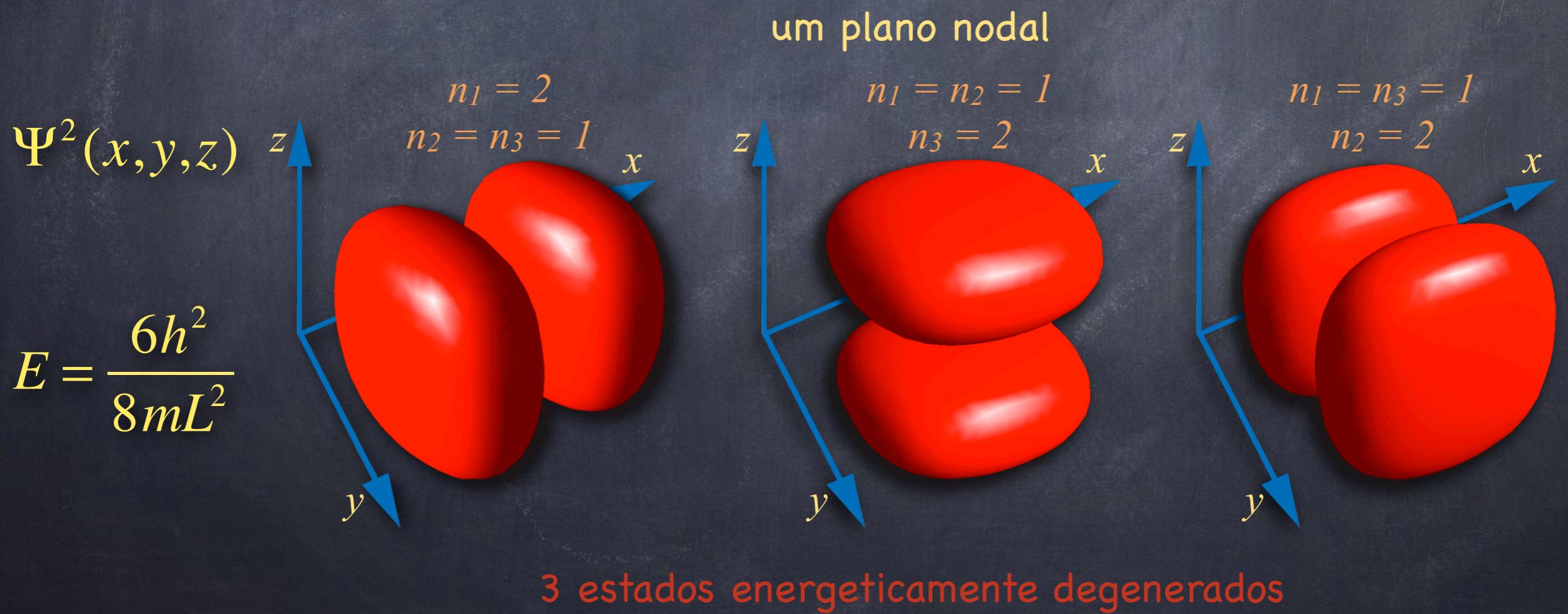
- De momento, vejamos algumas superfícies tridimensionais, calculadas para uma partícula numa caixa cúbica ( $L_x = L_y = L_z$ ), com isodensidade constante.



# Teoria atómica

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

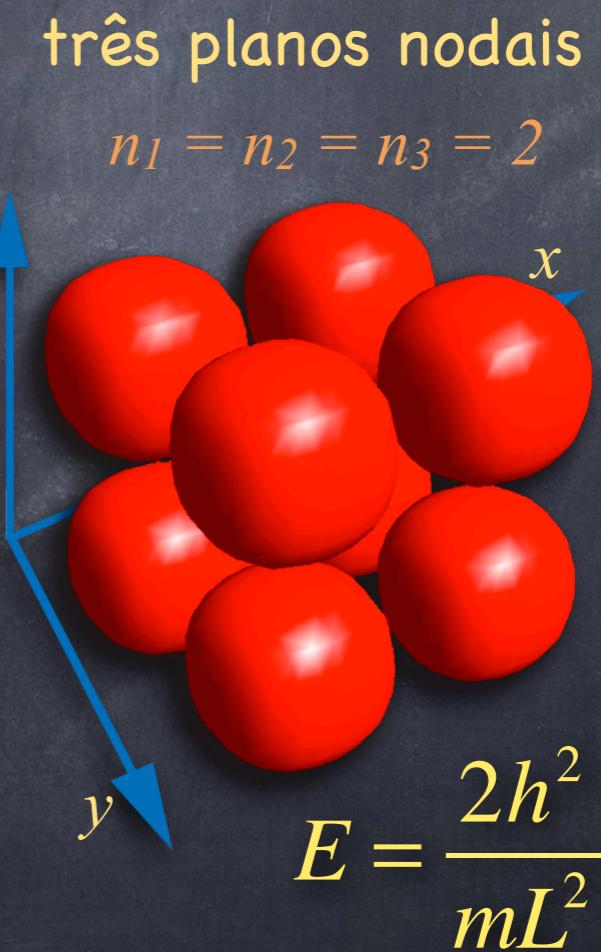
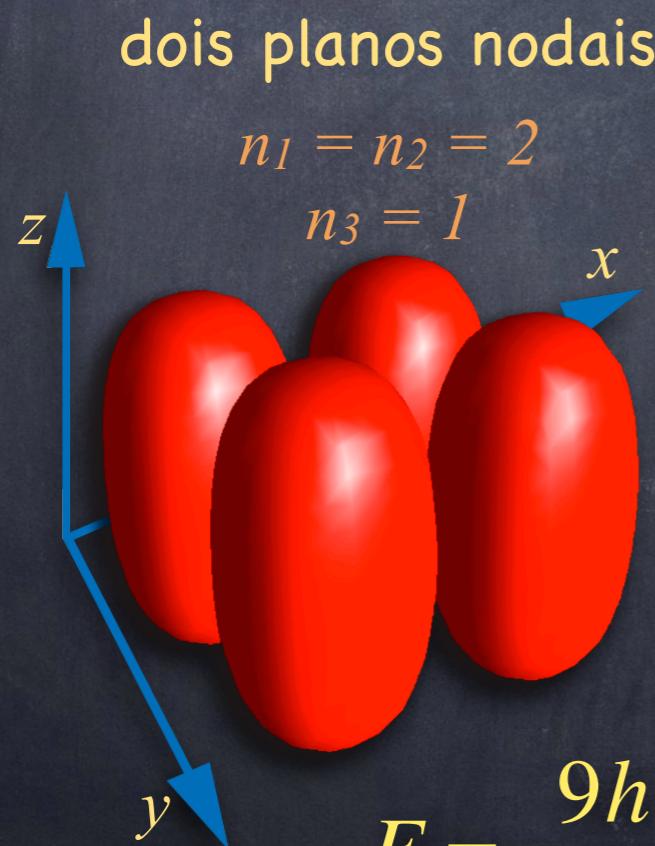
- De momento, vejamos algumas superfícies tridimensionais, calculadas para uma partícula numa caixa cúbica ( $L_x = L_y = L_z$ ), com isodensidade constante.



# Teoria atómica

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

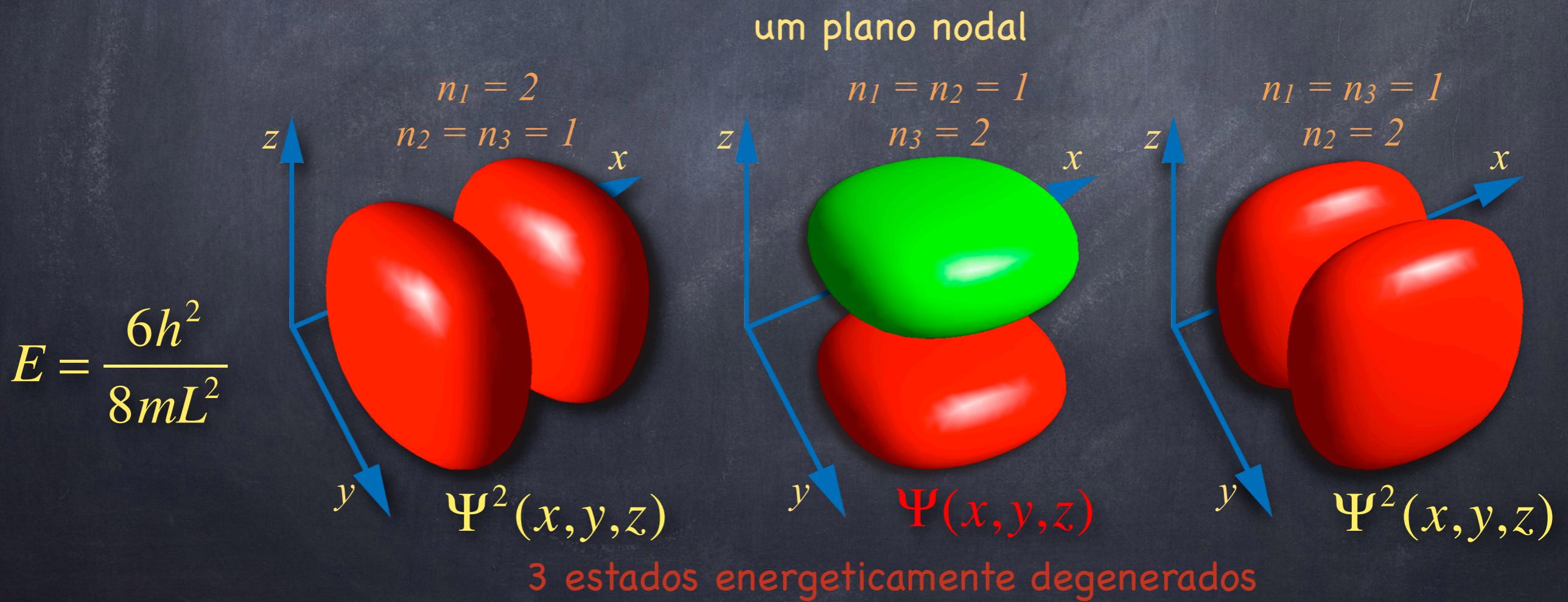
- De momento, vejamos algumas superfícies tridimensionais, calculadas para uma partícula numa caixa cúbica ( $L_x = L_y = L_z$ ), com isodensidade constante.



# Teoria atómica

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

- As superfícies que temos estado a visualizar correspondem a superfícies de probabilidade ( $\Psi^2$ ). No entanto, as superfícies correspondentes às respetivas funções de onda ( $\Psi$ ) são análogas, evidenciando-se os sinais das funções de onda com duas cores.



# Teoria atómica

- Resumindo:

- Os números quânticos têm origem nas funções de onda monodimensionais que são utilizadas na construção da função de onda multidimensional.
- Cada função monodimensional origina um número quântico. Logo, a cada dimensão está associado um número quântico.
- O número de estados degenerados aumenta com o número de dimensões.

# Teoria atómica

- Até ao momento temos estado a aplicar a equação de Schrödinger a sistemas abstratos, com geometrias não esféricas, considerando a energia potencial como sendo nula.
- Claro que, num átomo de hidrogénio, a geometria eletrónica terá de ser esférica (ou seja, a partícula - eletrão - está confinada a uma *caixa esférica*), devida à ação dumha carga positiva central (**núcleo**, neste caso um único **protão**), que origina uma atração entre as partículas, criadora dumha componente de energia potencial não nula.
- Sem entrarmos em pormenores matemáticos, de complexidade acima do aceitável ao nível da UC, iremos apenas analisar os princípios de tratamento da situação acima descrita, bem como as consequências mais importantes.

# Teoria atómica

- No entanto, antes disso, vamos comparar duas formas de apresentação da equação de Schrödinger (**independente do tempo**) e analisar o modo de interconversão entre elas.
- A equação de Schrödinger que temos estado a utilizar tem a forma:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m_e (E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y,z)$$

# Teoria atómica

- Antes disso, vamos comparar duas formas de apresentação da equação de Schrödinger (**independente do tempo**) e analisar o modo de interconversão entre elas.
- A equação de Schrödinger que temos estado a utilizar tem a forma:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m_e (E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y,z)$$

- No entanto, a forma mais conhecida desta famosa equação é muito mais elegante:

$$\hat{H} \Psi = E\Psi$$

- Vamos ver que esta equação é apenas uma simplificação da forma, aparentemente, mais complexa, acima.

# Teoria atómica

- Começando com a equação diferencial:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m_e (E_t - V)}{h^2} \Psi(x,y,z)$$

- Vamos primeiro usar a terminologia comum, que substitui as derivadas parciais, no primeiro termo da equação, pelo operador laplaciano:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$$

- Eliminando a informação das coordenadas na função, teremos então:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{8\pi^2 m_e (E_t - V)}{h^2} \Psi = -\frac{8\pi^2 m_e (E_t - V)}{h^2} \Psi$$

# Teoria atómica

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{8\pi^2 m_e (E_t - V)}{h^2} \Psi = -\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E_t - V) \Psi$$

- Podendo esta equação ser reescrita como:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E_t - V) \Psi = 0$$

- Que pode ser rearranjada, multiplicando por  $-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla^2 \Psi) + V \Psi = E \Psi$$

# Teoria atómica

- Se designarmos  $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}(\nabla^2 \Psi) + V$  pelo operador Hamiltoniano  $H$ , teremos:

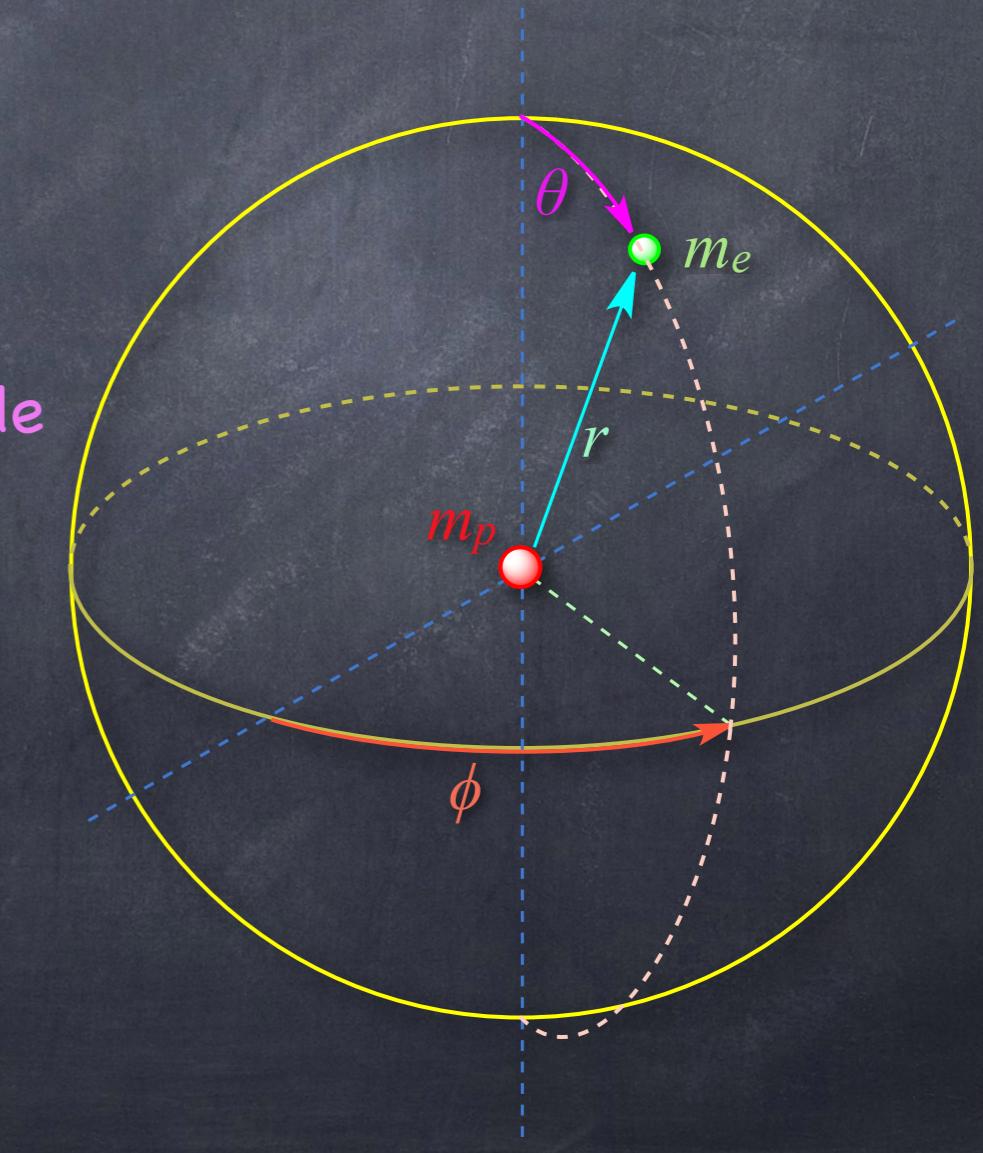
$\hat{H} \Psi = E \Psi$  que é apenas uma forma simplificada de apresentação da equação de Schrödinger.

- Claro que, a utilização da equação de Schrödinger pressupõe o conhecimento do conteúdo do operador hamiltoniano (também designado, por motivos óbvios, operador da energia).
- Assim, a aplicação da equação ao átomo de hidrogénio terá de ser feita a partir da equação na sua forma expandida:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m_e (E_t - V)}{\hbar^2} \Psi(x,y,z)$$

# Teoria atómica

- No entanto, como o átomo de hidrogénio tem geometria esférica, é mais conveniente a utilização de **coordenadas esféricas**, em vez das **coordenadas cartesianas** que temos utilizado (coordenadas em  $x,y,z$ ).
- A definição das **coordenadas esféricas**, encontra-se no diagrama ao lado. Como vemos, a **primeira coordenada** é a **distância ao centro** ( $r$ ), seguida da **latitude** ( $\theta$ ) e, finalmente, a **longitude** ( $\phi$ ).
- Em **coordenadas esféricas**, a equação é modificada como no slide seguinte.



# Teoria atómica

- Equação de Schrödinger em coordenadas cartesianas:

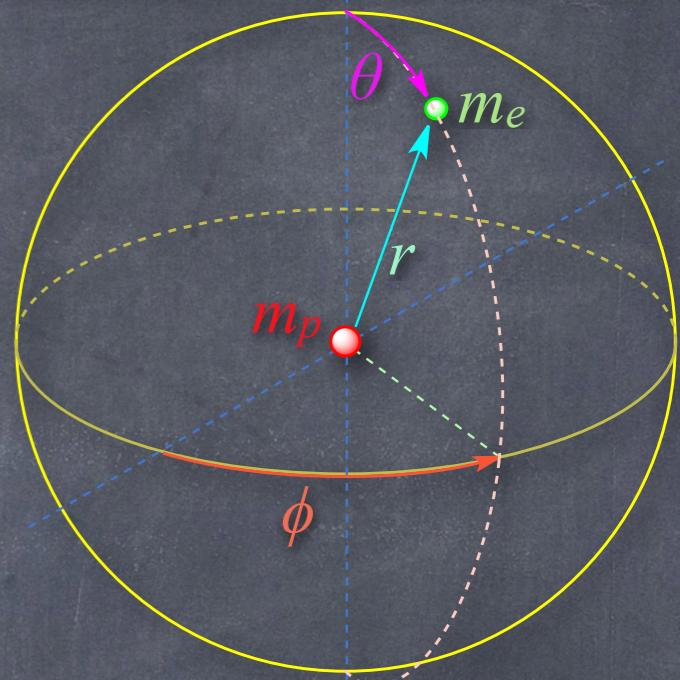
$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e(E - V)}{h^2} \Psi(x,y,z) = 0$$

- Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas para o átomo de H:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0$$

- Em que:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi) \quad e \quad V = -\frac{e^2}{r}$$



# Teoria atómica

- Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas:

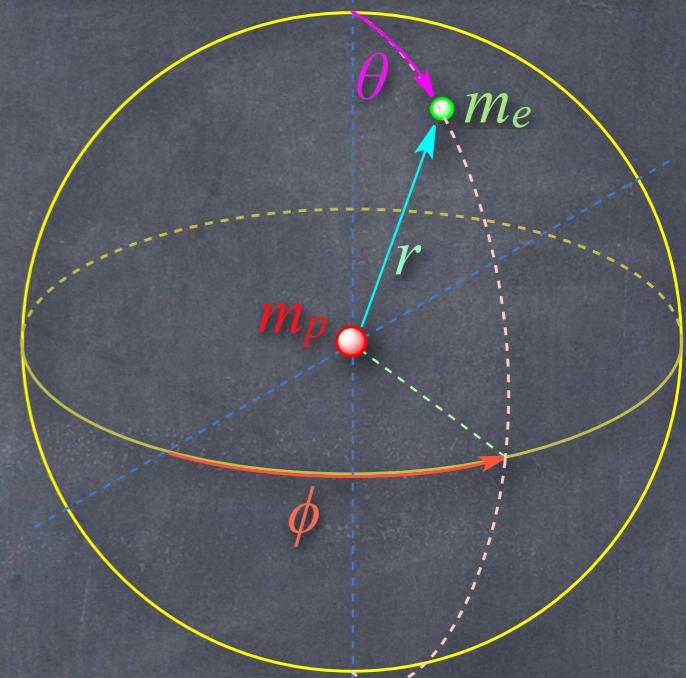
$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0$$

- A função de onda total (três coordenadas) é o produto de três funções de onda ( $R$ ,  $P$  e  $F$ ) em cada uma das coordenadas individuais ( $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$ ).

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

↓      ↓      ↓  
 $n$      $l$      $m_l$

- Claro que a resolução desta equação origina também três números quânticos, que são agora designados por  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ , estando cada um deles relacionado, respetivamente, com as coordenadas  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$ .

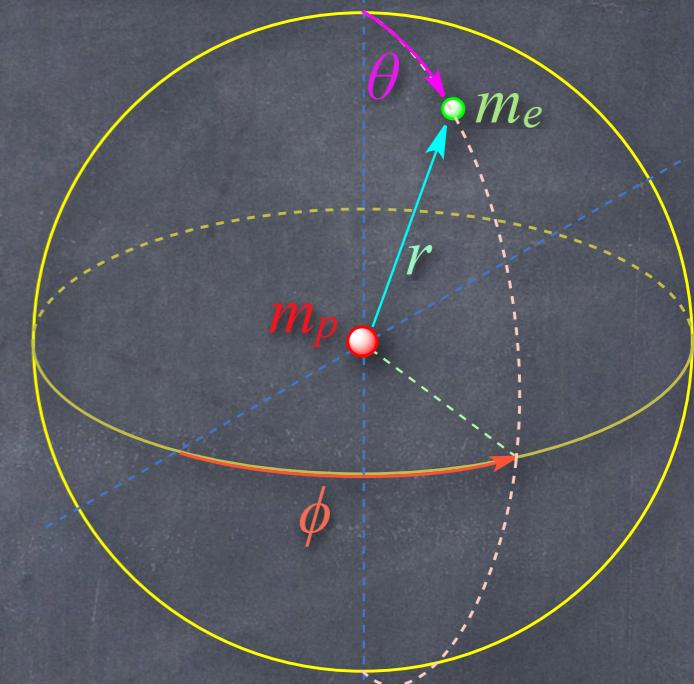


# Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

↓      ↓      ↓  
 $n$        $l$        $m_l$



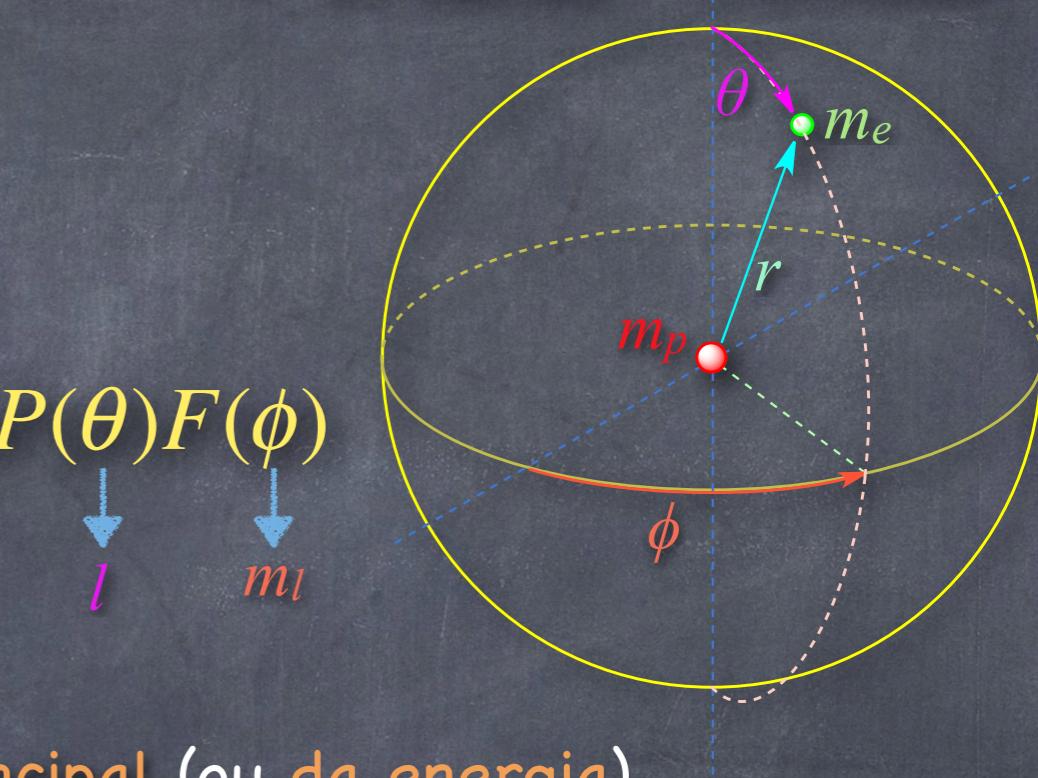
- O número quântico  $n$  resulta das restrições impostas à função de onda  $R(r)$ , podendo tomar os valores  $1, 2, 3, \dots, \infty$ . Este número quântico é designado como **número quântico principal (ou da energia)**.
- O número quântico  $l$  resulta das restrições impostas à função de onda  $P(\theta)$ , podendo tomar valores entre  $0$  e  $n-1$  (varia de 1 em 1). Este número quântico é designado como **número quântico azimutal (ou orbital)**.
- O número quântico  $m_l$  resulta das restrições impostas à função de onda  $F(\phi)$ , podendo tomar valores entre  $-l$  e  $+l$  (varia de 1 em 1). Este número quântico é designado como **número quântico magnético (ou angular orbital)**.

# Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

↓      ↓      ↓  
 $n$        $l$        $m_l$



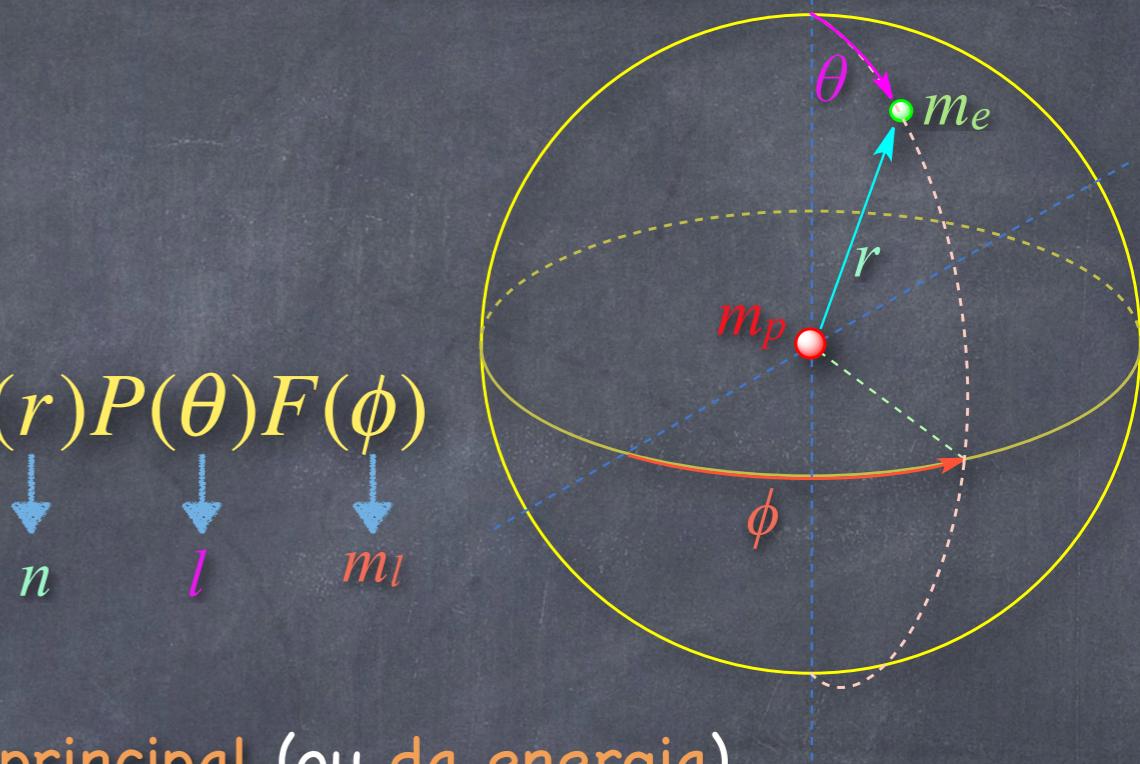
- ⦿ Número quântico  $n$  - número quântico principal (ou da energia).
- ⦿ Número quântico  $l$  - número quântico azimutal (ou orbital).
- ⦿ Número quântico  $m_l$  - número quântico magnético (ou angular orbital).
- ⦿ Para além dos três números quânticos que resultam naturalmente da resolução da equação de Schrödinger, verificou-se, mais tarde, que era necessário a introdução dum 4º número quântico para justificar a divisão fina nas riscas de emissão do espectro de hidrogénio. Esse número quântico é designado por número quântico de spin, sendo representado por  $m_s$ .

# Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

↓      ↓      ↓  
 $n$        $l$        $m_l$



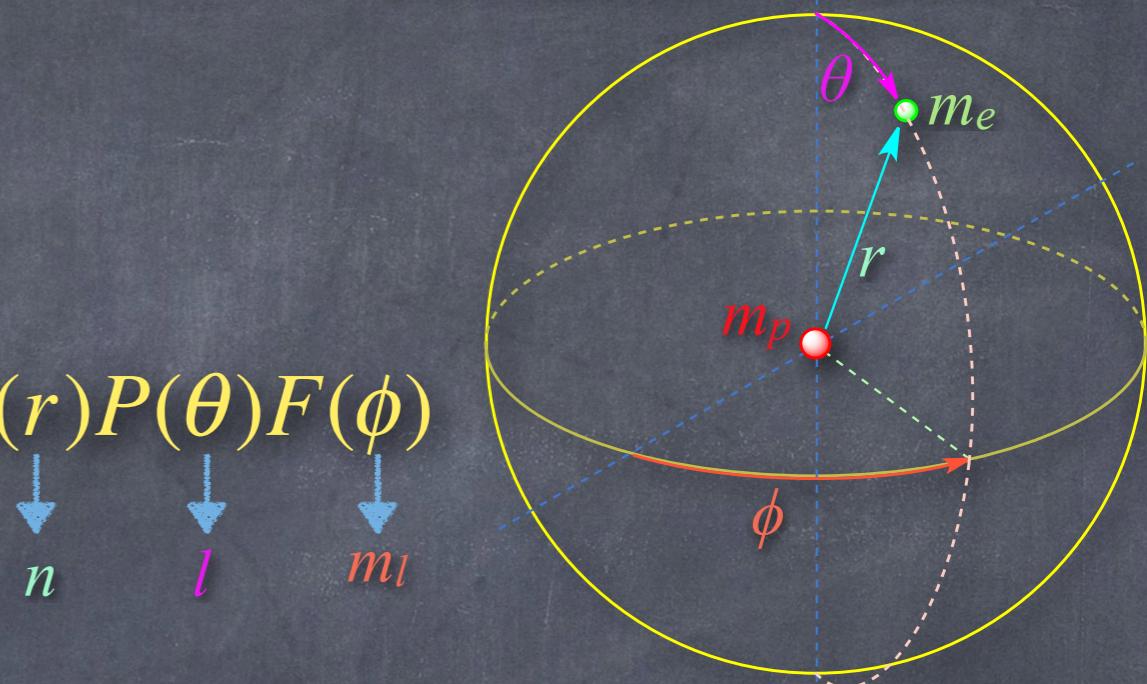
- ⦿ Número quântico  $n$  - número quântico principal (ou da energia).
- ⦿ Número quântico  $l$  - número quântico azimutal (ou orbital).
- ⦿ Número quântico  $m_l$  - número quântico magnético (ou angular orbital).
- ⦿ Número quântico  $m_s$  - número quântico de spin.
- ⦿ Como o spin eletrônico ( $s$ ) tem o valor  $1/2$ ,  $m_s = -1/2$  ( $\beta$ ) e  $+1/2$  ( $\alpha$ ).

# Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

↓      ↓      ↓  
 $n$        $l$        $m_l$



- A função de onda acima,  $\Psi(r, \theta, \phi)$ , pode ser também escrita como função dos três números quânticos ( $\Psi(n, l, m_l)$ ) e, como é composta por uma parte radial (em  $r$ ) e uma parte angular (em  $\theta, \phi$ ), é comum ser apresentada como o produto de duas funções, uma radial e outra angular, como abaixo.

$$\Psi(n, l, m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$