

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

M.I. em Eng. Química e
Bioquímica

Aula 3

Teoria atómica

- Apesar da excelente concordância entre os valores teóricos e os valores experimentais, para sistemas atómicos possuidores dum único eletrão, percebeu-se rapidamente que a teoria de Bohr falhava completamente na descrição de sistemas atómicos poli-eletrónicos.
- Por exemplo, se em vez da previsão do espectro de riscas do ião Li^{2+} calcularmos o espectro de riscas do Li^+ ou do lítio neutro, a discrepância é total, apesar de no caso do Li^+ existir apenas mais um eletrão.
- Esta e outras incorreções da teoria de Bohr claramente indicavam que era extremamente limitada e que outra teoria mais abrangente teria de ser desenvolvida.
- A solução para estas limitações apareceu com a proposta duma teoria revolucionária, baseada em mecânica ondulatória.

Teoria atómica

- A solução para estas limitações apareceu com a proposta duma teoria revolucionária, baseada em mecânica ondulatória.
- Iremos agora apresentar os conceitos fundamentais em que essa teoria se baseia, começando por analisar, com mais pormenor, algumas consequências da proposta ondulatória-corpuscular apresentada por de Broglie.
- O conceito de partícula, como um objeto bem definido, implica o conhecimento preciso das suas propriedades. Por exemplo, a teoria de Bohr permite calcular com precisão a velocidade, a energia e a posição dum eletrão num átomo. De facto, diz-nos que um eletrão no átomo de hidrogénio, na primeira órbita ($n = 1$), deverá apresentar a velocidade de $2.19 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$, a energia de -13.61 eV e descrever uma órbita com o raio de 52.9 pm.

Teoria atómica

- Por outro lado, se quisermos determinar com precisão a energia dum fotão que, já vimos antes, se comporta como uma onda, teremos de medir o seu comprimento de onda (ou frequência).
- No entanto, como o comprimento de onda é o espaço percorrido por uma determinada propriedade oscilante (por exemplo, o campo elétrico), num intervalo de tempo que designamos por período da onda (T), medir com precisão a energia associada a essa onda implica demorarmos um tempo que, no mínimo, seria igual ao período dessa onda.
- Ou seja, o facto de o fotão ser uma onda, não permite a determinação da sua energia num momento exato do tempo, mas apenas num determinado intervalo de tempo.

Teoria atómica

- Ou seja, o facto de o fotão ser uma onda, não permite a determinação da sua energia num momento exato do tempo, mas apenas num determinado intervalo de tempo.
- Mais, o rigor da medição da energia associada a um fotão, sendo onda, será tanto mais elevada quanto mais oscilações pudermos medir. Isto é, se medirmos durante mais tempo, poderemos medir mais períodos da onda, logo obteremos uma energia mais precisa.
- Por outro lado, quanto mais curto for o intervalo de tempo da medição (tempo mais preciso), maior a imprecisão na determinação da energia.

Teoria atómica

- Mais, o rigor da medição da energia associada a um fotão, sendo onda, será tanto mais elevada quanto mais oscilações pudermos medir. Isto é, se medirmos durante mais tempo, poderemos medir mais períodos da onda, logo obteremos uma energia mais precisa.
- Por outro lado, quanto mais curto for o intervalo de tempo da medição (tempo mais preciso), maior a imprecisão na determinação da energia.
- Em 1927, Werner Heisenberg derivou uma expressão que descreve, quantitativamente, os conceitos acima apresentados e que, muito simplesmente, diz que:

$$(\Delta E)(\Delta t) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Teoria atómica

- Em 1927, Werner Heisenberg derivou uma expressão que descreve, quantitativamente, os conceitos acima apresentados e que, muito simplesmente, diz que:

$$(\Delta E)(\Delta t) \geq \frac{h}{4\pi}$$

- Ou seja, o erro na determinação da energia será tanto menor quanto maior for o tempo de medição. Por outro lado, quanto menor for o tempo de medição, maior incerteza existe na determinação do valor da energia.
- O princípio acima, hoje designado como princípio da incerteza, de Heisenberg, aplica-se a todas as grandezas interdependentes. Acima, apresentamos tempo e energia, mas aplica-se igualmente a momento ($p = mv$) e posição, por exemplo. Neste caso, a expressão será:

$$(\Delta p)(\Delta x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Teoria atómica

- Se recordarmos, a dedução do valor da constante k no terceiro postulado da teoria de Bohr foi possível devido à interpretação que fizemos da proposta de de Broglie. No entanto, para além de definirmos o perímetro das órbitas (ou o raio), não considerámos, para mais nenhum efeito, o conceito de onda associado aos eletrões.
- Vejamos quais são as consequências da aplicação do princípio da incerteza à teoria de Bohr. Vamos exemplificar apenas para um eletrão na primeira órbita num átomo de hidrogénio.
- Como vimos antes, o eletrão na primeira órbita ($n = 1$) num átomo de hidrogénio deverá apresentar a velocidade de $2.19 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ e descrever uma órbita com o raio de 52.9 pm. Como o perímetro da órbita é dado por $P = 2\pi r$, então o perímetro da primeira órbita de Bohr, no hidrogénio, terá o valor de 332.5 pm ($\approx 3.33 \times 10^{-10} \text{ m}$).

Teoria atómica

- Como vimos antes, o **eletrão** na **primeira órbita** ($n = 1$) num átomo de hidrogénio deverá apresentar a **velocidade** de $2.19 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ e descrever uma **órbita** com o **raio** de 52.9 pm. Como o **perímetro** da órbita é dado por $P = 2\pi r$, então o **perímetro** da primeira órbita de Bohr, no hidrogénio, terá o valor de 332.5 pm ($\approx 3.33 \times 10^{-10} \text{ m}$).
- Se considerarmos o erro na determinação da **posição** do **eletrão** igual ao **perímetro** da órbita, isto é, sabemos que o **eletrão** está à **distância** de 52.9 pm do **núcleo**, mas não sabemos em que **posição** da órbita, teremos então $\Delta x = 3.33 \times 10^{-10} \text{ m}$. Aplicando a **equação de Heisenberg**:

$$(\Delta p)(\Delta x) \geq \frac{h}{4\pi} \Leftrightarrow \Delta v \geq \frac{h}{1.332 \times 10^{-9} \pi m_e} \Leftrightarrow \Delta v \geq 1.74 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$$

Teoria atómica

- Ou seja, o erro na determinação da velocidade (1.74×10^5 m.s⁻¹) é da ordem de grandeza da velocidade prevista pela teoria de Bohr (2.19×10^6 m.s⁻¹)!
- Por outro lado, se quisermos determinar a velocidade do eletrão com uma precisão de, digamos, 10 m.s⁻¹, então teríamos um erro na determinação da órbita da ordem de 5.8×10^7 pm. Por outras palavras, o eletrão não poderia estar confinado à órbita de Bohr!

Teoria atómica

- Repare-se que, ao contrário do afirmado em alguma literatura, a incerteza prevista pela equação de Heisenberg, não tem nada a ver com erros experimentais. É a incerteza intrínseca aos sistemas quânticos.
- Evidentemente, medir sistemas atómicos recorrendo a fotões, como normalmente fazemos, significa que estamos a medir um sistema com um instrumento de medida da ordem de grandeza do sistema a medir (neste caso falamos de energias semelhantes). É como medir uma formiga com uma régua de escritório. Provavelmente a formiga acaba morta. No caso da formiga, resolve-se o assunto utilizando um sistema mais fino, como uma fotografia, que não perturba o inseto!
- No entanto, por muito que melhoremos a nossa metodologia de medição do sistema quântico, a incerteza associada ao próprio sistema não pode ser alterada.

Teoria atómica

- No entanto, por muito que melhoremos a nossa metodologia de medição do sistema quântico, a incerteza associada ao próprio sistema não pode ser alterada.
- Isto é, a incerteza da medição será sempre o somatório das incertezas experimentais (que podemos tentar minimizar) com a incerteza quântica (que não podemos alterar). É intrínseca à natureza ondulatória dos sistemas quânticos.
- É interessante, por exemplo, pensarmos nas consequências de imaginarmos um eletrão parado. Nesse caso o momento será zero...

Teoria atómica

- Atendendo a todas as limitações encontradas na teoria de Bohr (referimos apenas algumas nos slides anteriores), percebeu-se que seria necessário o desenvolvimento duma nova teoria, que tratasse as partículas subatómicas como ondas, sendo partículas apenas no que respeita a massa (isto é, as massas são bem definidas).
- A primeira consequência deste tratamento será a impossibilidade de atribuição de órbitas e posições bem definidas aos eletrões num átomo, como exemplificámos antes. Então, o conceito de órbita será alterado para o conceito de orbital.
- Ao longo dos próximos slides veremos o significado do termo orbital, bem como algumas das muitas implicações que daí advêm.

Teoria atómica

- Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma nova teoria para descrever o comportamento da matéria a nível atómico mas, ao contrário de Bohr, desenvolveu todo o seu estudo sobre o trabalho prévio de James Clerk Maxwell (1862) que, como referimos antes, apresentou uma série de equações que tratam a radiação eletromagnética como um fenómeno puramente ondulatório. Assim, as equações de Maxwell utilizam funções periódicas (funções de onda), que descrevem fenómenos físicos de massa nula (apesar de hoje considerarmos a radiação eletromagnética como um fenómeno ondulatório-corpuscular, a massa do fotão é nula). O que Schrödinger fez foi aplicar os mesmos conceitos a fenómenos ondulatórios com massa não nula.

Teoria atómica

- Segundo Maxwell, uma função de onda (função que descreve um fenómeno ondulatório), que designaremos genericamente por $\Psi(x)$ deve obedecer à seguinte equação:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x)$$

- O primeiro termo da equação representa a segunda derivada da função $\Psi(x)$ em ordem à variável x . Como a equação diz que a operação segunda derivada sobre $\Psi(x)$ é equivalente à função multiplicada por uma constante (k), nós designamos esta equação como uma equação de valores próprios.
- Genericamente, numa equação de valores próprios, qualquer operação, por muito complexa que seja, aplicada sobre a função, é equivalente a uma simples multiplicação da função por uma constante.

Teoria atómica

- Segundo Maxwell, uma função de onda (função que descreve um fenómeno ondulatório), que designaremos genericamente por $\Psi(x)$ deve obedecer à seguinte equação:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x)$$

- No caso da equação acima, demonstra-se que $k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$.

Teoria atómica

- Segundo Maxwell, uma função de onda (função que descreve um fenómeno ondulatório), que designaremos genericamente por $\Psi(x)$ deve obedecer à seguinte equação:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x)$$

- No caso da equação acima, demonstra-se que $k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$.
- Por exemplo, consideremos a função seno, que sabemos ser uma função periódica, e testemo-la na equação acima, para verificarmos se obedece à condição.

$$\frac{d \sin(x)}{dx} = \cos(x) \quad \text{e} \quad \frac{d \cos(x)}{dx} = -\sin(x)$$

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \quad k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

• Então:

$$\frac{d^2 \sin(x)}{dx^2} = -\sin(x)$$

• O que implica que $k = 1$.

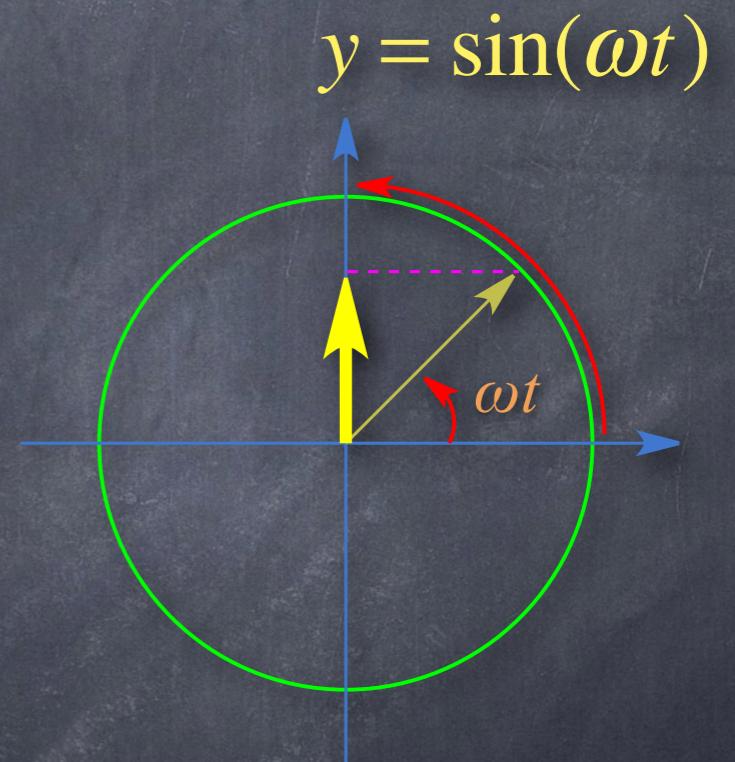
• Vamos se é verdade.

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \quad k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

$$\frac{d^2 \sin(x)}{dx^2} = -\sin(x)$$

- A função periódica seno é obtida, matematicamente, pela rotação dum vetor num referencial, sendo o valor do seno, num determinado instante, a projeção do vetor no eixo das ordenadas (y), nesse mesmo instante, que terá a amplitude $\sin(\omega t)$, sendo ω a velocidade angular (em radianos por segundo) e t o tempo (em segundos).

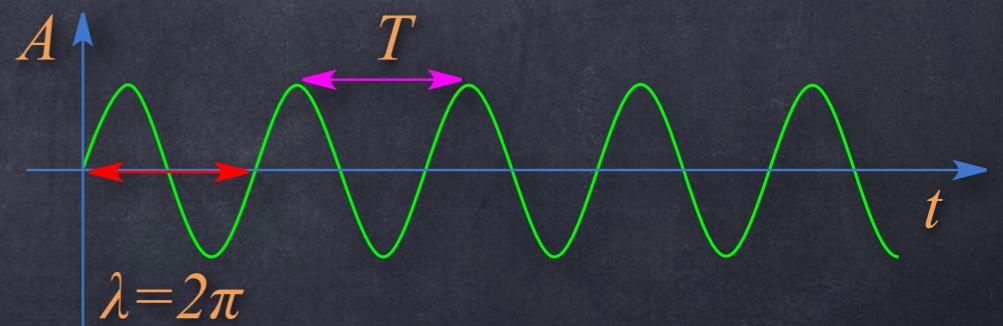
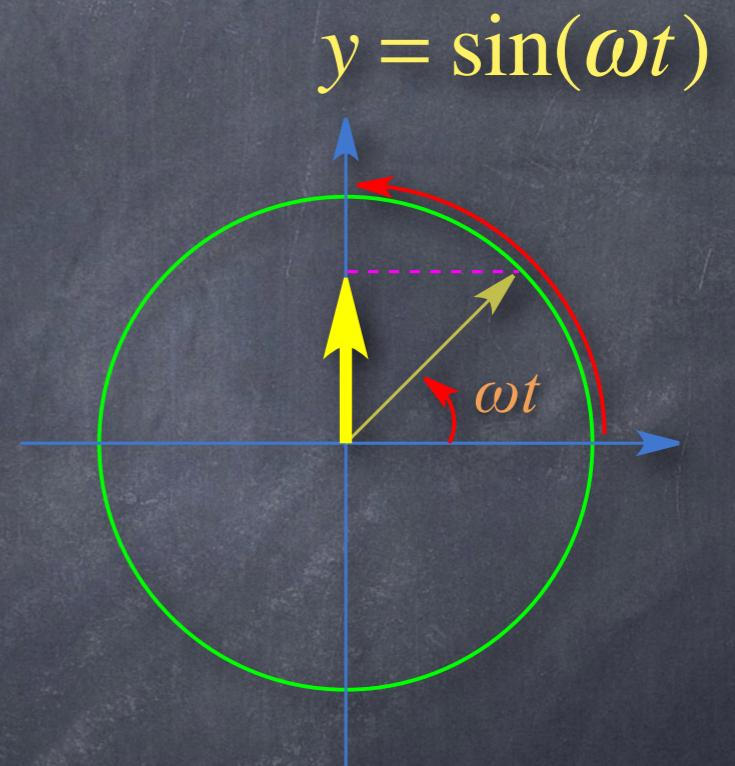


Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \quad k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

$$\frac{d^2 \sin(x)}{dx^2} = -\sin(x)$$

- A representação da amplitude do vetor seno como função do tempo, origina a curva sinusoidal que bem conhecemos.
- Na figura marcamos o período da onda (T), que é o tempo necessário para a amplitude variar de máximo a mínimo.

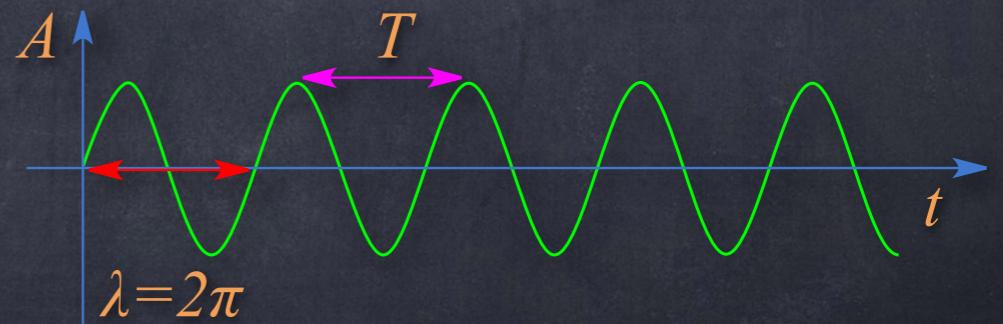
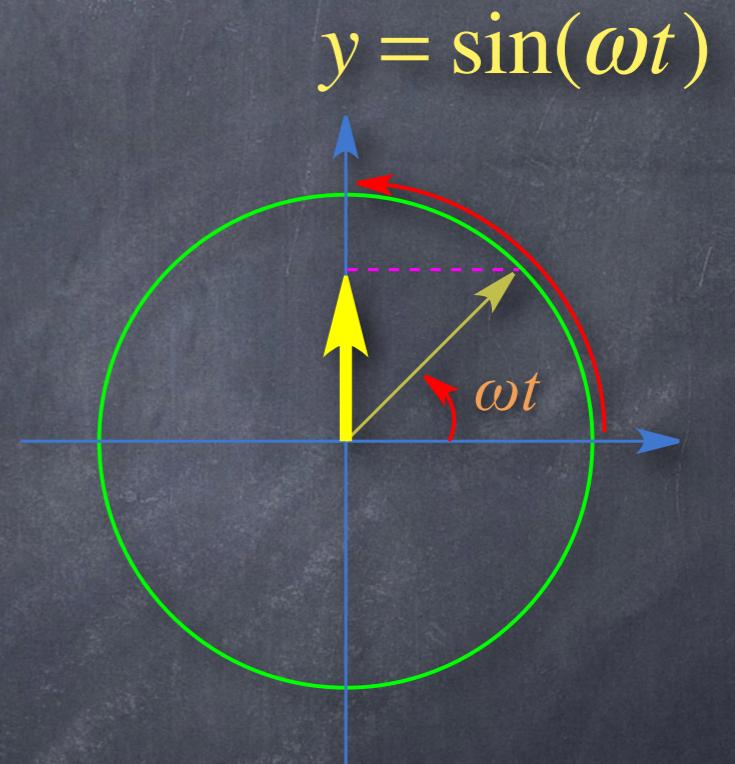


Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \quad k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

$$\frac{d^2 \sin(x)}{dx^2} = -\sin(x)$$

- Durante este tempo (T), o vetor percorre um ângulo $\omega t = 2\pi$. O ângulo percorrido é o equivalente ao espaço percorrido pela onda (quando consideramos a onda a propagar-se no espaço) no período (T), e designa-se por comprimento de onda (λ). Então, $\lambda = 2\pi$



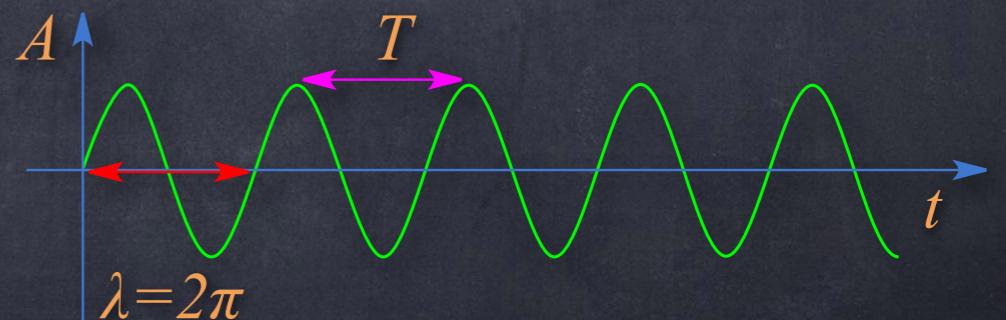
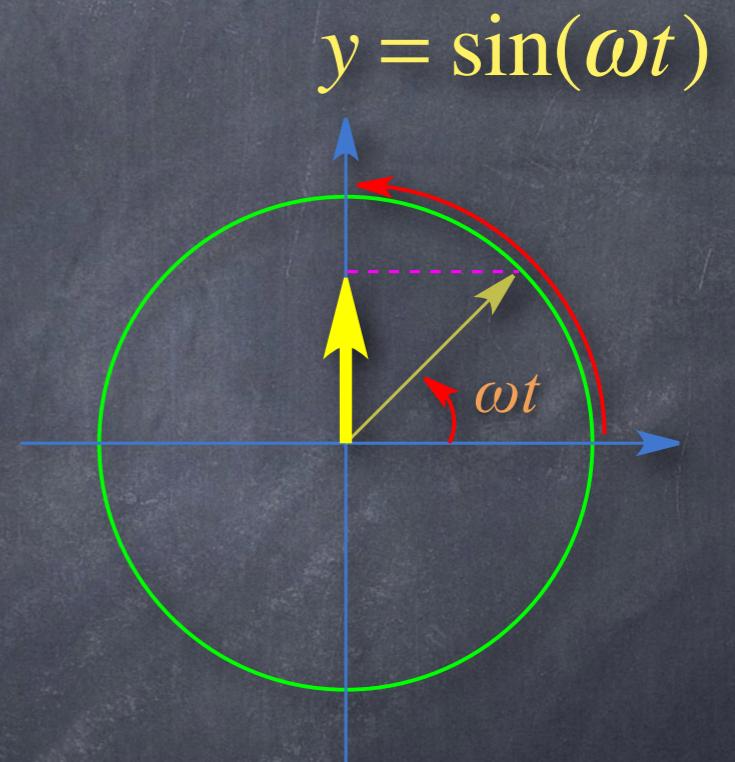
Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \quad k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

$$\frac{d^2 \sin(x)}{dx^2} = -\sin(x)$$

- Durante este tempo (T), o vetor percorre um ângulo $\omega t = 2\pi$. O ângulo percorrido é o equivalente ao espaço percorrido pela onda (quando consideramos a onda a propagar-se no espaço) no período (T), e designa-se por comprimento de onda (λ). Então, $\lambda = 2\pi$
- Como vimos antes, na equação acima $k = 1$. De facto, se substituirmos λ por 2π na equação:

$$k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$



Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \quad k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

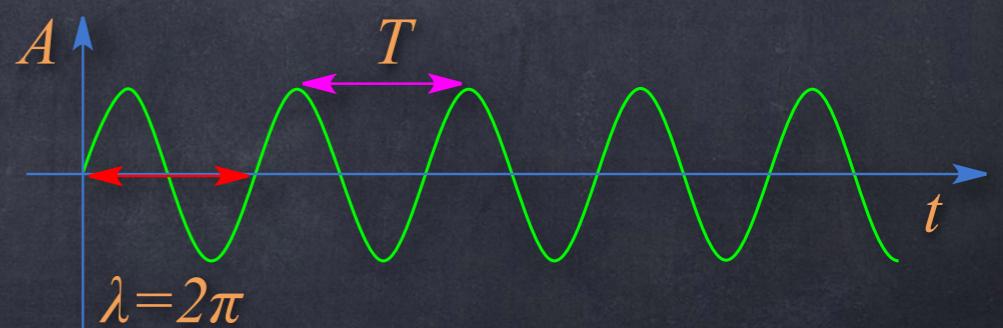
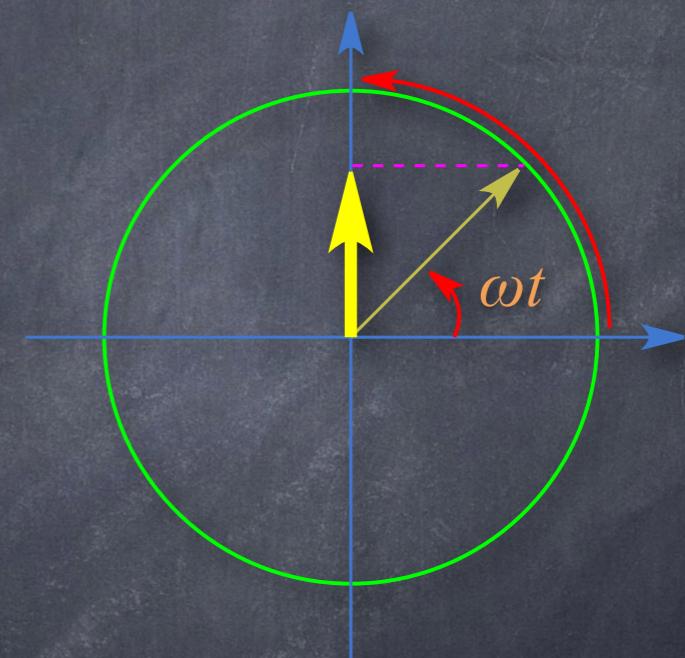
$$\frac{d^2 \sin(x)}{dx^2} = -\sin(x)$$

- Como vimos antes, na equação acima $k = 1$. De facto, se substituirmos λ por 2π na equação:

$$k = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$

- Obtemos $k = 1$, o que demonstra que a função seno obedece, de facto, à condição inicialmente apresentada.

$$y = \sin(\omega t)$$



Teoria atómica

- Dito isto, vamos então substituir o valor de k na equação geral:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \Leftrightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

Teoria atómica

- Dito isto, vamos então substituir o valor de k na equação geral:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k\Psi(x) \Leftrightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

- Até ao momento, a equação acima é apenas uma simples equação de onda para um sistema imaterial. Agora vamos transformá-la numa equação para um sistema material, por inclusão do parâmetro *massa*.
- Como na teoria de Bohr, vamos utilizar a proposta de de Broglie:

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi(x)$$

- Como na teoria de Bohr, vamos utilizar a proposta de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

- Então, a equação de onda apresenta-se como:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2}\Psi(x) = -\frac{4\pi^2mmv^2}{h^2}\Psi(x) =$$

- E como:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi(x)$$

- Como na teoria de Bohr, vamos utilizar a proposta de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

- Então, a equação de onda apresenta-se como:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2}\Psi(x) = -\frac{4\pi^2mmv^2}{h^2}\Psi(x) =$$

$$= -\frac{4\pi^2m2E_c}{h^2}\Psi(x) = -\frac{8\pi^2m(E_t - E_p)}{h^2}\Psi(x)$$

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

- Como na teoria de Bohr, vamos utilizar a proposta de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

- Então, a equação de onda apresenta-se como:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2} \Psi(x) = -\frac{4\pi^2mmv^2}{h^2} \Psi(x) =$$

$$= -\frac{4\pi^2m2E_c}{h^2} \Psi(x) = -\frac{8\pi^2m(E_t - E_p)}{h^2} \Psi(x)$$

- Se representarmos a energia potencial (E_p) por V , podemos escrever:

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

- Se representarmos a energia potencial (E_p) por V , podemos escrever:

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

- Tendo obtido a equação de Schrödinger a uma dimensão (x).
- Podemos então afirmar que a resolução da equação acima, origina uma função de onda $\Psi(x)$ que descreve o comportamento duma partícula de massa m , sob a ação dum potencial V , fornecendo também a energia total do sistema (E_t).

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

- Se representarmos a energia potencial (E_p) por V , podemos escrever:

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

- Durante muito tempo discutiu-se o significado físico da função de onda $\Psi(x)$. Ainda hoje é comum dizer-se que a função de onda descreve o movimento da partícula no potencial V .

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

- Se representarmos a energia potencial (E_p) por V , podemos escrever:

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

- Durante muito tempo discutiu-se o significado físico da função de onda $\Psi(x)$. Ainda hoje é comum dizer-se que a função de onda descreve o movimento da partícula no potencial V .
- No entanto, hoje é aceite que a função de onda não tem nenhum significado físico. Isto é, não podemos falar do movimento do eletrão sob a ação do campo V .

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi(x)$$

- Se representarmos a energia potencial (E_p) por V , podemos escrever:

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

- O que sabemos é que o quadrado da função de onda $\Psi^2(x)$ corresponde a uma função de probabilidade. Isto é, o quadrado da função de onda dá-nos informação sobre a probabilidade de a partícula ocupar uma determinada zona do espaço.

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

- Se representarmos a energia potencial (E_p) por V , podemos escrever:

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

- O que sabemos é que o quadrado da função de onda $\Psi^2(x)$ corresponde a uma função de probabilidade. Isto é, o quadrado da função de onda dá-nos informação sobre a probabilidade de a partícula ocupar uma determinada zona do espaço.
- Note-se o contraste com a definição de órbitas bem definidas na teoria de Bohr. Na teoria de Schrödinger não podemos dizer onde a partícula está, nem como se move dum local para o outro. Apenas podemos indicar, com uma certa probabilidade, que ocupará uma determinada zona espacial.

Teoria atómica

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

- Se representarmos a energia potencial (E_p) por V , podemos escrever:

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

- Note-se o contraste com a definição de órbitas bem definidas na teoria de Bohr. Na teoria de Schrödinger não podemos dizer onde a partícula está, nem como se move dum local para o outro. Apenas podemos indicar, com uma certa probabilidade, que ocupará uma determinada zona espacial.
- Repare-se que o conceito de probabilidade é de extrema importância, pois deriva da natureza ondulatória dos sistemas quânticos, e ajusta-se ao princípio da incerteza de Heisenberg.

Teoria atómica

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

- É evidente que esta equação não é muito útil na descrição de sistemas atómicos, visto que aí necessitaremos de funções tridimensionais. No entanto, por ser uma equação bastante simples, é muito importante na ilustração de algumas das consequências que dela resultam, de modo a melhor compreendermos resultados idênticos com origem na equação de Schrödinger a três dimensões.

Teoria atómica

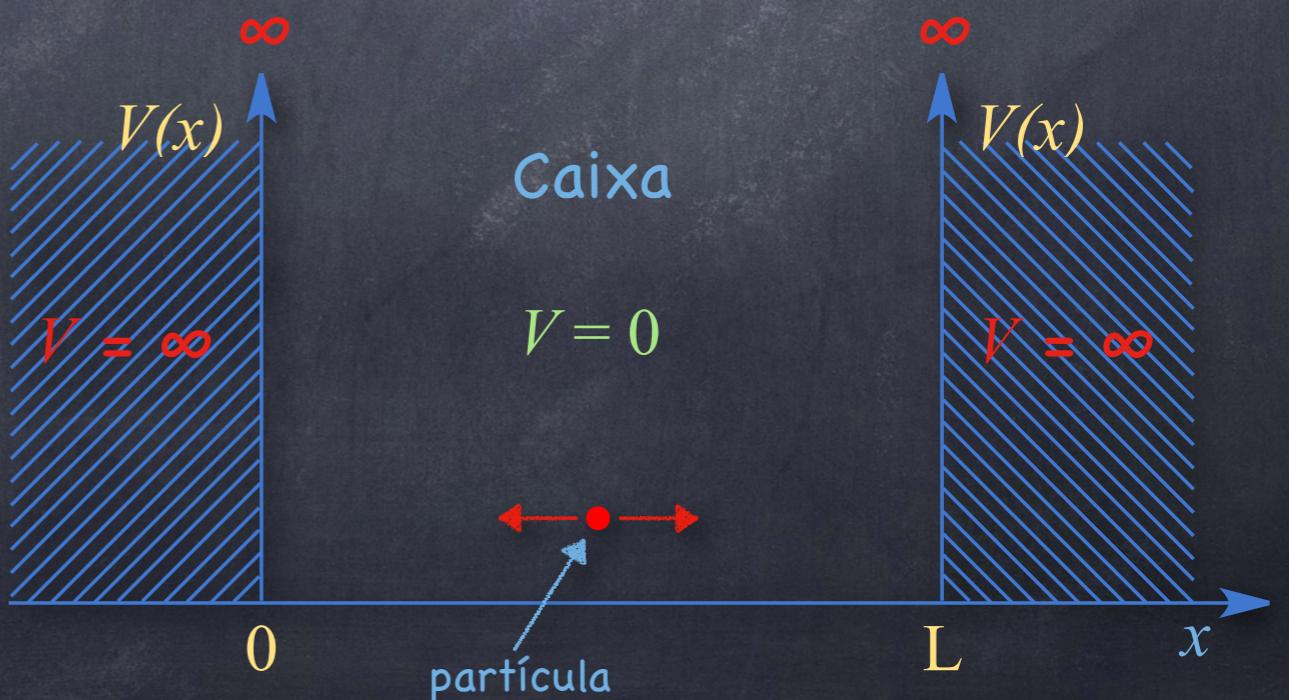
$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m(E_t - V)}{\hbar^2}\Psi(x)$$

- Caso queiramos utilizar a equação acima no cálculo da energia duma partícula sob a ação dum potencial V , é evidente que essa partícula só poderá deslocar-se ao longo dum único eixo de coordenadas, visto a equação ser unidimensional.
- Analisemos então uma experiência teórica, que considera uma partícula dentro duma caixa unidimensional, e vejamos como podemos determinar a sua energia e a probabilidade de a encontrar ao longo da única dimensão que forma a caixa.

Teoria atómica

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

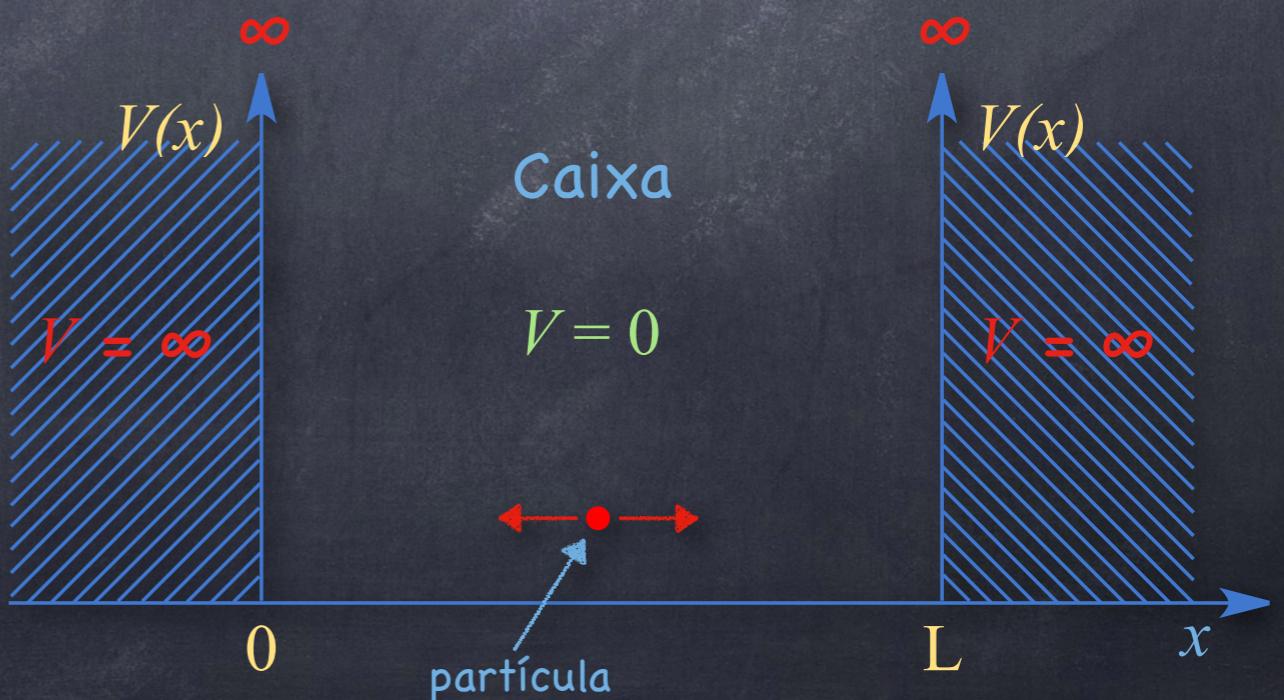
- Analisemos uma experiência teórica, que considera uma partícula, de massa m , a mover-se livremente dentro duma caixa unidimensional, de comprimento L . Dentro da caixa o potencial $V=0$ e fora da caixa o potencial $V = \infty$.



Teoria atómica

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

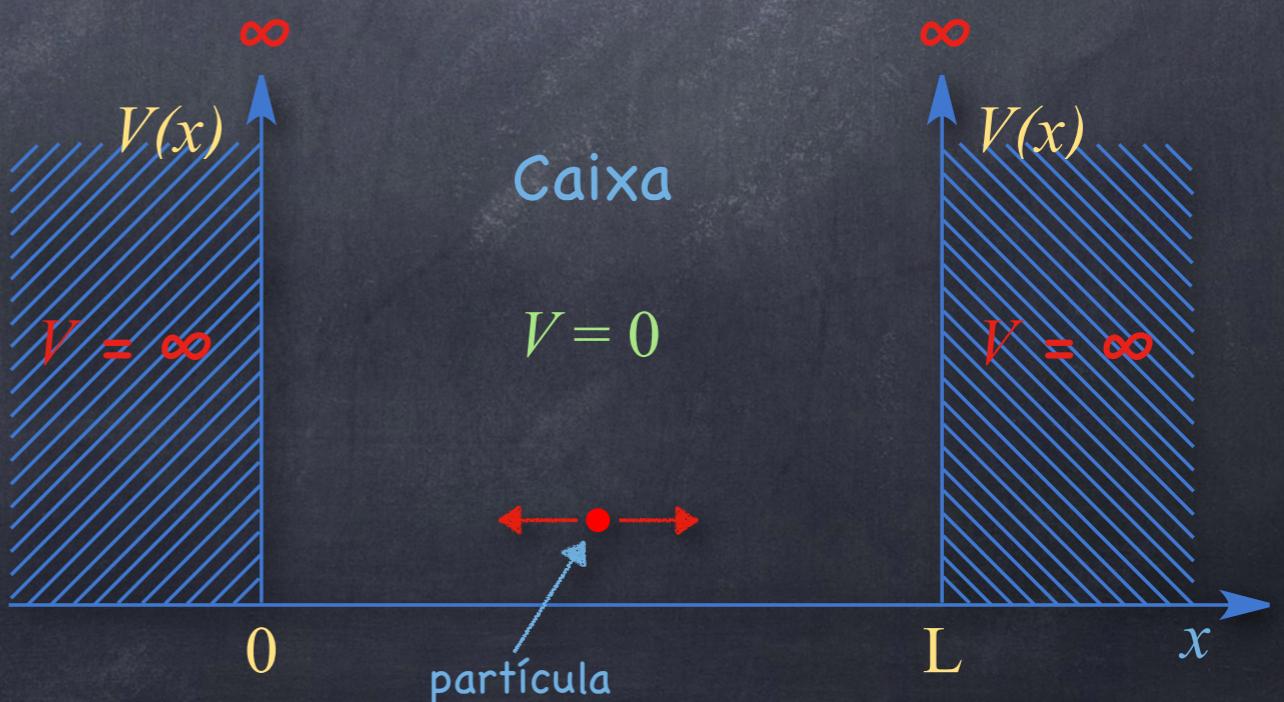
- Analisemos uma experiência teórica, que considera uma partícula, de massa m , a mover-se livremente dentro duma caixa unidimensional, de comprimento L . Dentro da caixa o potencial $V=0$ e fora da caixa o potencial $V=\infty$.
- Como o potencial dentro da caixa é nulo, a partícula só possui energia cinética E_c . Como o potencial fora da caixa é infinito, a probabilidade de encontrar a partícula fora da caixa será nula.



Teoria atómica

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

- Analisemos uma experiência teórica, que considera uma partícula, de massa m , a mover-se livremente dentro duma caixa unidimensional, de comprimento L . Dentro da caixa o potencial $V=0$ e fora da caixa o potencial $V=\infty$.
- Como o potencial dentro da caixa é nulo, a partícula só possui energia cinética E_c . Como o potencial fora da caixa é infinito, a probabilidade de encontrar a partícula fora da caixa será nula.
- A função de onda que descreve esta partícula terá de obedecer a alguns requisitos: Deverá ser:
- Contínua. Finita. Unívoca.

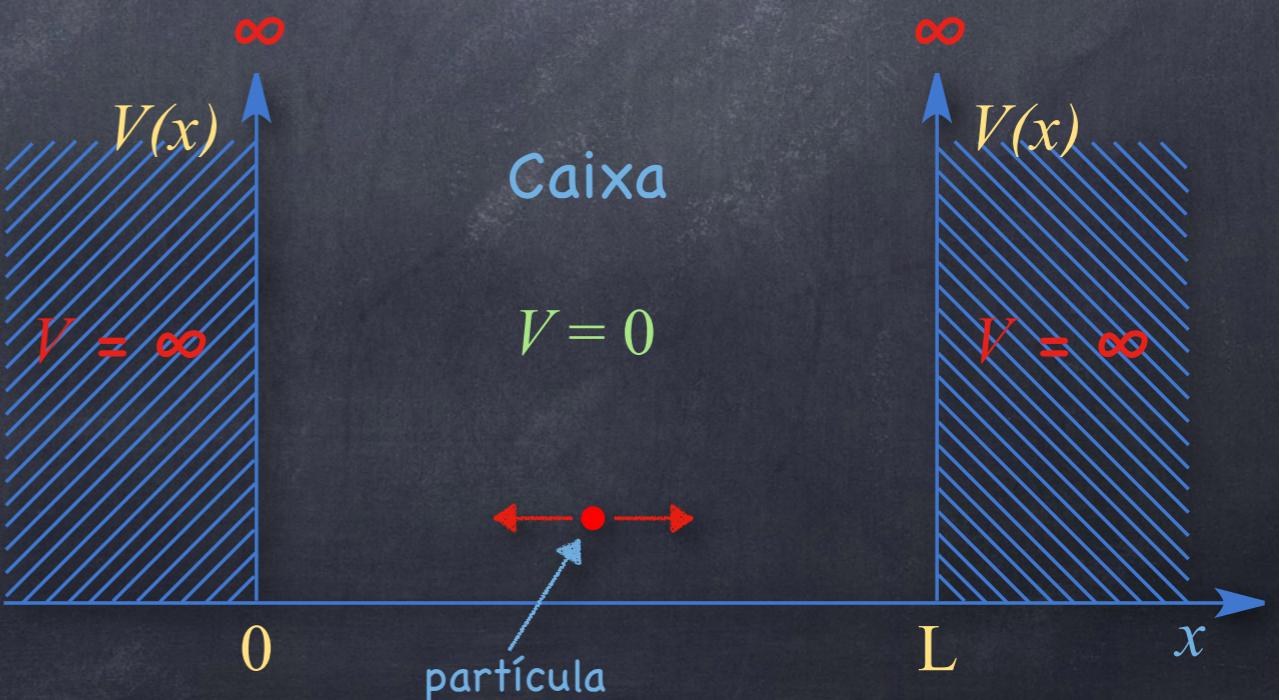


Teoria atómica

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

- **Contínua:** Como $0 \leq x \leq L$ e $\Psi(x) = 0$ fora daqueles dois limites, então se a função é contínua, em $x = 0$ e em $x = L$ o seu valor também terá de ser igual a zero. Estas condições [$\Psi(0) = 0$ e $\Psi(L) = 0$] designam-se por condições fronteira, e implicam que a função de onda, seja ela qual for, terá de ser nula nos extremos da caixa.

- A função de onda deverá ser:
- **Contínua. Finita. Unívoca.**

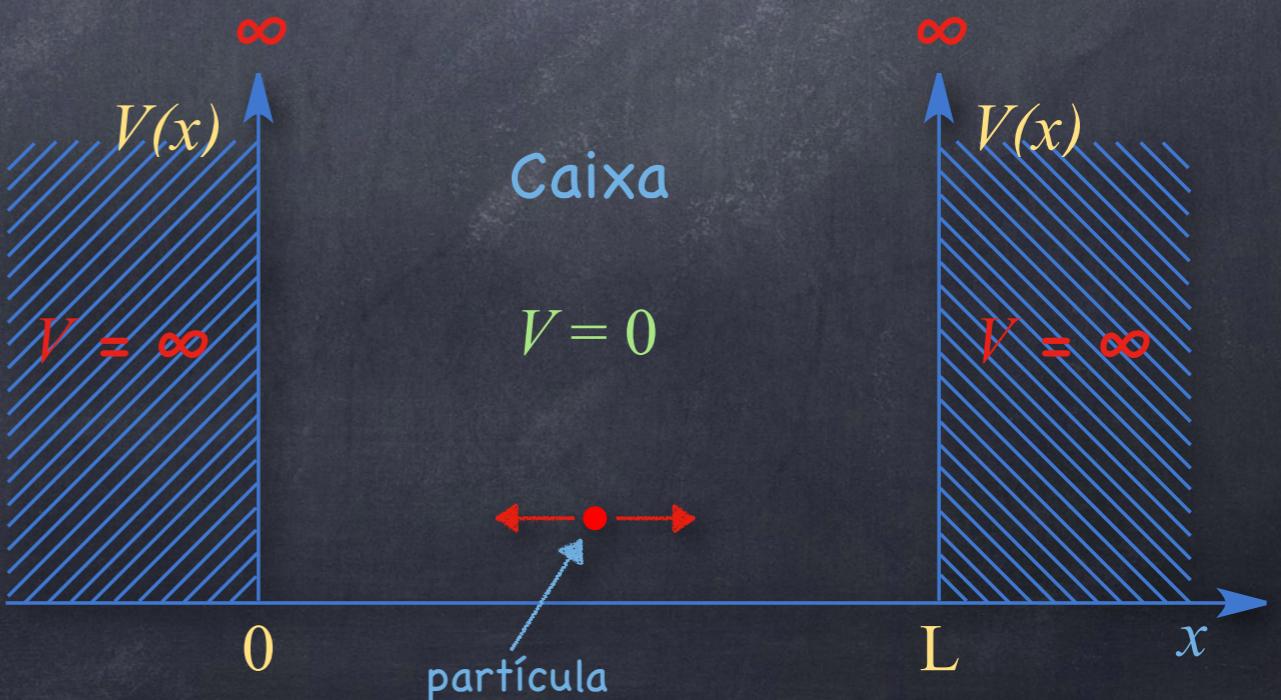


Teoria atómica

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

- Finita: Como o quadrado da função de onda indica a probabilidade de a partícula existir dentro da caixa, a soma do quadrado da função em todas as posições ao longo da caixa terá de ser igual a 1 (uma partícula). Logo, a função não pode ser infinita em nenhum dos pontos.

- A função de onda deverá ser:
- Contínua. Finita. Unívoca.

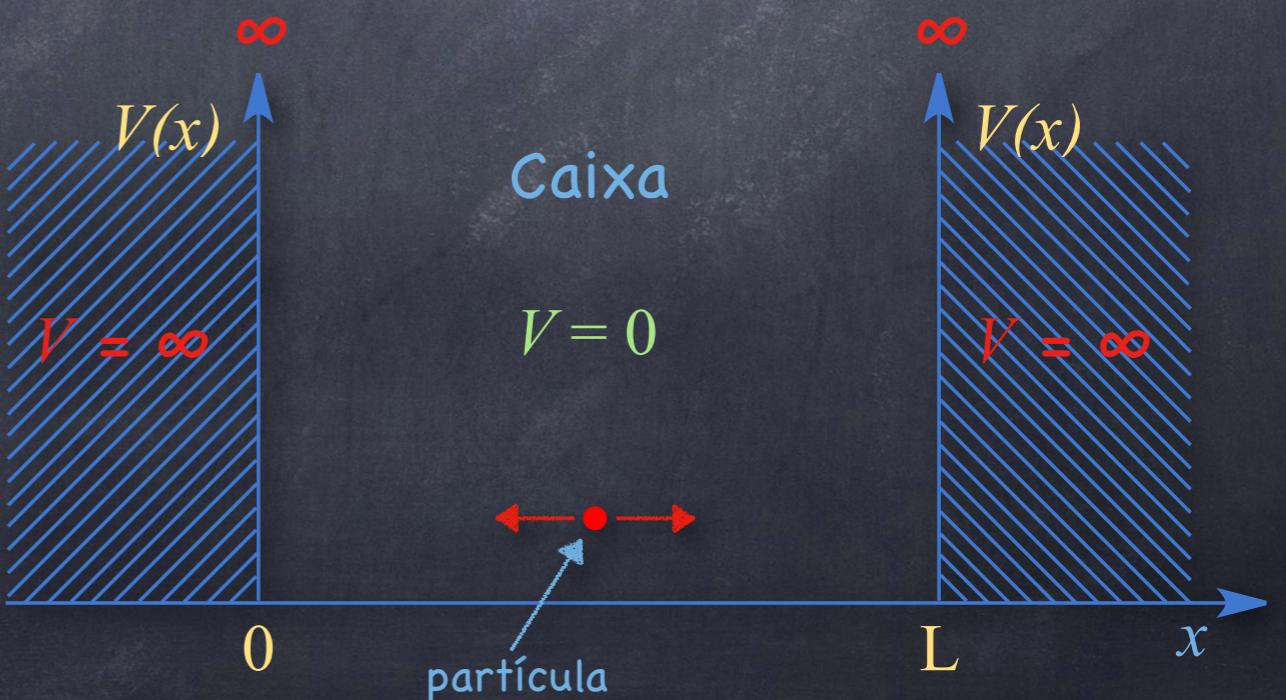


Teoria atómica

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

- Finita: Como o quadrado da função de onda indica a probabilidade de a partícula existir dentro da caixa, a soma do quadrado da função em todas as posições ao longo da caixa terá de ser igual a 1 (uma partícula). Logo, a função não pode ser infinita em nenhum dos pontos.
- Unívoca: A probabilidade de encontrar a partícula em determinado ponto não pode ter dois valores em simultâneo.

- A função de onda deverá ser:
- Contínua. Finita. Unívoca.

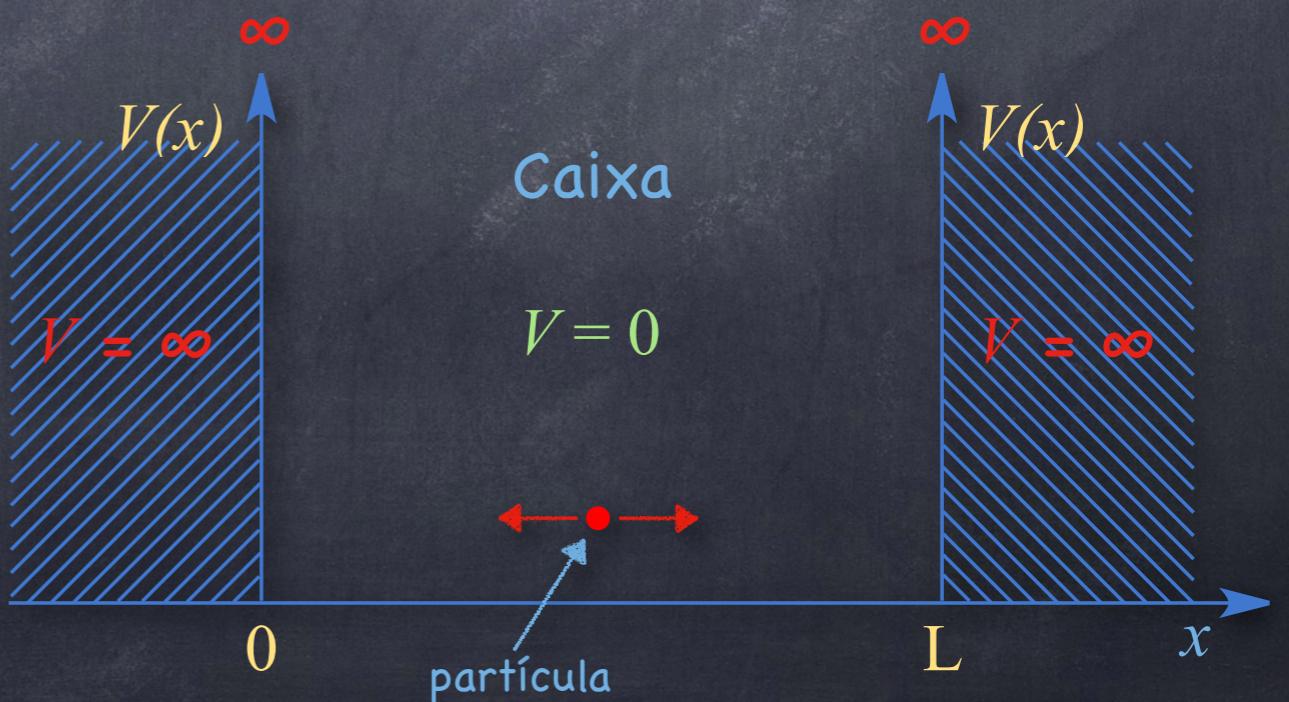


Teoria atómica

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

- Como não sabemos que função poderá obedecer aos três requisitos apresentados, vamos testar com uma função do tipo:

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



Teoria atómica

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

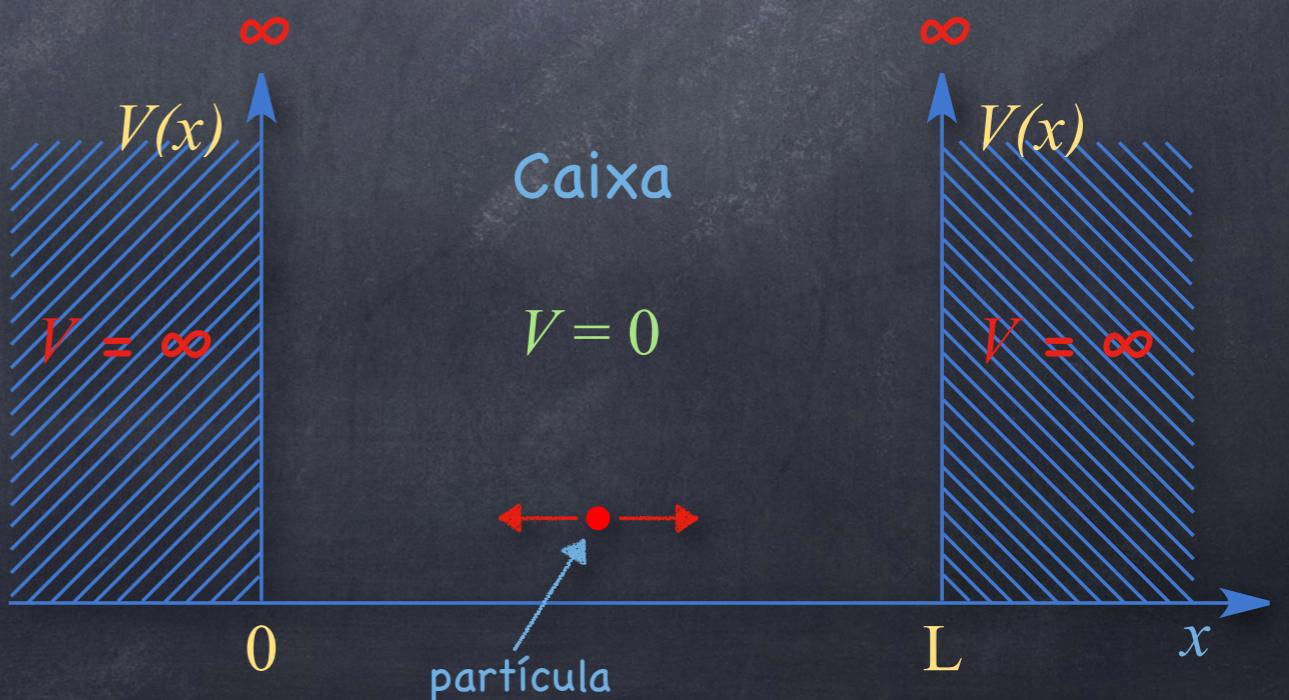
- Como não sabemos que função poderá obedecer aos três requisitos apresentados, vamos testar com uma função do tipo:

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

e verificar se obedece às condições fronteira:

$$\Psi(0) = 0$$

$$\Psi(L) = 0$$



Teoria atómica

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

- Substituindo x por zero, teremos:

$$\Psi(0) = A \sin(k \cdot 0) + B \cos(k \cdot 0) = 0 + B = B$$

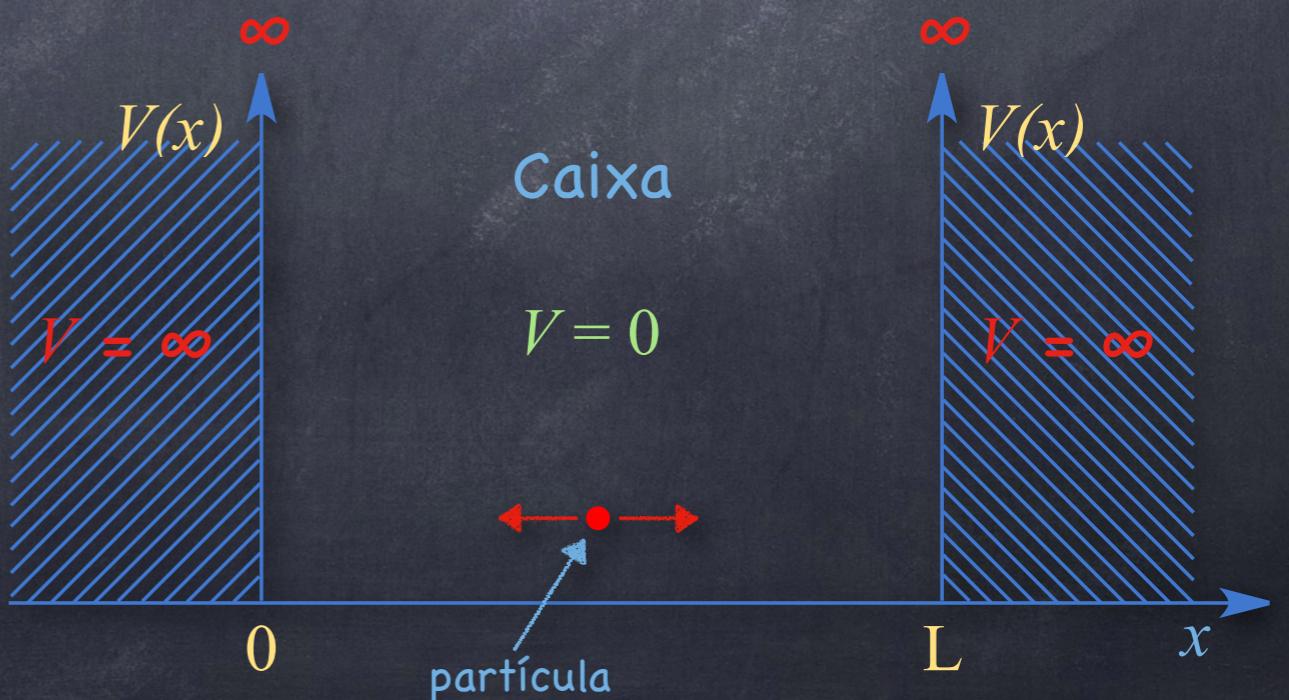
- Logo, para que $\Psi(0) = 0$, $B = 0$.

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

Condições fronteira:

$$\Psi(0) = 0$$

$$\Psi(L) = 0$$



Teoria atómica

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

- Substituindo x por zero, teremos:

$$\Psi(0) = A \sin(k \cdot 0) + B \cos(k \cdot 0) = 0 + B = B$$

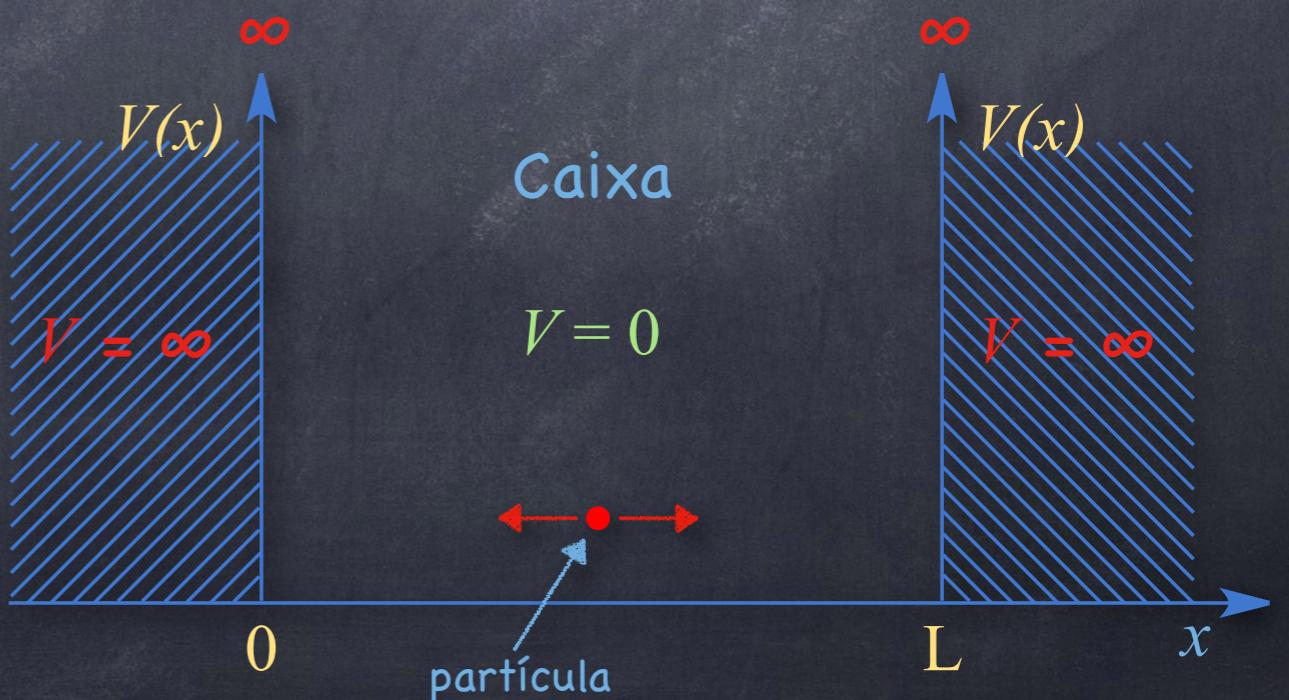
- Logo, para que $\Psi(0) = 0$, $B = 0$.
- Por outro lado, sabendo já que $B = 0$, $\Psi(L) = 0$.

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

Condições fronteira:

$$\Psi(0) = 0$$

$$\Psi(L) = 0$$



Teoria atómica

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

- Como $B = 0$, a componente coseno da função anula-se. Logo, temos apenas:

$$\Psi(L) = A \sin(kL) = 0$$

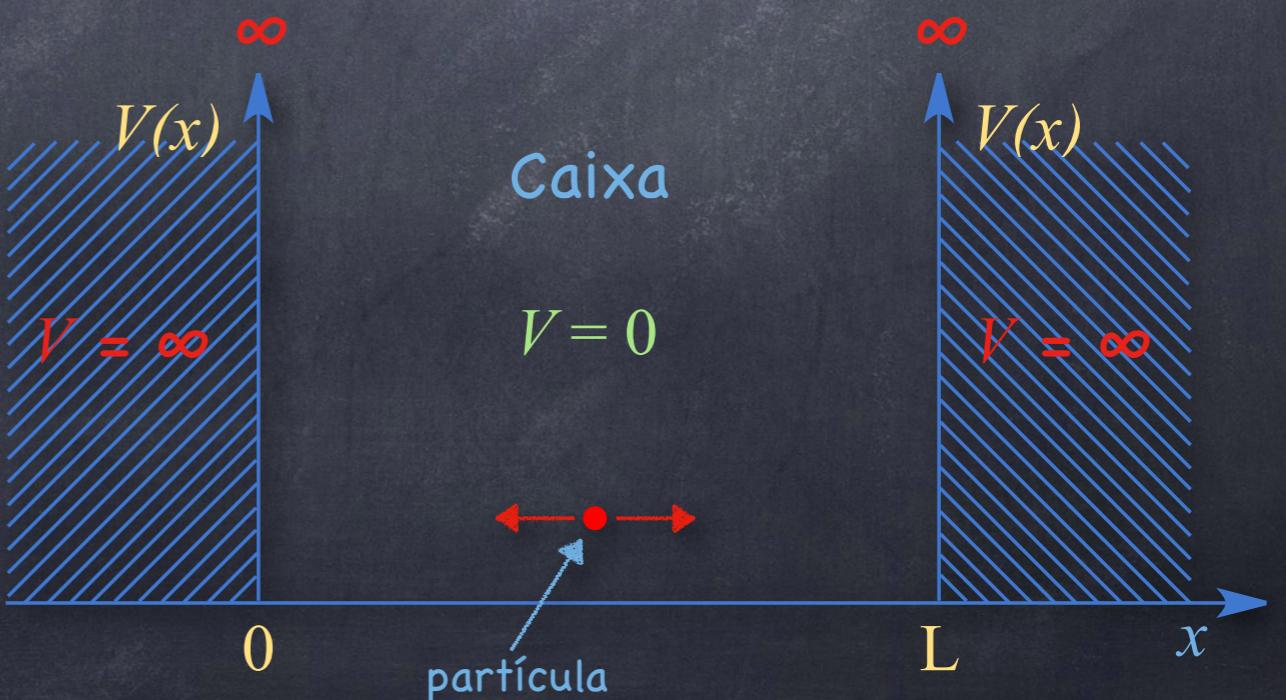
- A função anula-se para $A = 0$, o que não interessa, pois não haveria função.

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

Condições fronteira:

$$\Psi(0) = 0$$

$$\Psi(L) = 0$$



Teoria atómica

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

- Como $B = 0$, a componente coseno da função anula-se. Logo, temos apenas:

$$\Psi(L) = A \sin(kL) = 0$$

- A função anula-se para $A = 0$, o que não interessa, pois não haveria função, ou quando

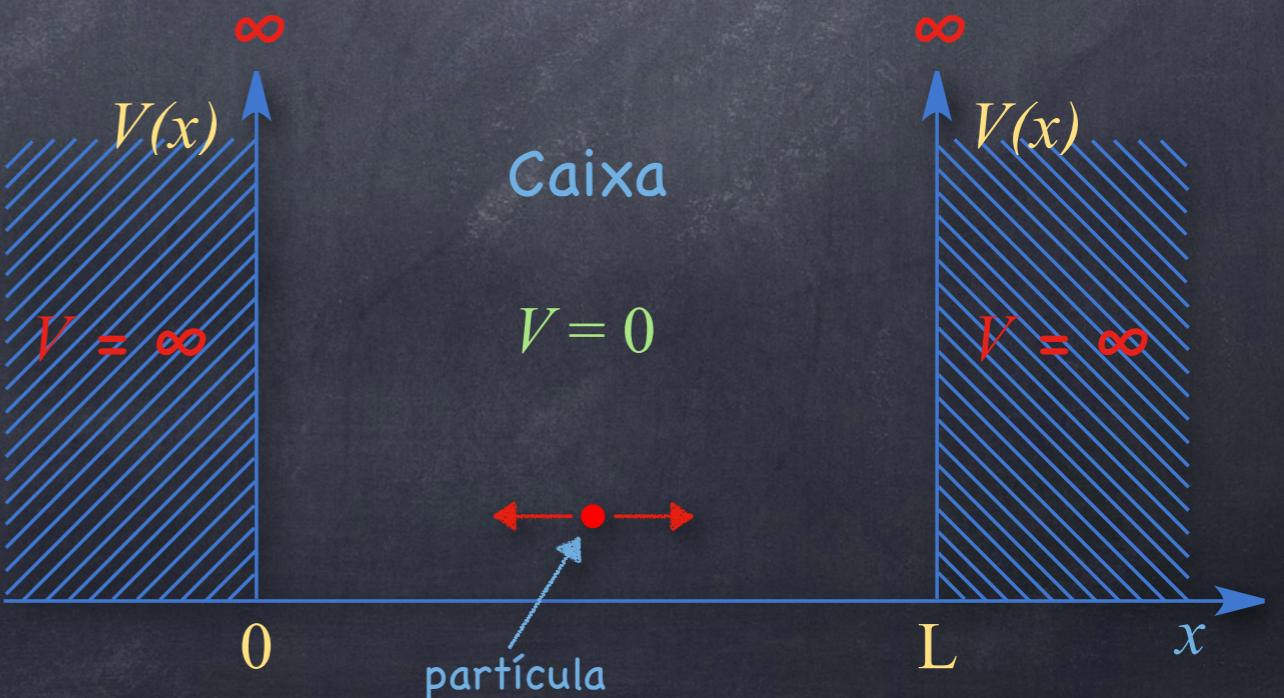
$$\sin(kL) = 0$$

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

Condições fronteira:

$$\Psi(0) = 0$$

$$\Psi(L) = 0$$



Teoria atómica

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

- Como $B = 0$, a componente coseno da função anula-se. Logo, temos apenas:

$$\Psi(L) = A \sin(kL) = 0 \quad \text{se} \quad \sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi \Leftrightarrow$$

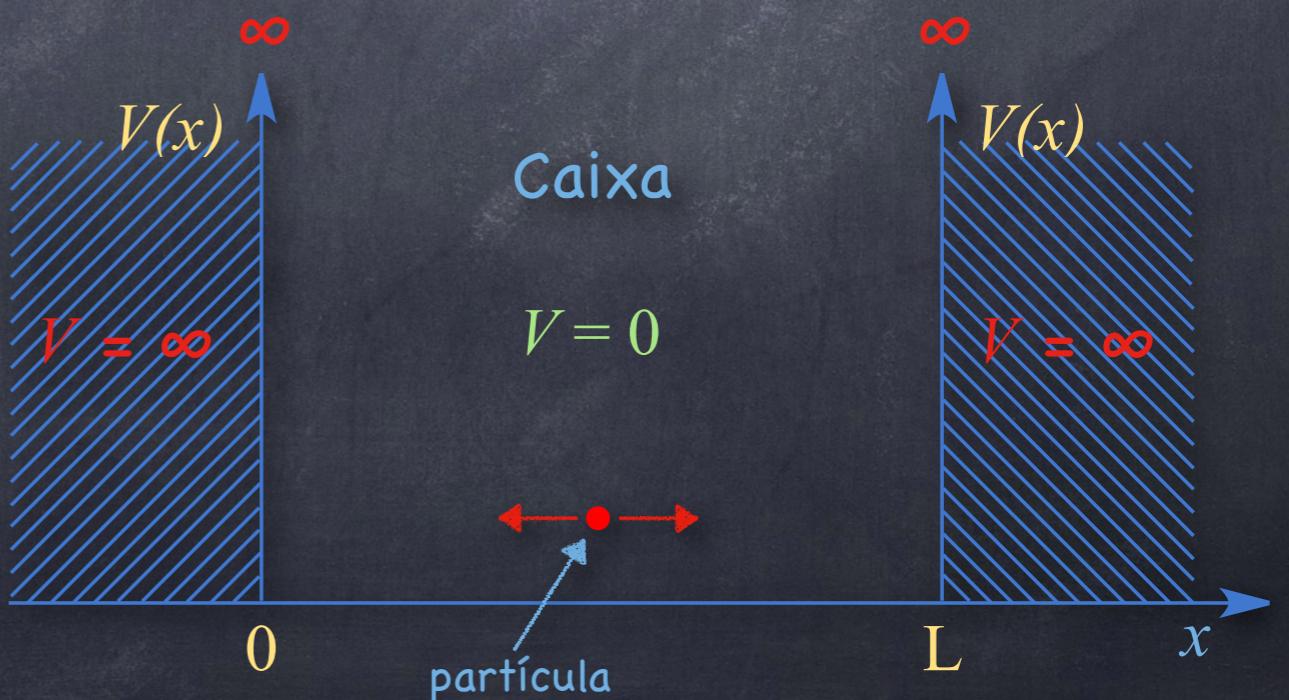
$$\Leftrightarrow k = \frac{n\pi}{L} \quad \text{Com } n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

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

Condições fronteira:

$$\Psi(0) = 0$$

$$\Psi(L) = 0$$



Teoria atómica

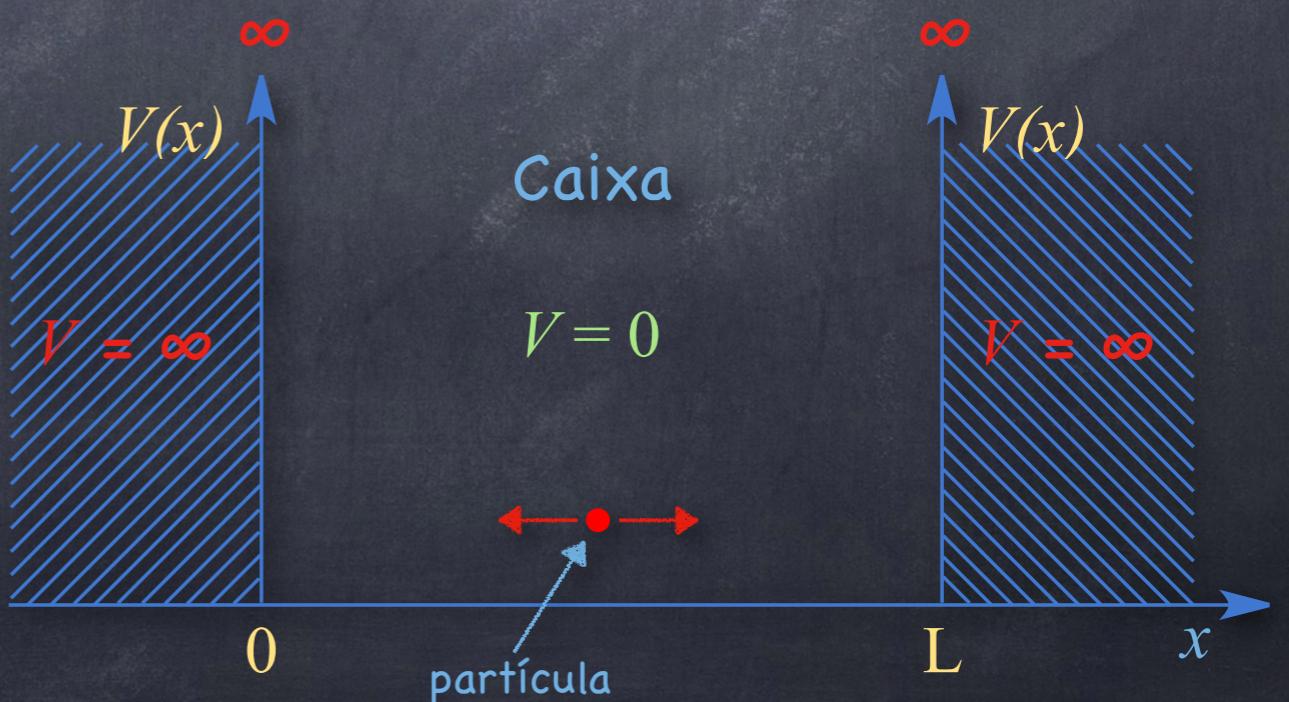
$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m(E_t - V)}{\hbar^2}\Psi(x)$$

- Podemos então escrever uma forma geral da função $\Psi(x)$, substituindo k pelo valor calculado:

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

$$k = \frac{n\pi}{L}$$

Com $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$



Teoria atómica

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

- Podemos então escrever uma forma geral da função $\Psi(x)$, substituindo k pelo valor calculado:

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

- E, se substituirmos esta função na equação de Schrödinger, sabendo que o potencial no interior da caixa é nulo ($V=0$) teremos:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m(E_t - 0)}{h^2}\Psi(x) = -\frac{8\pi^2mE}{h^2}A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Teoria atómica

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

- Podemos então escrever uma forma geral da função $\Psi(x)$, substituindo k pelo valor calculado:

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

- E, se substituirmos esta função na equação de Schrödinger, sabendo que o potencial no interior da caixa é nulo ($V=0$) teremos:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m(E_t - 0)}{h^2}\Psi(x) = -\frac{8\pi^2mE}{h^2}A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

- Agora necessitamos de calcular a segunda derivada da função $\Psi(x)$. Como já vimos antes que:

$$\frac{d \sin(x)}{dx} = \cos(x) \quad \text{e} \quad \frac{d \cos(x)}{dx} = -\sin(x)$$

Teoria atómica

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

- Já vimos antes que: $\frac{d \sin(x)}{dx} = \cos(x)$ e $\frac{d \cos(x)}{dx} = -\sin(x)$
- E sabemos também que:

$$\frac{d(A \sin(kx))}{dx} = kA \cos(kx) \quad \text{e} \quad \frac{d(A \cos(kx))}{dx} = -kA \sin(kx)$$

Teoria atómica

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

- Já vimos antes que: $\frac{d \sin(x)}{dx} = \cos(x)$ e $\frac{d \cos(x)}{dx} = -\sin(x)$

- E sabemos também que:

$$\frac{d(A \sin(kx))}{dx} = kA \cos(kx) \quad \text{e} \quad \frac{d(A \cos(kx))}{dx} = -kA \sin(kx)$$

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

- Então:

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

Teoria atómica

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

- Finalmente, para a função $\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$

a sua segunda derivada será:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} &= \frac{d^2\left(A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\right)}{dx^2} = A \frac{n\pi}{L} d \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ &= -A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\end{aligned}$$

Teoria atómica

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

- Finalmente, para a função $\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$

a sua segunda derivada será:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} &= \frac{d^2\left(A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\right)}{dx^2} = A \frac{n\pi}{L} d \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ &= -A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \end{aligned}$$

- Se substituirmos o valor calculado para $\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}$, na equação de Schrödinger, acima:

Teoria atómica

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

- Se substituirmos o valor calculado para $\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}$, na equação de Schrödinger, acima, obtemos:

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

Teoria atómica

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

- Se substituirmos o valor calculado para $\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}$, na equação de Schrödinger, acima, obtemos:

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

- Que pode ser simplificada para:

$$\frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{8\pi^2mE}{h^2}$$

Com $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

Teoria atómica

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

- Se substituirmos o valor calculado para $\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}$, na equação de Schrödinger, acima, obtemos:

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

- Que pode ser simplificada para:

$$\frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{8\pi^2mE}{h^2}$$

- Simplificando e rearranjando:

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

Teoria atómica

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

- Concluímos que a energia duma partícula confinada numa caixa unidimensional não varia continuamente. Pelo contrário, toma valores discretos, num número infinito de possibilidades ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$).

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Teoria atómica

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

- Concluímos que a energia duma partícula confinada numa caixa unidimensional não varia continuamente. Pelo contrário, toma valores discretos, num número infinito de possibilidades ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$).
- Repare-se que a partícula nunca terá energia nula (o valor mais baixo será $h^2/8mL^2$), o que significa que nunca poderá estar parada (não esquecer que a energia potencial é nula, pelo que falamos apenas de energia cinética).

Teoria atómica

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

- Concluímos que a energia duma partícula confinada numa caixa unidimensional não varia continuamente. Pelo contrário, toma valores discretos, num número infinito de possibilidades ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$).
$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$
- Repare-se que a partícula nunca terá energia nula (o valor mais baixo será $h^2/8mL^2$), o que significa que nunca poderá estar parada (não esquecer que a energia potencial é nula, pelo que falamos apenas de energia cinética).
- De facto, se a partícula pudesse parar, deixaria de obedecer à função de onda confinada dentro da caixa.

Teoria atómica

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

- A quantização da energia da partícula (obtenção de valores discretos, $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) é devida à imposição de condições fronteira a uma função de onda (função periódica).

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

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

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

A é a constante de normalização

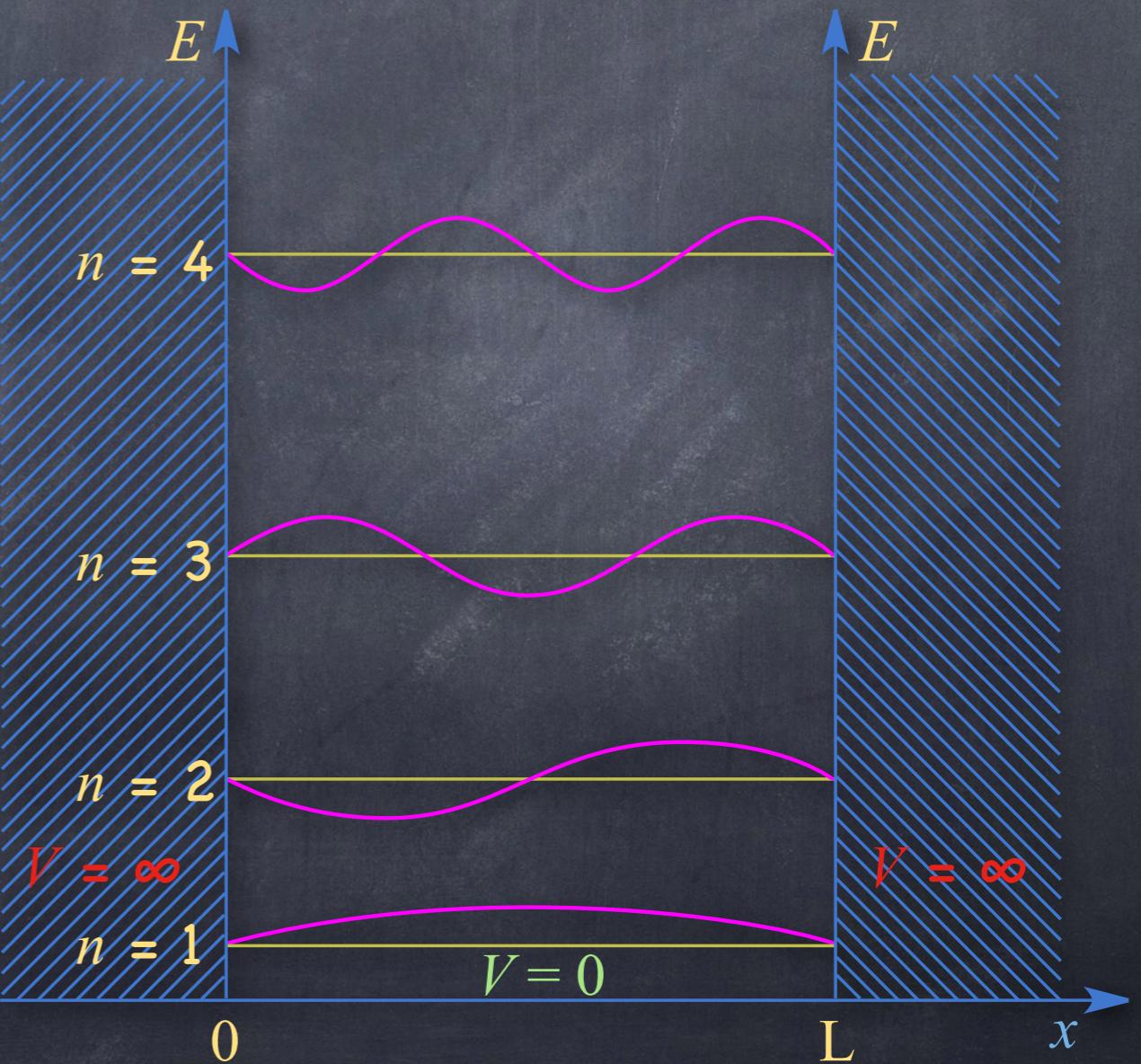
- Significa isto que a cada valor discreto de energia corresponde uma nova função, que é um múltiplo da função base (função com $n = 1$).

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 $n = 1$), como ilustrado no esquema ao lado.

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

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

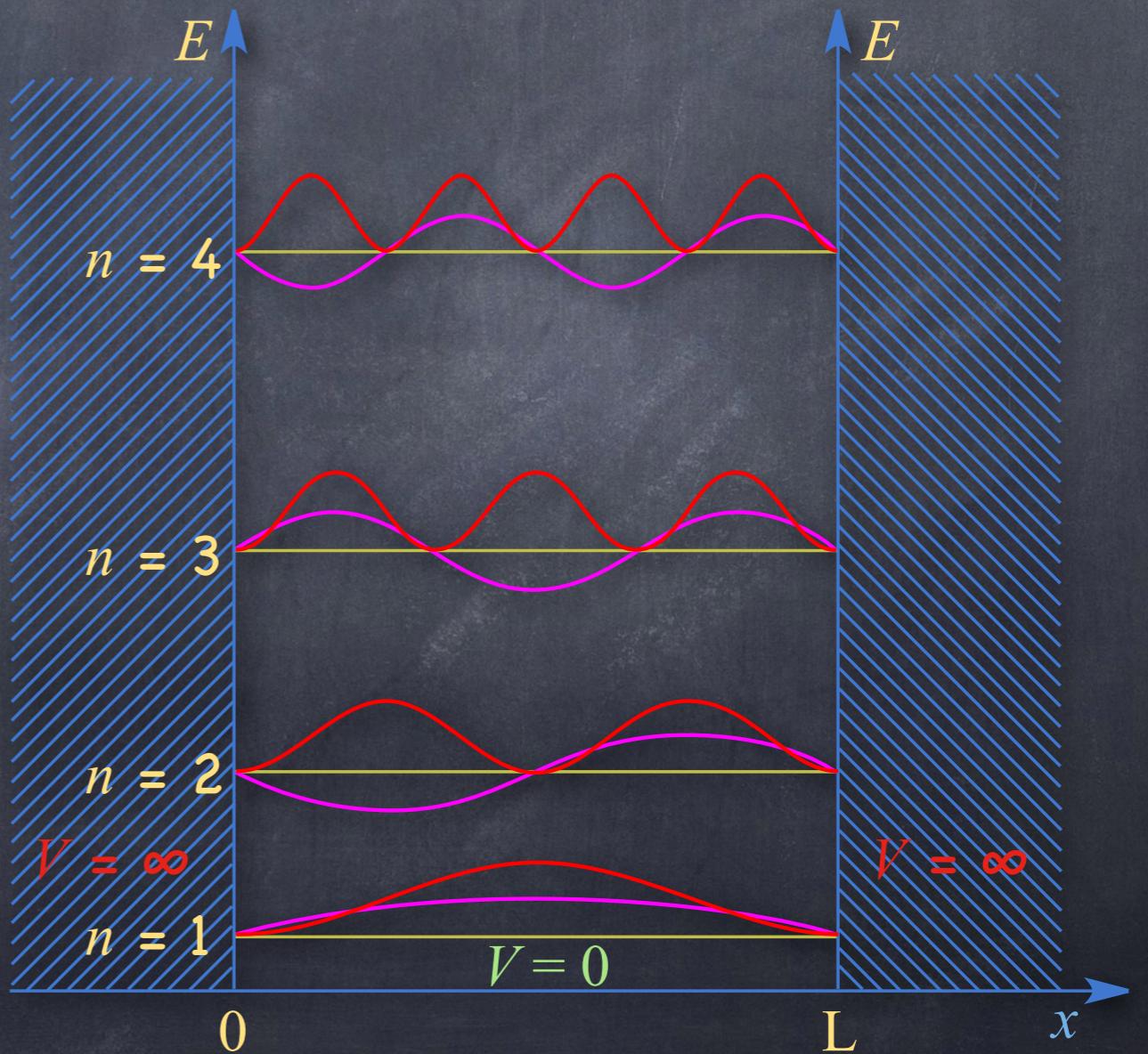


Teoria atómica

- 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 .

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

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

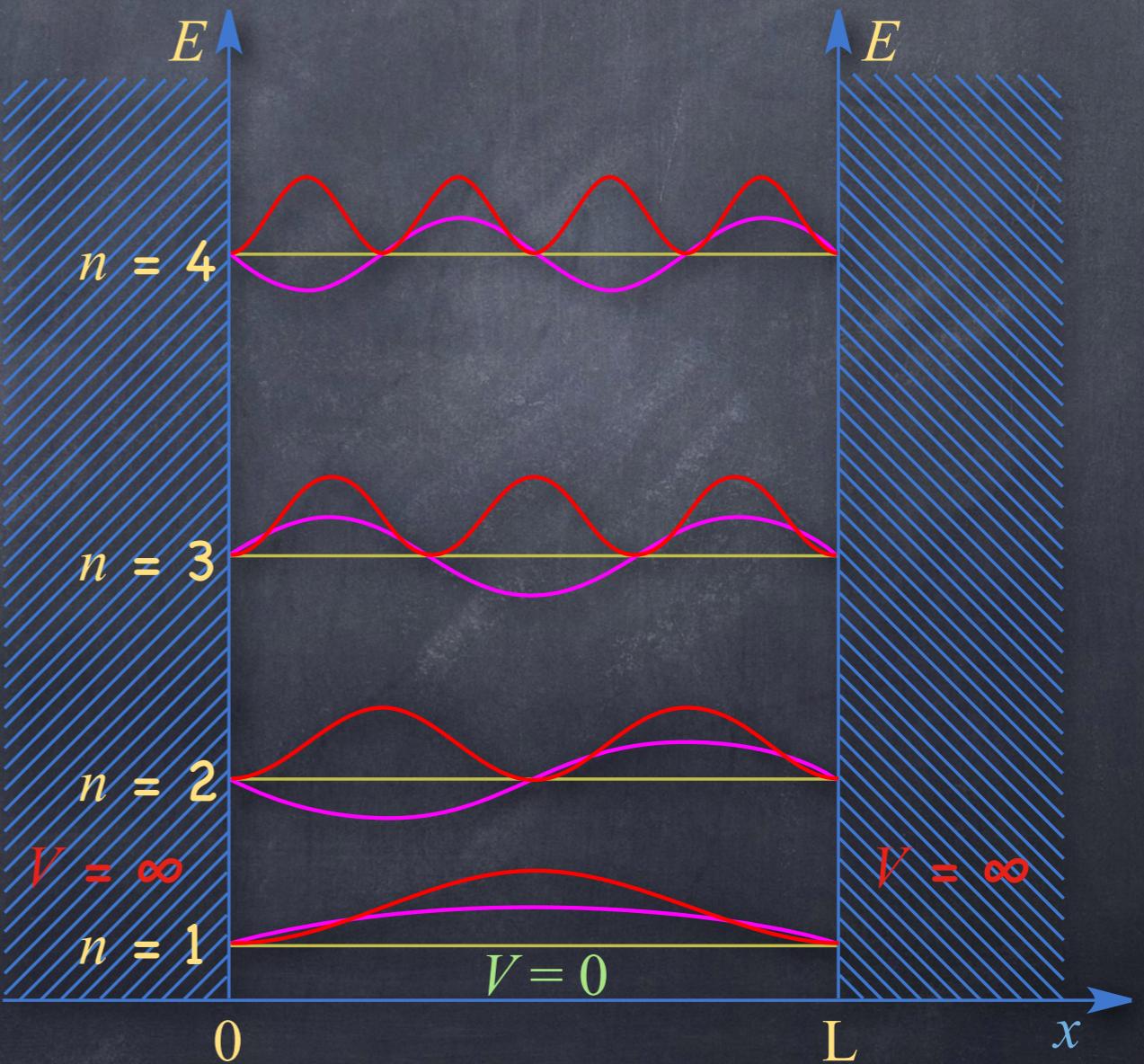


Teoria atómica

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

- Repare-se que a energia no diagrama ao lado aumenta com o quadrado de n ($E = n^2 k'$), enquanto que a energia total, segundo a teoria de Bohr, no átomo de hidrogénio, aumenta com o inverso do quadrado de n ($E_T = -k/n^2$).

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



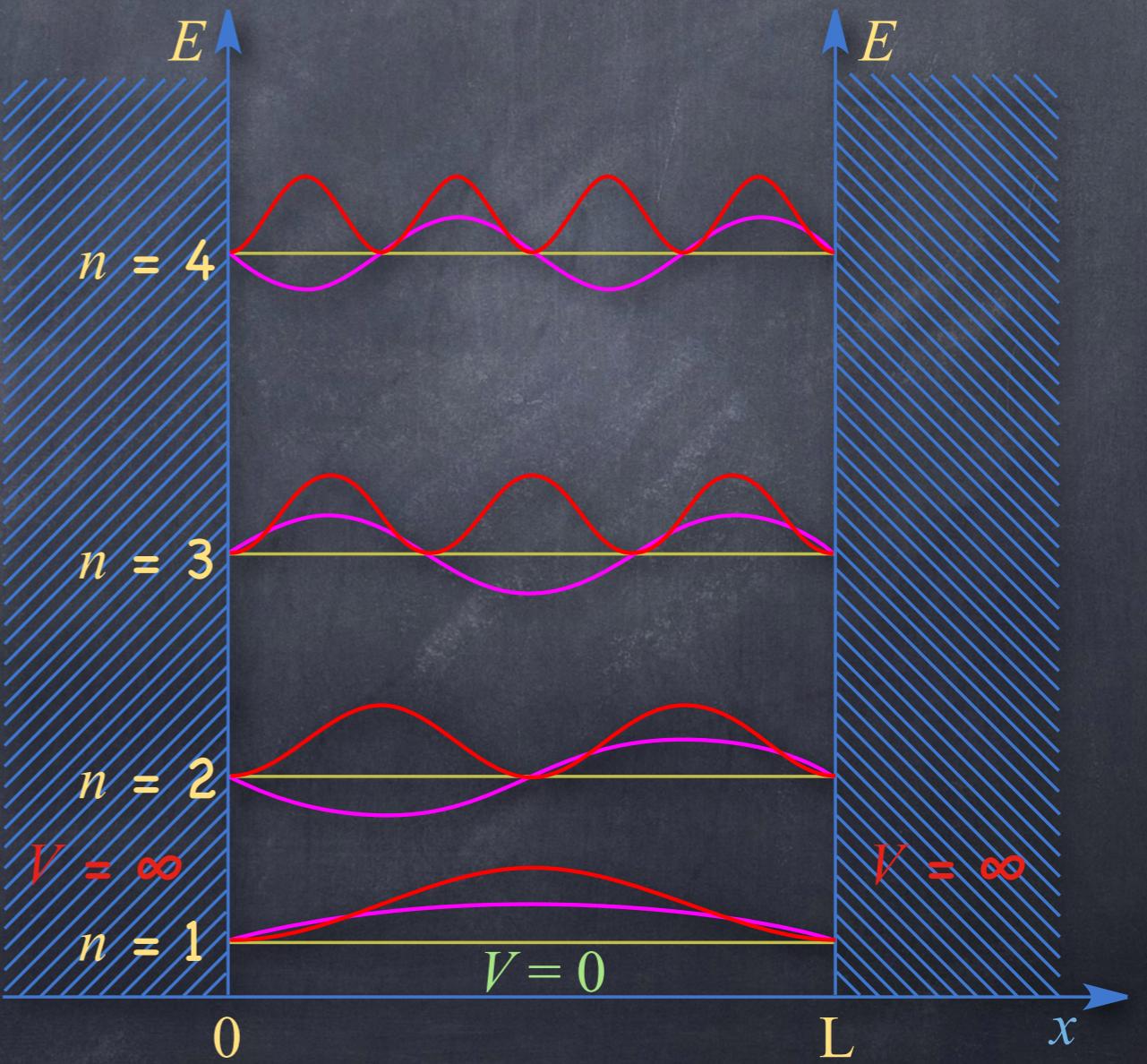
Teoria atómica

- Repare-se que a energia no diagrama ao lado aumenta com o quadrado de n ($E = n^2 k'$), enquanto que a energia total, segundo a teoria de Bohr, no átomo de hidrogénio, aumenta com o inverso do quadrado de n ($E_T = -k/n^2$).

- Esta diferença ilustra as limitações do modelo teórico que discutimos. No entanto, é um modelo muito útil, por mostrar, de modo simples, como a quantização resulta naturalmente da resolução da equação de Schrödinger.

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

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

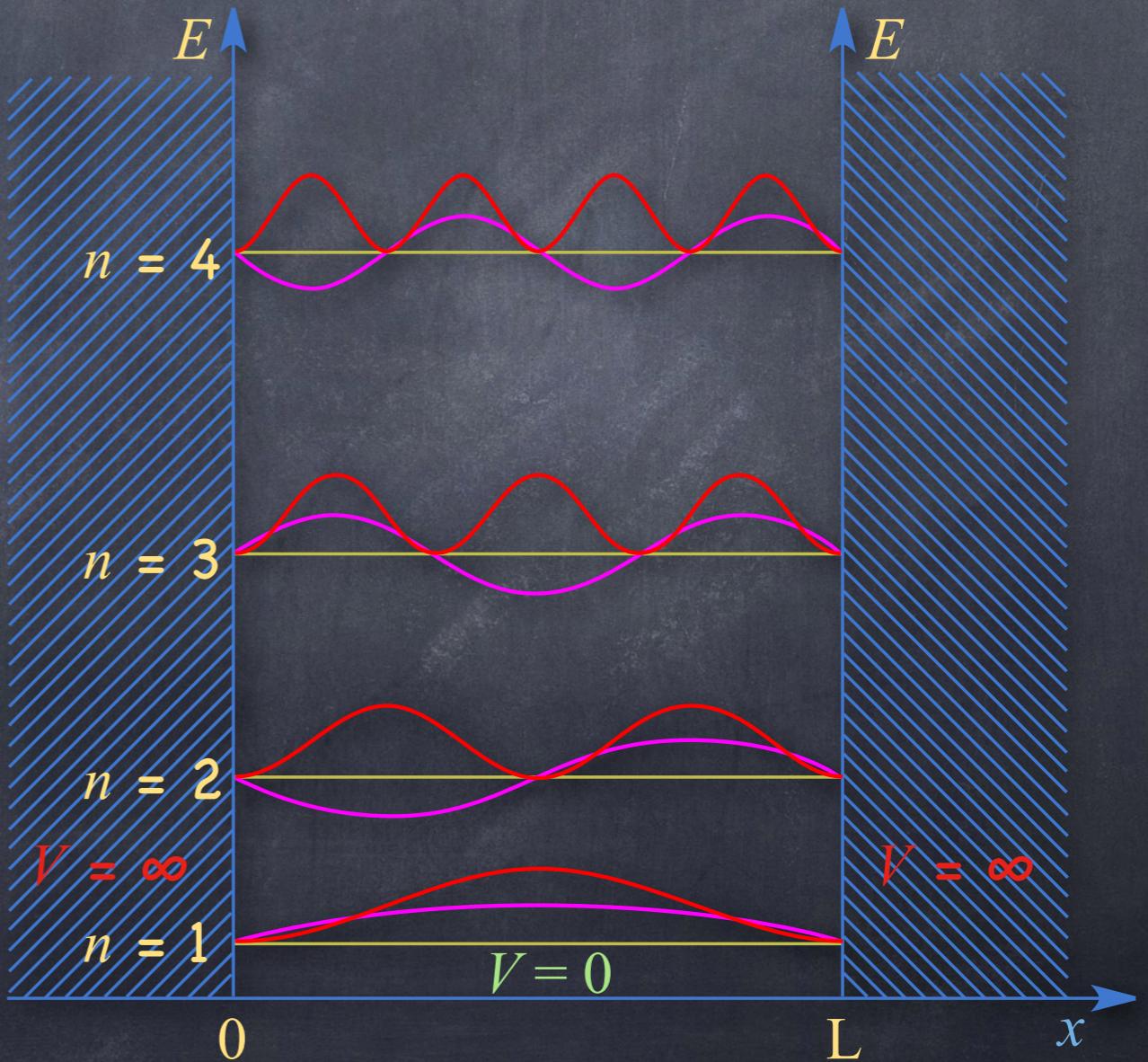


Teoria atómica

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

- Como vemos na figura ao lado, a **probabilidade** de encontrarmos a partícula ao longo do eixo x , varia de forma periódica, havendo pontos onde a probabilidade é nula.

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



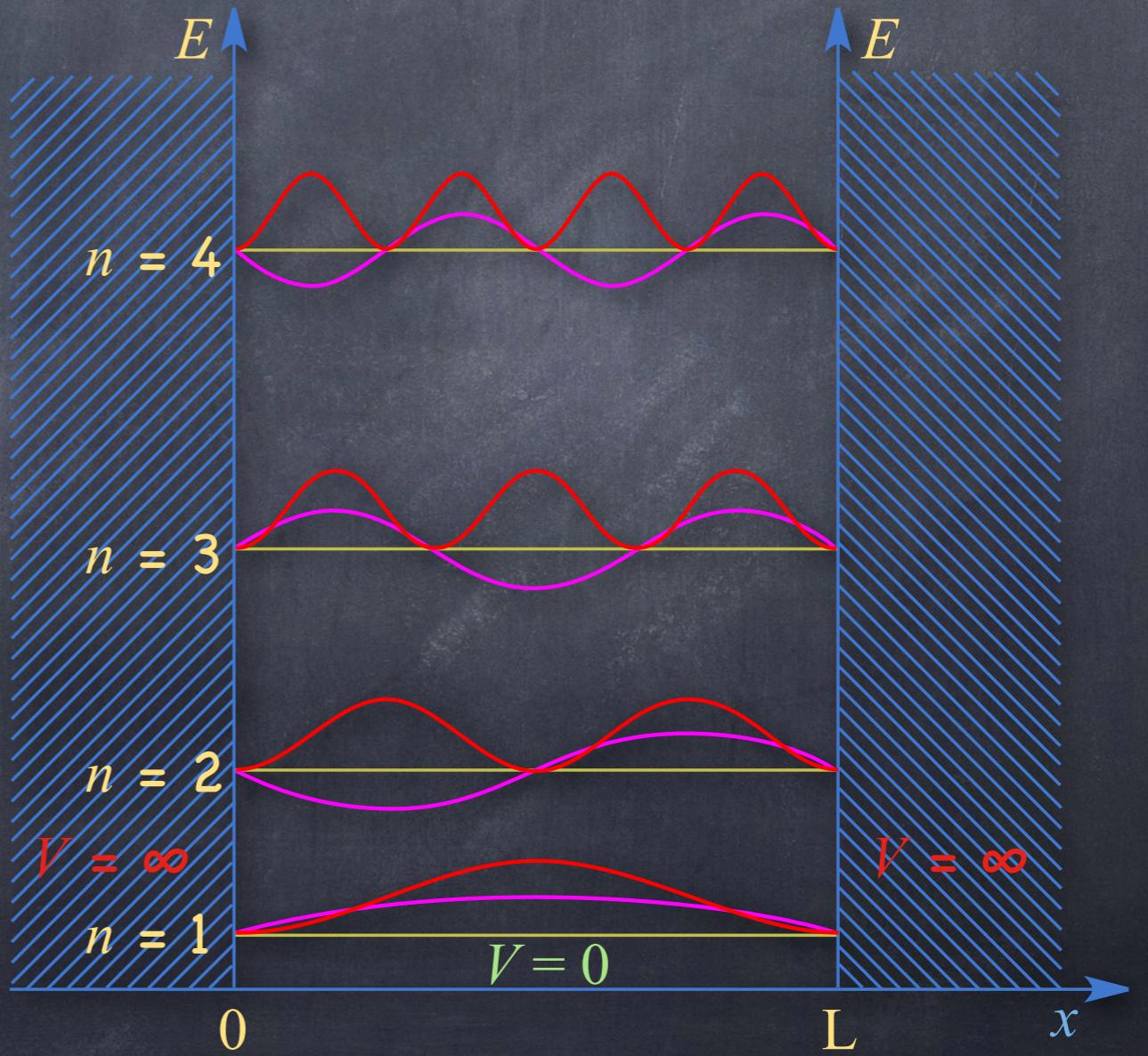
Teoria atómica

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

- Como vemos na figura ao lado, a **probabilidade** de encontrarmos a partícula ao longo do eixo x , varia de forma periódica, havendo pontos onde a probabilidade é nula.

- Esses pontos são designados por **nodos** ou, como estamos a falar dum sistema unidimensional, **pontos nodais**. Veremos como os pontos nodais se relacionam com linhas e superfícies nodais, quando falamos de sistemas multidimensionais.

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



Teoria atómica

- Esses pontos são designados por **nodos** ou, como estamos a falar dum sistema unidimensional, **pontos nodais**. Veremos como os pontos nodais se relacionam com linhas e superfícies nodais, quando falamos de sistemas multidimensionais.

- Para já, ficamos apenas com a ideia, muito importante, que quanto maior for o número de nodos, mais elevada é a energia associada ao estado que representa a função de onda.

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

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

