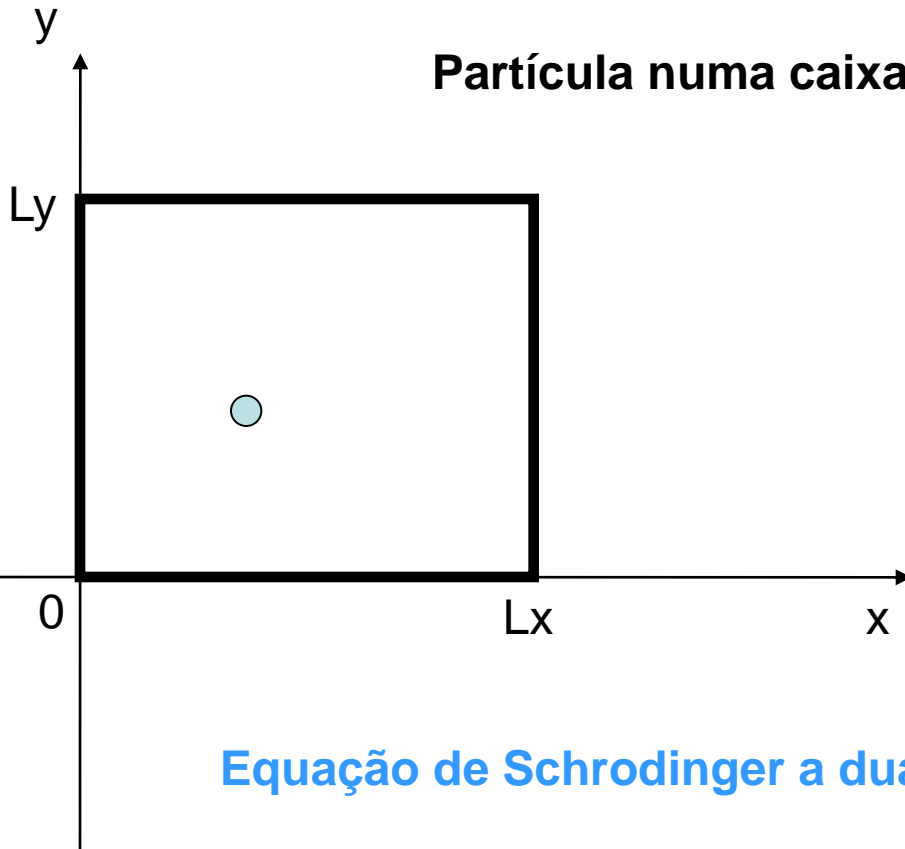


Vimos função de onda para partícula numa caixa com movimento livre e unidimensional; das condições fronteira surgiu numero quântico, n .

Partícula numa caixa a duas dimensões



Equação de Schrodinger a duas dimensões (x,y) :

$$\frac{\delta^2 \psi(x, y)}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi(x, y)}{\delta y^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi(x, y)$$

↙
2ª derivada
em ordem
a x

↙
2ª derivada
em ordem
a y

Separação de variáveis

$$\psi(x, y) = f(x)g(y)$$

Demonstra-se que a f.d.o. a 2 dimensões é o produto de 2 f.d.o. a uma dimensão

1ª derivada
em ordem a x

$$\frac{\delta\psi(x, y)}{\delta x} = \frac{\delta(f(x).g(y))}{\delta x} = g(y) \frac{df(x)}{dx}$$

2ª derivada
em ordem a x

$$\frac{\delta^2\psi(x, y)}{\delta x^2} = \frac{\delta(g(y) \frac{df(x)}{dx})}{\delta x} = g(y) \frac{d^2 f(x)}{dx^2}$$

$$\frac{\delta^2 \psi(x, y)}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi(x, y)}{\delta y^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi(x, y)$$

$$g(y) \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + f(x) \frac{d^2 g(y)}{dy^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) f(x) g(y)$$

Dividindo ambos os termos por $f(x)g(y)$

$$\frac{1}{f(x)} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{1}{g(y)} \frac{d^2 g(y)}{dy^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)$$

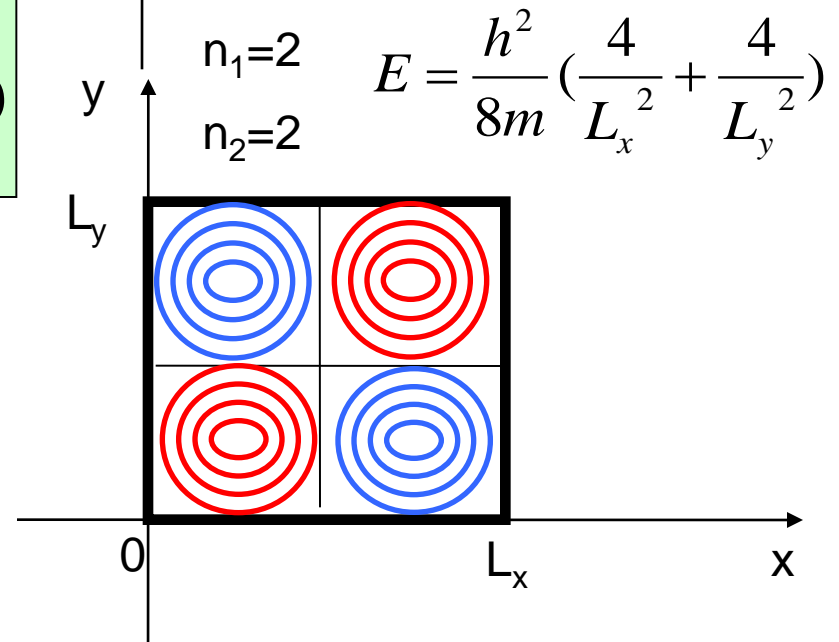
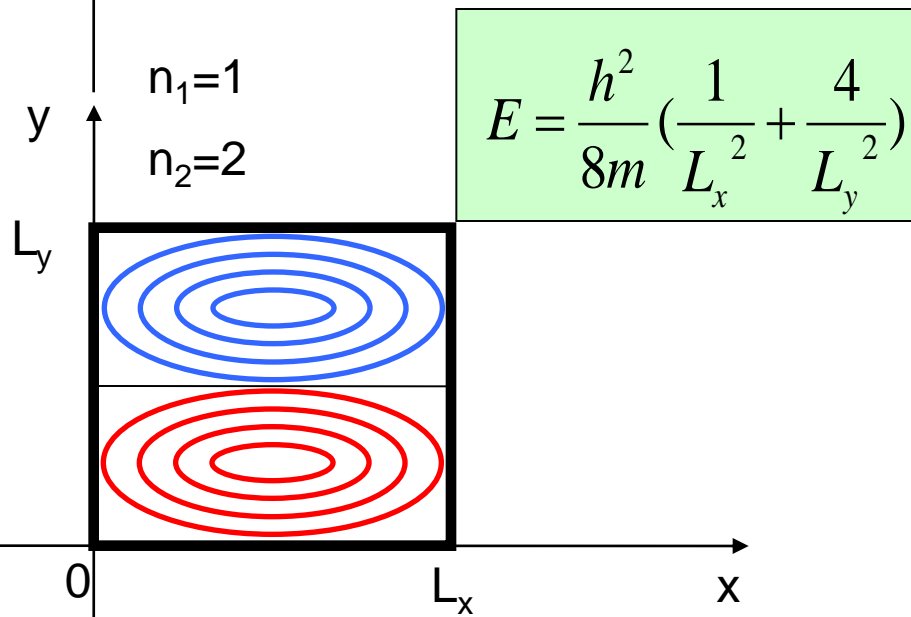
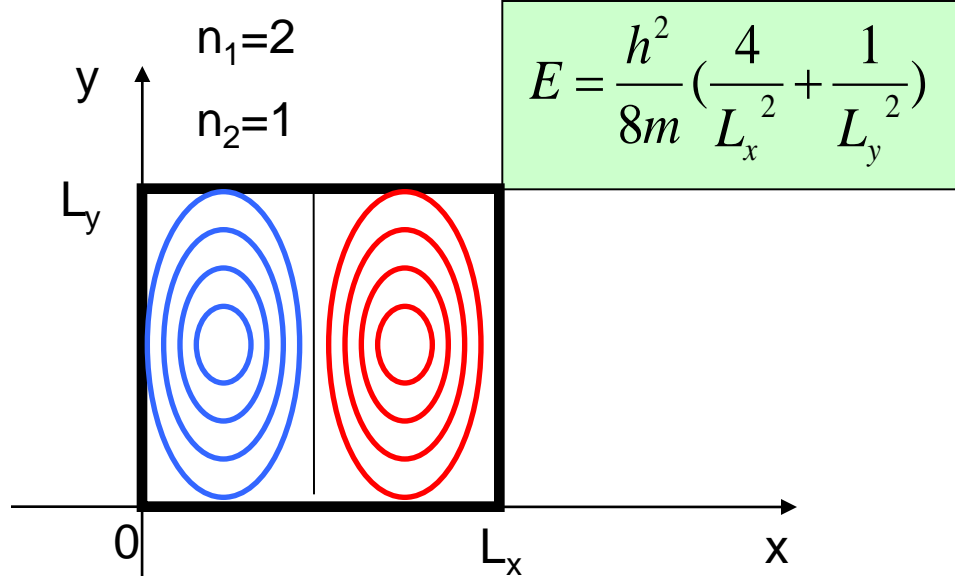
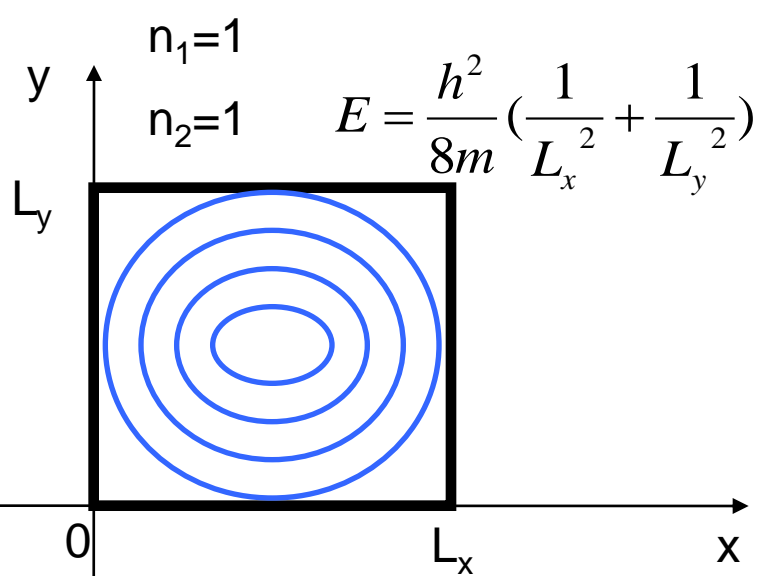
$$\frac{1}{f(x)} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = C \Leftrightarrow \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = C \cdot f(x) \Rightarrow f(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \text{sen}\left(\frac{n_1 \pi}{L_x} x\right), (f(0) = 0 \wedge f(L_1) = 0)$$

$$\frac{1}{g(y)} \frac{d^2 g(y)}{dy^2} = C' \Leftrightarrow \frac{d^2 g(y)}{dy^2} = C' \cdot g(y) \Rightarrow g(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \text{sen}\left(\frac{n_2 \pi}{L_y} y\right), (g(0) = 0 \wedge g(L_2) = 0)$$

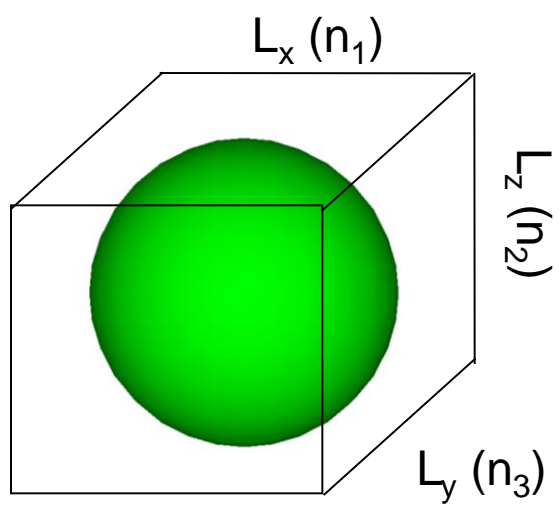
2 dimensões \Rightarrow 2 números quânticos

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

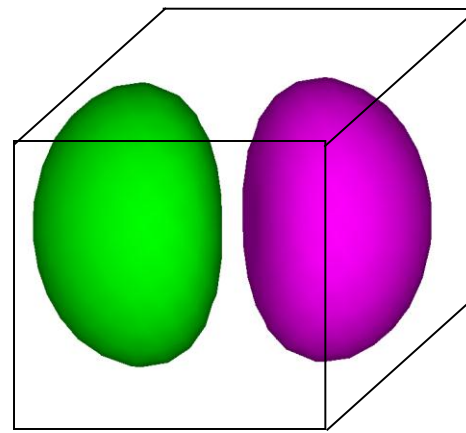
$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right), \text{ quando } V = 0$$



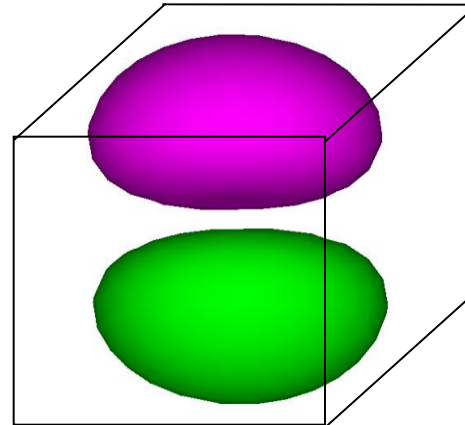
Estados degenerados = com a mesma energia



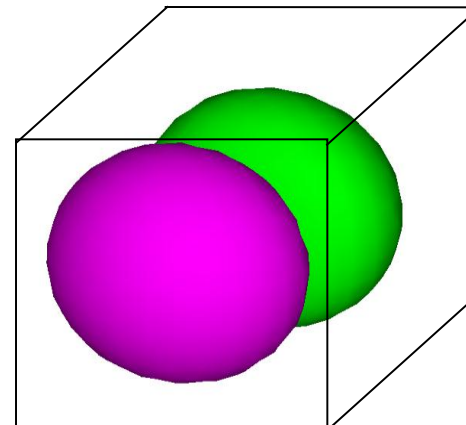
1,1,1
(n_1, n_2, n_3)



2,1,1



1,2,1



1,1,2

Uma caixa a 3 dimensões

A 3 dimensões

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

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right), \text{ quando } V = 0$$

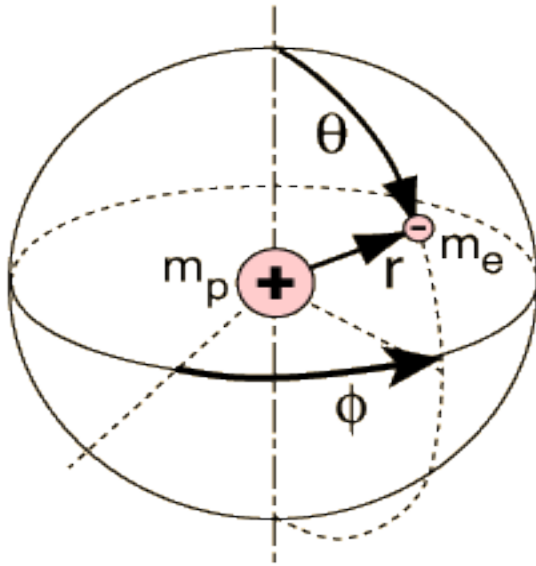
Note-se que enquanto a **função de onda a D dimensões é o produto** de D funções de onda unidimensionais, a **Energia é a soma de D termos** cada um correspondendo a energia de uma dimensão

Os números quânticos estão associados às dimensões :

- 1D – 1 número quântico
- 2D – 2 números quânticos
- 3D – 3 números quânticos

O número de estados degenerados (= Energia) também aumenta com as dimensões (a 2 dimensões 2 estados degenerados e a 3 dimensões 3 estados degenerados).

Coordenadas polares



Para definir a posição do electrão no átomo necessito de **3 coordenadas**: distância do electrão ao núcleo, r , latitude, θ , e longitude, ϕ .
Modelo a 3 dimensões.

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

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

Os números quânticos estão associados às dimensões : 3D – 3 números quânticos

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

n l m_l

principal quantum number orbital quantum number magnetic quantum number

No átomo de hidrogénio,

n , surge das condições impostas a $\Psi(r)$, definindo o volume do átomo – **número quântico principal**

l , surge das condições impostas à função de θ , definindo forma da orbital – **número quântico azimutal** ou **orbital**.

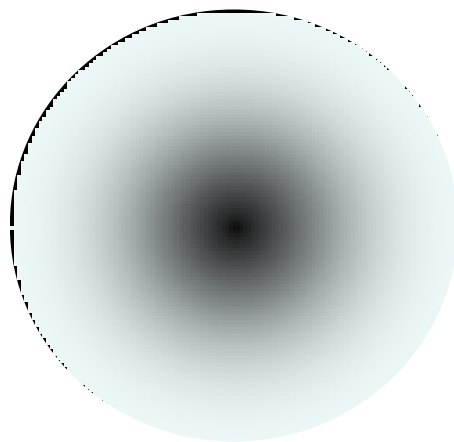
m_l , surge das condições impostas à função de ϕ , definindo orientação da orbital – **número quântico magnético**

Número quântico principal (n)

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{2,18 \times 10^{-18} J}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

Reflete a distância ao núcleo (parte radial)

As orbitais s – abandonamos o modelo tipo planetário com electrão a descrever órbitas bem definidas e adoptamos modelo onde se fala de **orbital** à qual se associa o conceito de PROBABILIDADE de encontrar o electrão no espaço. Na figura é mostrada a orbital 1s e a respectiva densidade electrónica. As regiões (junto ao núcleo) de maior intensidade de cor correspondem a zonas onde é maior a probabilidade de encontrar o electrão. Nas orbitais s a função densidade de probabilidade, Ψ^2 , depende apenas da distância ao núcleo, r .



$$\psi_{1s}(r) = Ne^{-r/a}$$

$$[\Psi(x,y,z)]^2 = 1$$

N obtém-se da condição de normalização

Função de distribuição radial

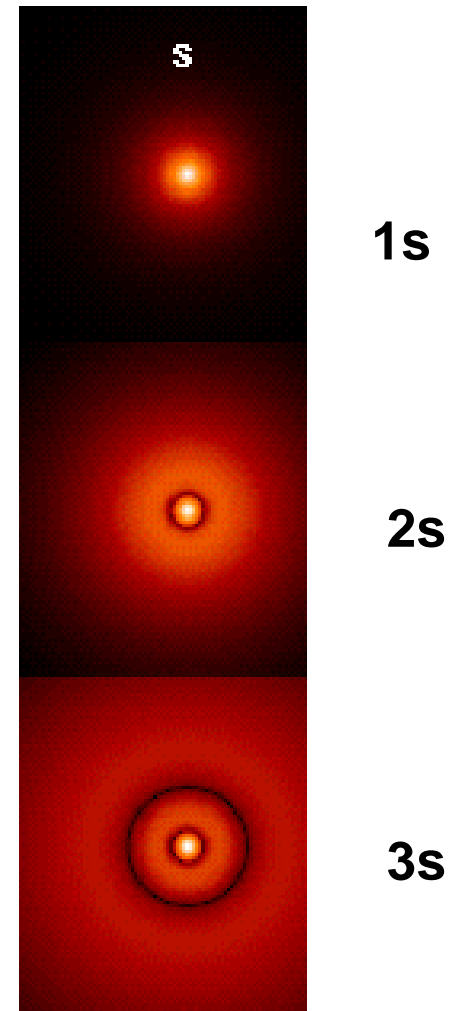
$$P(r) = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2(r)$$

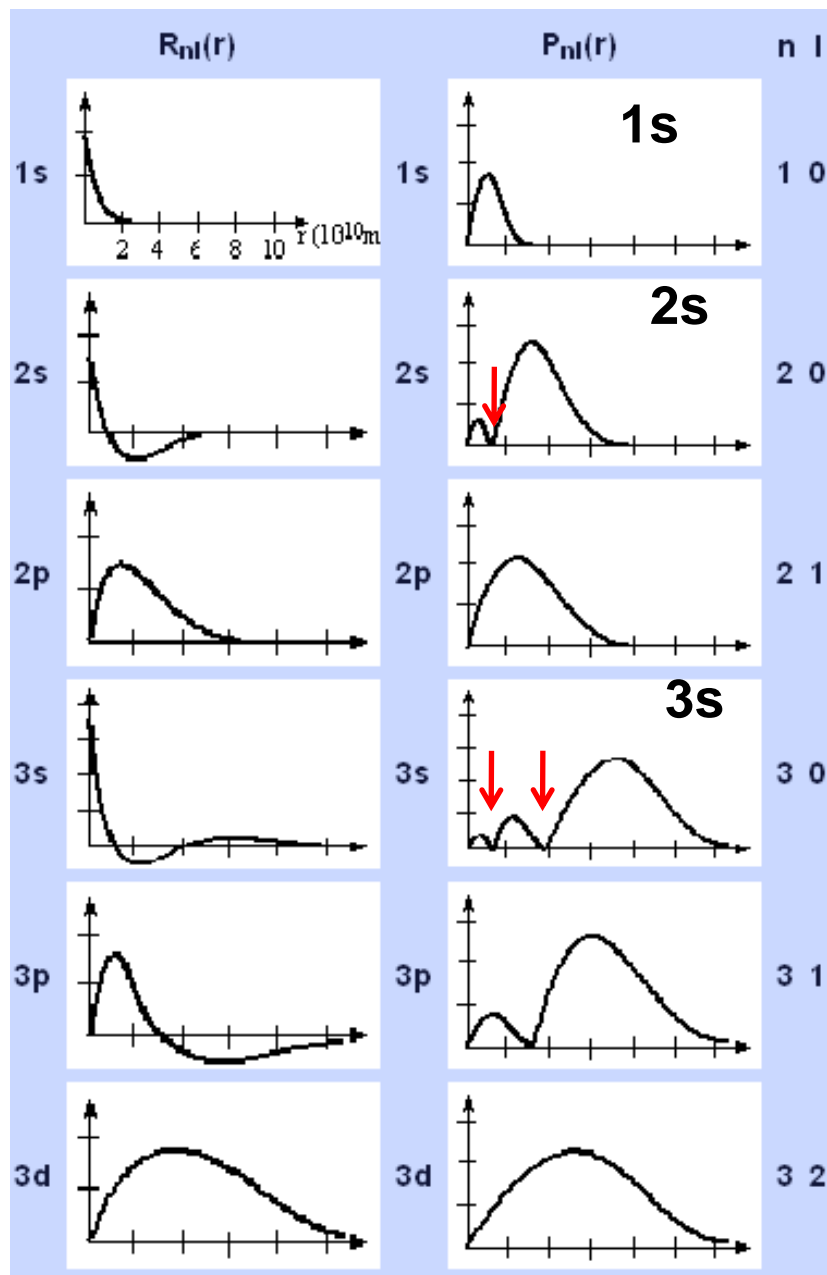
A forma das orbitais s apenas depende da função radial $P(r)$; Regiões sem brilho (à direita) correspondem a superfícies nodais, i.e., zonas onde a probabilidade de encontrar o electrão é nula.

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{a}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a}\right)$$

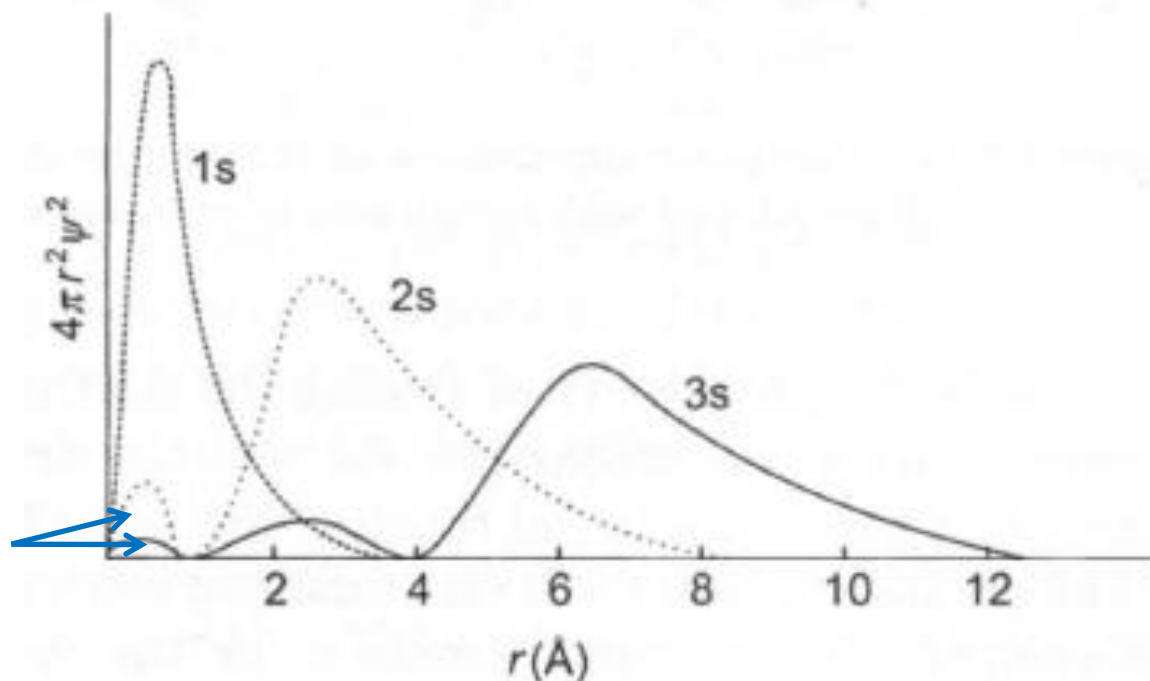
Zero quando $r=2a$





Máximo de densidade de probabilidade de encontrar o electrão na orbital 1s a 52.9 pm (modelo de Bohr)

Setas a vermelho indicam as regiões nodais nas orbitais s; correspondem a zonas a função de onda muda de sinal –nodos (ver figuras à esquerda)



Representação da dependência da probabilidade radial (densidade electrónica) com a distância ao núcleo para as orbitais 1s, 2s e 3s no átomo de H.

As orbitais 2s e 3s continuam a ter probabilidade electrónica junto ao núcleo (setas a azul) - **efeito de penetrabilidade** das orbitais s.

As orbitais s caracterizam-se por $l=0$ e $m_l=0$, e as outras orbitais?

- Unlike s orbitals, ψ for orbitals with $l > 0$ (p, d, f etc.) depends on both distance (r) and angular coordinates (θ, ϕ) of the electron.

$$\left. \begin{aligned} \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \\ \psi_{2s} &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\pi a^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{a} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) \end{aligned} \right\} \text{No angular component}$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a^3} \right)^{1/2} \left[\frac{r}{a} \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) \right] (\cos \theta)$$

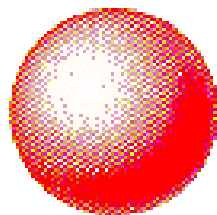
$$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81} \left(\frac{1}{2\pi a^3} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{r}{a} \right) \exp\left(-\frac{r}{3a}\right) \right] (\sin^2 \theta \sin 2\phi)$$

$\uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow$
 wavefunction = (a constant) \times (a radial part) \times (an angular part)

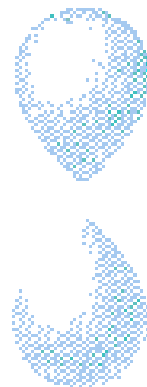
As orbitais p e d têm, além da componente radial, uma componente angular com dependência relativamente a θ e ϕ .

"sharp"	s	$\ell = 0$
"principal"	p	$\ell = 1$
"diffuse"	d	$\ell = 2$
"fundamental"	f	$\ell = 3$

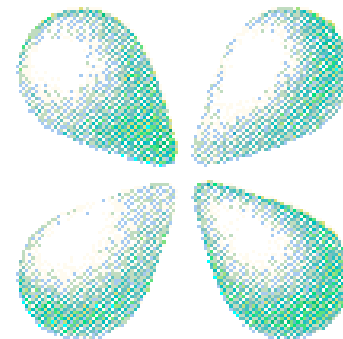
$n=2, \ell=1,$
 $1\ 2p$



$\ell = 0$
 s



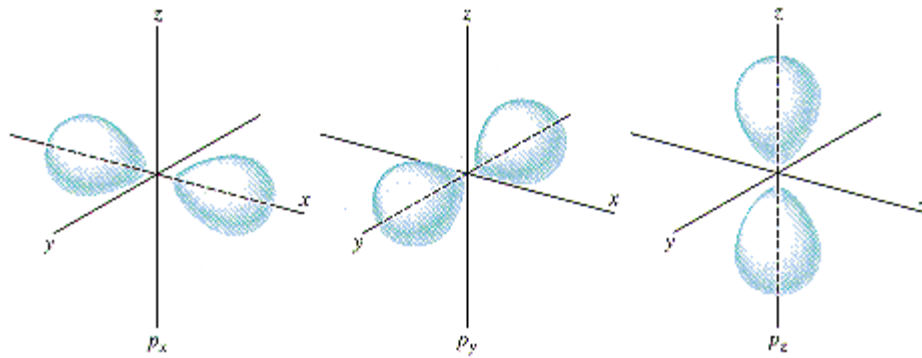
$\ell = 1$
 p



$\ell = 2$
 d

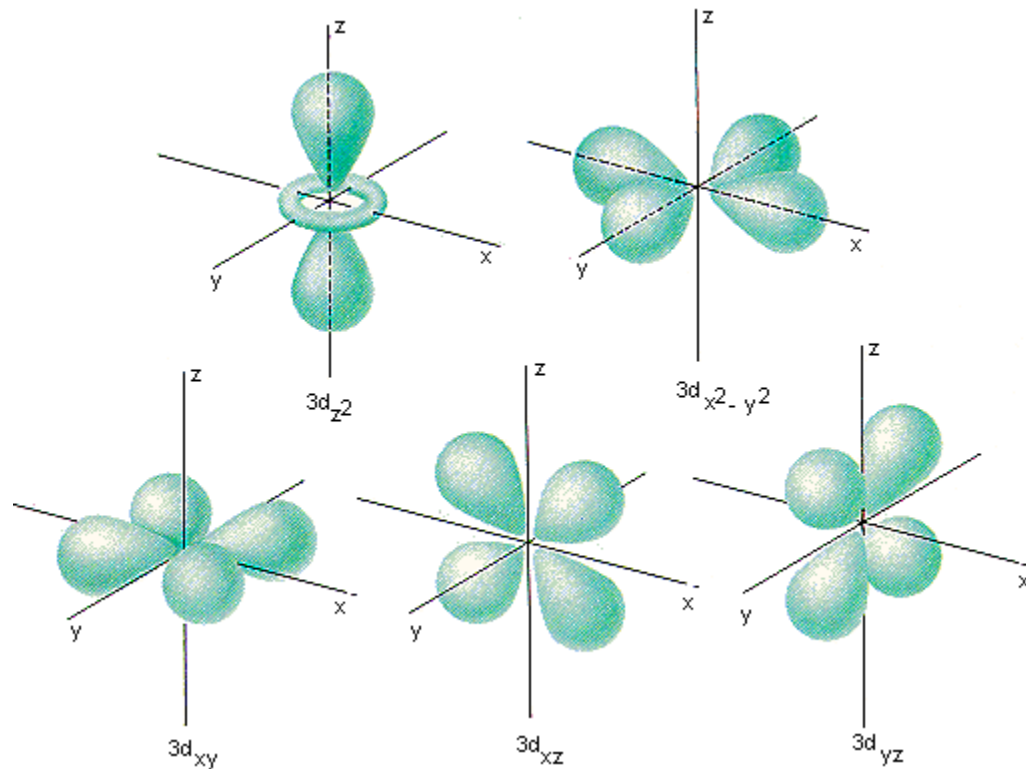
O número quântico Magnético

m_l descreve a direcção ou orientação no espaço de uma orbital;



O número quântico magnético também nos dá o número de orbitais que podem existir na subcamada

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (2l+1 \text{ orbitais})$$

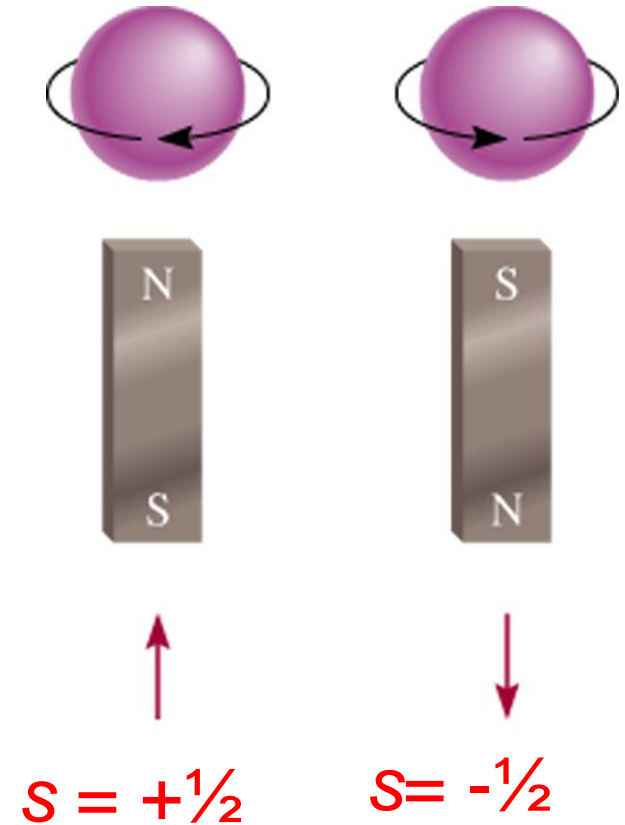


O 4º número quântico

$$\Psi = f(n, l, m_l, \mathbf{s})$$

\mathbf{s} número quântico de spin

$$\mathbf{s} = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}$$



$$\Psi = f(n, l, m_l, s)$$

A existência (e a energia) de um electrão num átomo pode apenas ser descrita por uma **única** função de onda Ψ .

Princípio de exclusão de Pauli — nenhum par de electrões num átomo pode ter os quatro números quânticos iguais.

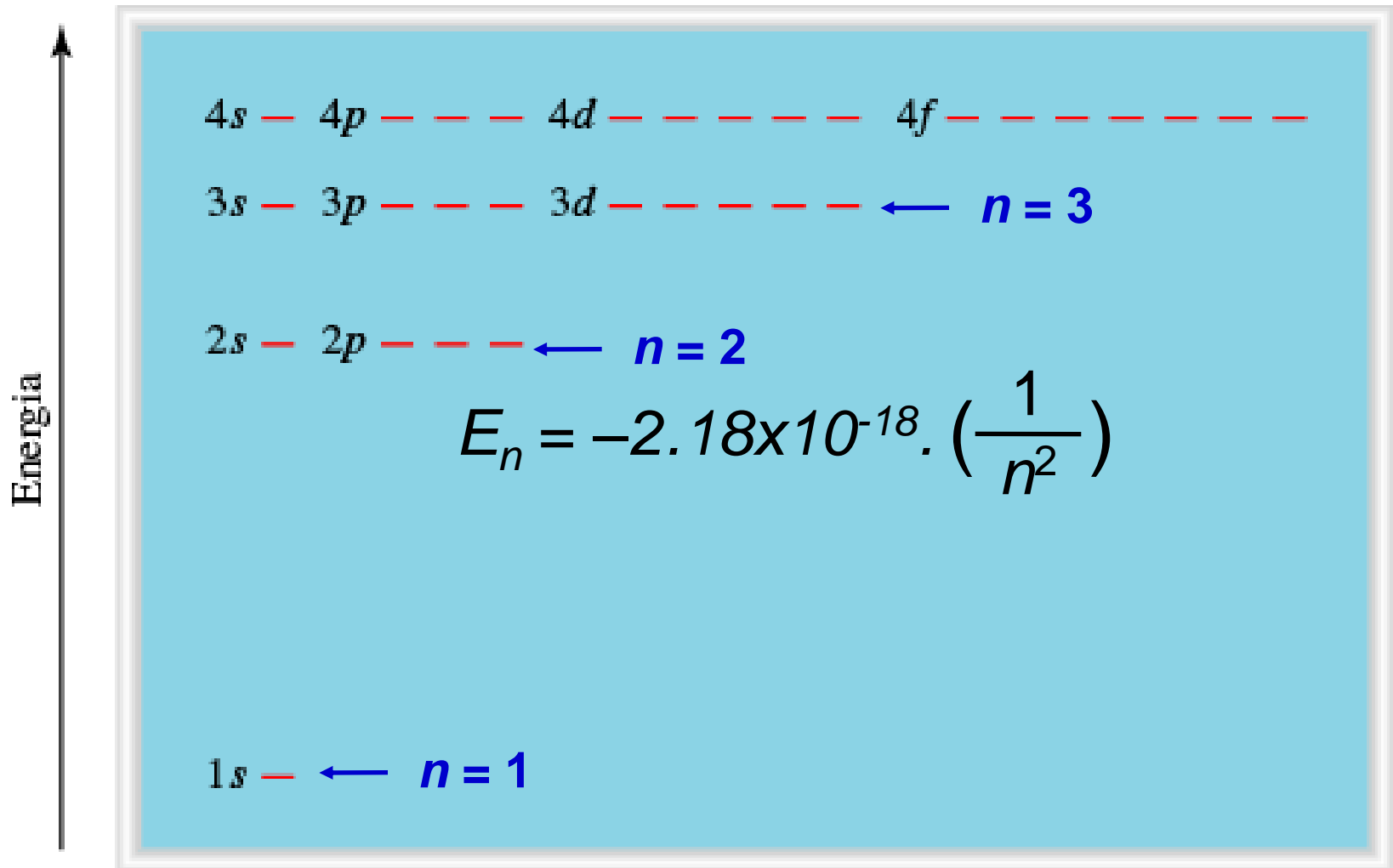


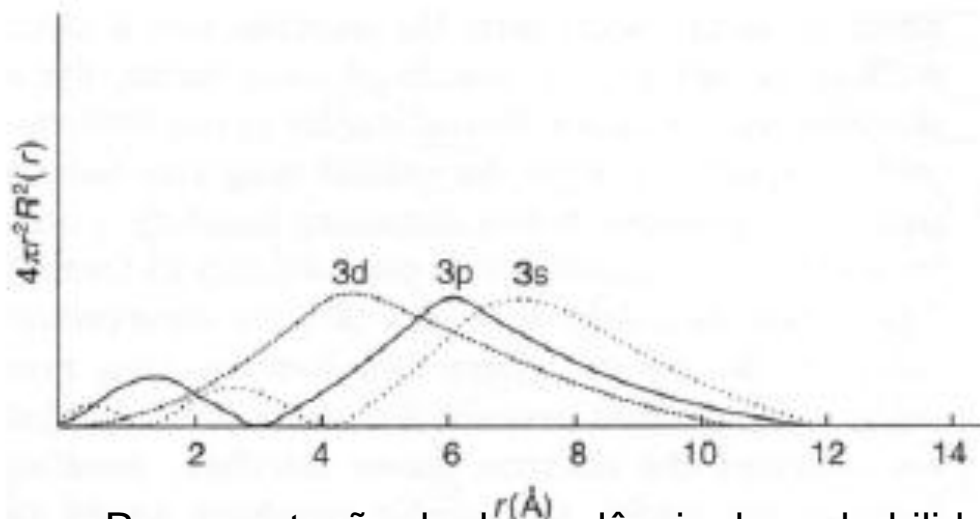
Cada lugar tem uma identificação única (E, R12, S8).

Cada lugar pode apenas ser ocupado por um indivíduo ao mesmo tempo.

Energia das orbitais num átomo com um **único** electrão

A energia apenas depende do número quântico principal ***n***





Representação da dependência da probabilidade radial com a distância ao núcleo para as orbitais 3s, 3p e 3d no átomo de H.

As orbitais p e d são mais difusas que as s; p e d menos penetrantes.

Efeito de penetrabilidade para orbitais com mesmo valor de n:

$s > p > d > f$

É devido a este efeito que uma orbital s é preenchida antes de uma p.

Existem:

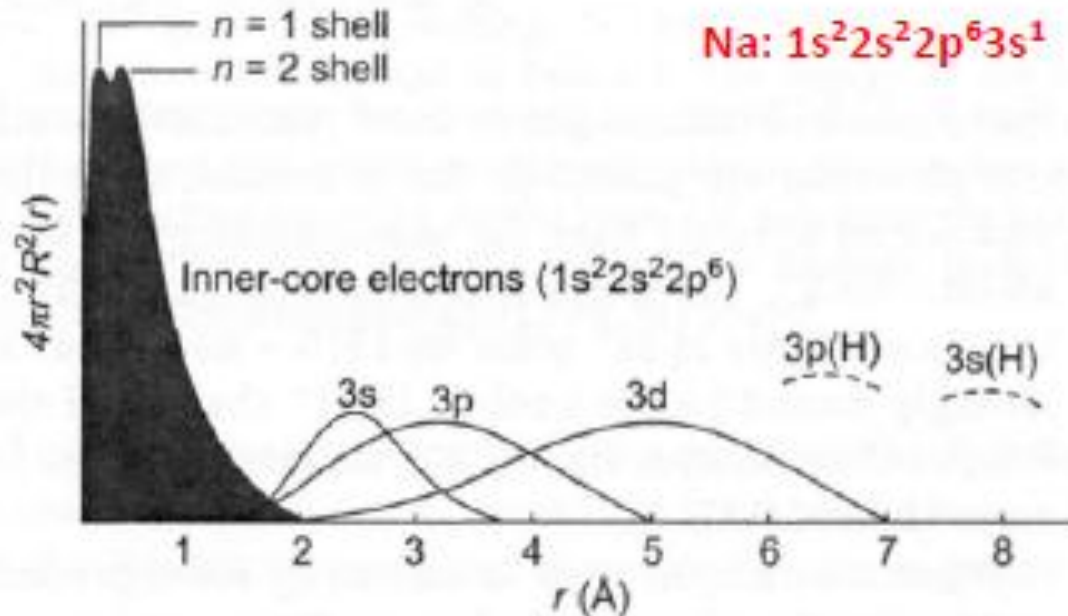
n-1 nodos na função radial para uma orbital s

n-2 nodos na função radial para uma orbital p

n-3 nodos na função radial para uma orbital d

De forma geral n-ℓ-1 nodos na função radial

A ordem de preenchimento é determinada pelo grau de penetrabilidade das orbitais e pela carga nuclear efectiva



Grande contracção das orbitais s e p devido ao aumento de carga nuclear e penetrabilidade

Densidade electrónica radial para as orbitais do átomo de sódio

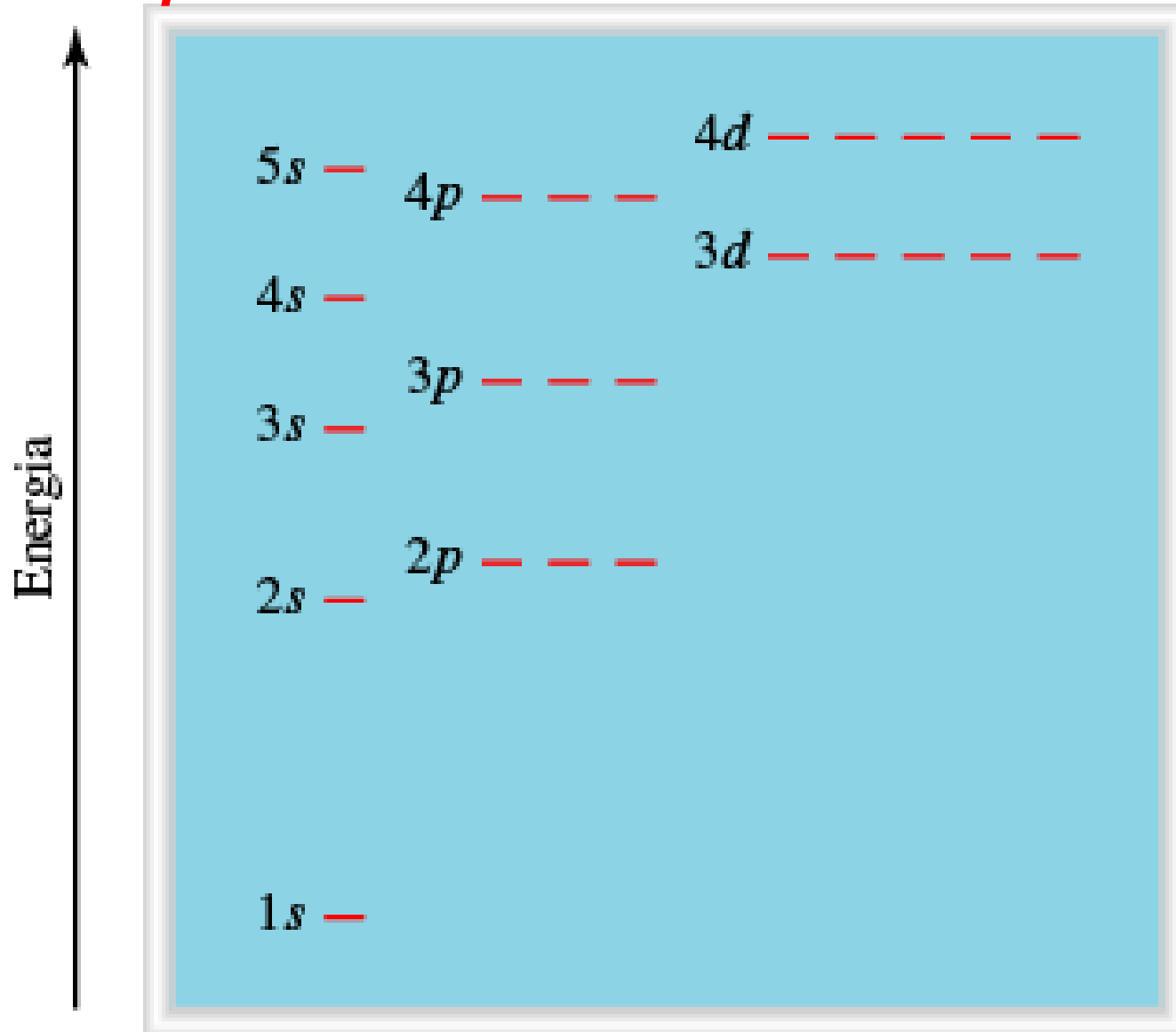
As orbitais que se estendem até regiões mais próximas do núcleo (s e p) são as que sentem mais fortemente a influência da carga nuclear, contraindo e baixando a sua energia. Relativamente ao que acontecia no átomo de H, a energia de orbitas 3s torna-se diferente –inferior- a 3p. Ambas diferenciam-se fortemente de 3d.

Efeito de penetrabilidade muito maior para 3s e 3p do que para 3d

Devido ao efeito de maior penetrabilidade, a carga nuclear efectiva sentida pelos electrões nas orbitais 3s e 3p é superior a +1 (no Na)

Átomos polieletrónicos

(*Princípio de Aufbau-Preenchimento de orbitais*)



Regras de preenchimento de orbitais

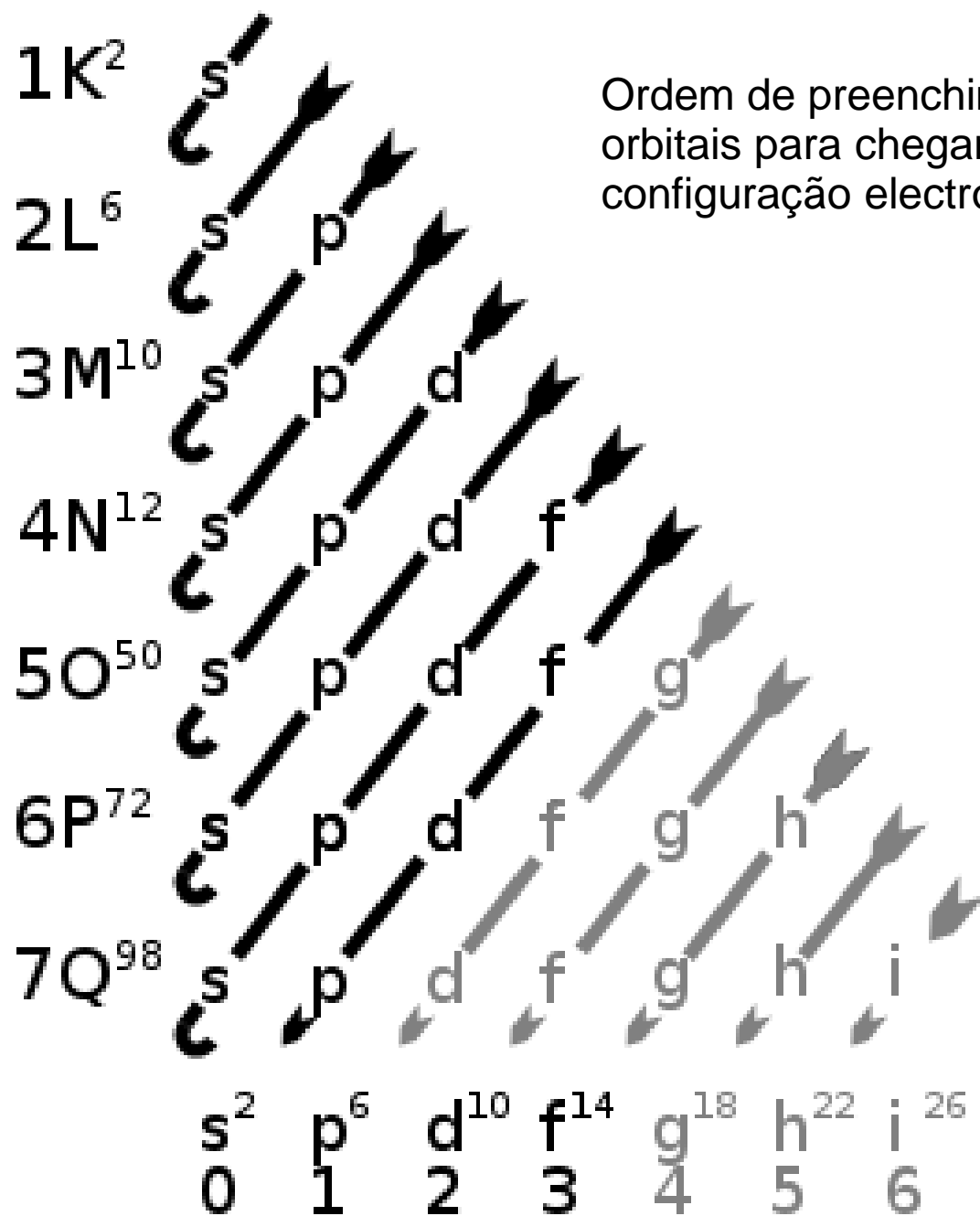
1- Princípio de energia mínima: no estado fundamental os electrões ocupam as orbitais de menor energia

2 – Princípio de exclusão de Pauli: não podem existir 2 electrões com os 4 números quânticos iguais, deste modo, cada orbital pode ter um máximo de 2 electrões e com números quânticos de spin diferentes.

3- Regra de Madelung: o preenchimento é feito por ordem de $n+l$ (orbitais com menor $n+l$ sentem maior efeito de carga nuclear, daí as orbitais 4s serem preenchidas antes das 3d, no geral.) No caso de igual valor de $n+l$, a orbital com menor valor de n é preenchida primeiro. (Excepções Cr, Cu)*

4- Regra de Hund: a configuração electrónica de menor energia é a que contém a máxima multiplicidade ($2S+1$)

***- orbitais totalmente semi-preenchidas ou totalmente preenchidas são especialmente estáveis**



Ordem de preenchimento de orbitais para chegar a configuração electrónica