

Aula 41 (26/Abr)

Na aula de hoje:

- * Revisão das aulas anteriores.
- * Análise dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio.
- * Átomos hidrogenóides.

—————//—————

Revisão das últimas aulas

- * Aula 39 (teórica):
 - ▲ Auto-energias átomo hidrogênio.
 - ▲ Orbitais atômicos do átomo de hidrogênio.
- * Aula 40 (exercícios):
 - ▲ Folha 8 (ex. 2, 4, 6).
 - ▲ Folha 9 (ex. 2, 4).

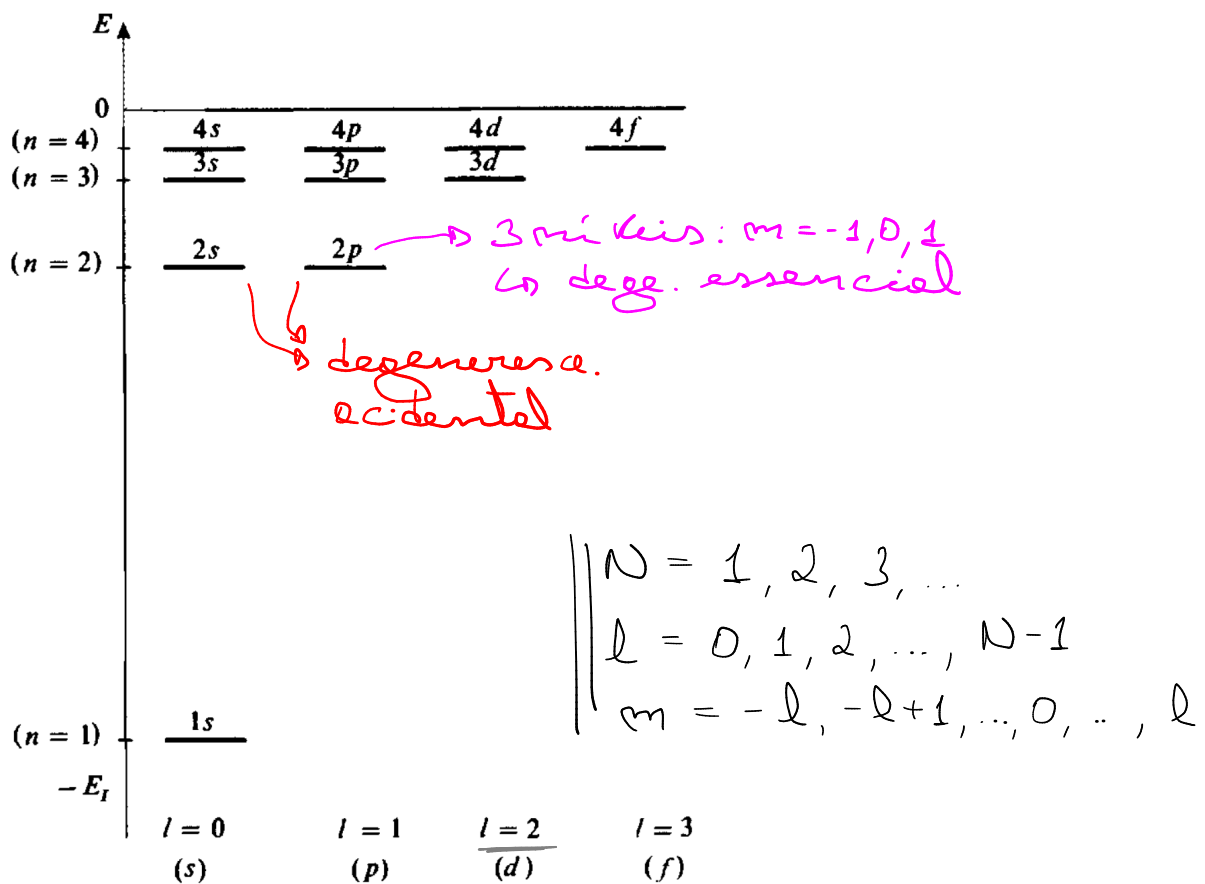
—————//—————

Capítulo 10: Partícula num potencial central e o átomo de hidrogênio

10.3) Átomo de Hidrogénio (sem spin)

10.3.1) Níveis de energia do átomo de H

$$E_N = - \frac{\hbar^2}{2\mu \cdot a_0^2} \cdot \frac{1}{N^2}$$



10.3.2) Orbitais atômicas do átomo de Hidrogénio (cont.)

Os auto-estados serão dados por

$$\psi_{Nlm}(\pi, \vartheta, \phi) = R_{Nl}(\pi) \cdot Y_l^m(\vartheta, \phi)$$

onde $Y_l^m(\vartheta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, e a função radial é

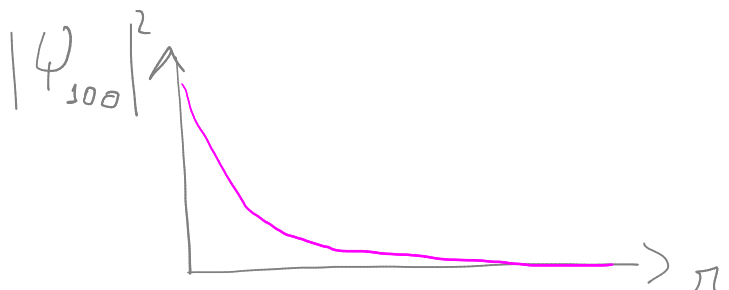
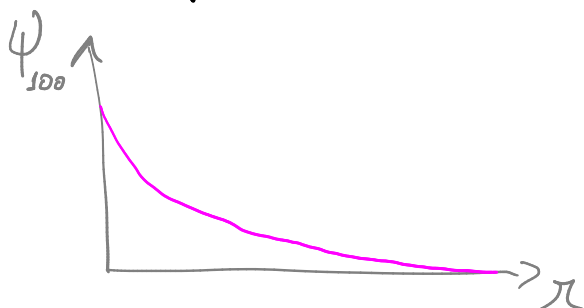
$$R_{Nl}(\pi) = \frac{e^{-\pi/a_0 N}}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{n_0=N-l-1} b_n \cdot \left(\frac{2\pi}{a_0 N}\right)^{n+l+1}$$

com relação recorrente

$$b_{n+1} = \frac{n+l+1-N}{(n+1)(n+2l+2)} \cdot b_n$$

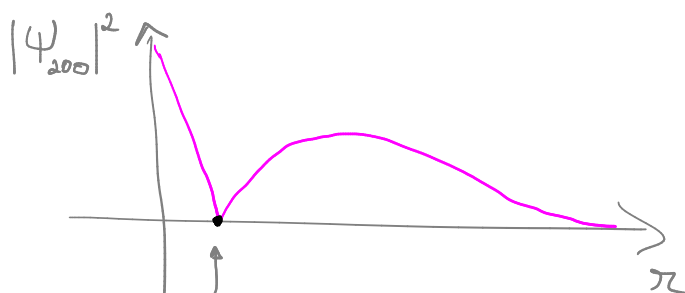
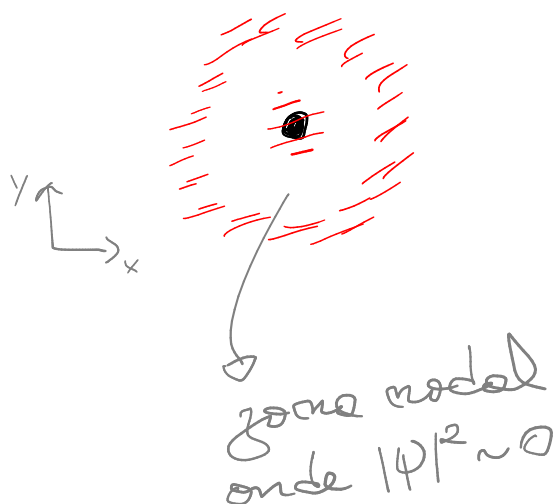
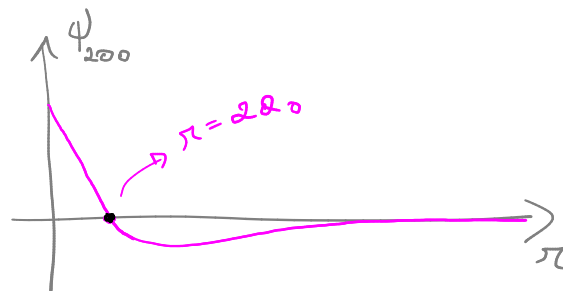
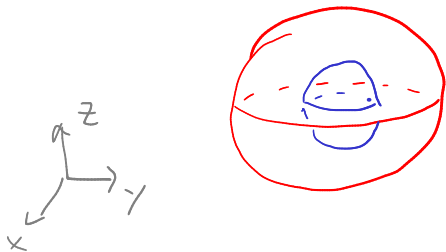
* $N=1$, $l=0$:

$$\psi_{(1,0,0)}(\pi, \vartheta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-\pi/a_0}$$

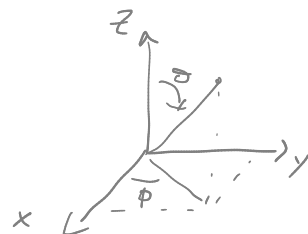


* $N=2, l=0$

$$\psi_{(2,0,0)}(\pi, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{\pi}{2a_0}\right) \cdot e^{-\pi/2a_0}$$



A por isso as primeiras orbitais atômicas é de de por



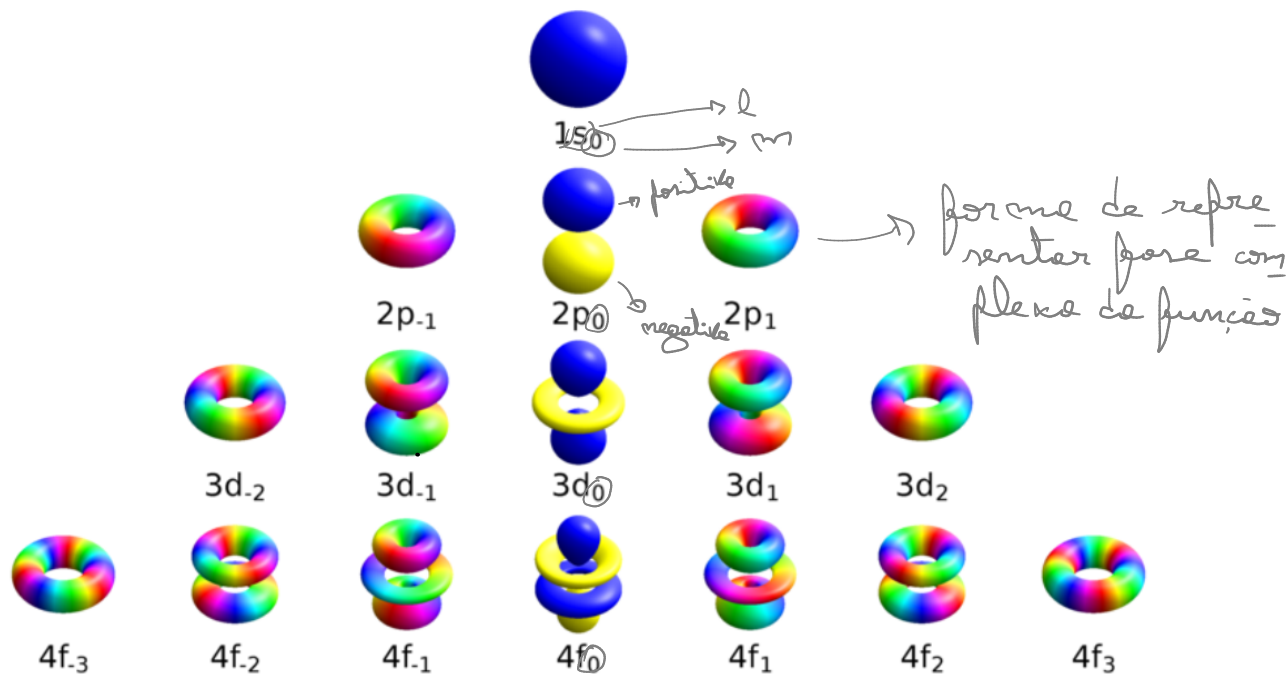
$$1s \leftarrow \Psi_{(1,0,0)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^3} e^{-r/a_0} e^{-iE_1 t/\hbar},$$

$$2s \leftarrow \Psi_{(2,0,0)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \frac{1}{a_0^3} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} e^{-iE_2 t/\hbar},$$

$$2p_{m=0} \leftarrow \Psi_{(2,1,0)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \frac{1}{a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta e^{-iE_2 t/\hbar},$$

$$2p_{m=\pm 1} \leftarrow \Psi_{(2,1,\pm 1)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \frac{1}{a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi} e^{-iE_2 t/\hbar}.$$

Podemos plotar estes orbitais como



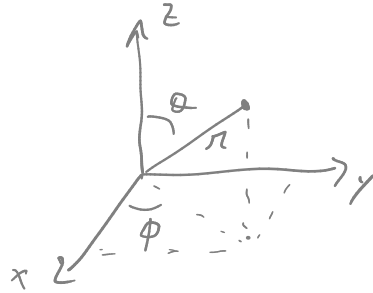
É comum plotar os orbitais reais, i.e. combinando os orbitais complexos com diferentes valores de m (mas mesmo N e l). Teremos ainda auto-estados de \hat{L}^2 e \hat{H} (mas não de \hat{L}_z) e estes serão puramente reais.

Por exemplo, $\psi_{2,1,\pm 1}(\tau, \theta, \phi)$ são complexos. Podemos combiná-los como

$$\frac{\psi_{211} + \psi_{21-1}}{\sqrt{2}} \equiv \psi_{2p_x} \propto \sin \theta \cdot \cos \phi,$$

$$\frac{\psi_{211} - \psi_{21-1}}{\sqrt{2}} \equiv \psi_{2p_y} \propto \sin \theta \cdot \sin \phi,$$

que são funções puramente reais, direcionadas ao longo de x e de y , respectivamente.

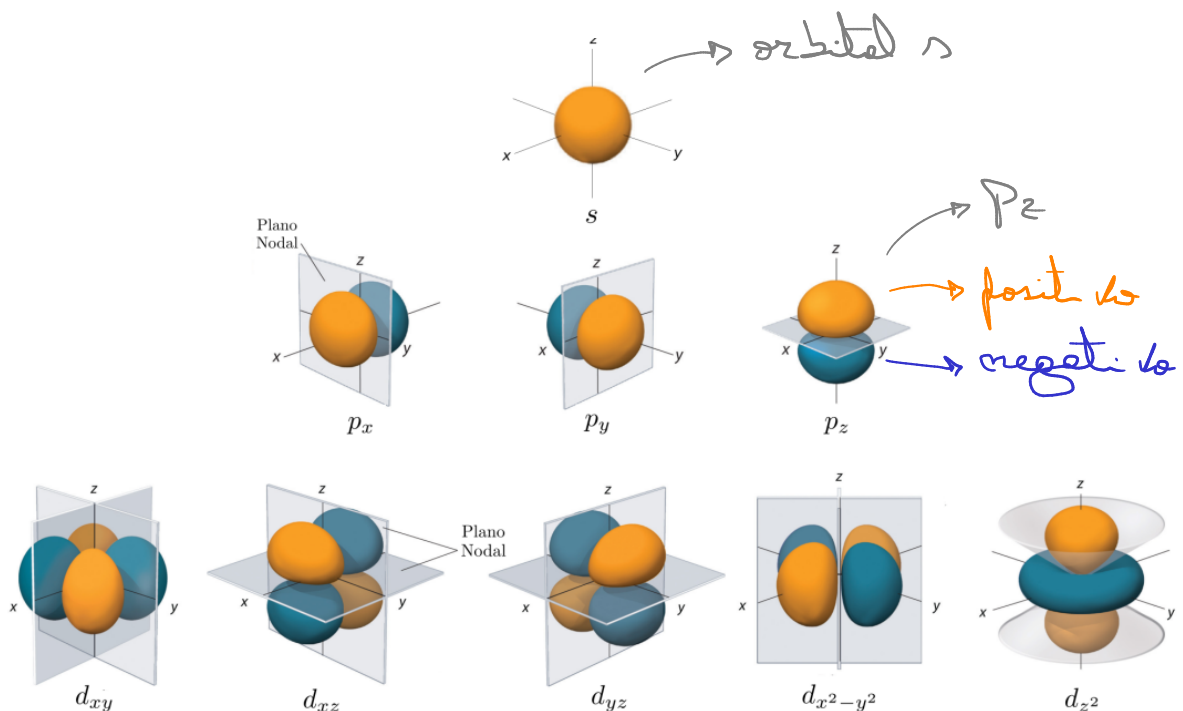


$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

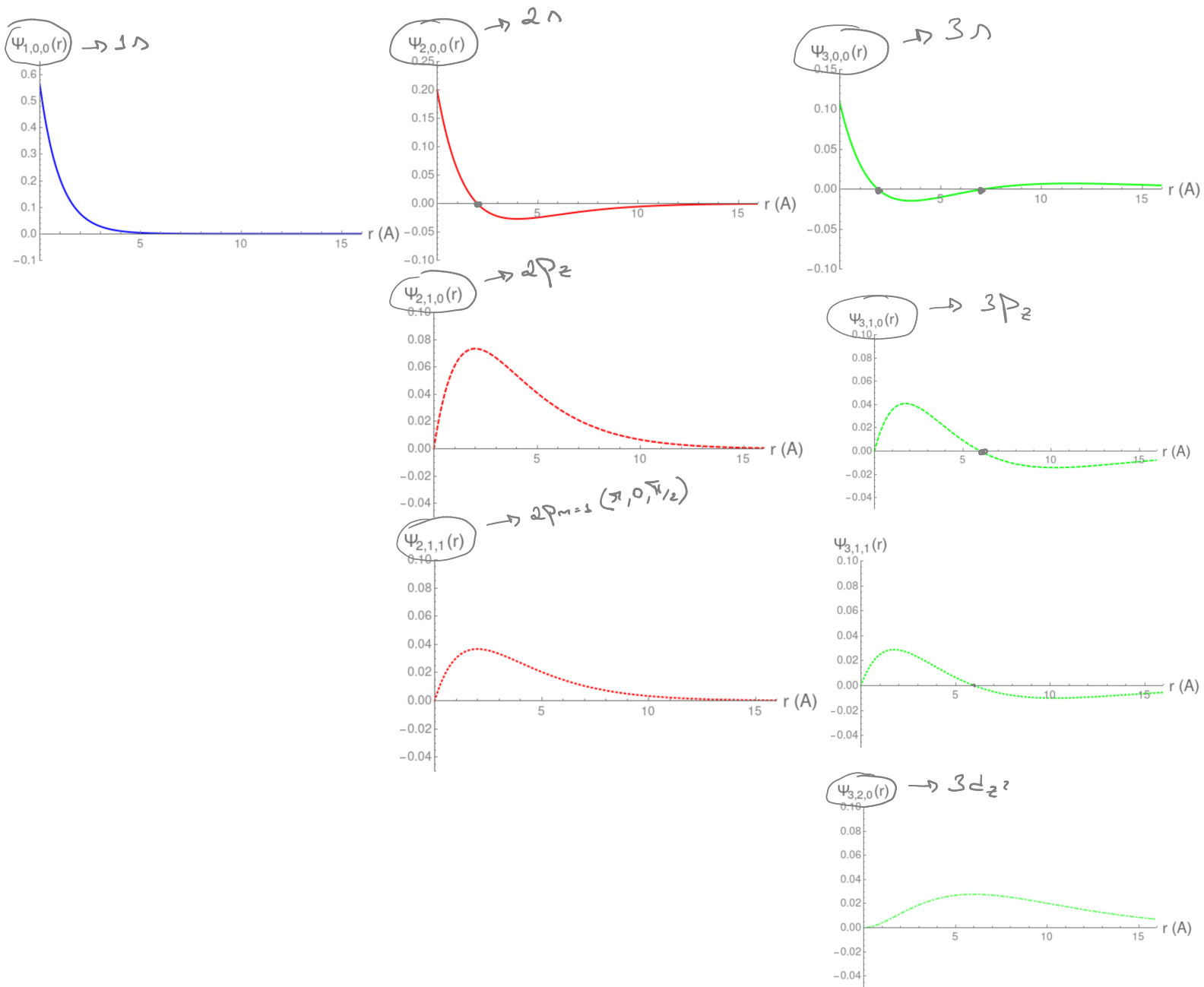
sendo que usamos

$$\psi_{210} \propto \cos \theta \equiv \psi_{2p_z}.$$

Podemos representar estes orbitais atômicos puramente reais como



Por a figura anterior representa apenas a parte angular, sendo que a parte radial pode ser representada como



Note: O número de nodos das f.o. aumenta com o valor de N.

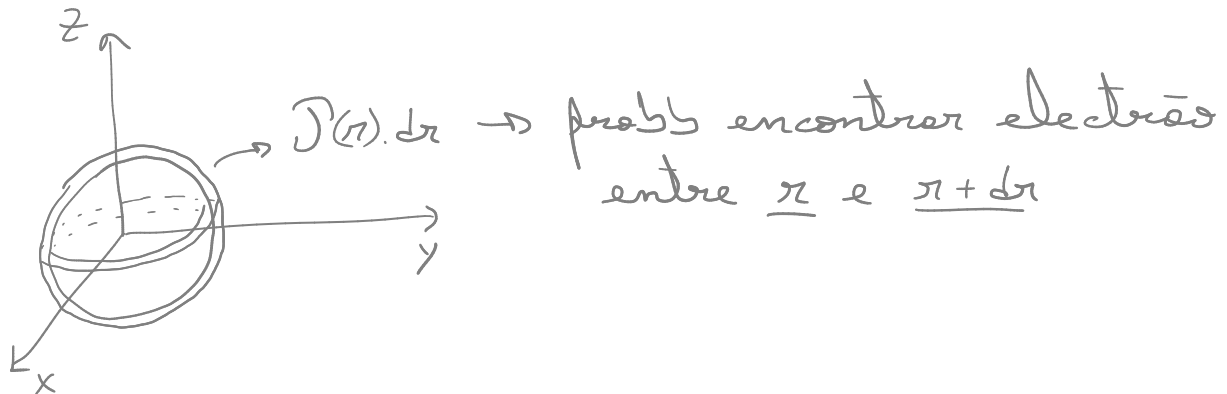
Note: F.o. com N e l menor estão localizados mais próximos da origem.

Na verdade, a densidade de probabilidade na direcção radial é a quantidade mais apropriada para ser representada na direcção radial

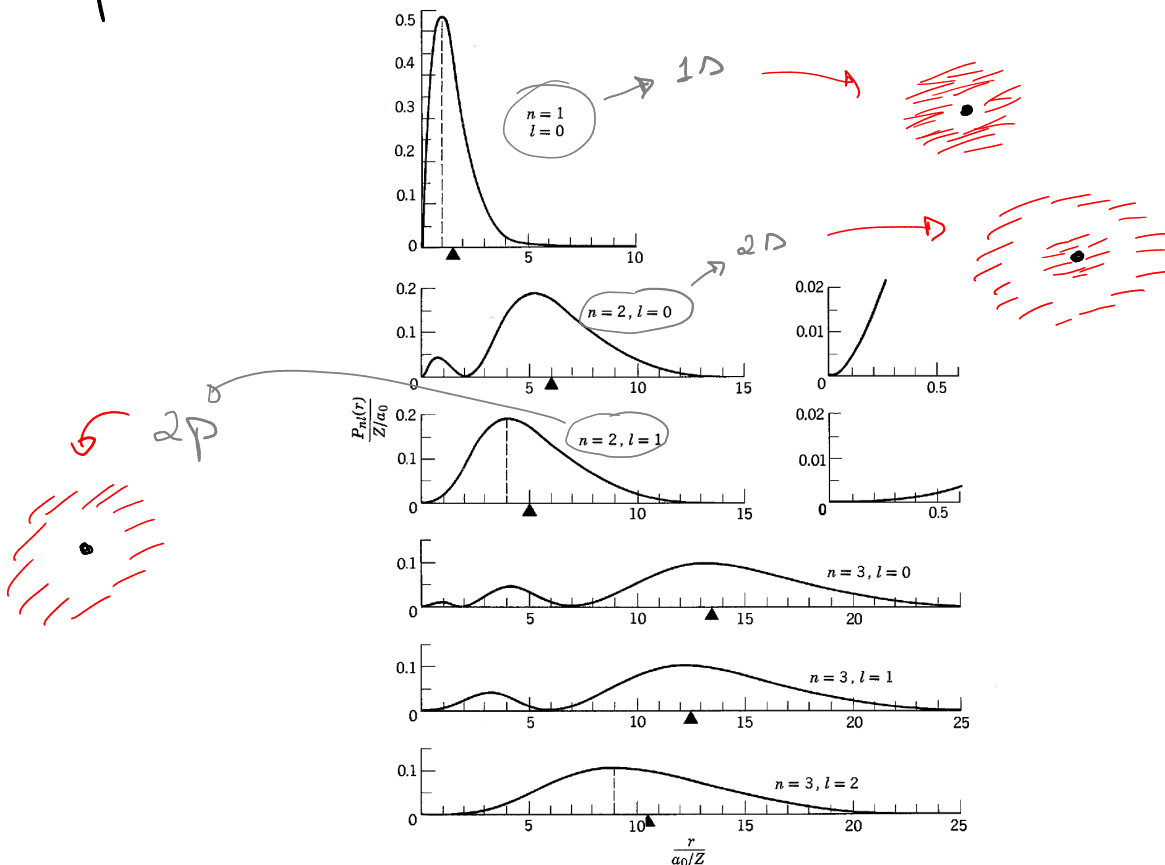
$$P_{n,l}(r) \cdot dr = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta \cdot r^2 dr \cdot |\psi_{n,l,m}(\vec{r})|^2$$

normalização: $\int_0^\infty P_{n,l}(r) dr = 1$

$$P_{n,l}(r) = r^2 |\psi_{n,l,m}(r)|^2$$



que para os auto-estados de menor N e l é dada por



Note: Os orbitais com $\underline{l=2}$ estão mais con-
centrados junto à origem/núcleo do
que os orbitais $\underline{l=1}$ e $\underline{l=0}$ (para
um mesmo \underline{N}).

↳ Os orbitais \underline{d} (i.e. $\underline{l=2}$) dão ori-
gem a interações electrónicas
mais fortes quando tivermos vários
electões no átomo.

(10.4) Outros átomos hidrogenóides

Com os resultados da secção anterior ser-
-mos-é fácil obter as auto-energias e auto-
-estados para todos os átomos hidrogenóides,
i.e. para átomos com carga nuclear $+\underline{Z}$. e
nos apenas um electrão (como o átomo de
hidrogénio).

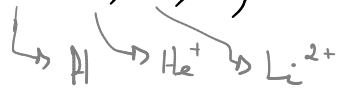
↳ He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...

A solução de tal sistema quântico será
inteiramente análoga à solução (que é exa-
cte) do átomo de hidrogénio da secção an-

terior. A única diferença relativamente ao hidrogénio é o potencial de Coulomb

$$\hat{V}(\hat{R}) = - \frac{\underline{Z} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{R}}$$

onde temos agora Z , que dá a carga nuclear, $Z = 1, 2, 3, 4, \dots$



Podemos então simplesmente multiplicar todas as ocorrências de e^2 nas auto-energias e auto-estados da secção (10.3) por Z ,

$$e^2 \longrightarrow Z \cdot e^2$$

Como e^2 aparece apenas dentro da expressão do raio atómico de Bohr, a_0 , basta -mos -a fazer

$$a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu \cdot e^2} \longrightarrow \frac{a_0}{Z}$$

e assim obtemos a expressão das auto-energias para $Z = 1, 2, 3, \dots$, que terão a

por mo

$$E_N^{(Z)} = - \frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu e_0^2} \cdot \frac{1}{N^2}$$

revela que os auto-estados terão a forma

$$\Psi_{(1,0,0)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-rZ/a_0} e^{-iE_1 t/\hbar},$$

$$\Psi_{(2,0,0)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{rZ}{2a_0} \right) e^{-rZ/2a_0} e^{-iE_2 t/\hbar},$$

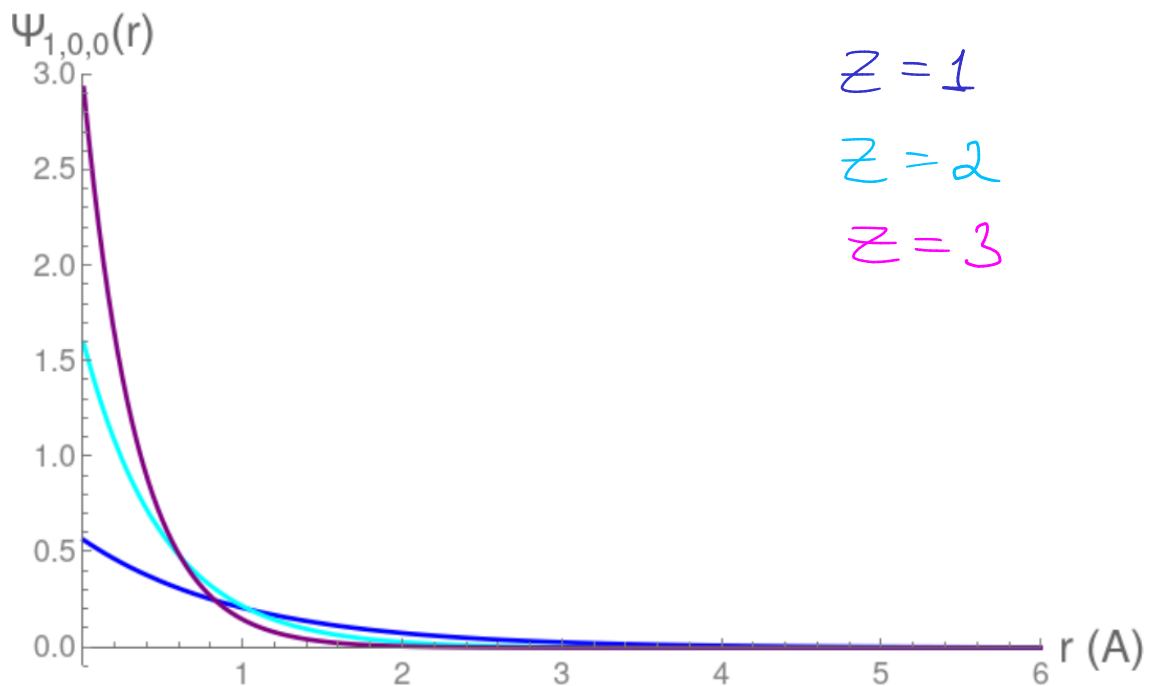
$$\Psi_{(2,1,0)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{rZ}{a_0} e^{-rZ/2a_0} \cos \theta e^{-iE_2 t/\hbar},$$

$$\Psi_{(2,1,\pm 1)}(t, r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{rZ}{a_0} e^{-rZ/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi} e^{-iE_2 t/\hbar},$$

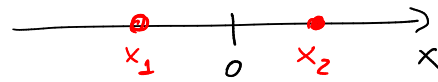
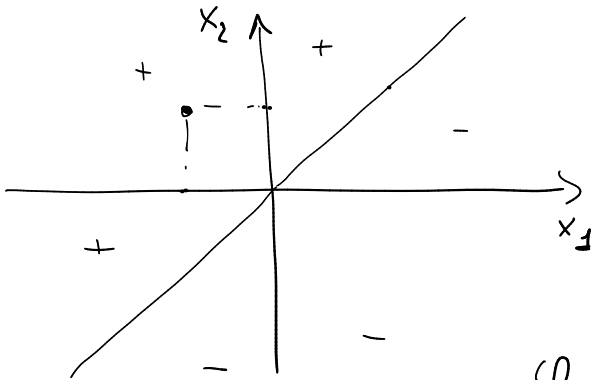
Nota: Quando Z aumenta, os níveis de energia ficam mais negativos pois $E_N \propto -Z^2/N^2$. Isto faz fisicamente sentido pois o núcleo atrairá mais fortemente o electrão (já que terá maior carga nuclear). Será por isso mais difícil retirar o electrão do átomo (maior energia de ionização).

$$\hookrightarrow E_{\text{ioniz.}} = 0 - (-E_N) = E_1 \quad \begin{matrix} E_{N=1} \text{ se não es} \\ \text{tudo para} \\ \text{decremental} \end{matrix}$$

Nota: Nos auto-estados \underline{Z} aparece na exponencial, multiplicando por π . Ou seja, para \underline{Z} maior, a p.d. decai mais rapidamente à medida que nos afastamos do núcleo. Isto também faz todo sentido fisicamente, pois esperamos que o electrão passe mais tempo junto ao núcleo por ser mais fortemente atraído por este.



$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2\mu} - \sum_{\alpha i} \frac{Z_{\alpha} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_{\alpha i}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_{ij}}$$



$$\psi(x_1, x_2)$$

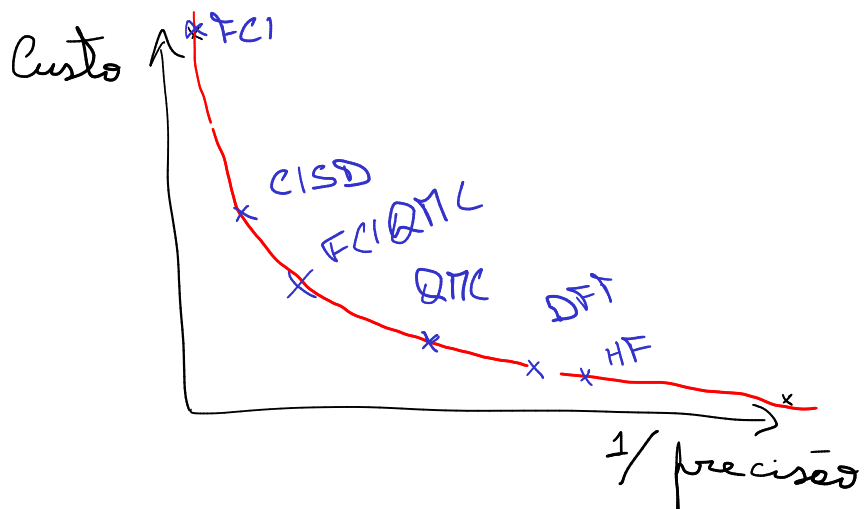
$$\psi_a, \psi_b$$

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1) \cdot \psi_b(x_2) - \psi_a(x_2) \psi_b(x_1)$$

$$\{ \psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \dots \}$$

$$\{ \psi_{1s}\psi_{2s}, \psi_{1s}\psi_{2p_x}, \dots \} \rightarrow \text{base determinantes de Slater}$$

Full configuration interaction



Revisão

- ① Capítulo 1 : Revisão Mec. Clássica
- ②. Capítulo 2 : Propriedades Quânticas
- ③. Capítulo 3 : Eq_s de Schrödinger
- ④. Capítulo 4 : Formalismo Matemático MQ
- ⑤. Capítulo 5 : Postulados MQ
- ⑥. Capítulo 6 : Aplicações postulados. Sistemas 2 níveis
- ⑦ Capítulo 7 : Exemplos quantificações canônicas
- ⑧ Capítulo 8 : Simetrias
- ⑨ Capítulo 9 : Momento angular
- ⑩ Capítulo 10 : Potencial central e esboço de H