



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química



Fundamentos de Química Quântica

Aula 1

Professora: Melissa Soares Caetano

Origem da teoria quântica

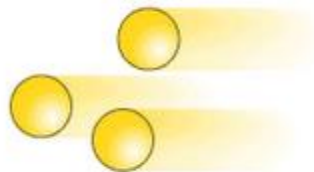


Início pelas teorias da luz

Fins do século XVII, estudo da natureza da luz

Newton (Inglaterra)

Luz apresentava
propriedade de partícula



Partículas??

Huyghens (Holanda)

Luz apresentava
propriedade de ondas

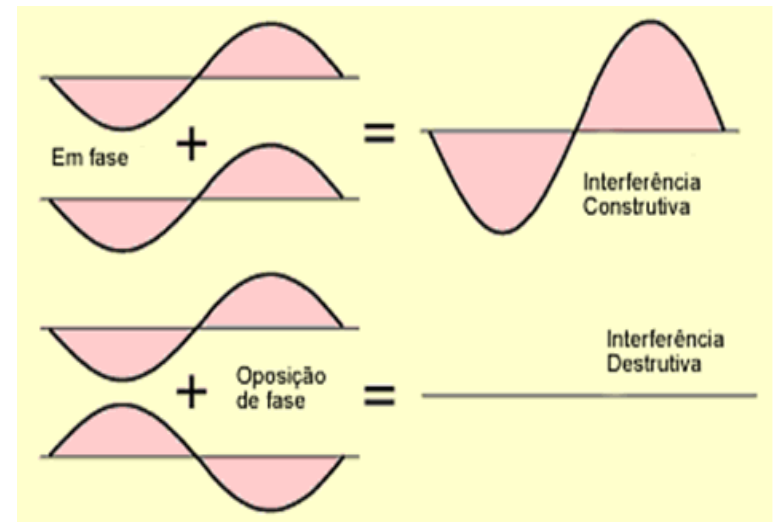
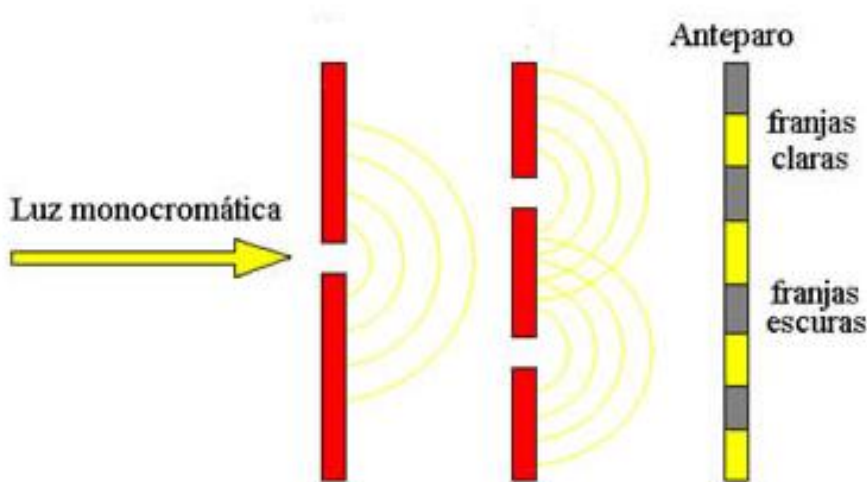


Ondas??

Século seguinte: Roemer e Bradley mostraram que qualquer que fosse a natureza da luz, ela viajava no espaço vazio com velocidade finita



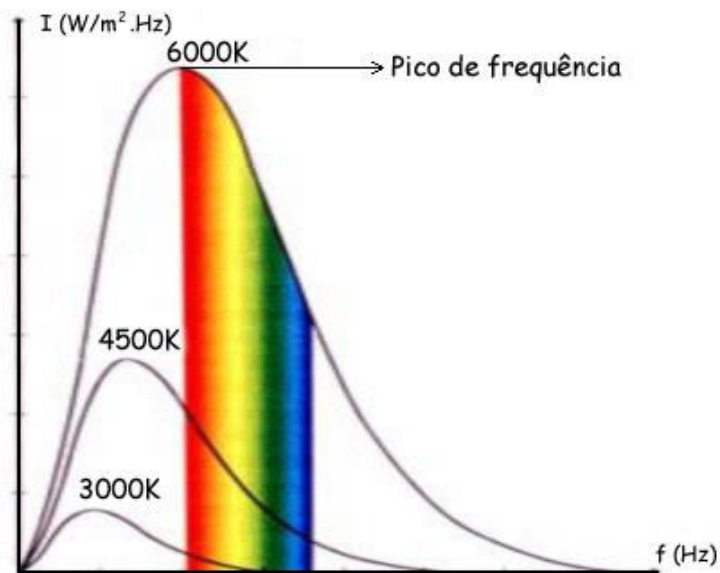
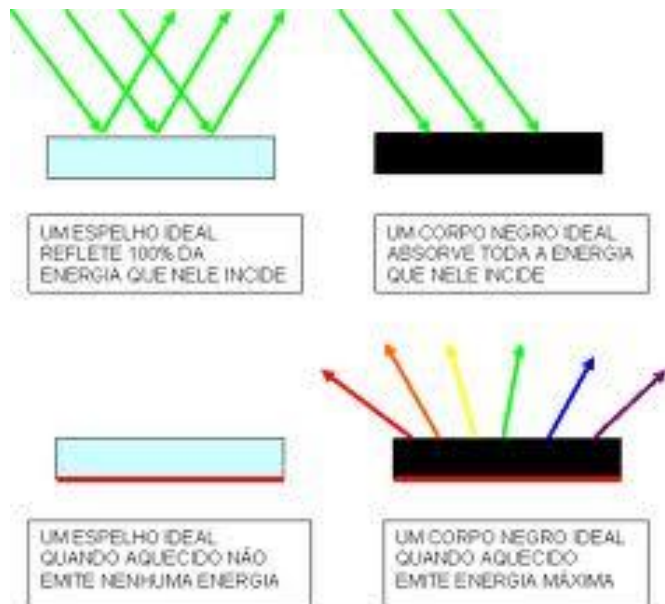
Entre 1800 e 1807, Thomas Young, demonstrou experimentalmente que Huyghens estava correto



1864: Maxwell desenvolveu uma teoria eletromagnética para luz

Ondas elétricas + Ondas magnéticas → Ondas eletromagnéticas

↪ Teorias da luz evoluíram e eram utilizadas para interpretar vários fenômenos: Radiação do corpo negro



Quantização da energia

Em 1901, Planck analisando dados do corpo negro concluiu que seria possível interpretar assumindo que

Energia da radiação eletromagnética emitida fosse quantizada

Material do corpo negro era constituído por pequenos osciladores, que ao oscilarem emitiam radiações eletromagnéticas

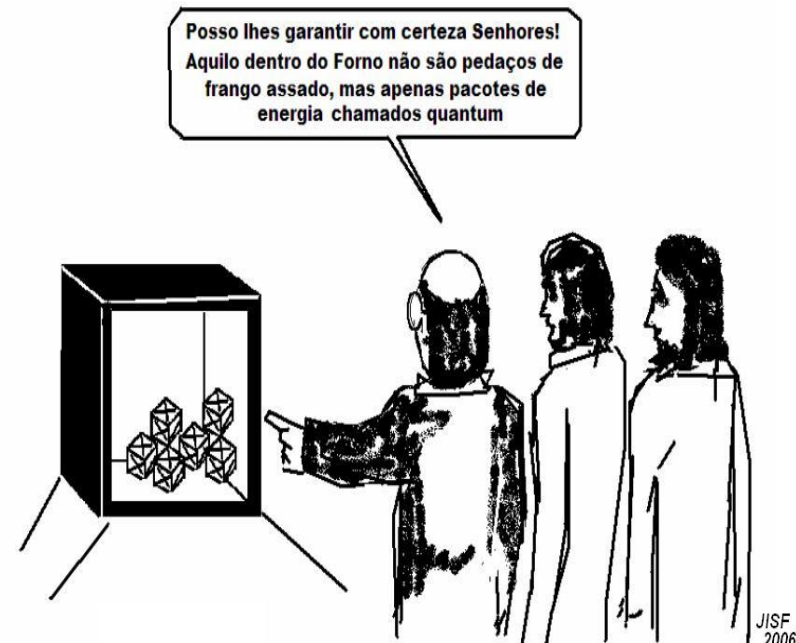
Unidades discretas de energia =

$$E_n = nh\nu$$

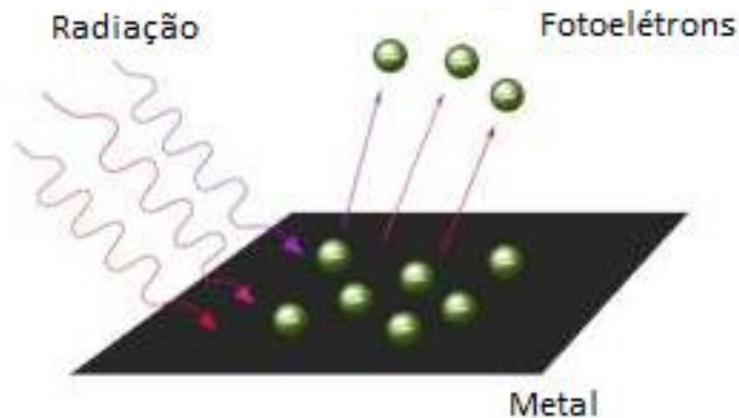
Pequenos pacotes de luz =

Quantum de energia

Fótons



Efeito fotoelétrico



Luz possui energia e essa energia pode ser transmitida a um corpo



Energia dos fotoelétrons não depende da intensidade da luz.



Se dada luz consegue retirar elétrons do metal, se aumentarmos sua intensidade aumentamos o número de elétrons ejetados.

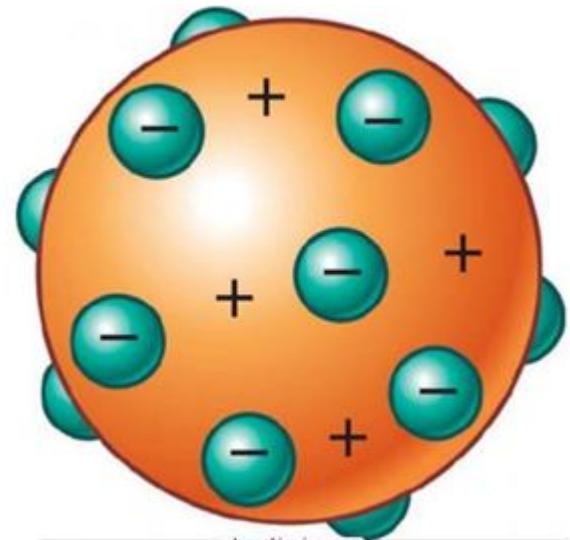
Einstein introduziu o conceito dualístico da luz

↪ Era 1911, a humanidade estava próxima de ver florescer as primeiras teorias atômicas!!!

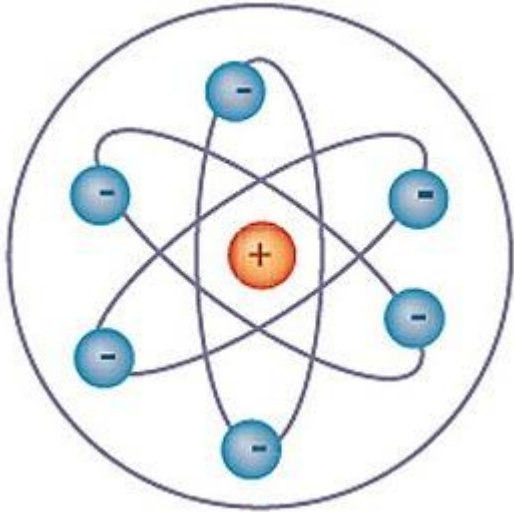
- Sabia-se que os átomos eram eletricamente neutros e que possuíam elétrons.
- Elétrons pareciam ter massa muito pequena comparada a massa do átomo.

Modelo de Thomson

Átomos seriam corpos esféricos e pesados cuja massa estaria distribuída em toda sua extensão e teria carga elétrica positiva. Distribuídos no interior dessa massa positivada estariam os elétrons negativos



Modelo de Rutherford



- Núcleo carregado positivamente cercado por sistema de elétrons
- Elétrons e prótons mantidos juntos por forças atrativas
- Total de cargas negativas = total de cargas positivas
- Toda massa do átomo estaria no seu núcleo e este tinha diâmetro muito inferior ao átomo

Diferença dos modelos: raio de esfera positiva

Thomson: esse seria o raio do átomo;

Rutherford: núcleo teria diâmetro muitíssimo menor que diâmetro do átomo → Descobridor do núcleo

Rutherford orientou 2 novos pesquisadores em seu grupo



Moseley: estudos sobre a propriedade que elementos tem de emitir raios x ao serem bombardeados com elétrons.



- Raios X são característicos dos elementos que os emitem.
- **Foi capaz de mostrar que existia no átomo uma quantidade fundamental que crescia em intervalos regulares de um elemento para outro**

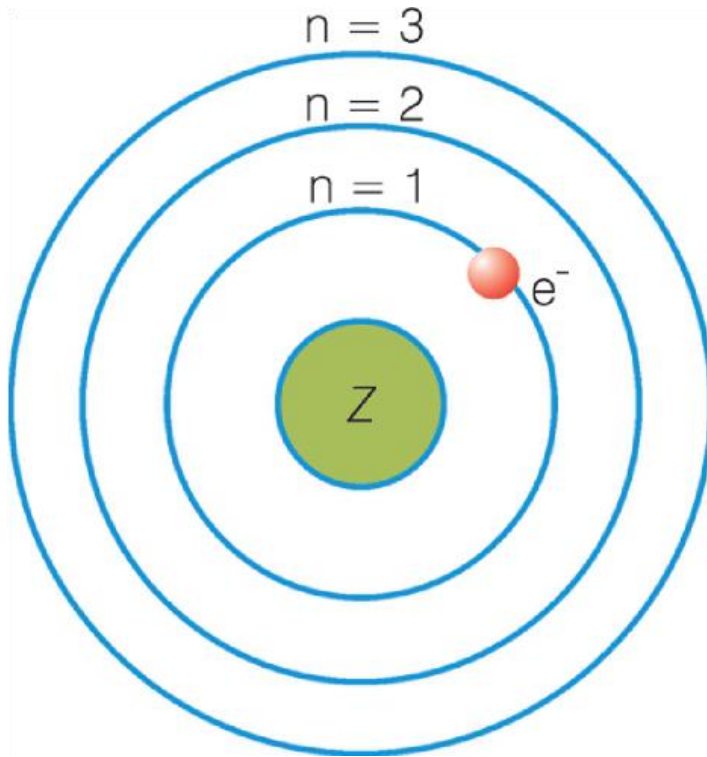


Carga positiva no núcleo

Classificação de Mendeleev, por ordem de massa, estava errada



Bohr: propôs em 1913, o primeiro modelo de sucesso para átomo de hidrogênio.



No átomo de Hidrogênio:

- o elétron estaria orbitando em torno do próton
- o momento orbital angular do elétron era quantizado

$n = 2, 3, \dots$ Correspondem aos estados excitados do átomo de hidrogênio

A distância entre o elétron e o núcleo é diretamente proporcional a n^2

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{Z \mu e^2}$$

$$r = \frac{n^2}{Z} a_0$$

Para $n=2$

$$r = 4a_0$$



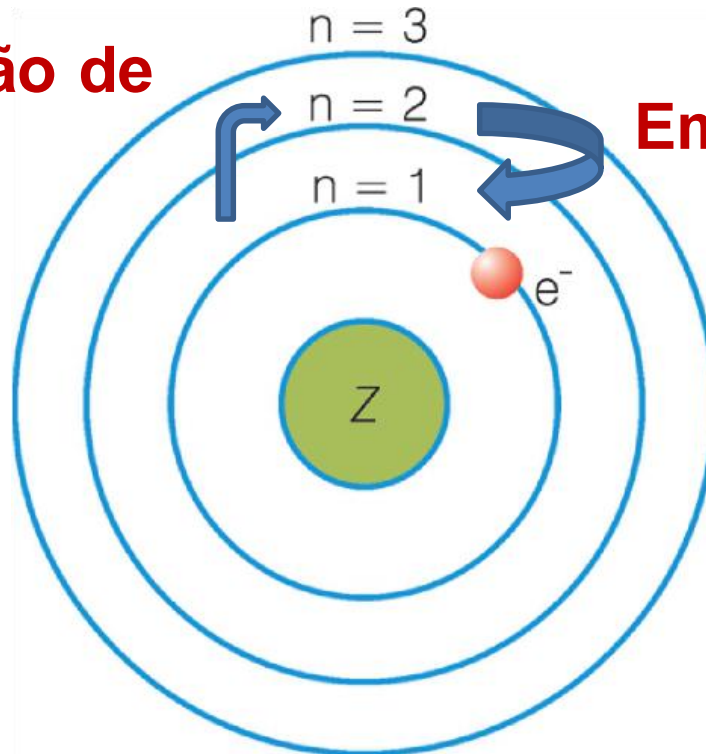
Isso quer dizer, que no nível correspondente a $n=2$, o elétron estará 4 vezes mais afastado do núcleo que o elétron no estado fundamental

Bohr assumiu que absorção ou emissão de radiação só poderia acontecer quando elétron passasse de uma órbita a outra



Somente certos valores de energia poderiam ser absorvidos ou emitidos

Absorção de energia



Emissão de energia

Falha: Ótimos resultados experimentais para H, He⁺ e Li⁺⁺
Já não dava resultados corretos para átomos ou íons com mais de 2 elétrons

Considerando teoria eletromagnética, toda carga elétrica em movimento acelerado irradia energia continuamente, terminando por colidir com o núcleo, “destruindo a si próprio”

Bohr contornava esse problema dizendo que o elétron permanecia em cada uma das órbitas estacionárias sem perder energia



Para átomo de Hidrogênio, Bohr utilizou basicamente as leis de Newton e de Coulomb

Em 1923, Bohr propôs o Princípio da correspondência

Teoria quântica que levasse a resultados corretos deveria confundir-se com resultados previstos por teorias clássicas da mecânica e da eletricidade.

Dualidade onda e partícula

1924, Louis de Broglie: A toda partícula de momento p estaria associada uma onda de comprimento λ

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

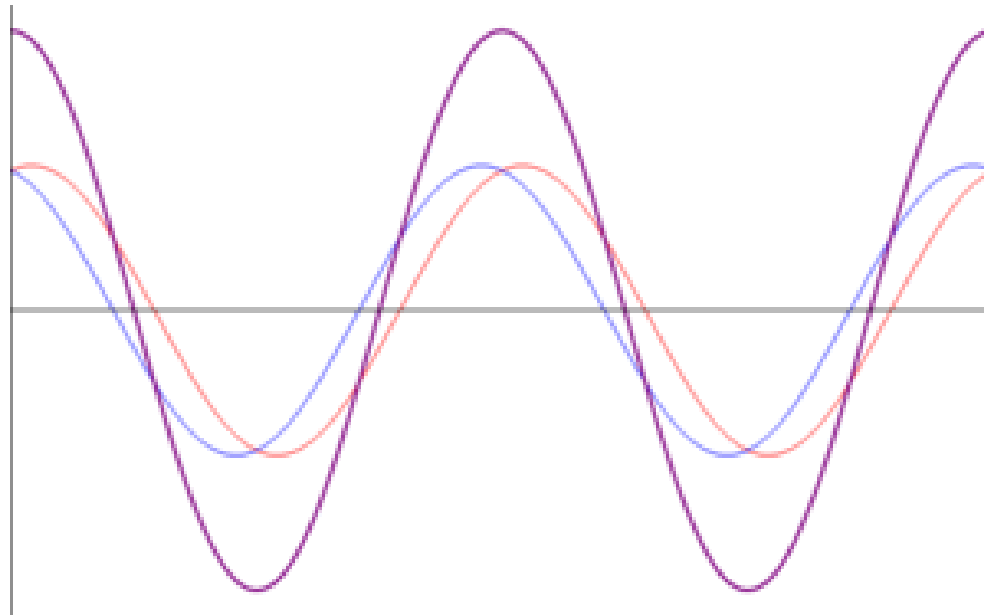
Para certos corpos não é fácil medir λ , apenas para partículas de pequena massa e baixa velocidade.



- Bohr, o elétron do hidrogênio só poderia existir em certas órbitas que confeririam estabilidade ao átomo
- de Broglie, as órbitas estáveis do átomo de Bohr corresponderiam a ondas estacionárias



órbita circular seria equivalente a um múltiplo inteiro de comprimento de onda do elétron



$$2\pi r = n\lambda$$

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

Ideia de onda estacionária era necessária, pois do contrário as ondas se destruiriam por simples interferência

Elétron poderia circular indefinidamente sem irradiar energia.

Natureza dualística = possibilidade de se construir uma equação de onda que explicasse o comportamento dos elétrons


Em 1925, Heisenberg: Princípio da incerteza

Quando se deseja descrever a trajetória de uma partícula em movimento, deve-se determinar sua posição e velocidade.

- Para partículas macroscópicas, perfeitamente possível.
- Para partículas atômicas, revela significativa incerteza em se determinar velocidade e posição ao mesmo tempo.

Em 1926, Schrodinger: Nova teoria quântica

Postulados da química quântica

-  1) Estado do sistema pode ser descrito por uma expressão chamada função de onda

$$\psi$$

Contém todas as informações do sistema.

Características para ser função de onda:

- Contínua
- Monovalente (cada valor de x existe apenas um valor de y)
- Derivável

Quais expressões são aceitáveis para função de onda?

$F(x) = \pm\sqrt{x}$ sendo $x \geq 0$ Não aceita, pois não é monovalente

$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\frac{x}{2}$ sendo $-\frac{\pi}{2} \leq x \leq \frac{\pi}{2}$ Aceita

$\psi = \frac{1}{4-x}$ sendo $0 \leq x \leq 10$ Não aceita, pois $x=4$ está no intervalo

Observáveis e Operadores

Massa, volume, posição, momento, energia = Observáveis

Como conseguir valor de vários observáveis a partir da função de onda?



Aplicando operador na função de onda

Operador é um instrumento matemático que transforma uma função em outra função

$2 \times 3 = 6$ operação multiplicação operador \times

$$\widehat{M}(2,3) = 6$$

Usar acento $\hat{}$ para caracterizar operador

$$\widehat{D} = \frac{d}{dx} \quad \widehat{D}(x^2) = 2x$$

Para cada combinação de operador e função, escreva a operação matemática

$$\hat{O} = 4x \qquad \hat{B} = \frac{\partial}{\partial x^2}$$

$$\psi_1 = 2x + 4 \qquad \psi_2 = \text{sen } 4x$$

$$\hat{O} \psi_1 = 4x(2x + 4) = 8x + 16$$

$$\hat{B} \psi_2 = \frac{d}{dx} (4\cos 4x) = -16\text{sen } 4x$$

Operador age como uma função e produz a função original multiplicada por uma constante = **equação de autovalor**

Constante = **autovalor** -16

Função = **autofunção do operador** Sen 4x

$$\hat{B} \psi = k\psi$$

Postulados da química quântica

 **2)** Para todo observável físico de interesse há um operador correspondente

$$\hat{B} \psi = k\psi$$

Dois observáveis básicos = posição (x) e momento linear correspondente (p_x)

Operador posição $\hat{x} = x$

Operador momento $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ $i = \sqrt{-1}$ $\hbar = \frac{h}{2\pi}$



Derivada com respeito a posição. Existem operadores para dimensões y e z

Qual o valor do observável momento se a função de onda Ψ é e^{-i4x} ?

$$\widehat{p}_x \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{-i4x}$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{-i4x} = (-i\hbar)(-i4) e^{-i4x} = \underbrace{-4\hbar}_{\text{Momento}} e^{-i4x}$$

Momento é igual ao autovalor produzido

Operadores hermitianos = são operadores que sempre tem números reais como autovalores



Todos operadores que correspondem a observáveis mecânico quânticos são operadores hermitianos

Princípio da incerteza de Heisenberg

Classicamente se você conhece a posição e o momento simultaneamente de uma massa você sabe tudo a respeito do movimento dessa massa.

de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

P

Princípio da incerteza
de Heisenberg

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Como determinamos
simultaneamente a posição e
o momento de algo que tem
comportamento de onda?



Limites para precisão com que
podemos especificar as duas
variáveis simultaneamente

Determine a incerteza na posição de um elétron ($m=9,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$) viajando a $2,0 \times 10^6 \text{ m/s}$ com uma incerteza na velocidade de 1% do seu valor real.

$$\Delta x \cdot (9,109 \times 10^{-31})(2,0 \times 10^4) \geq \frac{6,626 \times 10^{-34}}{2 \cdot \pi}$$

$$\Delta x \geq 2,89 \times 10^{-9} \text{ m} \geq 2,89 \text{ nm}$$

Incerteza várias vezes maior que de seus átomos

- Posição e momento são comumente usados para introduzir conceito, mas conceito não se limita a esses observáveis.
- Há também combinações de observáveis para as quais o princípio da incerteza não se aplica.

Interpretação de Born da função de onda: Probabilidades



Ideias incompatíveis

1) Comportamento do elétron é descrito por uma função de onda

2) Princípio da incerteza limita certeza com que podemos medir a combinação de observáveis

Born = não pensar em Ψ indicando caminho específico do elétron.

Por um longo período de tempo, o elétron tem uma certa probabilidade de estar em certa região.

$$P = \int_a^b \psi * \psi d\tau$$

$$\psi * \psi = \psi^2$$

└ Complexo conjugado

Usando a interpretação de Born para um elétron tendo uma função de onda unidimensional $\Psi = \sqrt{2} \text{sen} \pi x$ na faixa de $x=0$ a 1 , qual a probabilidade do elétron estar na primeira metade da faixa? $x=0$ a $0,5$

$$P = \int_a^b (\sqrt{2} \text{sen} \pi x) * (\sqrt{2} \text{sen} \pi x) dx = 2 \int_a^b \text{sen}^2 \pi x dx$$

$$\int_a^b \text{sen}^2 \pi x dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4\pi} \text{sen} 2\pi x$$

$$P = 2[0,25 - 0 - (0 - 0)] = 0,5$$

Porcentagem é 50%

Estado estacionário = estado em que a distribuição de probabilidade não varia com o tempo

Normalização

Se a probabilidade para uma partícula, tendo função de onda Ψ , for avaliada dentro de um espaço em que a partícula existe, então a probabilidade deve ser igual a 1 ou 100%



Funções de onda normalizadas

$$\int \psi * \psi d\tau = 1$$

Função de onda deve ser multiplicada por alguma constante = constante de normalização

Assuma que uma função de onda para um sistema existe e é $\Psi = \text{sen}\left(\frac{\pi x}{2}\right)$. Se a região de interesse é de $x = 0$ a $x = 1$, normalize a função

$$\psi \rightarrow N\psi \qquad \int (N\psi) * (N\psi) dx = 1$$

$$\int_0^1 N * N \left(\text{sen} \frac{\pi x}{2} \right) * \left(\text{sen} \frac{\pi x}{2} \right) dx = N^2 \int_0^1 \text{sen}^2 \frac{\pi x}{2} dx = 1$$

$$\int_0^1 \text{sen}^2 bx dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b} \text{sen} 2bx \qquad b = \pi/2$$

$$N^2 \left(\frac{1}{2} \right) = 1 \qquad N = \sqrt{2} \qquad \Psi = \sqrt{2} \left(\text{sen} \frac{\pi x}{2} \right)$$

Equação de Schrodinger



Mais importante observável: Energia

Mudança de energia no sistema é facilmente medida =
métodos espectroscópicos

Equação de Schrodinger é baseada na função Hamiltoniana

$$E_{tot} = K + V$$

↓ ↓
Energia cinética Energia potencial

$$K = \frac{p_x^2}{2m}$$

Equação de Schrodinger

Função Hamiltoniana em termos do operador momento e supondo que energia potencial é uma função da posição

$$K = \frac{p_x^2}{2m} \quad \widehat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \widehat{x} = x$$

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \widehat{V}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \widehat{V} \right] \psi = E\Psi$$

Equação de Schrodinger independente do tempo

Comportamento dos elétrons é descrito por uma função de onda



Função de onda é usada para determinar todas as propriedades do elétron



Valores dessas propriedades podem ser preditos operando na função de onda com operador apropriado



Operador apropriado para prever a energia do elétron é o Hamiltoniano

Considere um elétron confinado em algum sistema finito. O estado do elétron é descrito pela função de onda $\psi(x) = \sqrt{2}\text{sen}k\pi x$, onde k é somente uma constante. Assuma que a energia potencial é zero. Qual a energia do elétron?

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \widehat{V} \right] \psi = E\Psi$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (\sqrt{2}\text{sen}k\pi x) = \frac{\partial}{\partial x} (-k\pi)(\sqrt{2}\text{cos}k\pi x) = -k^2\pi^2 (\sqrt{2}\text{sen}k\pi x) = -k^2\pi^2\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2\pi^2\psi) = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2 \pi^2}{2m}}_E \Psi$$

E