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

UFOP
Universidade Federal de Ouro Preto

ICEB

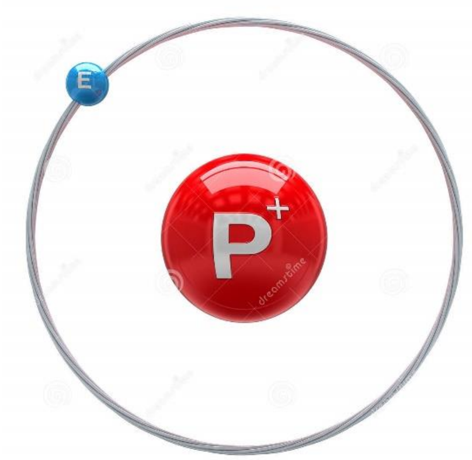
Fundamentos de Química Quântica

Aula 3

Professora: Melissa Soares Caetano

Átomo de Hidrogênio

Um núcleo + um elétron em órbita em torno do núcleo



Princípio da incerteza

Especificar uma certa posição do elétron é incompatível com outros observáveis que usamos para descrever o estado do elétron como momento e energia

Não podemos fixar elétron a um certo raio

Equação de Schrodinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \hat{H} = K + V$$

Energia potencial não é zero

$$V = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

1,602x10^{-19} Coulombs

Há uma interação entre elétron e núcleo = interação eletrostática

Permitividade de espaço livre = 8,854x10^{-12} C^2/J.m

Distância entre as 2 partículas carregadas

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

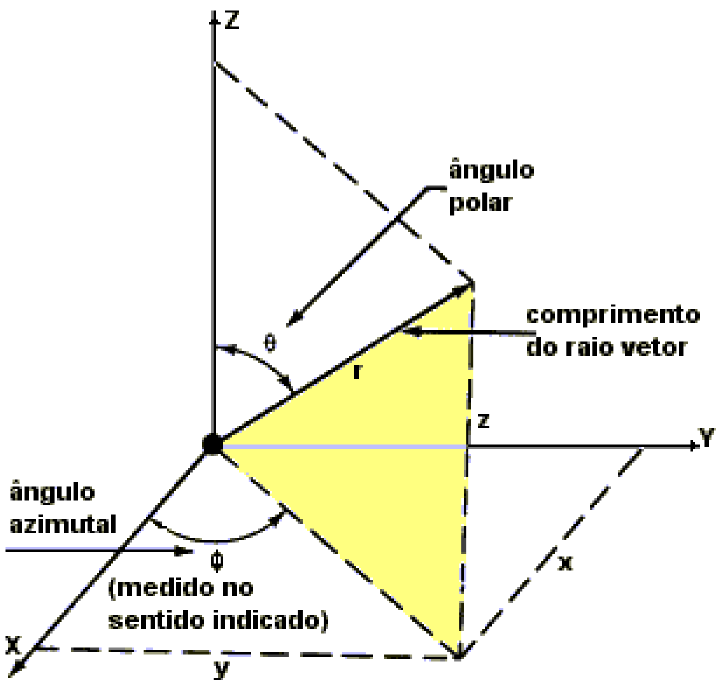
Troca da massa do elétron pela massa reduzida μ

$$\mu = \frac{m_e . m_N}{m_e + m_N}$$

Equação de Schrodinger em coordenadas esféricas

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]-\underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}\right\}\psi = E\psi$$

Energia potencial depende apenas da separação entre núcleo e elétron



Energia potencial simétrica esfericamente

Problema de força central

Solução mecânico-quântico

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta}\frac{\partial^2}{\partial\emptyset^2}\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad\qquad \psi = \psi_\theta.\psi_\phi.\psi_r$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\psi_\theta.\psi_\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{\psi_\phi.\psi_r}{r^2 sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{\psi_\theta.\psi_r}{r^2 sen\theta}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi_\theta.\psi_\phi.\psi_r = E\psi_\theta.\psi_\phi.\psi_r$$

$$dividir\ por\ \psi_\theta.\psi_\phi.\psi_r$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}= E$$

dividir por $-\frac{\hbar^2}{2\mu}$

$$\frac{1}{r^2\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}-\frac{2\mu}{\hbar^2}(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E})=0$$

multiplicar por r^2

$$\frac{1}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{sen\theta\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen\theta\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E})=0$$

$$\frac{1}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{sen\theta\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen\theta\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}$$
$$-\ \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E})=0$$

multiplicar por $sen\theta$

$$\frac{sen\theta}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}$$
$$-\ \frac{2\mu r^2 sen\theta}{\hbar^2}(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E})=0$$

$$\underbrace{\frac{sen\theta}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)-\ \frac{2\mu r^2 sen\theta}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E}\right)}_{\mathrm{F}(r,\theta)}$$
$$=-\frac{1}{\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\emptyset^2}$$

F(ϕ)

I

$$-\frac{1}{\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\phi^2} = \lambda$$

$$F(r,\theta) = F(\phi) = \lambda$$

II

$$\frac{sen\theta}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right) + \frac{1}{\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right) - \frac{2\mu r^2 sen\theta}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \mathrm{E}\right) = \lambda$$

Resolvendo I

$$-\frac{1}{\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\phi^2} = \lambda$$

$$-\frac{1}{\psi_\phi}\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\phi^2} = m^2$$

$$\frac{\partial^2\psi_\phi}{\partial\phi^2} = -m^2\,\psi_\phi$$

Equação secular

$$S^2 = -m^2$$

$$S = \pm\sqrt{-m^2} = \pm\sqrt{m^2}.i$$

$$\psi = c_1 e^{S_1 x} + c_2 e^{S_2 x}$$

$$\psi_\phi = A_1 e^{-im\phi} + \cancelto{0}{A_2} e^{im\phi}$$

m= número quântico magnético

Resolvendo II

$$\frac{sen\theta}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{\psi_\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)-\frac{2\mu r^2 sen\theta}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E}\right)=\mathrm{m}^2$$

dividir por $sen\theta$

$$\frac{1}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)+\frac{1}{\psi_\theta . sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E}\right)=\frac{\mathrm{m}^2}{sen\theta}$$

$$\frac{1}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_r}{\partial r}\right)-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\mathrm{E}\right)=\frac{\mathrm{m}^2}{sen\theta}-\frac{1}{\psi_\theta . sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)$$

$\mathrm{F}(r)=F(\theta)=b$

$$-\frac{1}{\psi_\theta . sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{\mathrm{m}^2}{sen\theta}=\mathrm{b}$$

$$-\frac{1}{\psi_\theta . sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}\right)+\frac{\mathrm{m}^2}{sen\theta}=\mathrm{b}$$

$$-\frac{1}{\psi_\theta . sen\theta}\left(\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}cos\theta+sen\theta\frac{\partial^2\psi_\theta}{\partial\theta^2}\right)+\frac{\mathrm{m}^2}{sen\theta}-\mathrm{b}=0$$

$$-\frac{cos\theta}{\psi_\theta . sen\theta}\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}-\frac{1}{\psi_\theta}\frac{\partial^2\psi_\theta}{\partial\theta^2}+\frac{\mathrm{m}^2}{sen\theta}-\mathrm{b}=0$$

multiplicar por - ψ_θ

$$\frac{\partial^2\psi_\theta}{\partial\theta^2}+\frac{cos\theta}{sen\theta}\frac{\partial\psi_\theta}{\partial\theta}+\left(-\frac{\mathrm{m}^2}{sen\theta}+\mathrm{b}\right)\psi_\theta=0$$

Legendre

$$(1-x^2)\frac{d^2P_x}{dx^2}+2x\frac{dP_x}{dx}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]P_x=0$$

$x = cos\theta$

dx= $sen\theta d\theta$

$P_x = \psi_\theta$

Polinômio de Legendre

$$\psi_\theta = P_l^m(cos\theta)$$

$\mathrm{F}(r) = b$

$$\frac{1}{\psi_r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \psi_r}{\partial r}\right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \mathrm{E}\right) = b$$

multiplicar por ψ_r e dividir por r^2 $\quad b = l(l+1)$

$$\frac{\partial^2 \psi_r}{\partial r^2} + [\frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}]\psi_r = 0$$

Se r grande

$$\frac{\partial^2 \psi_r}{\partial r^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi_r = 0$$

$$S^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$\psi = \cancelto{0}{c_1} e^{\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}ir} + c_2 e^{-\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}ir}$$

$$\mathrm{S} = \pm\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}\, i$$

$$\psi = \psi_\theta . \psi_\phi . \psi_r$$

$$\psi = \underbrace{A_1 e^{-im\phi}.\, P_l^m(cos\theta).\, c_2 e^{-\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}ir}.}_{\text{Solução Particular}}\, L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

Solução Geral

Função

Polinômio de Laguerre

Números quânticos

m= número quântico magnético
Projeção do momento angular do elétron sobre o eixo z → Φ

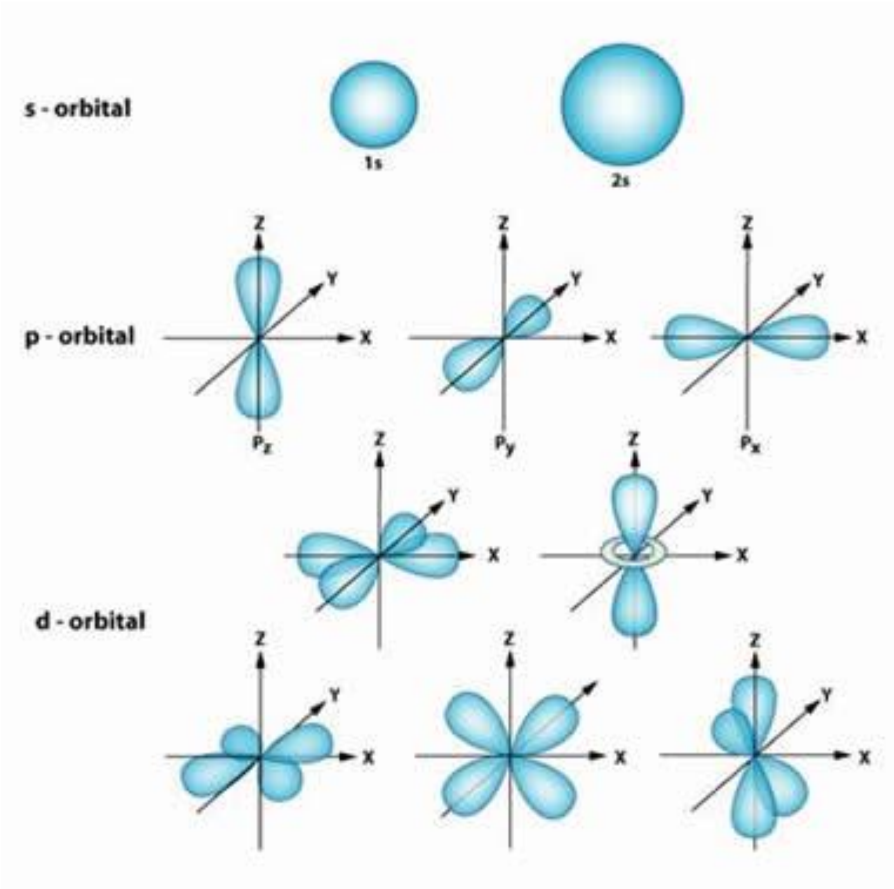
l= número quântico secundário
Aproximadamente a distância do elétron ao núcleo = movimento em torno do núcleo

n= número quântico principal
Camadas de energia

Cada conjunto de n, l e m define uma função de onda

Representa um dado estado eletrônico do átomo

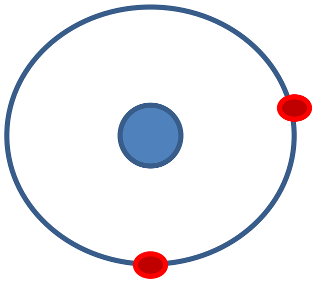
n= 1,2,3,4....
Correspondem as camadas K, L,M,N....



Função de onda de 1 único elétron = orbitais

Orbitais correspondentes a l= 0,1,2,3....
São conhecido como s, p, d, f...

Teoria da perturbação



Átomo de Hidrogênio só tinha 1 elétron

Introduzido 1 elétron para perturbar o sistema

Sistema para o qual já conhecemos a função de onda

$$\hat{H} = \widehat{H^0} + \lambda\widehat{H^1}$$

Pequena perturbação sofrida

Novo Hamiltoniano

Constante perturbação varia de 0 a 1

$$\widehat{H}\psi = E\psi$$

$$\widehat{H} = \widehat{H^0} + \lambda\widehat{H^1}$$

$$\psi = \psi^0 + \lambda\psi^1 + \lambda^2\psi^2 + \cdots$$

Correção de 1ª ordem

$$E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \cdots$$

$$(\widehat{H^0} + \lambda\widehat{H^1})(\psi^0 + \lambda\psi^1) = (E^0 + \lambda E^1)(\psi^0 + \lambda\psi^1)$$

$$\widehat{H^0}\psi^0 + \lambda\widehat{H^0}\psi^1 + \lambda\widehat{H^1}\psi^0 + \lambda^2\widehat{H^1}\psi^1 = E^0\psi^0 + \lambda E^1\psi^0 + \lambda^2 E^1\psi^1 + \lambda E^0\psi^1$$

$$\widehat{H^0}\psi^0 + \lambda\widehat{H^1}\psi^0 - (E^0\psi^0 + \lambda E^1\psi^0) = 0$$

$$(\widehat{H^0}\psi^0 - E^0\psi^0) + \lambda(\widehat{H^1}\psi^0 - E^1\psi^0) = 0$$

Perturbação

$$(\widehat{H^0}\psi^0 - E^0\psi^0) + \lambda(\widehat{H^1}\psi^0 - E^1\psi^0) = 0$$

Multiplicar por ψ^0

$$\psi^0.\widehat{H^0}.\psi^0 - E^0\cancelto{1}{\psi^0.\psi^0} + \lambda(\psi^0.\widehat{H^1}.\psi^0 - E^1\cancelto{1}{\psi^0.\psi^0}) = 0$$

$$\lambda E^1 = \psi^0.\widehat{H^0}.\psi^0 - E^0 + \lambda(\psi^0.\widehat{H^1}.\psi^0)$$

$$\lambda E^1 = \psi^0.E^0.\psi^0 - E^0 + \lambda(\psi^0.\widehat{H^1}.\psi^0)$$

$$\lambda E^1 = E^0\cancelto{1}{\psi^0.\psi^0} - E^0 + \lambda(\psi^0.\widehat{H^1}.\psi^0)$$

$$\lambda E^1 = \lambda(\psi^0.\widehat{H^1}.\psi^0)$$

$$E^1 = (\psi^0.\widehat{H^1}.\psi^0)$$

Princípio de Pauli

Esfera de carga que gira ao redor de seu diâmetro

Momento angular de spin ou simplesmente spin

Função de onda

Não depende apenas das coordenadas x, y e z mas também do estado de spin do elétron

Hamiltoniano só depende das coordenadas espaciais

$$\psi_{(x,y,z)} \cdot g_{m_s}$$

4º número quântico vem da resolução da Equação de Schrodinger dependente do tempo

Suponhamos sistema de partículas idênticas

Mecânica clássica
Identidade das partículas não tem consequência especiais

Bola nº 1 se move seguindo determinada trajetória, bola nº 2 segue outra trajetória

Mecânica quântica
Princípio da incerteza = não se pode conhecer a trajetória exata da partícula.
Usar diferentes massas, cargas ou spin para distinguir umas das outras

2 casos possíveis para função de onda de sistema de partículas idênticas = simétrico e assimétrico

Caso dos elétrons

Postulado adicional = Princípio de Pauli

A função de onda de um sistema de elétrons deve ser assimétrica com respeito ao intercâmbio de 2 elétrons quaisquer

Elétrons com o mesmo spin devem permanecer separados = Repulsão de Pauli entre os elétrons

Partículas com spin semi-inteiro requerem funções de onda assimétricas

Férmions

Partículas com spin inteiro requerem funções de onda simétricas

Bósons

Teoria Variacional

Qualquer função de onda para um sistema tem uma energia média igual ou maior que a energia do estado fundamental

$$\int \Psi^* \hat{H}\,\psi\, d\tau \;\geq\; E_1$$

Deve ser normalizada

$$\frac{\int \Psi^* \hat{H}\,\psi\, d\tau}{\int \Psi^* \psi\, d\tau} \;\geq\; E_1$$

Quanto menor for a energia, melhor a energia aproximada

Se Ψ for exatamente a equação do estado fundamental é uma **igualdade**

Se Ψ não for exatamente a equação do estado fundamental é uma **desigualdade** e a energia produzida é sempre maior que a energia do estado fundamental

Teoria variacional em exemplo

$$\psi = ax - x^2$$

$$\int (ax - x^2)\,\widehat{H}\,(ax - x^2)dx$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \qquad = -2$$

$$\frac{\hbar^2}{m}\int_0^a (ax - x^2)dx = \frac{\hbar^2 a^3}{6m}$$

Deve ser normalizada

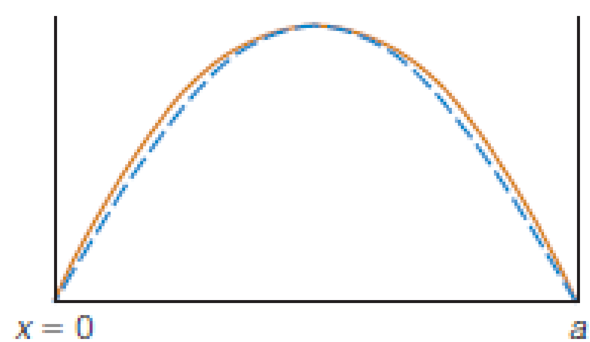
$$N = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$$

$$E = \frac{5\hbar^2}{ma^2}$$

Comparada com a energia verdadeira do estado fundamental da partícula na caixa

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

Energia é aproximadamente 1,32% maior

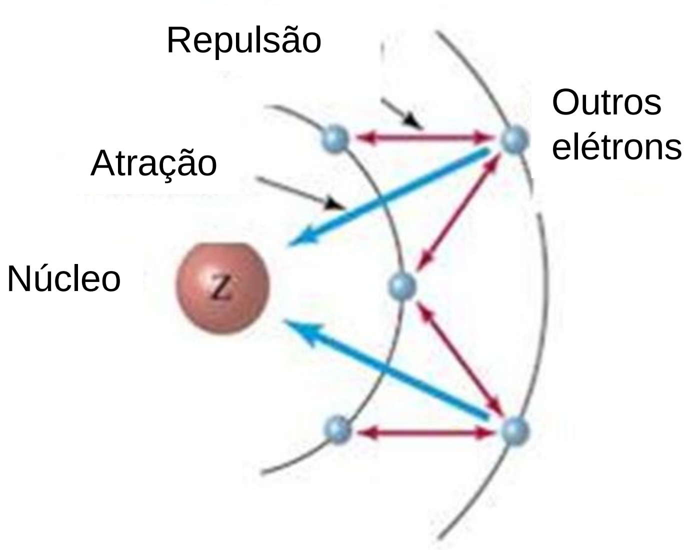


Teoria Variacional

Usa a ideia de que em um átomo multieletrônico, o elétron não pode experimentar toda a carga nuclear devido a presença de outros elétrons.

⇩

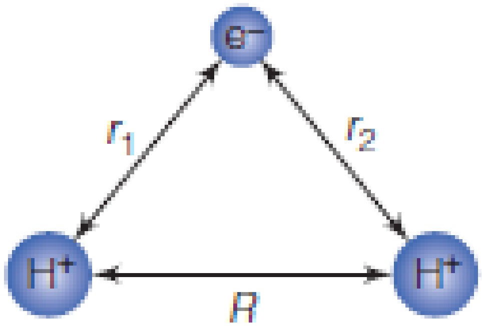
Blindagem



Efeito de blindagem

Aproximação de Born-Oppenheimer

H_2^+



Devemos considerar não somente a interação do elétrons com os dois núcleos + interações dos 2 núcleos entre si

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla^2_{p_1} - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla^2_{p_2} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2_{e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Não é conhecida função de onda que seja autofunção deste operador hamiltoniano

⇩

Aproximação

Complicador: função de onda deve levar em conta não só comportamento do elétron mas também o comportamento dos núcleos

Se a posição relativa do núcleo muda, a movimentação eletrônica também muda para compensar

Núcleo muito mais pesado que elétron =
núcleo move muito mais lentamente

$\Downarrow$

Movimento do elétron pode ser aproximado como se o núcleo não estivesse se movendo

Apesar do núcleo estar se movendo tratamos esse movimento independentemente do movimento do elétron

$$\Psi_{molécula} = \psi_{nuc} + \Psi_{el}$$