



Em resumo (resumo do resumo) -- Toda partícula, independente de seu tamanho e de sua massa, se comporta como se fosse uma onda. Esse comportamento não é observado para objetos macroscópicos pois os comprimentos de onda associados com estes são extremamente pequenos impossibilitando sua detecção.

Exemplo: Qual seria o comprimento de onda de uma bola de tênis de massa 100g com velocidade de 20m/s?

Solução: $\lambda = \frac{h}{p}$, sendo h a constante de Planck, determinada experimentalmente.

$$h = 6,626068 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$$

Para $m = 100\text{g}$ e $v = 20 \text{ m/s}$ $\rightarrow p = 100 \times 10^{-3} \cdot 20 \text{ kg} \cdot \text{m/s}$

$$p = 2,0 \text{ kg} \cdot \text{m/s}$$

Portanto $\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{2,0} \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{\text{kg} \cdot \text{m/s}} = 3,315 \times 10^{-34} \text{ m}$

$\Rightarrow \lambda \approx 3,3 \times 10^{-34} \text{ m}$ " Muito menor que as dimensões de um átomo, impossível de ser observado "

Por isso não percebemos os objetos do dia a dia como onda, mas como partículas.

Contudo, a medida que penetramos no mundo muito pequeno (dimensões atômicas) o comprimento de onda associado a estas partículas passa a ter maiores dimensões, pois as massas envolvidas são muito pequenas, diminuindo o denominador da equação $\lambda = h/p$ e, conseqüentemente, aumentando os valores de λ .

Exemplo: Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda $\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$.

Pensou-se, vamos produzir elétrons com velocidade tal que

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \approx 10^{-10} \text{ m}.$$

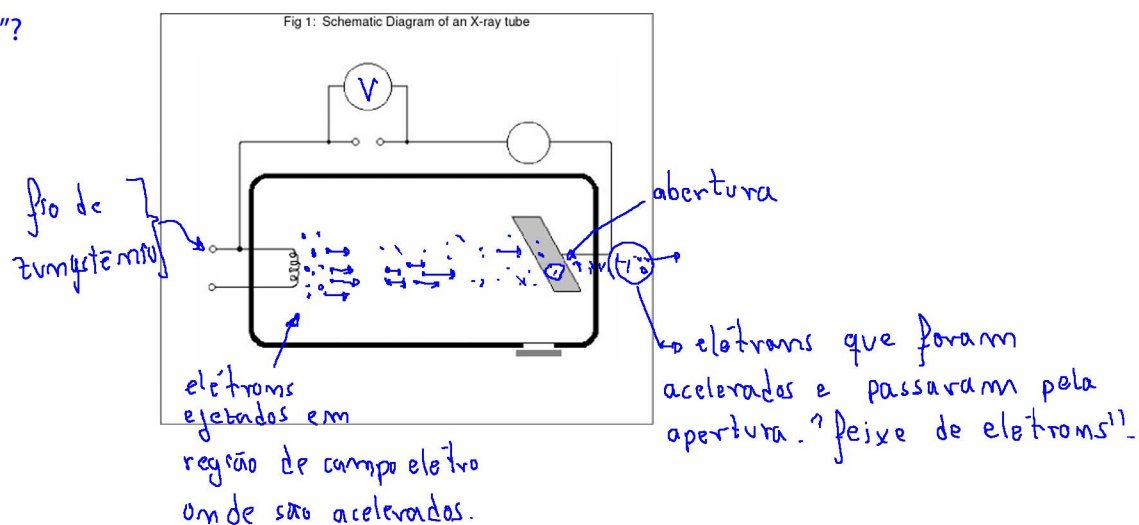
Vamos então verificar se estes elétrons funcionam

como se fossem raios X.

⇓

"como acelerar elétrons"?

Resposta:



Sabe-se que raios x têm $\lambda \approx 10^{-10}$ m. Para uma onda $\Rightarrow c = \lambda \cdot \nu$.

Então a frequência $\nu = \frac{3 \times 10^8}{10^{-10}} \cdot \frac{1}{h} \approx 0,3 \times 10^{18} /s$

ou $\nu \approx 3 \times 10^{17} /s$

Como vimos, $E = h\nu$ "energia de um fóton"

$\Rightarrow E = 6,6 \times 10^{-34} \cdot 3 \times 10^{17} \text{ J}$

$E \approx 19,8 \times 10^{-17} \text{ J}$

O elétron deve então ser acelerado até obter esta energia.

Para isso só precisamos utilizar a diferença de potencial apropriada V .

Em outras palavras, queremos que um elétron cuja carga e^- $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ e massa $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ seja acelerado até que sua energia cinética chegue em $19,8 \times 10^{-17} \text{ J}$.

O Potencial tem unidades de Joule por Coulomb, ou seja, representa a quantidade de Joules que cada Coulomb adquire quando acelerado de uma placa até a outra.

✓



Assim, queremos V , tal que, $e \cdot V = 19,8 \times 10^{-17} \text{ J}$

$$\Rightarrow V = \frac{19,8 \times 10^{-17} \text{ J}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C}}$$

$$V = 12,38 \times 10^2 \text{ J/C}$$

$$\text{"} \frac{\text{J}}{\text{C}} = \text{Volts} \text{"}$$

$$\text{Portanto } V = 1238 \text{ volts}$$

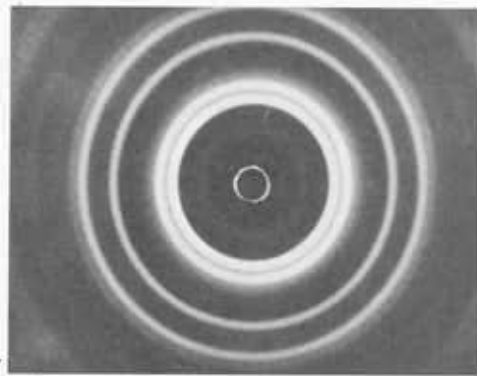
Isso significa que cada elétron acelerado por $V = 1238 \text{ volts}$ terá energia $E = 19,8 \times 10^{-17} \text{ J}$ e portanto frequência da onda associada de $\nu = 3 \times 10^{17} / \text{s}$ e comprimento de onda $\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$, ou seja, na faixa dos raios X.

Resta então produzir esses elétrons e realizar experimentos para verificar se a hipótese de de Broglie está correta, ou seja, se partículas se comportam como onda.

Pois o experimento foi realizado fazendo incidir tanto a onda eletromagnética com $\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$ quando os elétrons. As figuras obtidas são as mostradas abaixo, figura de difração bastante semelhante -- levando à conclusão de que as partículas se comportam como onda.



A figura ao lado representa um experimento de difração de raios-X (feixe de raios X passando "através" de uma folha fina de Alumínio).

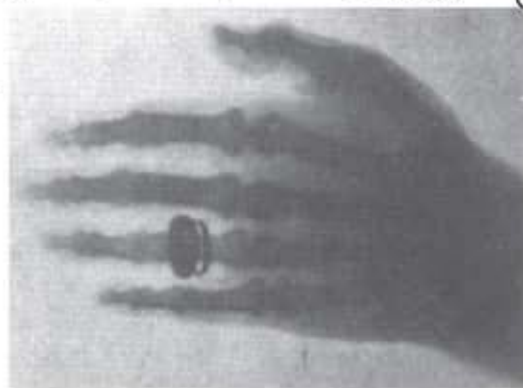


? O que é um feixe de raios-X?

Raios-X: Onda eletromagnética (Luz), com frequência em uma faixa particular. Ou seja, é luz, mas chama-se de raios-X se sua frequência estiver entre $\sim 10^{16} \rightarrow 10^{18}$ Hz.

São frequências muito altas correspondendo a comprimentos de onda entre $\sim (10 \rightarrow 0,01) \cdot 10^{-9}$ m e energias entre $120 \text{ eV} \rightarrow 120 \text{ KeV}$.

O "pequeno" comprimento de onda permite que os raios-X ultrapassem com facilidade materiais menos densos (Ex: água - pele humana), por isso é utilizada para produzir imagem de ossos. "Jogando" um feixe de raios-X sobre o corpo humano, estes ultrapassam com facilidade os tecidos menos densos, e com menos facilidade os mais densos (ossos).



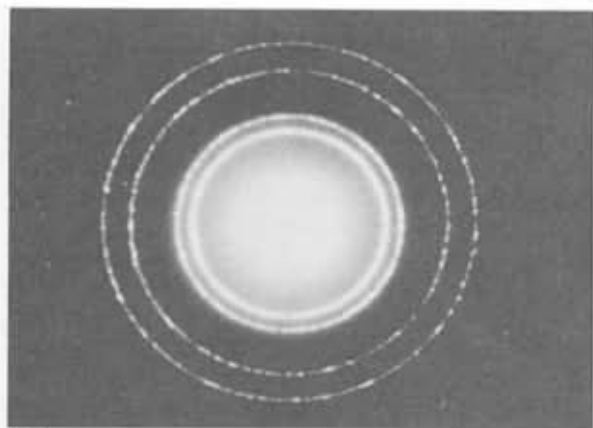
Voltando ao foco

Raios-X $\leftrightarrow$ Luz.



Lembrar: Estamos tentando mostrar um experimento que verifique a hipótese de de-Broglie ($\lambda = \frac{h}{p}$), (será que uma partícula com momento p possui um comprimento de onda λ associado?).

Utilizando $\lambda = \frac{h}{p}$, elétrons foram acelerados (aumento de p) até que, teoricamente, seu comprimento de onda estivesse na região dos raios-X. Este feixe foi "jogado" sobre uma folha fina de Alumínio. Observaram



(b)

→ Padrão semelhante ao encontrado com luz.

conclusão: Broglie está certo, "uma partícula com momento p se comporta como onda, com comprimento $\lambda = \frac{h}{p}$ ".

Portanto a dualidade onda/Partícula é geral, não sendo uma característica exclusiva da luz.

— " —

O que guardar até aqui?

- Onda se comporta como partícula
- Partícula " " " onda

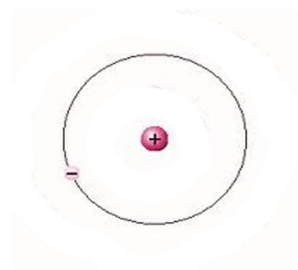
Depois desse breve desenvolvimento, cabe uma pergunta:

E daí?

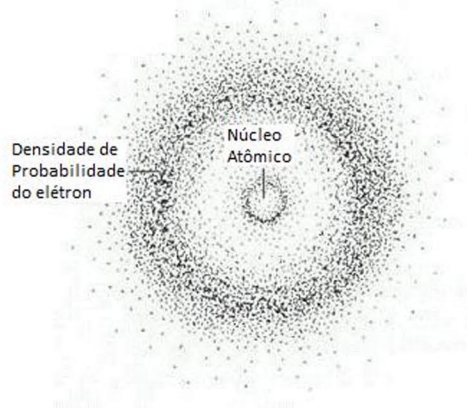
Resposta: Daí que vamos abandonar a visão de um elétron girando ao redor do núcleo atômico como se fosse uma partícula. De agora em diante tentemos imaginá-los como uma onda. Matematicamente, seu movimento será representado por uma função ondulatória (Ex: funções do tipo seno ou cosseno), onde o significado/objetivo destas funções será identificar regiões onde as partículas podem ser encontradas com maior ou menor probabilidade. Isto significa que um elétron ao redor do núcleo pode ser encontrado em qualquer região (inclusive dentro do próprio núcleo), a órbita não é bem definida. Contudo a órbita ainda existe como no caso de Bohr, só que o valor assumido para a órbita de um elétron será um valor médio, ou seja, a região onde ele passa mais tempo ou onde ele é encontrado com maior facilidade.

Comparação entre os modelos de Bohr e ondulatório.

O modelo de Bohr considera órbitas bem definidas como representadas na Figura abaixo:



O modelo de Schroedinger considera uma região de probabilidade de ocupação para o elétron, como representado na Figura abaixo. OBS; A Figura abaixo deve ser entendida como a superposição de um conjunto de fotos em diferentes momentos. Cada foto verifica que o elétron está em um ponto diferente. A superposição das fotos define a região de probabilidade. A região mais escura representa a região onde o elétron passa mais tempo, ou seja, região de maior probabilidade de encontrá-lo. Tendo isto em mente, observe que a órbita obtida por Bohr, que traz bons resultados, nada mais é que a região mais provável encontrada na teoria ondulatória de Schroedinger.





Reencontrando o foco:

Nosso objetivo é mostrar, resumidamente, a transição histórica que levou ao conceito moderno de um sistema quântico de partículas (em particular os átomos). Esta visão moderna nos permitirá entender melhor os significados dos números quânticos, bem como a distribuição eletrônica ao redor dos núcleos atômicos. Somente através deste entendimento seremos capazes de compreender, ou pelo menos nos aproximarmos da compreensão, de como os diferentes átomos interagem entre si.

A equação de Schroedinger assume a seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (\Psi) + V(\Psi) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi)$$

Vamos a um exemplo simples. Qual seria a função de onda Ψ de um elétron livre?

Solução: Se o elétron está livre, significa que não está sob a influência de forças, ou seja, está em uma região de potencial

$$V = \text{constante} \quad \text{pois} \quad F = \frac{dV}{dt} \Rightarrow \text{se } F = \text{zero} \Rightarrow \frac{dV}{dt} = \text{zero} \quad \hookrightarrow$$

$$\hookrightarrow V = \text{cte.}$$

Vamos definir $V \equiv V_0 = \text{cte}$

$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) + V_0 \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t)$$

"Sabe-se que se esta equação diferencial tiver solução, então ela é única"

Vamos então tentar achar uma solução do tipo

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot T(t) \quad \text{"multiplicação entre funções de } x \text{ e } t \text{"}$$

"Isso nos permitirá separar as variáveis"





$$\Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\psi(x) \cdot T(t)) + V_0 \psi(x) \cdot T(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi(x) \cdot T(t))$$

Como as derivadas são parciais

$$\Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} T(t) \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V_0 \psi(x) T(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d}{dt} T(t)$$

dividindo tudo por $\psi(x) \cdot T(t)$

$$\Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V_0 = i\hbar \cdot \frac{1}{T(t)} \cdot \frac{d}{dt} T(t)$$

Note que a divisão separou as variáveis. O lado esquerdo só depende de x e o lado direito só depende de t . Uma igualdade deste tipo só pode ser verdade para qualquer par de x e t aleatórios se forem ambos iguais a mesma constante. Chamemos esta constante de A. OBS: Veremos que A é na verdade a energia do elétron.

Portanto:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V_0 = A \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \cdot \frac{1}{T(t)} \cdot \frac{d}{dt} T(t) = A \end{array} \right. \quad (2)$$

O que temos a fazer é resolver as equações para $\psi(x)$ e $T(t)$ independentemente e então tomarmos a solução geral

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot T(t)$$



Vamos começar pela equação (2) -- mais simples.

$$i\hbar \frac{d}{dt} T(t) = A \cdot T(t)$$

$$\frac{d}{dt} T(t) = \frac{A}{i\hbar} T(t)$$

"multiplicar e dividir por i "

$$\frac{1}{i} \cdot \frac{i}{i} = \frac{i}{-1} = -i$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} T(t) = -\frac{iA}{\hbar} T(t)$$

$$\frac{1}{T(t)} \cdot dT(t) = -\frac{iA}{\hbar} dt$$

integrando ambos os lados:

$$\int_0^t \frac{1}{T(t)} dT(t) = -\frac{iA}{\hbar} \int_0^t dt$$

$$\text{obs: } \int \frac{1}{T} dT = \ln(T)$$

$$\ln(T(t)) = -\frac{iA}{\hbar} \cdot t$$

obs: A constante de integração foi omitida. Trata-se de uma fase, escolha do momento inicial de observação $\Rightarrow$ pode ser escolhida nula.

$$\Rightarrow \underbrace{e^{\ln(T(t))}}_{\text{inversas}} = e^{-\frac{iA}{\hbar} t}$$

$$T(t) = e^{-\frac{iA}{\hbar} t}$$

— 11 —





Equação (1)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V_0 \psi(x) = A \psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \underbrace{(A - V_0)}_{\text{cte}} \psi(x)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m(A - V_0)}{\hbar^2} \psi(x)$$

"A única função que cuja derivada é proporcional à própria função a menos de constantes é a função exponencial"
Logo $\psi(x)$ é do tipo $B e^{\alpha x}$, onde B e α são constantes.

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} (B e^{\alpha x}) = B \alpha e^{\alpha x}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} (B e^{\alpha x}) = B \alpha^2 e^{\alpha x}$$

$$\Rightarrow \cancel{B \alpha^2 e^{\alpha x}} = -\frac{2m(A - V_0)}{\hbar^2} \cancel{B e^{\alpha x}}$$

$$\Rightarrow \alpha = \pm \sqrt{-\frac{2m(A - V_0)}{\hbar^2}} = \pm \frac{\sqrt{-1} \cdot \sqrt{2m(A - V_0)}}{\hbar}$$

$$\alpha = \pm \frac{i \sqrt{2m(A - V_0)}}{\hbar}$$

"Vamos escolher um potencial nulo $V_0 = 0$ "

teremos então duas soluções possíveis

$$\psi_1(x) = B_1 e^{i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x}$$

$$e \quad \psi_2(x) = B_2 e^{-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x}$$

☺



→ Portanto a solução geral $\Psi(x,t)$ fica:

$$\Psi(x,t) = \left(\beta_1 e^{ikx} + \beta_2 e^{-ikx} \right) \cdot e^{-i\omega t}$$

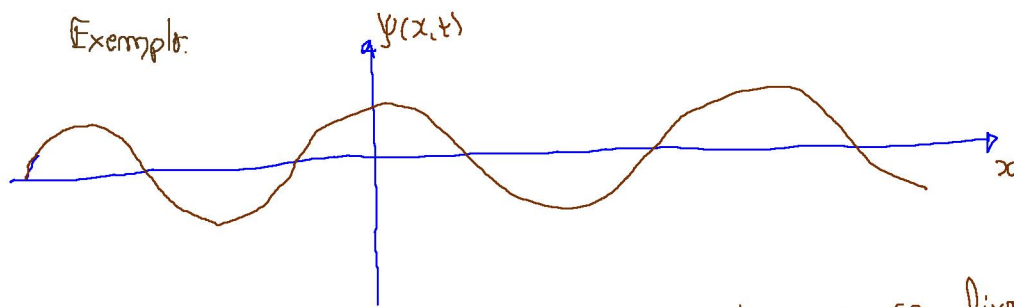
obs: definimos $K \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$
e $\omega \equiv \frac{E}{\hbar}$

Note que a solução geral possui dois termos:

$$\Psi(x,t) = \beta_1 e^{i(Kx - \omega t)} + \beta_2 e^{-i(Kx + \omega t)}$$

Significado: β_1 e β_2 representam as amplitudes de duas diferentes soluções que satisfazem a equação diferencial. Lembrem que uma solução geral deve conter todas as possibilidades. O problema é unidimensional em x , e em nenhum momento foi especificado o sentido de propagação do elétron. Adicionalmente, os sinais que acompanham ω representam o sentido de propagação da onda.

Exemplo:



$$\Psi(x,t) = A \cos(Kx \pm \omega t)$$

; Note que se fixarmos x em um ponto qualquer, por exemplo $x=0$, os sinais de ω dirão o sentido de propagação. Como segue:

$$x=0$$

$$\Psi(x,t) = A \cos(\pm \omega t)$$

; Esperando o tempo passar o ângulo ωt fica mais negativo se a onda estiver indo no sentido positivo de x (Analisar através do gráfico acima) $\Rightarrow$



Analogamente, o ângulo ωt fica mais positivo caso a onda esteja se deslocando no sentido negativo de x .

Portanto: $\Psi_1(x,t) = \beta_1 e^{i(kx - \omega t)}$ representa propagação no sentido positivo do eixo x .

e $\Psi_2(x,t) = \beta_2 e^{-i(kx + \omega t)}$ representa propagação no sentido negativo de x .

Como a solução geral deve conter todas as possibilidades $\Rightarrow$

$$\Psi(x,t) = \Psi_1(x,t) + \Psi_2(x,t) = \beta_1 e^{i(kx - \omega t)} + \beta_2 e^{-i(kx + \omega t)}$$

O sentido de propagação de uma partícula livre é definido pelo observador. Caso esteja no sentido positivo, então descartamos a solução $\beta_2 e^{-i(kx + \omega t)}$, fazendo $\beta_2 = \text{zero}$. "E vice-versa"

"Vamos definir a propagação no sentido positivo (tradicional)."

$$\rightarrow \Psi(x,t) = \beta_1 e^{i(kx - \omega t)}$$

A solução para a partícula totalmente livre é complexa e não pode ser escrita na forma simples de uma onda física real

$$" \Psi(x,t) = \beta_1 \sin(kx - \omega t) "$$

Vamos verificar que não se trata de uma solução da equação original.





$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} (\beta_1 \sin(kx - \omega t)) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\beta_1 \sin(kx - \omega t))$$

$$\Rightarrow + \frac{\hbar^2 \beta_1^2 k^2}{2m} \sin(kx - \omega t) = -i\hbar \omega \beta_1 \cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \sin(kx - \omega t) = -i\hbar \omega \cos(kx - \omega t)$$

Que obviamente não corresponde a uma realidade. Note que se $kx - \omega t = \text{zero}$

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot 0 = -i\hbar \omega \cdot 1 \quad \Rightarrow \quad 0 = -i\hbar \omega \quad \Sigma$$

— " —

Mostre, como exercício, que

$$\psi(x,t) = \beta_1 e^{i(kx - \omega t)} = \beta_1 \cos(kx - \omega t) + \beta_2 i \sin(kx - \omega t) \quad \text{e}^- \text{ solução.}$$

— " —

O fato de não podermos representar a onda de matéria na forma simples através do seno pode ser interpretada através da visão probabilística de Max Born.

Ou seja, o sentido físico observável vem do módulo ao quadrado da da equação de onda, que é sempre real.

$$\Rightarrow \text{Probabilidade e}^- \text{ dada por } |\psi(x,t)|^2 = \psi^*(x,t) \cdot \psi(x,t)$$

"Módulo de uma função complexa e" ela multiplicada pelo seu conjugado"

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{No caso } |\psi(x,t)|^2 &= \beta_1^* \cdot e^{-i(kx - \omega t)} \cdot \beta_1 e^{i(kx - \omega t)} \\ &= \beta_1^* \cdot \beta_1 \cdot e^0 = \beta_1^* \cdot \beta_1 = \text{real.} \end{aligned}$$



⇒ se $|\Psi|^2 = \text{cte}$, significa que a partícula está em qualquer ponto do espaço, no eixo x , com a mesma probabilidade. Resultado esperado para uma onda:

"onde uma onda está localizada?"

—n—

Contudo, sempre que se realiza um experimento com partículas livres, elas nunca estão livres em toda a infinidade do espaço, ou seja, estão sempre limitadas entre paredes.

"ou entre as paredes do laboratório, ou entre as paredes de dois edifícios, ou entre as "paredes" sol e terra, etc..

Isto significa que, de uma forma geral, as partículas estão presas em uma dada região, como uma corda amarrada em duas extremidades. Desta forma a partícula se choca com as paredes e estabelece um vai e vem. Se isso é verdade, então a solução para essas partículas presas (como nos átomos) deve conter ambos os termos; de propagação para a direita e para a esquerda:

$$\Rightarrow \Psi(x,t) = (\beta_1 e^{ikx} + \beta_2 e^{-ikx}) \cdot e^{-iEt/\hbar}$$

↘



temos então para uma partícula confinada entre paredes:

$$\Psi(x,t) = \left(\beta_1 e^{ikx} + \beta_2 e^{-ikx} \right) e^{-iEt/\hbar}$$

β_1 e β_2 são as amplitudes da onda que vai para a direita e para a esquerda, respectivamente.

Em uma situação simétrica, tipo elétron dentro de um condutor.



Não há motivos, por simetria (a direita não é melhor que a esquerda), para que β_1 seja $\neq \beta_2$.

$$\Rightarrow \beta_1 = \beta_2 = \beta$$

$$\Rightarrow \Psi(x,t) = \beta \left(e^{ikx} + e^{-ikx} \right) e^{-iEt/\hbar}$$

$$\Rightarrow \Psi(x,t) = \beta \left(\cos(kx) + \cancel{i \sin(kx)} + \cos(kx) + \cancel{i \sin(kx)} \right) e^{-iEt/\hbar}$$

$$\Psi(x,t) = 2\beta \cos(kx) \cdot e^{-iEt/\hbar} \quad 2\beta \equiv C$$

Note que para cálculos de probabilidades (também outras grandezas físicas) a exponencial não é importante, pois

$$\Psi^*(x,t) \cdot \Psi(x,t) = C^* \cos(kx) e^{iEt/\hbar} \cdot C \cos(kx) e^{-iEt/\hbar}$$

$$|\Psi|^2 = C^* C \cos^2(kx) \cdot e^0 = |C|^2 \cos^2(kx)$$

$$\Rightarrow |\Psi|^2 = C^2 \cos^2(kx) \quad \text{que é uma função oscilatória estacionária.}$$



Note também que $K = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ "E = K"

$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ $\otimes$, mas sabemos que a energia cinética e^-

dada por $E_c = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow E_c = \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{m}{m} \Rightarrow E_c = \frac{(m \cdot v)^2}{2m}$

$$\Rightarrow E_c = \frac{p^2}{2m}$$

Como a partícula está livre $E_c = E$. "energia total é a cinética"

$$\Rightarrow \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \Rightarrow p = \hbar K$$

Lembremos que o número de onda e^- $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$\Rightarrow p = \hbar K \Rightarrow p = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$$

$\Rightarrow \left[p = \frac{h}{\lambda} \right]$, que é a relação entre momento linear da partícula e o comprimento de onda associada.

Portanto... temos uma teoria maneira.

— " —

Voltemos aos átomos, em particular, ao átomo de Hidrogênio.

O procedimento é análogo bastando montar a equação de Schrödinger com o potencial Coulombiano

$$V(r) = - \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$\Rightarrow$



Vamos nos limitar a apresentar os resultados obtidos para o átomo de hidrogênio, pois não é propósito deste curso estudar a fundo a mecânica quântica. Contudo, para os interessados no procedimento, este encontrasse detalhadamente realizado na página abaixo

<http://paulomoscon.com/estudos/Qu%C3%A2ntica-aula%20resumida.pdf>

— II —

Resultados:

Durante a solução da equação de Schrödinger para uma partícula livre (movimento unidimensional em x), tínhamos uma dependência em duas variáveis (x e t). Utilizando a técnica de separação de variáveis obtivemos duas equações diferenciais que foram igualadas a uma constante, no caso a energia total da partícula. Para o caso de um elétron sob a ação de um potencial coulombiano o movimento é em três dimensões. Resulta em uma equação dependente de quatro variáveis, três espaciais e uma temporal. Adicionalmente, resulta disto que durante o processo de separação das variáveis obtêm-se, além da constante de que separa a parte espacial da temporal (constante E , energia total), três outras constantes definidas tradicionalmente como m , l e m_l . (veja, rapidamente, na página sugerida acima).

Ocorre que as equações diferenciais não permitem soluções para quaisquer valores destas constantes de separação. A saber, a solução geral só é possível com os seguintes valores destas constantes:

m) A constante m só pode assumir valores inteiros positivos

$$m = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

l) A constante l tem que ser menor que m . l também assume valores inteiros, podendo ser nulo:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots \text{até no máximo } m-1$$

tipo assim: se $m = 3$

l pode ser 0, 1 ou 2

se $m = 1$

l só pode ser 0.

se $m = 5$

l pode ser 0, 1, 2, 3 ou 4.

etc...

☑



m_l) O subíndice l é devido ao fato que a constante m está limitada pelos valores de l .

m_l é inteiro podendo ser positivo ou negativo. O valor máximo, em módulo, de m_l é limitado pelo valor de l .

Exemplo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{se } l = 3 \\ m_l \text{ pode ser } -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \end{array} \right.$$

"pode ser qualquer um entre esses"

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{se } l = 1 \\ m_l \text{ pode ser } -1, 0, 1 \end{array} \right.$$

etc...

Assim como a constante A (que usamos para separar a parte espacial da parte temporal) representa a energia total do sistema, as constantes m , l e m_l também estão associadas com grandezas físicas, como veremos a seguir.

Significado físico das constantes m , l e m_l .

A constante de separação m acopla-se à energia total do sistema em questão (átomos de um elétron). Semelhantemente ao modelo de Bohr, m quantiza as energias possíveis para um elétron em um potencial coulombiano. Contudo, o resultado para a energia vem de uma abordagem estatística e representa o valor médio. "Surpreendentemente", o resultado obtido pela teoria de Schrödinger é

$$E_m = -\frac{1}{2} \left(\frac{qe}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{m}{n^2}$$

"inserindo as constantes para H "

$$\begin{array}{l} \leftarrow q = e. \end{array}$$

$$E_m = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

"similar ao encontrado por Bohr"

As constantes $\hbar$ e m_e estão associadas com o momento angular total do elétron e a componente do momento angular numa direção qualquer a ser definida.

Pergunta -- Porquê estas constantes estão associadas com momento angular?

Resposta: A resposta fundamental a esta pergunta é melhor compreendida se acompanharmos todo o processo de solução da equação de Schrödinger para átomos de um elétron. Como trata-se de uma abordagem complexa e que foge aos objetivos deste curso, nos limitemos a uma explicação superficial.

O potencial coulombiano possui simetria esférica. Portanto o sistema coordenado mais apropriado é o sistema de coordenadas esféricas representado na Figura abaixo

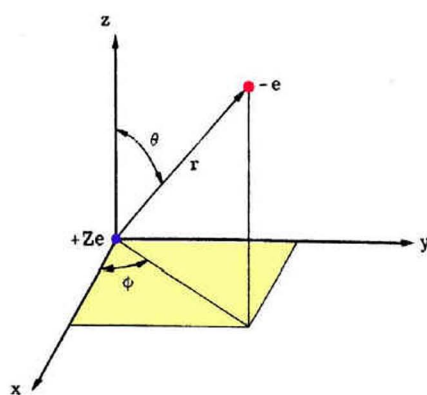


Figure 1-1 Polar and rectangular coordinates.

A equação de Schrödinger para este sistema em coordenadas esféricas fica

$$\Psi(x, y, z) \Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi) \Rightarrow R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \quad \text{"multiplicando"}$$

obs: A parte temporal já separada.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \right. \\ \left. + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \right) \right] + V(r) R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = E R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Procedendo a separação das variáveis em r , θ e φ chega-se ao sistema abaixo





Juntando as três equações que foram separadas temos

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 [\Phi]}{d\varphi^2} = -m_l^2 \quad (1) \\ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = l(l+1) \quad (2) \\ -\frac{l}{\sin(\theta)\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d[\theta]}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2(\theta)} = l(l+1) \quad (3) \end{array} \right.$$

Note que a equação em φ está acoplada à constante de separação m_l apenas. Mas olhando para o sistema de coordenadas esféricas, percebe-se que variações em φ representam o giro do elétron em torno do eixo z . Mas giro em torno do eixo z produz momento angular L_z na direção z . Portanto a constante m_l está associada ao momento angular na direção z que é definida quando se escolhe o direcionamento do sistema coordenado.

Em resumo, podemos obter a componente z do momento angular do elétron através da constante m_l . Da solução da equação (1) mostra-se que

$$L_z = m_l \hbar$$

OBS: Experimentalmente o número quântico m_l é percebido através da aplicação de um campo magnético. Por isso é chamado de número quântico magnético.

— — —

Adicionalmente, note que a equação dependente de θ está acoplada à constante de separação l . No sistema de coordenadas polares variações na variável θ correspondem ao giro do elétron em torno do núcleo. Como giro em torno do núcleo está associado com o momento angular total do elétron, podemos deduzir que a constante de separação l está associada com esta grandeza física.

Em resumo, podemos obter o momento angular total do elétron através da constante l . Da solução da equação (3) é possível mostrar que o momento angular total L é dado por

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

— — —

As relações numéricas entre essas constantes de separação, apresentadas nas páginas 26 e 27, ocorrem pois só com elas é possível resolver as três equações simultaneamente.

Princípio de exclusão

É possível, através da mecânica quântica, mostrar que duas partículas quânticas idênticas (indistinguíveis) não podem ocupar o mesmo estado quântico (similar ao popular -- dois corpos não podem ocupar o mesmo espaço). Portanto, cada elétron ao redor de um núcleo atômico possui um conjunto de números quânticos (n, l e m_l) único. Em outras palavras, não é possível, em um dado átomo, que dois elétrons possuam o mesmo conjunto de números quânticos.

Nota:

Por questões didáticas e de aplicabilidade, os químicos associam os números quânticos à letras.

A saber, o número quântico n é associado às camadas principais de energia, como segue:

$n = 1$	e	chamado	de	camada	K
$n = 2$	"	"	"	"	L
$n = 3$	"	"	"	"	M
$n = 4$	"	"	"	"	N
$n = 5$	"	"	"	"	O
$\vdots$					$\vdots$

e daí por diante.

— " —

O número quântico l é associado às camadas secundárias s, p, d, f, ... como segue:

$l = 0$	e	chamado	de	subcamada	s
$l = 1$	"	"	"	"	p
$l = 2$	"	"	"	"	d
$l = 3$	"	"	"	"	f
$\vdots$					$\vdots$

e daí por diante.

$m_s = -\frac{1}{2}$ " " " "



Resumo:

Em resumo temos a seguinte situação para as possibilidades de ocupação dos elétrons ao redor de um núcleo atômico:

Existem quatro números quânticos

1) Número quântico principal $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

2) Número quântico de momento angular $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

3) Número quântico magnético $m_l \Rightarrow -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ " $-l \leq m_l \leq l$ "

4) Número quântico de Spin $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$

Temos então que o estado quântico de um elétron é definido pelo conjunto (n, l, m_l, m_s) , sendo que não podem existir mais de um elétron com o mesmo conjunto de números quânticos.

Suponha agora que temos um núcleo de carga Ze e queremos distribuir os elétrons ao "redor" deste núcleo. Como devemos realizar esta distribuição?

A resposta para esta pergunta é bem simples (pelo menos em primeira análise).

Como tudo na natureza tende ao estado menos energético, parece plausível que o primeiro elétron entre no estado de menor energia. Mas o número quântico associado com as energias coulombiana e cinética (fatores energéticos mais importante), é o número quântico n , através da relação

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2} \text{ eV}.$$

Note que quanto menor o valor de n mais negativa (ou seja, menor) é a energia. Então o estado menos energético corresponde a $n = 1$. "então o primeiro elétron deve ter o número quântico n igual a 1".

Vamos ao segundo número quântico l .

Em princípio basta nos perguntarmos qual valor de l corresponde a um estado menos energético. Mas esta relação entre l e energia não está clara até este momento. A resposta para esta pergunta pode ser tirada das relações entre os números quânticos. Vimos que l assume valor máximo de $n-1$. Como o elétron em questão está no estado energético $n=1$, então o valor de l só pode ser zero.

Portanto, o primeiro elétron possui $n=1$ e $l=0$.

Qual seria o valor de m_l para o primeiro elétron?

Novamente vamos recorrer às relações possíveis entre os números quânticos (veja na página 25--26).

Lembre que:

$$-l \leq m_l \leq l \quad \Rightarrow \text{Como } l=0, \text{ então } m_l \text{ só pode ser zero.}$$

⇒ O primeiro elétron possui então os números quânticos

$$\begin{cases} n=1 \\ l=0 \\ m_l=0 \end{cases}$$

Resta o número quântico de spin. Este número não tem relação matemática (não é limitado) pelos três números quânticos acima. Afinal, o número quântico de spin foi introduzido a parte, não sendo proveniente da solução da equação de Schrödinger. Sendo assim, tanto faz se $m_s = \frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$. Apenas escolhe-se um desses.

OBS: O fato de podermos escolher não significa que nós é que definimos como o elétron está, simplesmente por desejar isso. Significa que, como o número de spin representa uma direção (pra cima ou para baixo), podemos definir aleatoriamente nosso sistema referencial para estudar o átomo. Então para cima ou para baixo possui apenas um aspecto relativo e por isso pode ser escolhido.

É tradição escolher-se o valor positivo para o primeiro elétron. Portanto, na literatura é mais comum que m_s seja definido como $m_s = \frac{1}{2}$ para o primeiro elétron.

Finalmente temos o conjunto dos quatro números quânticos para o primeiro elétron:

$$\begin{cases} n=1 \\ l=0 \\ m_l=0 \\ m_s = \frac{1}{2} \end{cases}$$

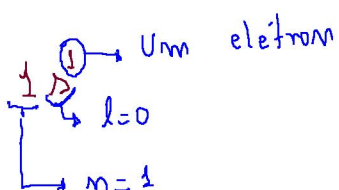
Na notação dos químicos, como ficaria?

"lembrar" $\Rightarrow$
$$\begin{array}{ccccccc} n & = & 1, 2, 3, 4, \dots & , & l & = & 0, 1, 2, 3, \dots \\ & & \text{K} \quad \text{L} \quad \text{M} \quad \text{N} \quad \dots & & & & \text{s} \quad \text{p} \quad \text{d} \quad \text{f} \quad \dots \end{array}$$

destes dois números quânticos vemos que na notação química o primeiro elétron fica expresso na forma K, s.

É comum usar-se a notação $1s^1$

Significa



Os demais números quânticos não estão explícitos nesta notação, pois têm relevância secundária. Contudo, existe uma notação química que os considera. Veremos mais a frente.

Note que, uma vez conhecidos o conjunto de números quânticos de um elétron, somos capazes de calcular sua energia e seu momento angular total. As demais quantidades (momento angular na direção z e momento angular de Spin do elétron) não temos certeza, pois podem assumir mais de um valor (em geral). Em algumas situações, que serão esclarecidas mais adiante, os demais números podem apenas serem assumidos como possibilidades.

Exemplo: Qual a energia, momento angular total e componente z do momento angular para o primeiro elétron? "Para o H^0 "

O primeiro ($1s^1$) possui $n=1$, $l=0$, $m_l=0$ e $m_s=\frac{1}{2}$ ($\uparrow$).

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}, \text{ portanto a energia e } E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \text{ portanto o momento angular total e } L = \sqrt{0 \cdot (0+1)} \hbar = \text{zero}.$$

$$L_z = m_l \hbar, \text{ portanto a componente } z \text{ do momento angular e } L_z = 0 \cdot \hbar = \text{zero}.$$

Obs: Podemos calcular o momento angular de spin do elétron

$$L_s = m_s \hbar, \quad L_s = \frac{1}{2} \hbar.$$



Temos então um elétron devidamente acomodado no estado fundamental do átomo, no caso, de Hidrogênio.

Vamos então considerar um átomo que tenha dois elétrons. Trata-se do átomo de Hélio.

⇒ Número atômico do Hélio é $Z=2 \Rightarrow q=2e$ e a carga nuclear.

Portanto:
$$E_n = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{qe}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \cdot \frac{m}{n^2}, \text{ se } q=2e$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \cdot \frac{m}{n^2}$$

$$E_n = 4 \cdot \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{m}{n^2} \right\}$$

$= \frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$, ou seja as energias do

Hélio são quatro vezes mais negativas que a do Hidrogênio.

$$\Rightarrow E_n = -\frac{54,4}{n^2} \text{ eV}$$

O primeiro elétron, como vimos, se acomoda com números quânticos

$$n=1, l=0, m_l=0 \text{ e } m_s=\frac{1}{2}.$$

O segundo elétron deve ter pelo menos um número quântico diferente. Qual seria?

⇒ O segundo deve, naturalmente, procurar o estado menos energético.

Portanto seria bom manter $n=1$.

☺



Se $m=1$, então necessariamente $l=0$ e $m_l=0$.

Então a única possibilidade de mudança está em m_s .

$\Rightarrow$ 2º elétron acomoda-se com $m=1$, $l=0$, $m_l=0$ e $m_s=-\frac{1}{2}$.

Na notação química podemos representar de 2 formas.

$\Rightarrow$ 1º) $1s^2$

* $m=1$

* s equivale a $l=0$

* O expoente representa quantos elétrons se acomodaram na subcamada s .

2º) A fim de explicitar os números associados aos momentos angulares e de spin, utiliza-se a representação abaixo.

Para a camada K ($n=1$)

$\Rightarrow$



"uma caixinha apenas"

Nesta podemos acomodar no máximo 2 elétrons. Além disso, como $m=1 \Rightarrow l=0$ e $m_l=0$, ou seja uma caixinha só representa $l=0$ (subcamada s) e $m_l=0$

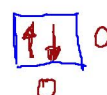
$0 \rightarrow$ Valor do número l .

$0 \rightarrow$ Valor de m_l

Para dois elétrons, um entra com $m_s = \frac{1}{2}$ ($\uparrow$) e

outro com $m_s = -\frac{1}{2}$ ($\downarrow$)

$\Rightarrow$



$\Downarrow$



Para o átomo com 5 elétrons, como ficaria?

$m=1 \Rightarrow \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline 0 \\ \hline \end{array}$ e para $m=1$ é só o que é possível.

O terceiro elétron necessariamente terá $m=2$, pois $m=1$ está cheio.

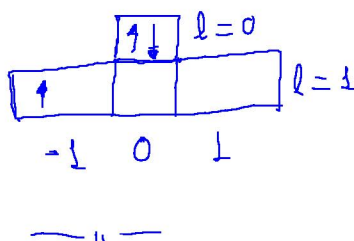
$m=2 \Rightarrow$ as possibilidades para l são $\underbrace{l=0}_s$, e $\underbrace{l=1}_p$

Neste caso temos mais possibilidades. se $l=0 \Rightarrow m_l=0$ e $m_s = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. toda essa informação fica representado de forma simples como segue:

$\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline 0 \\ \hline \end{array}$, já com o 4º elétron.

Como o $l=0$ já foi lotado, vamos para $l=1$.

Para $l=1 \Rightarrow m_l = -1, 0$ ou 1 .



em resumo temos

$$m=1 \left\{ \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline m_l = 0 \\ \hline \end{array} \right. \quad l=0$$

$$m=2 \left\{ \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow \downarrow & & \\ \hline \uparrow & & \\ \hline -1 & 0 & 1 \\ \hline \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} l=0 \\ l=1 \end{array}$$

Completando os 5 elétrons.

☺

Para o átomo com 7 elétrons?

$$n=1 \quad \left\{ \begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \quad l=0 \\ m_l = 0 \end{array} \right\} \quad ; \quad n=2 \quad \left\{ \begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \quad l=0 \\ \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad l=1 \\ m_l = -1 \quad 0 \quad 1 \end{array} \right\}$$

Note que acomodamos os três últimos elétrons todos com spin apontados para a mesma direção.

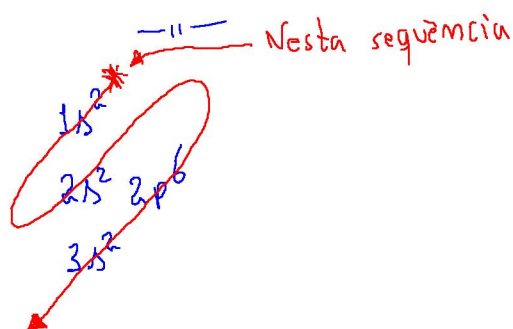
Motivo: É possível mostrar, através da mecânica quântica, que elétrons antiparalelos tendem a se aproximar espacialmente (tipo como se colocarmos dois ímãs próximos -- eles se atraem e se acomodam em sentido contrário -- norte de um com o sul de outro e vice versa). Uma aproximação espacial faz crescer a energia coulombiana, pois eles se repelem por terem cargas de mesmo sinal. Sendo assim, é energeticamente favorável que se acomodem com spins paralelos e em mesmo sentido. Esta configuração tende a afastar os elétrons espacialmente. Esta característica é conhecida como Regra de Hund.

Finalmente vamos exemplificar um átomo com 12 elétrons (o átomo de Magnésio).

$$n=1 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \quad l=0 \\ m_l = 0 \end{array} \right\} \quad ; \quad n=2 \quad \left\{ \begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \quad l=0 \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad l=1 \\ -1 \quad 0 \quad 1 \end{array} \right\} \quad ;$$

$$n=3 \quad \left\{ \begin{array}{c} \boxed{\uparrow\downarrow} \quad l=0 \\ \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad l=1 \\ \boxed{} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \quad l=2 \\ -2 \quad -1 \quad 0 \quad 1 \quad 2 \end{array} \right\}$$

Notação alternativa:





Exercícios

1) Considere o átomo de Alumínio ($Z=13$).

- Represente a distribuição eletrônica, com o esquema de caixinhas.
- Calcule o momento angular total e momento angular de Spin do 11º elétron.
- Quantos elétrons estão na camada de valência?
- É possível utilizarmos a equação de energia (como a do Hidrogênio) para Obtermos a energia de qualquer um dos elétrons? Porquê?
- O subnível p ($l=1$), situado na segunda camada de energia (L) contribui com algum momento angular ou de Spin para o átomo? Porquê?
- A camada de valência contribui com algum momento angular ou de Spin? Se sim, qual o valor?