

Átomo de hidrogênio



13 de fevereiro de 2023

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas – UFMG

- Para nosso modelo do átomo de hidrogênio vamos inicialmente imaginar que temos um próton fixo na origem e um elétron de massa m_e interagindo com o próton por meio de um potencial de Coulomb.

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

em que e é a carga do próton, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e r é a distância entre o elétron e o próton.

- A geometria esférica do modelo nos sugere o uso do sistema de coordenadas esféricas com o próton na origem.

- A geometria esférica do modelo nos sugere o uso do sistema de coordenadas esféricas com o próton na origem.
- O operador Hamiltoniano para o átomo de hidrogênio é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- A geometria esférica do modelo nos sugere o uso do sistema de coordenadas esféricas com o próton na origem.
- O operador Hamiltoniano para o átomo de hidrogênio é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

em que ∇^2 é o operador Laplaciano em coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)_{\theta, \phi} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)_{r, \phi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)_{r, \theta}$$

- Substituindo o Laplaciano no operador Hamiltoniano, a equação de Schrödinger fica

- Substituindo o Laplaciano no operador Hamiltoniano, a equação de Schrödinger fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

- Substituindo o Laplaciano no operador Hamiltoniano, a equação de Schrödinger fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

- Multiplicando a equação anterior por $2m_e r^2$ temos

- Substituindo o Laplaciano no operador Hamiltoniano, a equação de Schrödinger fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

- Multiplicando a equação anterior por $2m_e r^2$ temos

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] - 2m_e r^2 \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right] \psi(r, \theta, \phi) = 0$$

- A forma da equação anterior nos permite usar a separação de variáveis

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

- A forma da equação anterior nos permite usar a separação de variáveis

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

- Substituindo a equação anterior na equação de Schrödinger e dividindo por $R(r) Y(\theta, \phi)$ temos

- A forma da equação anterior nos permite usar a separação de variáveis

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

- Substituindo a equação anterior na equação de Schrödinger e dividindo por $R(r) Y(\theta, \phi)$ temos

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] \\ & - \frac{\hbar^2}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] = 0 \end{aligned}$$

- O primeiro termo entre colchetes da equação anterior depende apenas de r , enquanto que o segundo termo é função apenas de θ e ϕ .

- O primeiro termo entre colchetes da equação anterior depende apenas de r , enquanto que o segundo termo é função apenas de θ e ϕ .
- Como r , θ e ϕ são variáveis independentes, podemos escrever

- O primeiro termo entre colchetes da equação anterior depende apenas de r , enquanto que o segundo termo é função apenas de θ e ϕ .
- Como r , θ e ϕ são variáveis independentes, podemos escrever

$$-\frac{1}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] = -\beta$$

e

$$-\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] = \beta$$

em que β é uma constante na qual $\hbar^2$ foi incorporada.

- Multiplicando a última equação pelo produto de $\sin^2 \theta$ e $Y(\theta, \phi)$ temos

- Multiplicando a última equação pelo produto de $\sin^2 \theta$ e $Y(\theta, \phi)$ temos

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0$$

- Multiplicando a última equação pelo produto de $\sin^2 \theta$ e $Y(\theta, \phi)$ temos

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0$$

- Essa é exatamente a equação do rotor rígido, que já resolvemos aqui.

- Multiplicando a última equação pelo produto de $\sin^2 \theta$ e $Y(\theta, \phi)$ temos

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0$$

- Essa é exatamente a equação do rotor rígido, que já resolvemos aqui.
- Assim, a parte angular dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio são também funções de onda do rotor rígido.

- Multiplicando a última equação pelo produto de $\sin^2 \theta$ e $Y(\theta, \phi)$ temos

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0$$

- Essa é exatamente a equação do rotor rígido, que já resolvemos aqui.
- Assim, a parte angular dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio são também funções de onda do rotor rígido.
- A equação que envolve apenas r fornece a dependência radial dos orbitais atômicos do hidrogênio e é chamada de **equação radial**.

- Como já resolvemos o problema do rotor rígido, que equivale à parte angular do átomo de hidrogênio, vamos agora explorar algumas propriedades do momento angular.

- Como já resolvemos o problema do rotor rígido, que equivale à parte angular do átomo de hidrogênio, vamos agora explorar algumas propriedades do momento angular.
- As componentes do momento angular são dadas por

$$\hat{L}_x = y\hat{P}_z - z\hat{P}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = z\hat{P}_x - x\hat{P}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

- Em coordenadas esféricas

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$$

- Pela simplicidade da equação para $\hat{L}_z$ podemos ver que as harmônicas esféricas são autofunções de $\hat{L}_z$

- Pela simplicidade da equação para $\hat{L}_z$ podemos ver que as harmônicas esféricas são autofunções de $\hat{L}_z$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) &= N_{lm} \hat{L}_z P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \\ &= N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \hat{L}_z e^{im\phi} \\ &= \hbar m Y_l^m(\theta, \phi)\end{aligned}$$

- Pela simplicidade da equação para $\hat{L}_z$ podemos ver que as harmônicas esféricas são autofunções de $\hat{L}_z$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) &= N_{lm} \hat{L}_z P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \\ &= N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) \hat{L}_z e^{im\phi} \\ &= \hbar m Y_l^m(\theta, \phi)\end{aligned}$$

- A equação anterior mostra que os valores possíveis para $\hat{L}_z$ são múltiplos inteiros de $\hbar$.

- Pela simplicidade da equação para $\hat{L}_z$ podemos ver que as harmônicas esféricas são autofunções de $\hat{L}_z$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) &= N_{lm} \hat{L}_z P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \\ &= N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) \hat{L}_z e^{im\phi} \\ &= \hbar m Y_l^m(\theta, \phi)\end{aligned}$$

- A equação anterior mostra que os valores possíveis para $\hat{L}_z$ são múltiplos inteiros de $\hbar$.
- As harmônicas esféricas não são autofunções de $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$ (mostrar como exercício).

- Quando vimos o rotor rígido vimos que $Y_l^m(\theta, \phi)$ são autofunções de $\hat{L}^2$.

- Quando vimos o rotor rígido vimos que $Y_l^m(\theta, \phi)$ são autofunções de $\hat{L}^2$.
- Assim, podemos determinar $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ simultaneamente, o que implica que os operadores $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ comutam (mostrar como exercício).

- Exemplo: Mostre que $|m| \leq \ell$ (ou que $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ usando o fato que $Y_l^m(\theta, \phi)$ são autofunções de $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$).

- Como $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, existem $2\ell + 1$ valores possíveis para cada valor de ℓ .

- Como $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, existem $2\ell + 1$ valores possíveis para cada valor de ℓ .
- Analisando o caso de $\ell = 1$, temos

- Como $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, existem $2\ell + 1$ valores possíveis para cada valor de ℓ .
- Analisando o caso de $\ell = 1$, temos

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) = 1(1+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) = 2\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = 0, \pm 1$$

- Como $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, existem $2\ell + 1$ valores possíveis para cada valor de ℓ .
- Analisando o caso de $\ell = 1$, temos

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) = 1(1+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) = 2\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = 0, \pm 1$$

e

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = 0, \pm 1$$

- Como $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, existem $2\ell + 1$ valores possíveis para cada valor de ℓ .
- Analisando o caso de $\ell = 1$, temos

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) = 1(1+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) = 2\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = 0, \pm 1$$

e

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = 0, \pm 1$$

- Podemos ver que

$$|L| = (L^2)^{1/2} = \sqrt{2}\hbar$$

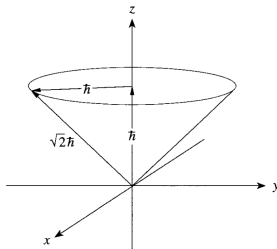
e

$$\hat{L}_z = -\hbar, 0, \hbar$$

em que $|L|$ é a magnitude do vetor momento angular.

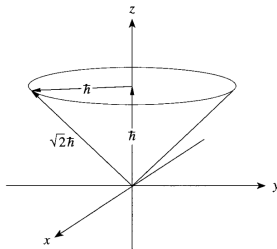
- Como o valor máximo de L_z é menor que $|L|$, isso significa que $\mathbf{L}$ e L_z não podem apontar para a mesma direção.

- Como o valor máximo de L_z é menor que $|L|$, isso significa que $\mathbf{L}$ e L_z não podem apontar para a mesma direção.



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Como o valor máximo de L_z é menor que $|L|$, isso significa que $\mathbf{L}$ e L_z não podem apontar para a mesma direção.



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Além disso, como $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$ comutam com $\hat{L}^2$, mas não comutam entre si, isso implica que só é possível determinar simultaneamente os valores de L^2 e uma das componentes, enquanto que as outras duas componentes não podem ser determinadas com precisão.

- Vamos resolver agora a parte a parte radial da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio.

$$-\frac{1}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] = -\beta$$

- Vamos resolver agora a parte a parte radial da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio.

$$-\frac{1}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] = -\beta$$

- Fazendo $\beta = \ell(\ell + 1)$, multiplicando a equação por $\hbar^2 R(r)/2m_e r^2$ dos dois lados e passando o termo contendo β para o lado esquerdo temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R(r) = 0$$

- As soluções da equação anterior dependem de dois números quânticos, n e ℓ , e são dadas por

$$R_{n\ell}(r) = - \left\{ \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{1/2} \left(\frac{2}{na_0} \right)^{\ell+3/2} r^\ell e^{-r/na_0} L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

em que $a_0 = \varepsilon_0 \hbar^2 / \pi m_e e^2$ é o raio de Bohr e $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2/na_0)$ são os **polinômios associados de Laguerre**.

- Os primeiros polinômios associados de Laguerre são dados por

$$\begin{array}{lll} n=1 & \ell=0 & L_1^1(x) = -1 \\ n=2 & \ell=0 & L_2^1(x) = -2!(2-x) \\ & \ell=1 & L_3^3(x) = -3! \\ n=3 & \ell=0 & L_3^1(x) = -3!(3-3x+\frac{1}{2}x) \\ & \ell=1 & L_4^3(x) = -4!(4-x) \\ & \ell=2 & L_5^5(x) = -5! \\ n=4 & \ell=0 & L_4^1(x) = -4!(4-6x+2x^2-\frac{1}{6}x^3) \\ & \ell=1 & L_5^3(x) = -5!(10-5x+\frac{1}{2}x^2) \\ & \ell=2 & L_6^5(x) = -6!(6-x) \\ & \ell=3 & L_7^7(x) = -7 \end{array}$$

- A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- Quando estudamos o modelo de Bohr, encontramos a seguinte expressão para o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

- A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- Quando estudamos o modelo de Bohr, encontramos a seguinte expressão para o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

- Assim, a energia pode ser expressa em função do raio de Bohr da seguinte forma

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi \varepsilon_0 a_0 n^2}$$

- A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- Quando estudamos o modelo de Bohr, encontramos a seguinte expressão para o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

- Assim, a energia pode ser expressa em função do raio de Bohr da seguinte forma

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi \varepsilon_0 a_0 n^2}$$

- Essa é exatamente a mesma expressão para a energia obtida com o modelo de Bohr

- Apesar de parecer complicada, a função radial é apenas um polinômio multiplicado por uma exponencial.

- Apesar de parecer complicada, a função radial é apenas um polinômio multiplicado por uma exponencial.
- O fator contendo o fatorial no início garante que $R_{n\ell}(r)$ seja normalizada ao longo de r , ou que

$$\int_0^\infty R_{n\ell}^* R_{n\ell} r^2 dr = 1$$

- Note que o elemento de volume é $r^2 dr$.

- Apesar de parecer complicada, a função radial é apenas um polinômio multiplicado por uma exponencial.
- O fator contendo o fatorial no início garante que $R_{n\ell}(r)$ seja normalizada ao longo de r , ou que

$$\int_0^\infty R_{n\ell}^* R_{n\ell} r^2 dr = 1$$

- Note que o elemento de volume é $r^2 dr$.
- As funções de onda completas do átomo de hidrogênio são

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

- As primeiras funções de onda para o átomo de hidrogênio são ($\sigma = Zr/a_0$)

$$n = 1 \quad \ell = 0 \quad m = 0 \quad \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$$

$$n = 2 \quad \ell = 0 \quad m = 0 \quad \psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$$

$$\ell = 1 \quad m = 0 \quad \psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$$

$$\ell = 1 \quad m = \pm 1 \quad \psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

- As primeiras funções de onda para o átomo de hidrogênio são ($\sigma = Zr/a_0$)

$$\begin{aligned}
 n=3 \quad \ell=0 \quad m=0 \quad \psi_{300} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3} \\
 \ell=1 \quad m=0 \quad \psi_{310} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \cos\theta \\
 \ell=1 \quad m=\pm 1 \quad \psi_{31\pm 1} &= \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \sin\theta e^{\pm i\phi} \\
 \ell=2 \quad m=0 \quad \psi_{320} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1) \\
 \ell=2 \quad m=\pm 1 \quad \psi_{32\pm 1} &= \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi} \\
 \ell=2 \quad m=\pm 2 \quad \psi_{32\pm 2} &= \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}
 \end{aligned}$$

- A condição de normalização para as funções de onda do átomo de hidrogênio é

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

- A condição de normalização para as funções de onda do átomo de hidrogênio é

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

- Como $\hat{H}$ é Hermitiano, as funções ψ_{nlm} são ortogonais

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n'\ell'm'}^*(r, \theta, \phi) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

Exemplo: mostre que a função de onda ψ_{210} do átomo de hidrogênio é normalizada e que ela é ortogonal a ψ_{200} .

- As funções de onda do átomo de hidrogênio dependem de 3 números quânticos, n , ℓ e m .

- As funções de onda do átomo de hidrogênio dependem de 3 números quânticos, n , ℓ e m .
- n é chamado de **número quântico principal** e pode ter os valores $1, 2, \dots$

- As funções de onda do átomo de hidrogênio dependem de 3 números quânticos, n , ℓ e m .
- n é chamado de **número quântico principal** e pode ter os valores $1, 2, \dots$
- A energia do átomo de hidrogênio depende apenas de n ($E_n = -e^2/8\pi\epsilon_0 a_0 n^2$).

- O número quântico ℓ é chamado de **número quântico de momento angular** e pode ter os valores $0, 1, \dots, n - 1$.

- O número quântico ℓ é chamado de **número quântico de momento angular** e pode ter os valores $0, 1, \dots, n - 1$.
- O momento angular do elétron ao redor do próton é completamente determinado por ℓ por meio de $|L| = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$.

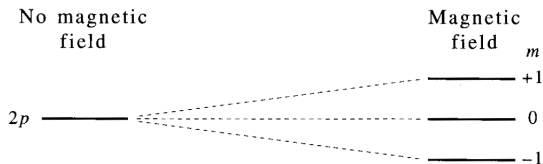
- O número quântico ℓ é chamado de **número quântico de momento angular** e pode ter os valores $0, 1, \dots, n - 1$.
- O momento angular do elétron ao redor do próton é completamente determinado por ℓ por meio de $|L| = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$.
- A forma radial das funções de onda dependem apenas de n e ℓ .

- O número quântico ℓ é chamado de **número quântico de momento angular** e pode ter os valores $0, 1, \dots, n - 1$.
- O momento angular do elétron ao redor do próton é completamente determinado por ℓ por meio de $|L| = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$.
- A forma radial das funções de onda dependem apenas de n e ℓ .
- Os valores de ℓ costumam ser representados por letras
 - s para $\ell = 0$
 - p para $\ell = 1$
 - d para $\ell = 2$
 - f para $\ell = 3$

- O terceiro número quântico, m , é chamado de **número quântico magnético** e pode assumir $2\ell + 1$ valores, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$.

- O terceiro número quântico, m , é chamado de **número quântico magnético** e pode assumir $2\ell + 1$ valores, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$.
- A componente z do momento angular é determinada completamente por m por meio de $L_z = m\hbar$.

- O terceiro número quântico, m , é chamado de **número quântico magnético** e pode assumir $2\ell + 1$ valores, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$.
- A componente z do momento angular é determinada completamente por m por meio de $L_z = m\hbar$.
- m é chamado de número quântico magnético porque a energia de um átomo de hidrogênio em um campo magnético depende de m .



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- As funções de onda completas do átomo de hidrogênio dependem de três variáveis, r , θ e ϕ , e portanto são difíceis de visualizar.

- As funções de onda completas do átomo de hidrogênio dependem de três variáveis, r , θ e ϕ , e portanto são difíceis de visualizar.
- Assim, costuma-se considerar as partes radial e angular separadamente.

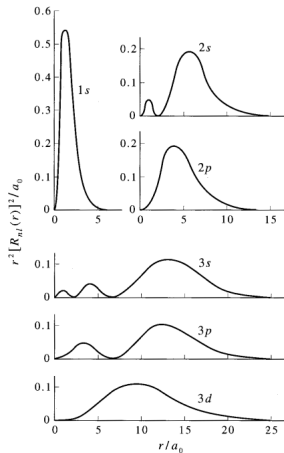
- As funções de onda completas do átomo de hidrogênio dependem de três variáveis, r , θ e ϕ , e portanto são difíceis de visualizar.
- Assim, costuma-se considerar as partes radial e angular separadamente.
- Para o estado de menor energia do hidrogênio ($1s$)

$$R_{1s} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

- As funções de onda completas do átomo de hidrogênio dependem de três variáveis, r , θ e ϕ , e portanto são difíceis de visualizar.
- Assim, costuma-se considerar as partes radial e angular separadamente.
- Para o estado de menor energia do hidrogênio ($1s$)

$$R_{1s} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

- A probabilidade de se encontrar o elétron entre r e $r + dr$ é $[R_{n\ell}(r)]^2 r^2 dr$.



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Para o estado $1s$, a probabilidade de se encontrar o elétron entre r e $r + dr$ é

$$Prob = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

- Para o estado $1s$, a probabilidade de se encontrar o elétron entre r e $r + dr$ é

$$Prob = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

- Exemplo: Calcule a probabilidade de se encontrar o elétron descrito pela função de onda $1s$ do átomo de hidrogênio dentro de um raio de Bohr a partir do núcleo.

- A parte angular da função de onda é difícil de mostrar porque depende de duas variáveis (θ e ϕ).

- A parte angular da função de onda é difícil de mostrar porque depende de duas variáveis (θ e ϕ).
- No entanto, quando $\ell = 0$, $m = 0$ e

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

- A parte angular da função de onda é difícil de mostrar porque depende de duas variáveis (θ e ϕ).
- No entanto, quando $\ell = 0$, $m = 0$ e

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

- Nesse caso particular, a dependência angular não existe e a função de onda é esfericamente simétrica.

- A parte angular da função de onda é difícil de mostrar porque depende de duas variáveis (θ e ϕ).
- No entanto, quando $\ell = 0$, $m = 0$ e

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

- Nesse caso particular, a dependência angular não existe e a função de onda é esfericamente simétrica.
- A função de onda $1s$ completa é

$$\psi_{1s}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$$

- As funções de onda do átomo de hidrogênio são chamadas de **orbitais**.

- As funções de onda do átomo de hidrogênio são chamadas de **orbitais**.
- A equação anterior descreve o orbital $1s$.

- As funções de onda do átomo de hidrogênio são chamadas de **orbitais**.
- A equação anterior descreve o orbital $1s$.
- Um elétron no orbital $1s$ é chamado de elétron $1s$.

Exemplo: Calcule o valor médio da distância de um elétron $1s$ ao núcleo.

Exemplo: Calcule o valor mais provável da distância de um elétron $1s$ ao núcleo.

- O próximo orbital mais simples é o orbital $2s$

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \phi)$$

- O próximo orbital mais simples é o orbital $2s$

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \phi)$$

- Ele também é esfericamente simétrico, assim como todos os orbitais s .

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{r/2a_0}$$

- O próximo orbital mais simples é o orbital $2s$

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \phi)$$

- Ele também é esfericamente simétrico, assim como todos os orbitais s .

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{r/2a_0}$$

- Se calcularmos o valor médio da distância do elétron $2s$ ao núcleo, iremos encontrar $\langle r \rangle_{2s} = 6a_0$ (fazer como exercício).
- Essa distância já é bem maior que a encontrada para o elétron $1s$.

- O próximo orbital mais simples é o orbital $2s$

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \phi)$$

- Ele também é esfericamente simétrico, assim como todos os orbitais s .

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{r/2a_0}$$

- Se calcularmos o valor médio da distância do elétron $2s$ ao núcleo, iremos encontrar $\langle r \rangle_{2s} = 6a_0$ (fazer como exercício).
- Essa distância já é bem maior que a encontrada para o elétron $1s$.
- Usando propriedades gerais dos polinômios associados de Laguerre, pode-se mostrar que para um elétron ns

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0 n^2$$

- Quando $\ell \neq 0$, as funções de onda do átomo de hidrogênio não são esfericamente simétricas, pois dependem de θ e ϕ .

- Quando $\ell \neq 0$, as funções de onda do átomo de hidrogênio não são esfericamente simétricas, pois dependem de θ e ϕ .
- Vamos considerar o caso em que $\ell = 1$, os orbitais p .

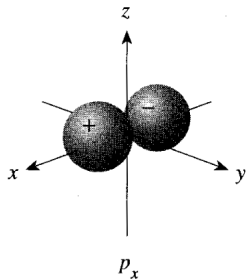
- Quando $\ell \neq 0$, as funções de onda do átomo de hidrogênio não são esfericamente simétricas, pois dependem de θ e ϕ .
- Vamos considerar o caso em que $\ell = 1$, os orbitais p .
- Como $m = 0$ ou ± 1 , existem 3 orbitais p para cada valor de n .

- Quando $\ell \neq 0$, as funções de onda do átomo de hidrogênio não são esfericamente simétricas, pois dependem de θ e ϕ .
- Vamos considerar o caso em que $\ell = 1$, os orbitais p .
- Como $m = 0$ ou ± 1 , existem 3 orbitais p para cada valor de n .
- A parte angular dos orbitais p é dada pelas 3 harmônicas esféricas $Y_1^0(\theta, \phi)$ e $Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi)$.

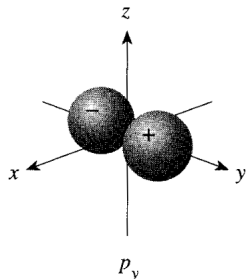
- Quando $\ell \neq 0$, as funções de onda do átomo de hidrogênio não são esfericamente simétricas, pois dependem de θ e ϕ .
- Vamos considerar o caso em que $\ell = 1$, os orbitais p .
- Como $m = 0$ ou ± 1 , existem 3 orbitais p para cada valor de n .
- A parte angular dos orbitais p é dada pelas 3 harmônicas esféricas $Y_1^0(\theta, \phi)$ e $Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi)$.
- Dessas harmônicas esféricas, a mais simples é

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

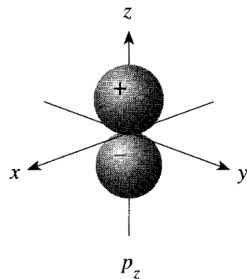
- Uma maneira comum de se representar as funções angulares é como figuras tridimensionais.



(a)



(b)

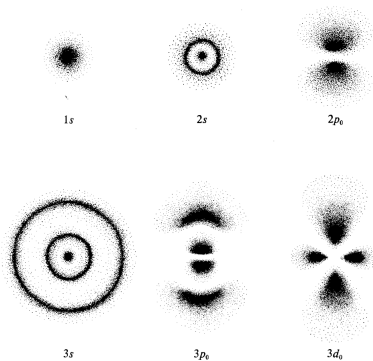


(c)

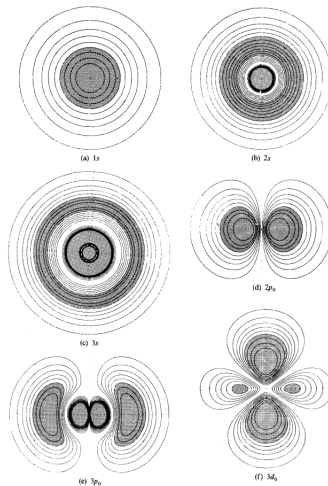
Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Embora seja uma maneira comum de se representar a forma da parte angular dos orbitais p , essa não é uma representação fiel da forma de um orbital p , pois as funções radiais não estão incluídas.

- Embora seja uma maneira comum de se representar a forma da parte angular dos orbitais p , essa não é uma representação fiel da forma de um orbital p , pois as funções radiais não estão incluídas.
- Gráficos de densidade de probabilidade e mapas de contorno são maneiras mais adequadas de representar os orbitais p .



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- As partes angulares com $m \neq 0$ são mais difíceis de se representar pois, além de também dependerem de ϕ , são complexas.

- As partes angulares com $m \neq 0$ são mais difíceis de se representar pois, além de também dependerem de ϕ , são complexas.
- Os estados com $\ell = 1$ e $m \neq 0$ são

$$Y_1^1(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$$

- As densidades de probabilidade associadas com $Y_1^1(\theta, \phi)$ e $Y_1^{-1}(\theta, \phi)$ são

$$|Y_1^1(\theta, \phi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin \theta$$

$$|Y_1^{-1}(\theta, \phi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin \theta$$

- Como $Y_1^1(\theta, \phi)$ e $Y_1^{-1}(\theta, \phi)$ correspondem à mesma energia, qualquer combinação linear de Y_1^1 e Y_1^{-1} é também uma autofunção com a mesma energia.

- Como $Y_1^1(\theta, \phi)$ e $Y_1^{-1}(\theta, \phi)$ correspondem à mesma energia, qualquer combinação linear de Y_1^1 e Y_1^{-1} é também uma autofunção com a mesma energia.
- É comum usarmos as seguintes combinações

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$$

$$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$

- Para o caso em que $\ell = 2$, $m = 0, \pm 1$ e ± 2 , e assim temos 5 orbitais d .

- Para o caso em que $\ell = 2$, $m = 0, \pm 1$ e ± 2 , e assim temos 5 orbitais d .
- Para os casos $m = \pm 1$ e ± 2 , podemos tomar combinações lineares assim como fizemos para os orbitais p .

- Para o caso em que $\ell = 2$, $m = 0, \pm 1$ e ± 2 , e assim temos 5 orbitais d .
- Para os casos $m = \pm 1$ e ± 2 , podemos tomar combinações lineares assim como fizemos para os orbitais p .
- As combinações lineares mais comuns são

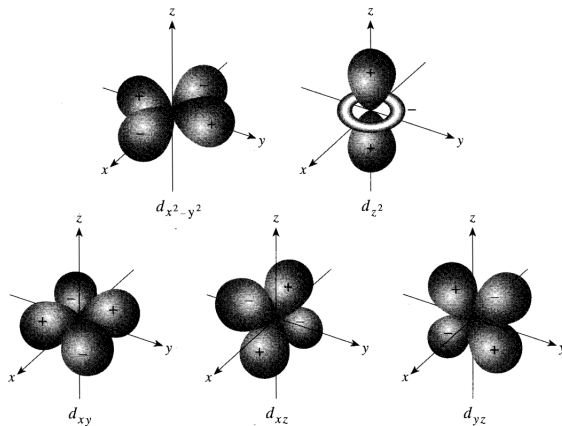
$$d_{z^2} = Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

$$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$

$$d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- As primeiras funções de onda para o átomo de hidrogênio expressas como funções reais são ($\sigma = Zr/a_0$)

$$\begin{aligned}
 n=1 \quad \ell=0 \quad m=0 \quad \psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma} \\
 n=2 \quad \ell=0 \quad m=0 \quad \psi_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2-\sigma) e^{-\sigma/2} \\
 \ell=1 \quad m=0 \quad \psi_{2p_z} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta \\
 \ell=1 \quad m=\pm 1 \quad \psi_{2p_x} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \cos \phi \\
 \psi_{2p_y} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \sin \phi
 \end{aligned}$$

- As primeiras funções de onda para o átomo de hidrogênio expressas como funções reais são ($\sigma = Zr/a_0$)

$$\begin{aligned}
 n=3 \quad \ell=0 \quad m=0 \quad \psi_{3s} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3} \\
 \ell=1 \quad m=0 \quad \psi_{3p_z} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \cos\theta \\
 \ell=1 \quad m=\pm 1 \quad \psi_{3p_x} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\phi \\
 \psi_{3p_y} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \sin\theta \sin\phi \\
 \ell=2 \quad m=0 \quad \psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1) \\
 \ell=2 \quad m=\pm 1 \quad \psi_{3d_{xy}} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \cos\phi \\
 \psi_{3d_{yz}} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \sin\phi \\
 \ell=2 \quad m=\pm 2 \quad \psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \cos 2\phi \\
 \psi_{3d_{xz}} &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \sin 2\phi
 \end{aligned}$$

- O próximo sistema a ser estudado deve ser, naturalmente, o átomo de hélio, cuja equação de Schrödinger é

- O próximo sistema a ser estudado deve ser, naturalmente, o átomo de hélio, cuja equação de Schrödinger é

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ & \left(-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

- O próximo sistema a ser estudado deve ser, naturalmente, o átomo de hélio, cuja equação de Schrödinger é

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ & \left(-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

- Nessa equação $\mathbf{R}$ é a posição do núcleo do hélio e $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ são as posições dos dois elétrons; M é a massa do núcleo e m_e é a massa do elétron; ∇^2 é o Laplaciano com respeito à posição do núcleo e ∇_1^2 e ∇_2^2 são os Laplacianos com respeito às posições dos elétrons.

- Esse é um problema de três corpos e, assim, a separação entre o centro de massa e as coordenadas relativas é bem mais complicada que para o hidrogênio.

- Esse é um problema de três corpos e, assim, a separação entre o centro de massa e as coordenadas relativas é bem mais complicada que para o hidrogênio.
- Como $M \gg m_e$, podemos considerar o núcleo fixo relativamente ao movimento dos elétrons em uma boa aproximação.

- Esse é um problema de três corpos e, assim, a separação entre o centro de massa e as coordenadas relativas é bem mais complicada que para o hidrogênio.
- Como $M \gg m_e$, podemos considerar o núcleo fixo relativamente ao movimento dos elétrons em uma boa aproximação.
- Fixando o núcleo na origem de um sistema de coordenadas esféricas a equação de Schrödinger fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- No entanto, mesmo essa forma simplificada da equação não pode ser resolvida exatamente.

- No entanto, mesmo essa forma simplificada da equação não pode ser resolvida exatamente.
- O termo $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}$ é chamado de termo de **repulsão intereletrônica**.

- No entanto, mesmo essa forma simplificada da equação não pode ser resolvida exatamente.
- O termo $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}$ é chamado de termo de **repulsão intereletrônica**.
- Ele é diretamente responsável pela dificuldade em se resolver a última equação.

- No entanto, mesmo essa forma simplificada da equação não pode ser resolvida exatamente.
- O termo $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}$ é chamado de termo de **repulsão intereletrônica**.
- Ele é diretamente responsável pela dificuldade em se resolver a última equação.
- Se ele não existisse, o Hamiltoniano da equação anterior seria a soma de operadores Hamiltonianos semelhantes ao do átomo de hidrogênio.

- No entanto, mesmo essa forma simplificada da equação não pode ser resolvida exatamente.
- O termo $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}$ é chamado de termo de **repulsão intereletrônica**.
- Ele é diretamente responsável pela dificuldade em se resolver a última equação.
- Se ele não existisse, o Hamiltoniano da equação anterior seria a soma de operadores Hamiltonianos semelhantes ao do átomo de hidrogênio.
- A energia total seria a soma das energias individuais e a função de onda seria o produto das funções de onda individuais semelhantes ao átomo de hidrogênio.

- No entanto, mesmo essa forma simplificada da equação não pode ser resolvida exatamente.
- O termo $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}$ é chamado de termo de **repulsão intereletrônica**.
- Ele é diretamente responsável pela dificuldade em se resolver a última equação.
- Se ele não existisse, o Hamiltoniano da equação anterior seria a soma de operadores Hamiltonianos semelhantes ao do átomo de hidrogênio.
- A energia total seria a soma das energias individuais e a função de onda seria o produto das funções de onda individuais semelhantes ao átomo de hidrogênio.
- Assim, a equação anterior só pode ser resolvida com alguma aproximação, como o método variacional e a teoria de perturbação, por exemplo.