

1.1 - MODELO ATÔMICO PLANETÁRIO

Supondo que o elétron tem uma massa m , desprezível em relação ao núcleo, cuja carga é Ze . Neste caso o núcleo permanecerá em repouso e o elétron gira ao redor deste em uma órbita de raio r com velocidade v . Portanto a energia total do elétron é a soma de suas E_c e E_p .

$$E = E_c + E_p \dots\dots\dots (1)$$

$$E_c = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$E_p = \kappa \frac{qq'}{r} \dots\dots\dots (3)$$

como $q = Ze$; $q' = -e$ $\kappa = 8,98755 \times 10^9 \text{ J C}^2 \text{ m}^{-1}$ (constante de Coulomb)

$$E_p = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \dots\dots\dots (3b)$$

portanto:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - k \frac{Ze^2}{r} \dots\dots\dots (4)$$

De acordo com a segunda lei de Newton, a força elétrica é:

$$F_e = m a \dots\dots\dots (5)$$

onde $a = \text{aceleração} = v^2/r$ e substituindo a lei de Coulomb em (5) temos:

$$\left| -\kappa \frac{Ze^2}{r^2} \right| = \frac{mv^2}{r} \dots\dots\dots (6)$$

simplificando, temos:

$$\frac{\kappa Ze^2}{r} = mv^2 \dots\dots\dots (7)$$

Comparando a equação (1) com a (3b), tem-se:

$$-E_p = 2E_c \dots\dots\dots (8)$$

portanto podemos escrever a energia total em função de E_c ou E_p :

$$E = -E_c = -\frac{1}{2} mv^2 \dots\dots\dots (9)$$

ou

$$E = \frac{E_p}{2} = -\frac{\kappa Ze^2}{2r} \dots\dots\dots (10)$$

A energia deste modelo atômico é negativa, pois quando:

r aumenta, $E \rightarrow \text{zero}$ (equação 10)

v diminui, $E \rightarrow \text{zero}$ (equação 9)

Bohr postulou que o momento angular é:

$$mvr = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots \dots \dots (11)$$

onde n é o número quântico de Bohr e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Combinando as equação (7) e (11), temos:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 \kappa Z e^2 m} \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \dots \dots (12)$$

substituindo-se todas as constantes física, temos:

$$r_n = 5,292 \times 10^{-11} \frac{n^2}{Z} \dots \dots \dots (13)$$

onde $5,292 \times 10^{-11} \text{m}$ é denominado **raio de Bohr** (a_0)

$$\text{portanto } a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \kappa e^2 m} = \frac{\hbar^2}{\kappa e^2 m} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \dots \dots \dots (14)$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi\kappa} \quad (\text{permissividade do vácuo}) \dots \dots \dots (15)$$

$$\text{portanto: } r = a_0 \frac{n^2}{Z} \dots \dots \dots (16)$$

Como a frequência do elétron em sua órbita está relacionada com a energia e a energia total depende da energia potencial (equação 10), podemos escrever a equação da energia em função do raio:

$$E = - \frac{2\pi^2 \kappa^2 Z^2 e^4 m}{n^2 \hbar^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \dots \dots (17)$$

ou melhor, podemos escreve-la em função de a_0 :

$$E = - \left(\frac{4\pi^2 \kappa e^2 m}{h^2} \right) \left(\frac{kZ^2 e^2}{2n^2} \right) \dots \dots \dots (18)$$

$$E = - \frac{\kappa Z^2 e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$$

1.2 - DUALIDADE ONDA-PARTÍCULA

- 1924 - Luis Victor de Broglie calculou o comprimento de onda de partículas em movimento:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \dots\dots\dots (19)$$

Esta equação fundamenta o conceito da dualidade onda-partícula, ou seja, todas as partículas de matéria em movimento também devem apresentar propriedades ondulatórias. (ver equação 11).

1.3 - O PRINCÍPIO DE INCERTEZA

Para localizar um elétron com a ajuda de um fóton, deve haver uma colisão entre os dois. Um fóton de comprimento de onda λ possui um momento $p = h/\lambda$ sendo que uma fração qualquer do momento do fóton será transferida para o elétron no instante da colisão. Ao determinar a posição do elétron com uma precisão $\Delta x \approx \pm \lambda$, produz-se uma incerteza no seu momento, equivalente a $\Delta p \approx \frac{h}{\lambda}$,

portanto: $\Delta p \cdot \Delta x \approx \frac{h}{\lambda} \cdot \lambda = h$ (**Princípio de Incerteza de Heisenberg**)

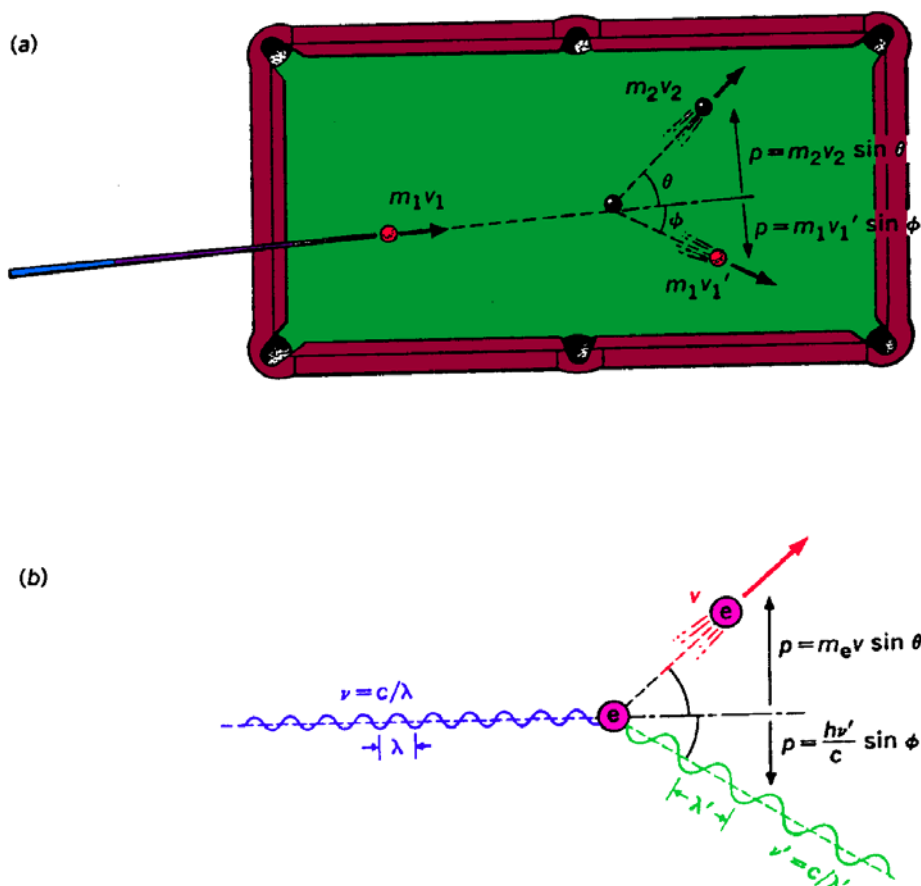


Figure 1-2 Light ball in the corner pocket. (a) The momenta p of the two balls after collision are correctly predicted by the Law of Conservation of Momentum. (b) Optical billiards. The frequency of the light wave, hence the momentum of the photon, is changed after collision with an electron. The same Law of Conservation of Momentum applies to photons as to billiard balls, reinforcing our belief in the particle properties of light.

1.4 - EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Pela mecânica clássica:

$$E = E_c + E_p \dots\dots\dots (1)$$

$$E_c = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \dots\dots\dots (2)$$

e como o momento é dado por $p = m.v$, podemos escrever a equação (1) como:

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_p \dots\dots\dots (21)$$

aplicando-se um operador no momento p , temos:

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \dots\dots\dots (22)$$

$$p^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \dots\dots\dots (23)$$

portanto a energia pode ser escrita como:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + E_p \dots\dots\dots (24)$$

O termo $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ é somente um operador, ou seja, um símbolo matemático que nos diz

especificamente o que faz a função ψ , portanto, a equação 24 deve ser escrita como:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + E_p \psi \dots\dots\dots (25)$$

Esta equação representa a equação de Schrödinger independente do tempo e unidimensional da função de onda a qual descreve a propriedade de onda da partícula de massa m . Em três dimensões temos:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_p) \psi = 0 \dots\dots\dots (26)$$

onde ∇^2 é o operador de transformada de Laplace, ou seja, uma equação diferencial de segunda ordem:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \dots\dots\dots (27)$$

portanto, a equação 26 fica:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_{p_{x,y,z}} \right) \psi = E\psi \dots\dots\dots (28)$$

ou simplesmente:

$$H\psi = E\psi \dots\dots\dots (29)$$

Onde:

$H \Rightarrow$ Operador hamiltoniano

$\psi \Rightarrow$ Função de onda de um corpo no espaço (três coordenadas: x, y e z)

A função de onda ψ deve satisfazer certas condições:

- 1 - Deve apresentar um valor único, contínuo e diferencial em todos os pontos do espaço;
- 2 - Deve ser finita para todos os valores de x, y e z;
- 3 - Deve ser normalizada. Isto significa que $\int |\psi|^2 d\tau = 1$, ou seja, a integral do quadrado da função de onda sobre todo espaço deve ser igual a 1.

ψ não tem uma interpretação física, pois não apresenta necessariamente valores reais, pode ser uma função complexa, porém, o quadrado de um número complexo se define como o produto dele pelo seu conjugado: $|\mathbf{a} + i\mathbf{b}|^2 = (\mathbf{a} + i\mathbf{b}) \cdot (\mathbf{a} - i\mathbf{b}) = \mathbf{a}^2 + \mathbf{b}^2$ (**sempre real**), sendo assim, $|\psi|^2$ (ou $\psi\psi^*$) calculado para um ponto particular em um instante particular é proporcional à probabilidade de encontrar experimentalmente o corpo naquele lugar e naquele instante.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dV \dots\dots\dots (30)$$

Esta integral não pode ser negativa nem i e se for:

$0 \Rightarrow$ a partícula não existe

$\infty \Rightarrow$ a partícula estará em toda parte simultaneamente

1.5 - ORBITAIS ATÔMICOS PARA ÁTOMOS HIDROGENÓIDES

O objeto modelo que representa um átomo de hidrogênio consiste de um núcleo, de massa M e carga Ze e um elétron, com massa m_e e carga $-e$, separados por uma distância r . Ambas partículas se consideram como cargas pontuais, portanto a equação de Schrödinger será:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E_T \psi \dots\dots\dots (31)$$

Nesta equação, ψ é função de seis coordenadas, ou seja, x_N, y_N e z_N (coordenadas no núcleo) e x_e, y_e e z_e (coordenadas do elétron).

Schrödinger mostrou que a mudança destas seis coordenadas por um conjunto adequado de outras seis coordenadas, conduz a separação da equação 31 em duas partes: uma expressa e determina o movimento translação do átomo e a outra, fundamentalmente eletrônica, que descreve o movimento

relativo do elétron respeito ao núcleo, ou seja, a função de onda ψ pode ser expressa como o produto da função ψ_N , que depende das coordenadas do centro de massa do átomo (X, Y e Z) respeito a uma origem arbitrária e por uma função ψ , eletrônica, das coordenadas relativas do elétron (x, y e z) como mostra a figura a seguir:

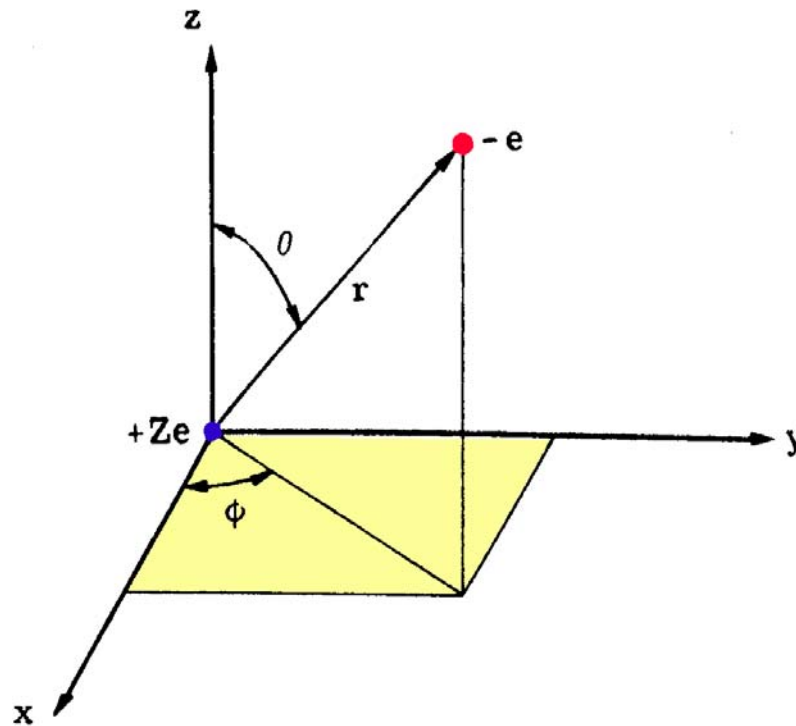


Figure 1-1 Polar and rectangular coordinates.

As coordenadas polares esféricas r , θ , ϕ em um ponto P apresenta as seguintes interpretações:

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \Rightarrow$ comprimento do raio vetor da origem O (+Ze) ao ponto P (-e)

$\theta =$ ângulo entre o raio vetor e o eixo +z (**ângulo zenital**)

$\phi = \arctan \frac{y}{x} \Rightarrow$ ângulo entre a projeção do raio vetor no plano xy e o eixo +x, medido na direção anti-horário (**ângulo azimutal**)

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

Portanto a equação de Schrödinger torna-se:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar} \left(E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (32)$$

Rearranjando, temos:

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \psi = 0 \quad (33)$$

onde:

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}, \text{ ou seja, a massa reduzida do sistema núcleo-elétron (9,10458x10}^{-31} \text{ kg para o hidrogênio)}$$

A equação 33 é uma equação a derivadas parciais para a função de onda ψ do elétron em um átomo de hidrogênio. Juntamente com as várias condições às quais ψ deve obedecer, ou seja, ψ tem apenas um e somente um valor para cada ponto r, θ, ϕ .

Esta equação escrita em coordenadas polares esféricas, é facilmente separada em três equações independentes, cada qual envolvendo apenas uma única variável, ou seja:

$R(r)$ que depende apenas de r ;

$\Theta(\theta)$ que depende apenas de θ e

$\Phi(\phi)$ que depende apenas de ϕ , portanto a **função de onda do elétron** é dada por:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (34)$$

A função $R(r)$ descreve como ψ do elétron varia ao longo do raio vetor a partir do núcleo com θ e ϕ .

A função $\Theta(\theta)$ descreve como ψ varia com o ângulo zenital θ ao longo de um meridiano sobre a esfera centrada no núcleo, com r e ϕ constantes.

A função $\Phi(\phi)$ descreve como ψ varia com o ângulo azimutal ϕ ao longo de um paralelo sobre uma esfera centrada no núcleo, com r e θ constantes.

O produto entre as funções $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ é igual a função **Y**, chamada harmônica esférica, que é função de θ, ϕ e dos números quânticos l (**Número Quântico Momento Angular Orbital**) e m_l , (**Número Quântico Orbital Magnético**), enquanto que R é função apenas dos números quânticos n (**Número Quântico Principal**) e l , portanto podemos escrever a equação 34 como:

$$\psi_{n, l, m_l} = R_{n, l} \cdot Y_l^{m_l} \quad (35)$$

O valor de $R_{n, l}$ calculado pela mecânica quântica vem dado por:

$$R_{n, l}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 2n} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (36)$$

onde:

$$\rho = \frac{Zr}{a_0};$$

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ é o polinômio associado de Laguerre, dado por:

$$L_a^b(\rho) = (-1)^a \frac{a!}{(a-b)!} \left[\rho^{(a-b)} - \frac{a(a-b)}{1!} \rho^{(a-b-1)} + \frac{a(a-1)(a-b)(a-b-1)}{2!} \rho^{(a-b-2)} - \frac{a(a-2)(a-1)(a-b)(a-b-1)(a-b-2)}{3!} \rho^{(a-b-3)} + \dots \right]$$

A tabela a seguir mostra alguns valores da função radial do átomo de hidrogênio:

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a'_0} \right) e^{-Zr/2a'_0}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) e^{-Zr/2a'_0}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left[2 \left(\frac{Zr}{a'_0} \right)^2 - 18 \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) + 27 \right] e^{-Zr/3a'_0}$
3	1	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left[6 - \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) \right] \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) e^{-Zr/3a'_0}$
3	2	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a'_0} \right)^2 e^{-Zr/3a'_0}$

Tabela 7.1 Funciones radiales del hidrógeno.

1.5.1 - Probabilidade de Encontrar o Elétron

Para determinar a probabilidade que tem o elétron de se encontrar à distância r do núcleo, devemos integrar todos os elementos de volume entre r e $r+dr$. Tal probabilidade é:

$$P = R^2 dV \dots\dots\dots (37)$$

Onde dV é o volume da casca esférica compreendida entre r e $r+dr$ (figura abaixo); P é a probabilidade radial independente de θ e ϕ , portanto o volume da casca esférica dV ($dr \rightarrow 0$) vem dado por:

$$dV = 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots (38)$$

portanto, a equação 37 fica:

$$P = R_{nl}^2 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots (39)$$

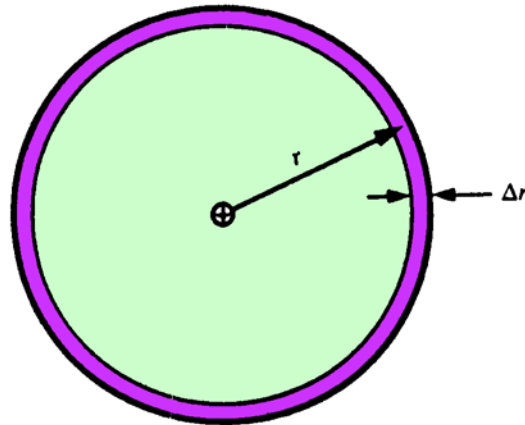


Fig. 2-3 - Secção transversal de uma cama da esférica delgada em torno do núcleo.

As funções de distribuição radial (densidades radiais), calculadas pela equação 39 para R_{10} a R_{32} são mostradas na figura a seguir. Podemos observar que o número de picos vem dado por $n-l$. Estes picos são regiões de alta densidade eletrônica.

As regiões de alta densidade eletrônica são separadas por nodos; os nodos são regiões onde a densidade eletrônica é nula ($P = 0$).

As funções de distribuição eletrônica são de muito interesse na discussão do efeito de blindagem dos elétrons nos átomos com muitos elétrons.

Para uma dada carga nuclear, à medida que o número quântico principal aumenta, as regiões de alta densidade eletrônica se estendem cada vez mais além do núcleo.

Pela mecânica quântica, encontramos que o valor médio do raio é dado por:

$$\bar{r} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] \dots\dots\dots (40)$$

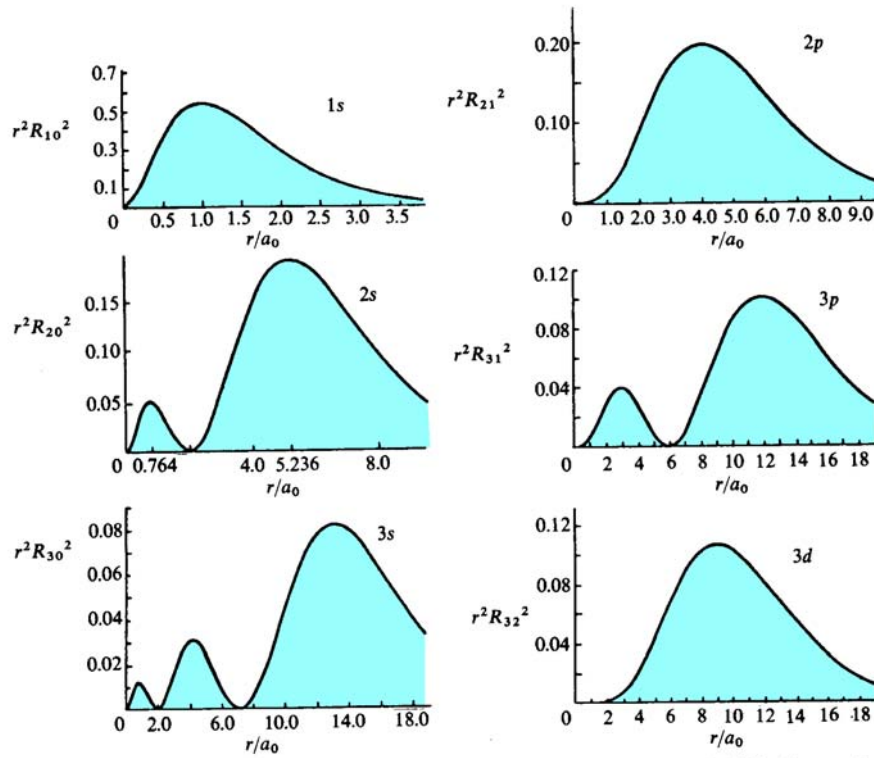


Figura 7.16 Funciones de distribución radial (o densidad radial de probabilidad) para los orbitales 1s, 2s, 3s, 2p, 3p y 3d.

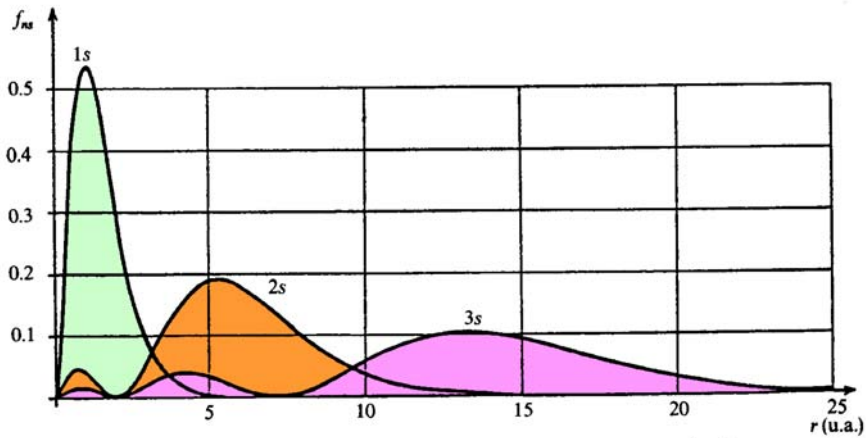


Figura 7.17 Densidades radiales de probabilidad 1s, 2s y 3s, graficadas en unidades atómicas.

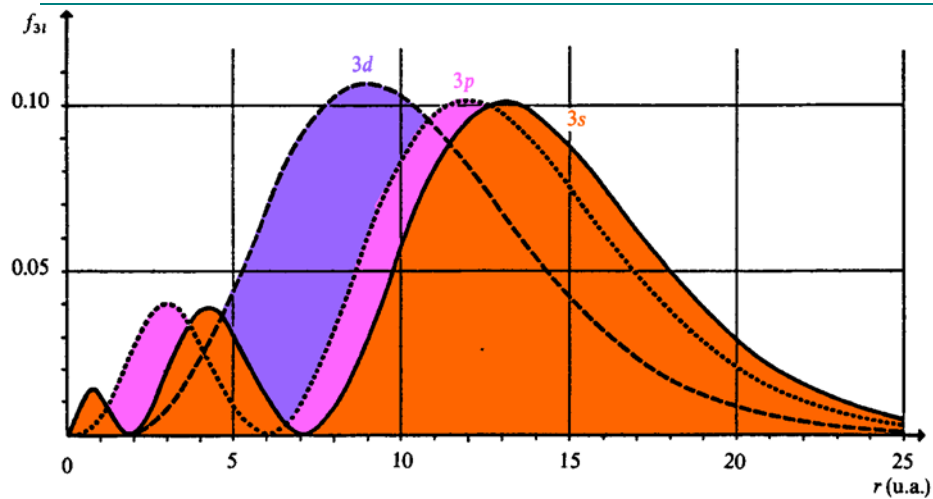


Figura 7.18 Densidades radiales 3s, 3p y 3d, en unidades atómicas.

Examinando a figura anterior, onde n é constante, nota-se que muito embora a localização mais provável de um elétron 3d seja mais próxima do núcleo que um elétron 3p e 3s, a densidade eletrônica mais próxima ao núcleo é maior para o orbital 3s do que 3p e 3d. Em virtude disto, dizemos que o elétron 3s **penetra** mais próximo ao núcleo do que um elétron 3p ou 3d. O orbital 3s tem três densidades eletrônicas, 3p, duas e 3d uma. Podemos generalizar e dizer que o poder de penetração dos orbitais segue a ordem:

$$s > p > d > f > g > h > \dots$$

A função $Y_l^{m_l}$ descreve a forma de uma onda estacionária em três dimensões. Fazendo-se uma analogia com uma mola, $Y_l^{m_l}$ dá informações análogas ao número de nodos, anti-nodos e amplitude de vibração estacionária da mola.

$$Y_l^{m_l} = (-1)^{(m_l + |m_l|)/2} \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!} \right\}^{1/2} e^{im_l\phi} P_l^{|m_l|}(\cos(\theta)) \dots\dots\dots (41)$$

onde $P_l^{|m_l|}(\cos(\theta))$ são as funções associadas de Legendre de primeira classe.

As tabelas a seguir mostram alguns valores para a função $Y_l^{m_l}$.

l	m	$\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
1	1	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$
1	-1	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	1	$(15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
2	-1	$(15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
2	2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$
2	-2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$

Tabela 7.2 Funciones angulares del hidrógeno.

	NOMBRE	FUNCION
$Y_{0,0}$	s	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$Y_{1,0}$	p_z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
$Y_{1,\cos}^1$	p_x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
$Y_{1,\sin}^1$	p_y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
$Y_{2,0}$	d_{z^2}	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$Y_{2,\cos}^1$	d_{xz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
$Y_{2,\sin}^1$	d_{yz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
$Y_{2,\cos}^2$	$d_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
$Y_{2,\sin}^2$	d_{xy}	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

Tabela 7.8 Armónicos esféricos reais normalizados.

Para construirmos a função de onda eletrônica 1s devemos obter o produto entre a função radial R_{10} e a angular Y_0^0 :

$$\psi_{100} = R_{100} Y_0^0 \quad (42)$$

$$\psi_{100} = \left[2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \right] \left[\left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (42a)$$

Como podemos notar, a função de onda ψ_{100} , bem como ψ_{n00} , são independentes de θ e ϕ , ou seja, a harmônica esférica é sempre constante $\left[\left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} \right]$ para qualquer direção especificada pelos ângulos θ e ϕ , portanto o gráfico destas funções em coordenadas esféricas polares sempre será uma esfera centrada na origem, como podemos observar na figura abaixo:

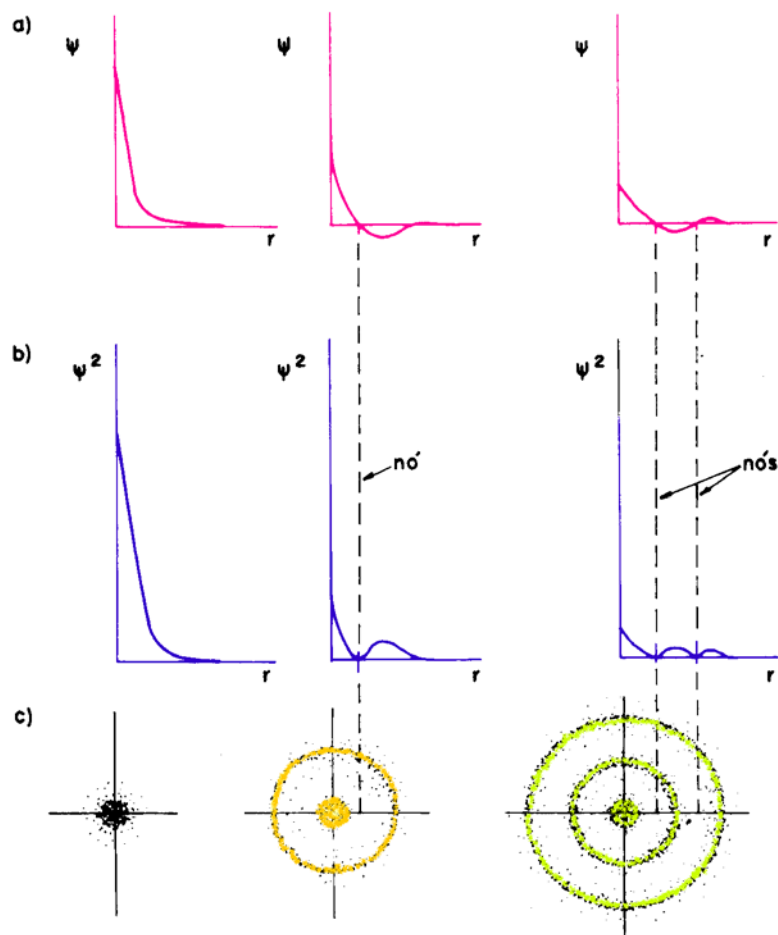


Figura 4.14. Gráficos de $\psi \times r$, $\psi^2 \times r$ e de nuvens de densidade eletrônica para os orbitais 1s, 2s e 3s.

O quadrado desta função representa a contribuição da parte angular do orbital na densidade de probabilidade.

Funciones p

En la tabla 7.8 puede observarse que el factor de normalización, $A = (3/4\pi)^{1/2} = 0.4886$, es el mismo para los tres armónicos esféricos tipo p . Sin embargo, su dependencia angular resulta ser diferente; pero, como inmediatamente veremos, las tres funciones son equivalentes.

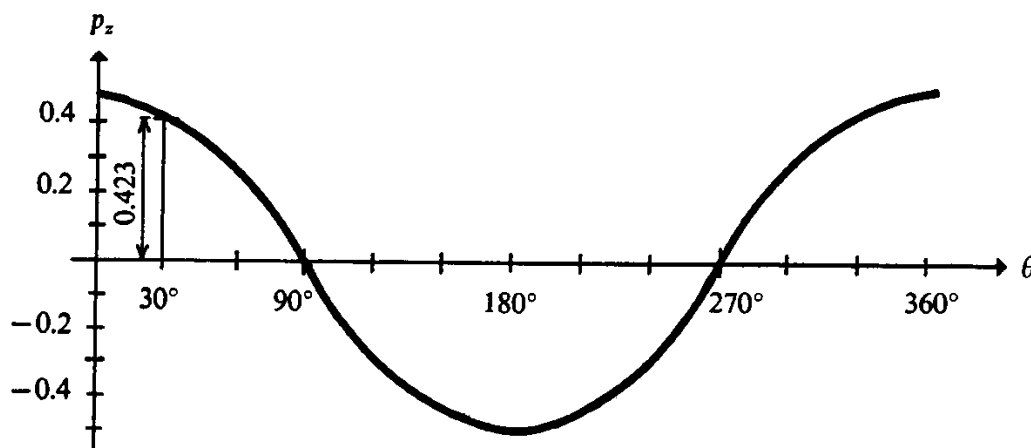
Ejemplo 7.18 El orbital p_z es la función

$$p_z = 0.4886 \cos \theta$$

- Grafique p_z contra θ en forma cartesiana.
- Grafique p_z en coordenadas esféricas polares sobre el plano xz . Incluya ahí mismo la gráfica del cuadrado de p_z .
- Esboce el diagrama tridimensional de la gráfica polar de p_z .

Solución

- La gráfica cartesiana de la función coseno afectada por el factor de normalización, A , es la siguiente:

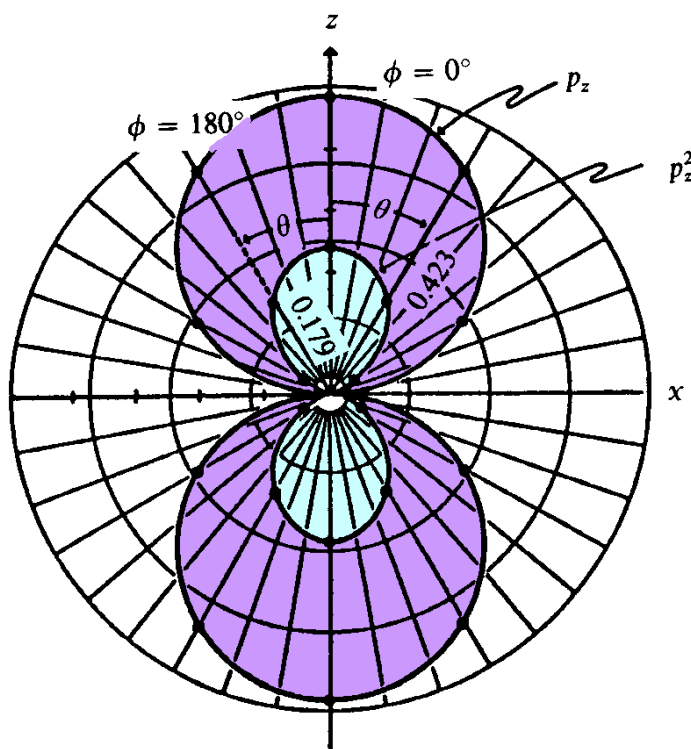


Los valores de la función se representan como una distancia vertical, según se ha ejemplificado para $\theta = 30^\circ$, donde $p_z(30^\circ) = 0.423$. Puede verse que la función toma valores negativos para ángulos entre 90° y 270° y que su valor máximo se da para $\theta = 0^\circ$.

b) Al dar a θ valores cada 30° , obtenemos los resultados de la siguiente tabulación:

θ	$\cos \theta$	$\cos^2 \theta$	p_z	p_z^2
0	1	1	0.488	0.238
30	0.86	0.75	0.423	0.179
60	0.5	0.25	0.244	0.059
90	0	0	0	0
120	-0.5	0.25	-0.244	0.059
150	-0.86	0.75	-0.423	0.179
180	-1	1	-0.488	0.238

El plano xz está compuesto por los dos hemiplanos con $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 180^\circ$. En cada uno de ellos hay que graficar los valores tabulados, midiendo el ángulo θ a partir del eje z . El resultado de la graficación es:



Vale la pena notar que, por debajo del eje x ($\theta > 90^\circ$), la función p_z es negativa, pero como lo que se grafica es su valor absoluto, se pierde esta información. Por ello, se acostumbra colocar un signo «más» en la región donde la función es positiva y un «menos» donde es negativa. Para $\theta = 90^\circ$ (ecuación del plano xy), la función p_z vale cero, por lo que todo el plano xy es una superficie nodal. Vemos que para las funciones angulares las superficies nodales no son esferas, como en la parte radial, sino planos, como en este caso.

Mientras que la gráfica p_z resulta constar de dos círculos tangentes en el origen, su cuadrado tiene una forma oblonga. Así, la contribución angular a la densidad de probabilidad es mayor sobre las direcciones cercanas al eje z y disminuye al alejarse de él, hasta anularse sobre el plano xy .

As distribuições dos orbitais p são cilindricamente simétricas. Os mapas de contorno para os orbitais $2p_z$ e $3p_z$ são mostrados nas figuras a seguir:

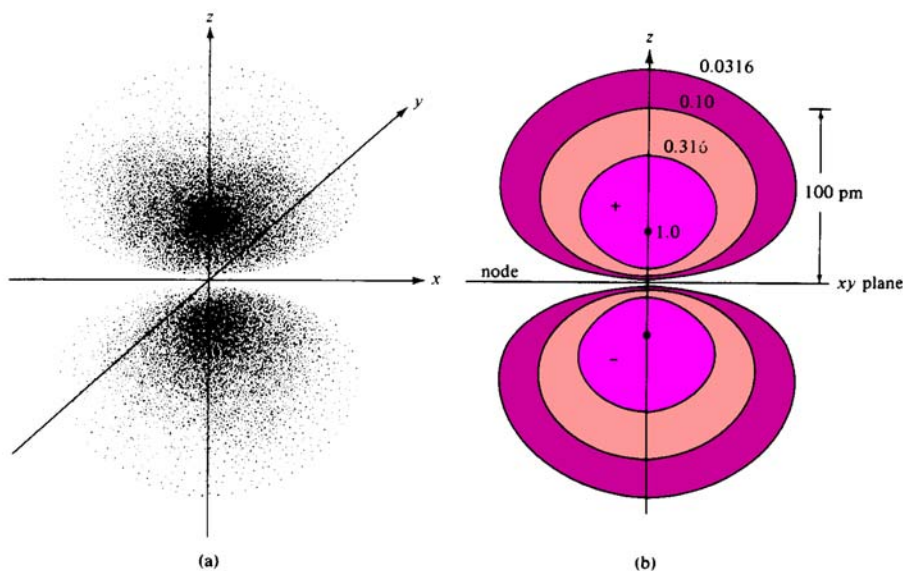


Fig. 2.7 (a) Pictorial representation of the electron density in a hydrogen-like $2p$ orbital compared with (b) the electron density contours for the hydrogen-like $2p_z$ orbital of carbon. Contour values are relative to the electron density maximum. The xy plane is a nodal surface. The signs (+ and -) refer to those of the original wave function. [The contour diagram is from Ogryzlo, E. A.; Porter, G. B. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 258. Reproduced with permission.]

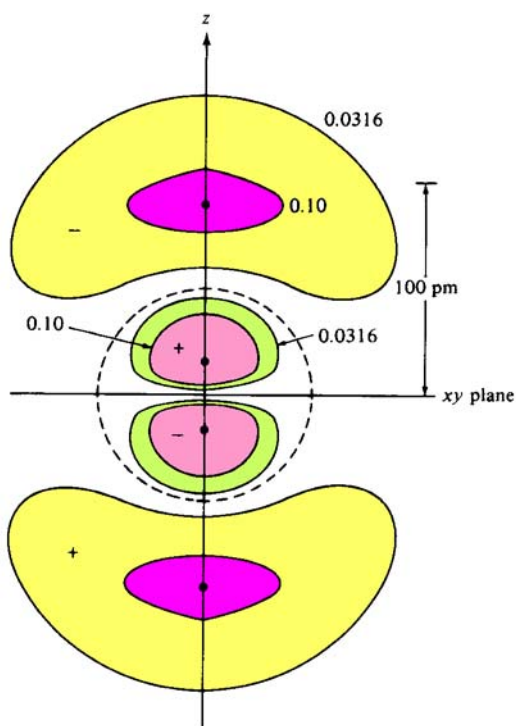


Fig. 2.8 The electron density contours for the hydrogen-like $3p_z$ orbital of carbon. Contour values are relative to the electron density maximum. The xy plane and a sphere of radius 52 pm (dashed line) are nodal surfaces. The signs (+ and -) refer to those of the original wave function. [The contour diagram is from Ogryzlo, E. A.; Porter, G. B. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 256–261. Reproduced with permission.]

Os três orbitais p de um dado n é designado como np_x , np_y e np_z , os subscritos indicam os eixos onde cada orbital está localizado.

Funções d

Existem seis funções d idênticas, exceto nas suas orientações espaciais que satisfazem a solução da equação de Schrödinger para um átomo hidrogenóide. Um mapa de contorno para uma das funções d é mostrado na figura a seguir:

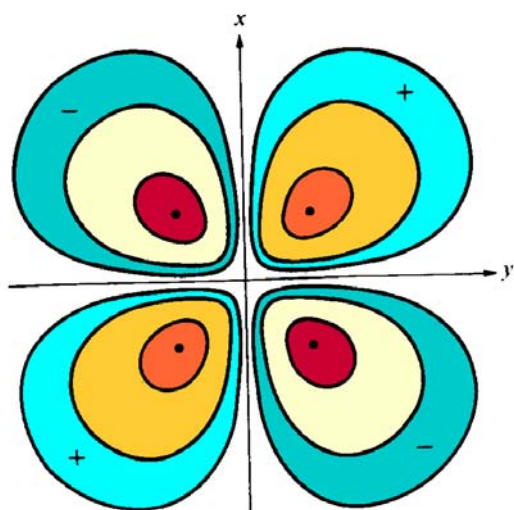


Figure 1.8 Electron density contours for a $3d_{xy}$ function. Except for differences in axis orientation, all six d functions, of which the five d orbitals are linear combinations, are identical.

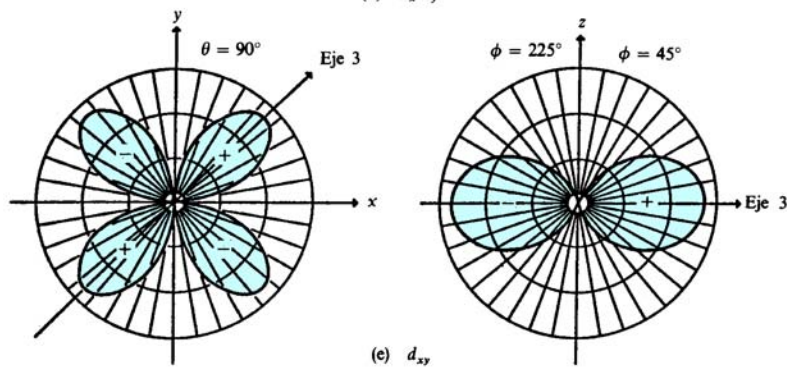
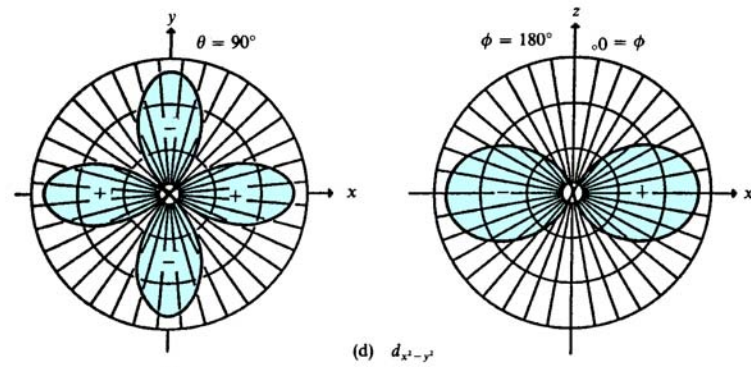
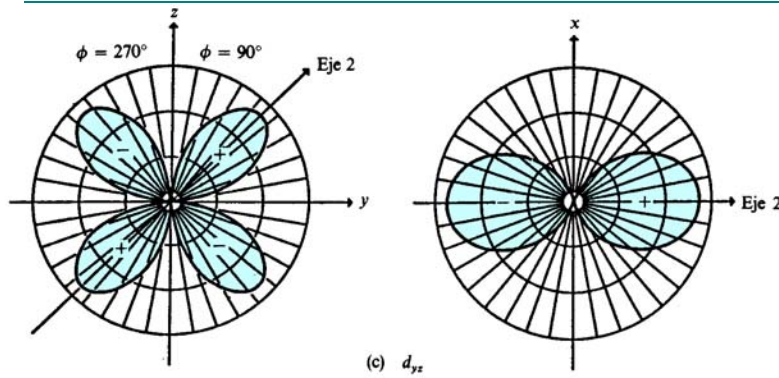
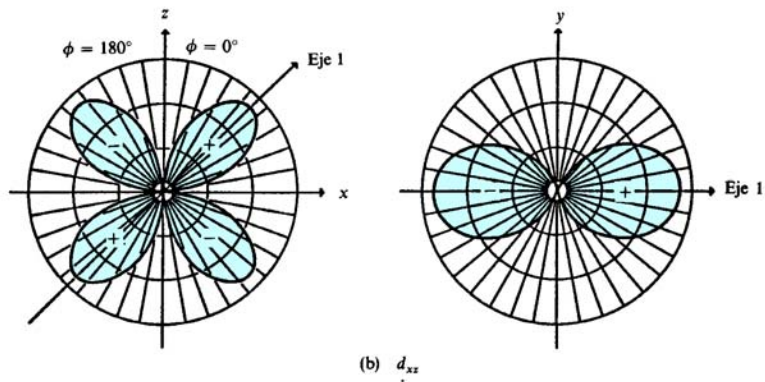
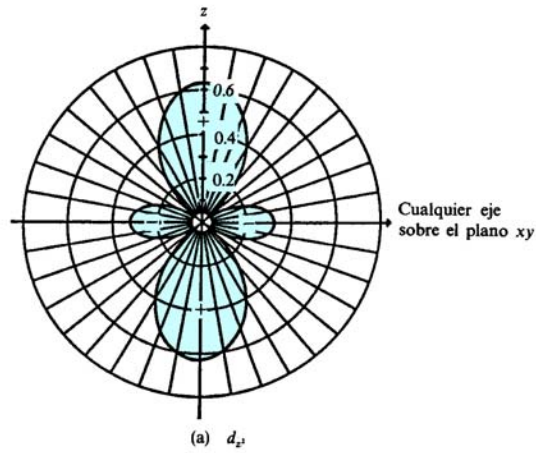
Cada uma destas funções têm quatro lóbulos direcionados aos vértices de um quadrado. Destas, duas funções semelhantes encontram-se em cada plano cartesiano, as quais ambos lóbulos estão ao longo dos eixos ou planos cartesianos.

Como só pode existir cinco orbitais d, estes são constituídos como combinação linear das seis funções.

Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , apresentam, respectivamente, lóbulos nos planos xy, xz e yz e o orbital $d_{x^2-y^2}$ apresenta o lóbulos ao longo dos eixos x e y. O quinto orbital d (d_{z^2}) é um híbrido, ou seja, é a combinação das funções $d_{z^2-x^2}$ e $d_{z^2-y^2}$, portanto, este orbital ($d_{2z^2-x^2-y^2}$) consiste de dois lóbulos principais ao longo do eixo z e uma tumefação (inchaço) acomodada no plano xy.

Nota-se que os orbitais 3d apresentam duas superfícies nodais passando através núcleo, enquanto que no orbital $3d_{z^2}$ as superfícies nodais são convertidas em cones com ápice no núcleo.

As figuras a seguir mostram os cinco tipos de orbitais d.



A figura a seguir mostra os sete tipos de orbitais f.

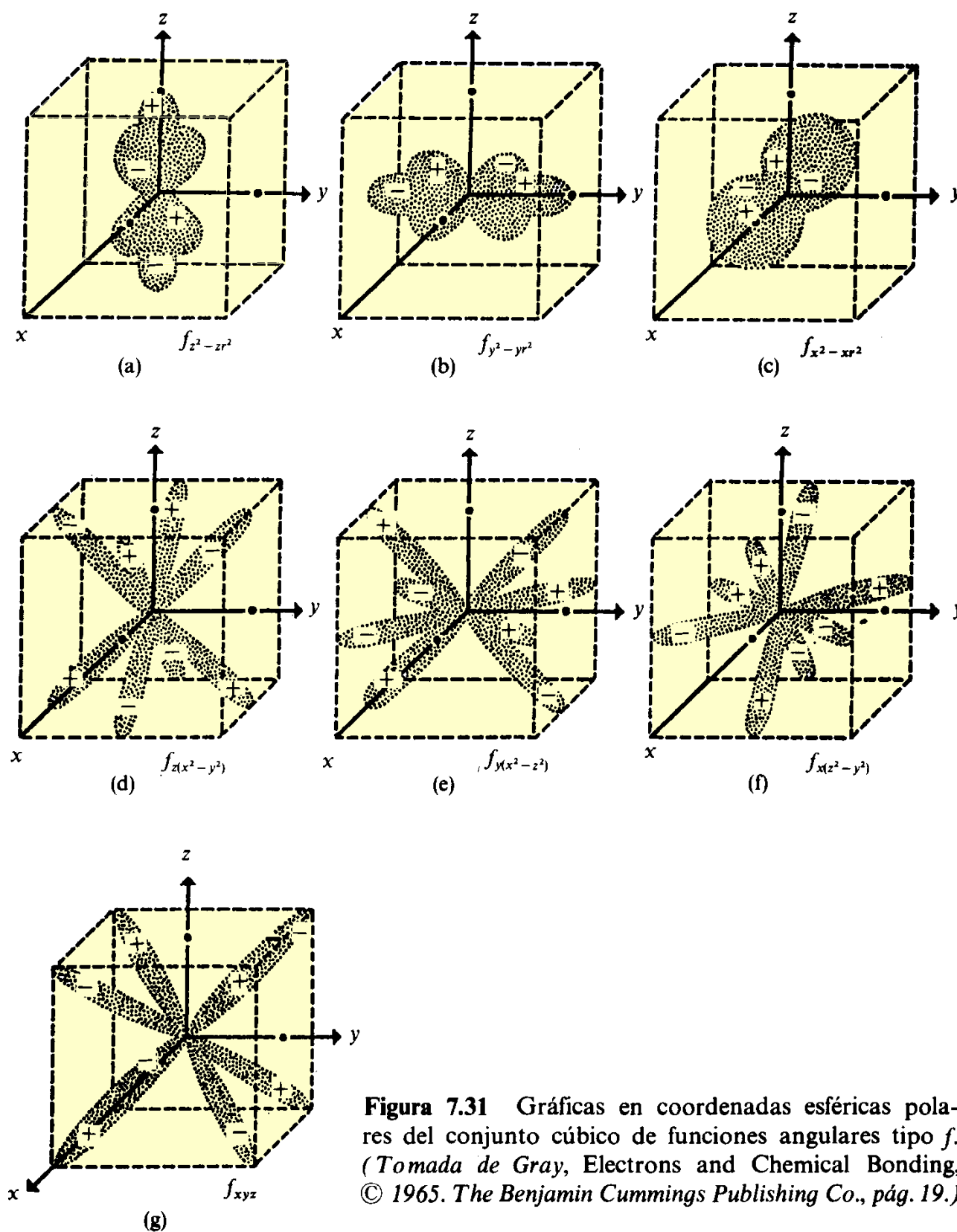


Figura 7.31 Gráficas en coordenadas esféricas polares del conjunto cúbico de funciones angulares tipo f . (Tomada de Gray, *Electrons and Chemical Bonding*, © 1965. The Benjamin Cummings Publishing Co., pág. 19.)