

TE069-Física de Semicondutores

3-FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA - PARTE 2

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

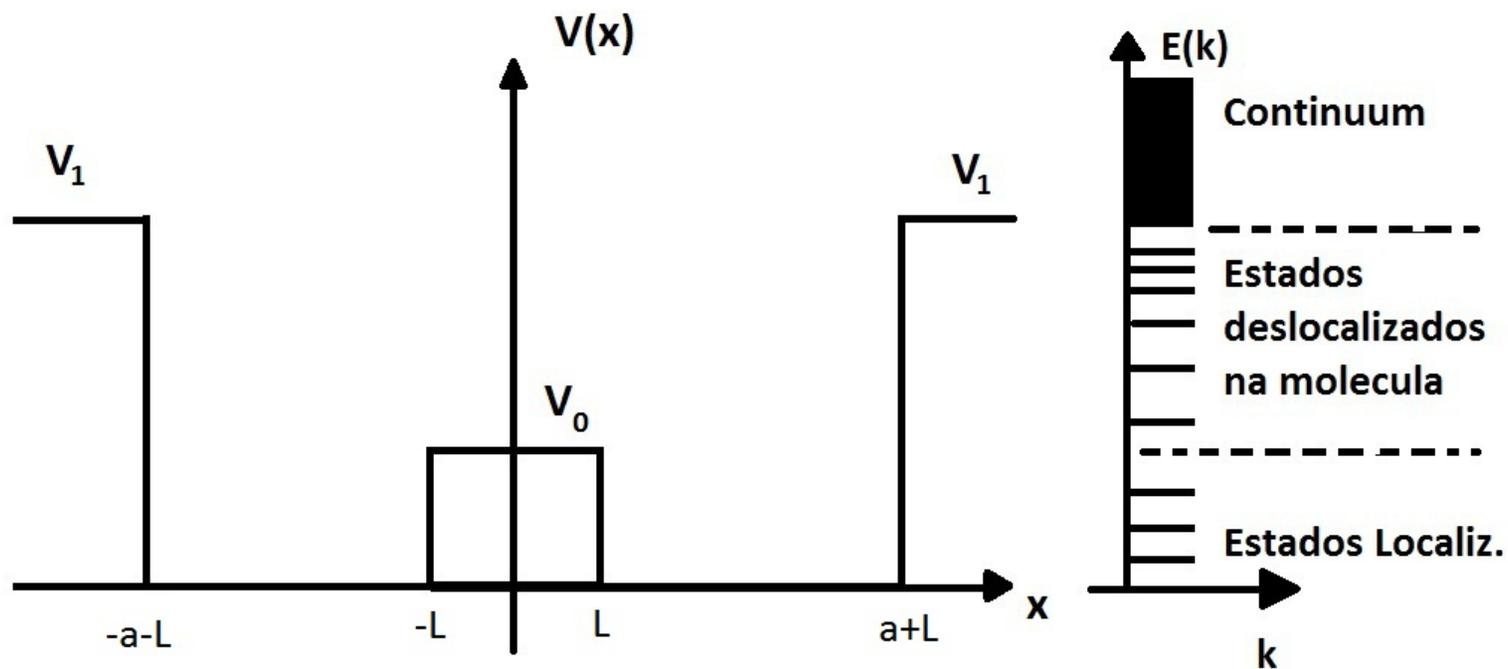
CURITIBA-PR

Roteiro do Capítulo:

- Poço de potencial duplo: Lições
- Spin, Bósons, Férmions e Estatística Quântica
- Átomos e Orbitais Atômicos
- Hibridização, Orbitais Híbridos sp^3

Poço de Potencial Duplo: Algumas Lições Importantes

A situação de dois poços de potencial é ilustrada abaixo:



~> Por simplicidade considere $V_1 \rightarrow \infty$.

Consideremos a solução desse problema por partes. Primeiro vamos considerar o problema de um poço de potencial assimétrico, na forma abaixo:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x > a \end{cases} \quad (1)$$

e nesse caso para os estados ligados, $E < V_0$ temos

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ae^{\alpha x}, x \leq 0 \\ \psi(x) &= B \cos(kx) + C \sin(kx), 0 \leq x \leq a, \\ \psi(x) &= 0, x > a \end{aligned} \quad (2)$$

com as condições de contorno $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ contínuas em $x = 0$ e $\psi(x = a) = 0$, de onde tiramos:

$$A = B \quad , \quad \alpha A = kC$$

$$B \cos(ka) + C \sin(ka) = 0$$

A solução final do problema é dada por:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= Ae^{\alpha x} \quad , \quad x \leq 0 \\ \psi(x) &= A \left[\cos(kx) + \frac{\alpha}{k} \sin(kx) \right] \quad , \quad 0 \leq x \leq a, \\ \psi(x) &= 0 \quad , \quad x > a\end{aligned}\tag{3}$$

onde $A = \psi_0$ é uma constante de normalização e

$$\alpha^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

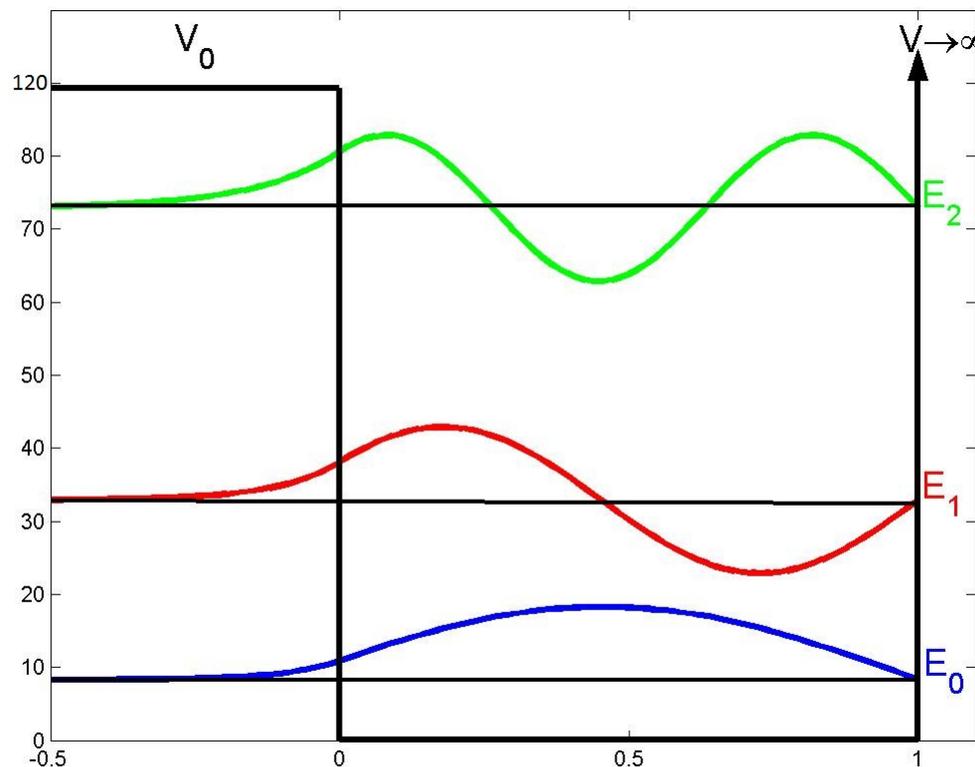
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

e devemos encontrar as soluções de energia que satisfaçam a seguinte equação transcendental:

$$\cot(ka) = -\frac{\alpha}{k} \quad ,$$

resolvida apenas de forma numérica.

A seguinte figura ilustra as autofunções para as três primeiras soluções, utilizando $2mV_0/\hbar^2 = 120$ e $a = 1$.



↪ Observe que a função de ondas ψ penetra na região classicamente proibida ($x < 0$) para uma partícula com energia $E < V_0$.

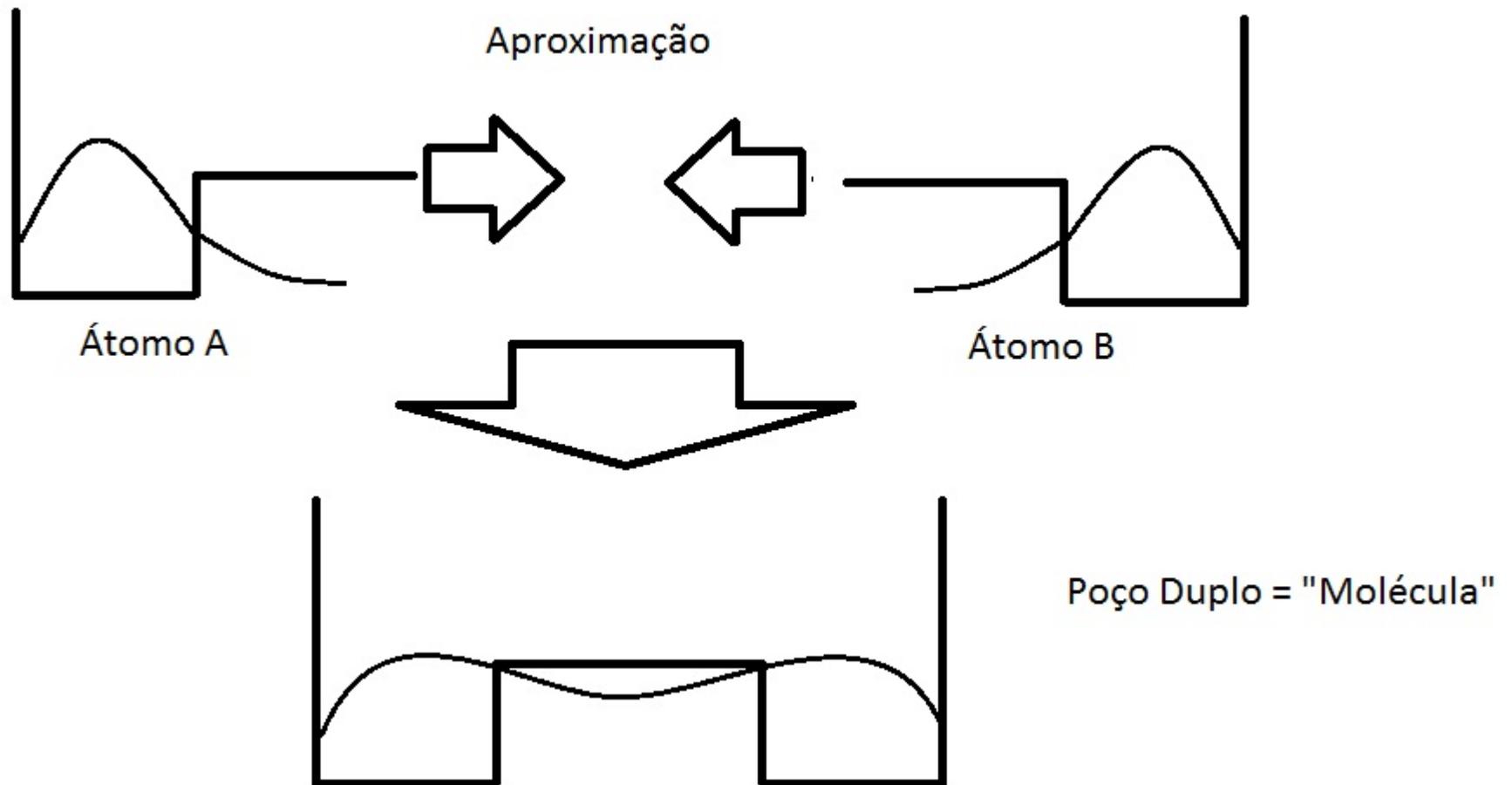
~> Podemos encarar o problema que acabamos de resolver como a solução dos níveis de energia de um "átomo unidimensional" cujo "potencial do núcleo" é dado pelo potencial $V(x)$ especificado anteriormente em (7).

~> O poço duplo de potencial pode ser encarado como resultante da aproximação de dois "átomos unidimensionais" para formar uma molécula diatômica.

~> Na molécula os "elétrons" que ocupavam os orbitais com energias mais altas irão interagir. Observe como a função de ondas ψ com energia mais próxima de V_0 na figura anterior penetra mais na região proibida, $x < 0$.

~> Para construir os orbitais moleculares vamos utilizar os orbitais atômicos já encontrados, bastando apenas deslocar e refletir as funções de ondas já obtidas, uma vez que a região $x < 0$ na situação do poço de potencial duplo é a imagem da região $x > 0$.

Observe a figura: à medida que os dois "átomos" se aproximam os orbitais de um se sobrepõem aos do outro átomo, para formar a molécula.



Refletindo a solução (3) obtida (corresponde a fazer a inversão $x \rightarrow -x$) e logo a seguir deslocando $-L$ temos os orbitais do átomo A na figura anterior:

$$\begin{aligned}\Psi_A(x) &= \Psi_0 e^{-\alpha(x+L)} \quad , \quad x \geq -L \\ \Psi_A(x) &= \Psi_0 \left[\cos[k(x+L)] - \frac{\alpha}{k} \sin[k(x+L)] \right] \quad , \quad -a-L \leq x \leq -L, \\ \Psi_A(x) &= 0 \quad , \quad x < -a-L\end{aligned}\tag{4}$$

enquanto que apenas deslocando a solução do problema inicial (3) por uma distância L temos os orbitais do átomo B:

$$\begin{aligned}\Psi_B(x) &= \Psi_0 e^{\alpha(x-L)} \quad , \quad x \leq L \\ \Psi_B(x) &= \Psi_0 \left[\cos[k(x-L)] + \frac{\alpha}{k} \sin[k(x-L)] \right] \quad , \quad L \leq x \leq a+L, \\ \Psi_B(x) &= 0 \quad , \quad x > a+L\end{aligned}\tag{5}$$

↪ Agora queremos resolver o problema da molécula utilizando os orbitais atômicos dos átomos A e B .

↪ O operador Hamiltoniano da molécula será dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_M(x) , \quad (6)$$

sendo fácil verificar que o potencial "molecular" é dado a partir de (7), simplesmente por

$$V_M(x) = V(x-L) + V(-x-L) - V_0 \quad (7)$$

→ É possível demonstrar que o Hamiltoniano é um operador hermitiano $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$, assim como todos os outros observáveis físicos, ou seja, os autovalores devem ser sempre reais. Nesse caso o conjunto de autofunções $\{\psi_n\}$ correspondentes às soluções do Hamiltoniano,

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

serão ortogonais. Diz-se que as autofunções são funções de base em um espaço normado de Hilbert (espaço vetorial de funções complexas), satisfazendo :

$$\int \psi_m^*(\mathbf{x})\psi_n(\mathbf{x})d^3\mathbf{x} = \delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}, \quad (8)$$

onde δ_{mn} é a função delta de Kronecker.

↪ Observe que os "orbitais atômicos" $\psi_A(x)$ e $\psi_B(x)$ não são ortonormais entre si, ou seja

$$\int \psi_A^*(x)\psi_B(x)dx \neq 0 ,$$

em geral, a menos que a distância L seja muito grande, ou seja, os "átomos" do nosso problema unidimensional estejam muito afastados.

↪ A sobreposição das funções de ondas é denominada "overlap".

↪ Todavia, é possível construir a partir das funções $\psi_A(x)$ e $\psi_B(x)$ outras funções, que serão orbitais moleculares, e que estejam ortonormalizadas. No caso de considerarmos apenas um "orbital" proveniente de cada átomo, a solução uma função simétrica e outra antissimétrica, mostradas abaixo:

$$\psi_S(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(x) + \psi_B(x)] , \quad (9)$$

$$\psi_A(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(x) - \psi_B(x)] , \quad (10)$$

→ Podemos determinar agora os elementos de matriz do Hamiltoniano com relação a essas novas funções, ou seja:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{SS} & H_{SA} \\ H_{SA}^* & H_{AA} \end{pmatrix} \quad (11)$$

onde

$$H_{SS} = \int \psi_S^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_M(x) \right] \psi_S(x) dx \approx E - \Delta, \quad (12)$$

$$H_{AA} = \int \psi_A^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_M(x) \right] \psi_A(x) dx \approx E + \Delta, \quad (13)$$

$$H_{SA} = \int \psi_S^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_M(x) \right] \psi_A(x) dx = 0, \quad (14)$$

→ Sendo E a energia do orbital no átomo isolado, observe que a função de ondas simétrica tem energia menor $E - \Delta$ do que no átomo isolado, enquanto que a função de ondas antissimétrica tem energia maior, $E + \Delta!!!$

→ A função simétrica, que sobrepõem dois orbitais, um de cada "átomo", de maneira construtiva, favorece a ligação entre os dois "átomos" nesse caso.

É importante observar que:

↪ A aproximação dos dois "átomos" produz uma interação entre eles. Essa interação pode favorecer a ligação para formar uma molécula.

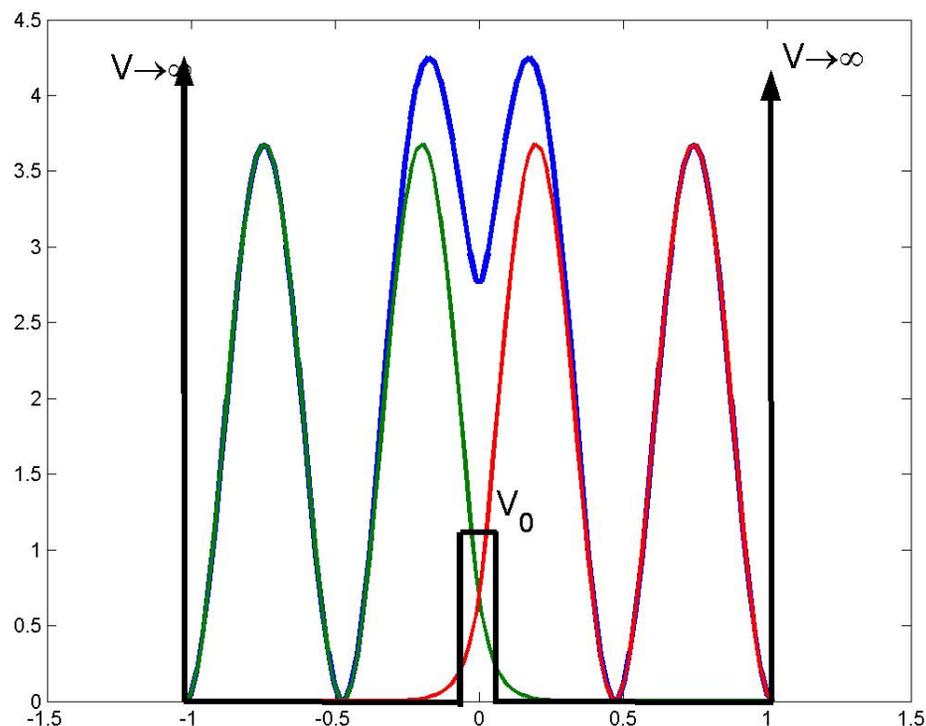
↪ Além disso um nível de energia duplamente degenerado, com energia E , para o orbital ψ_A e para o orbital ψ_B quando os átomos estão muito longe, separa-se em dois níveis $E \pm \Delta$ por efeito da interação!!!

↪ Conclusão: Interações podem promover quebra de degenerescência.

↪ Observando a figura anteriormente mostrada, ilustrando três orbitais, aqueles que tem energias mais próximas do valor de V_0 penetram mais na região proibida. No caso do contato entre os "átomos" esses níveis de energia maior tem maior overlap. Os níveis mais abaixo, podemos chamá-los de níveis de caroço, tem menor overlap, permanecendo quase inalterados, como se fossem os orbitais do poço unidimensional assimétrico.

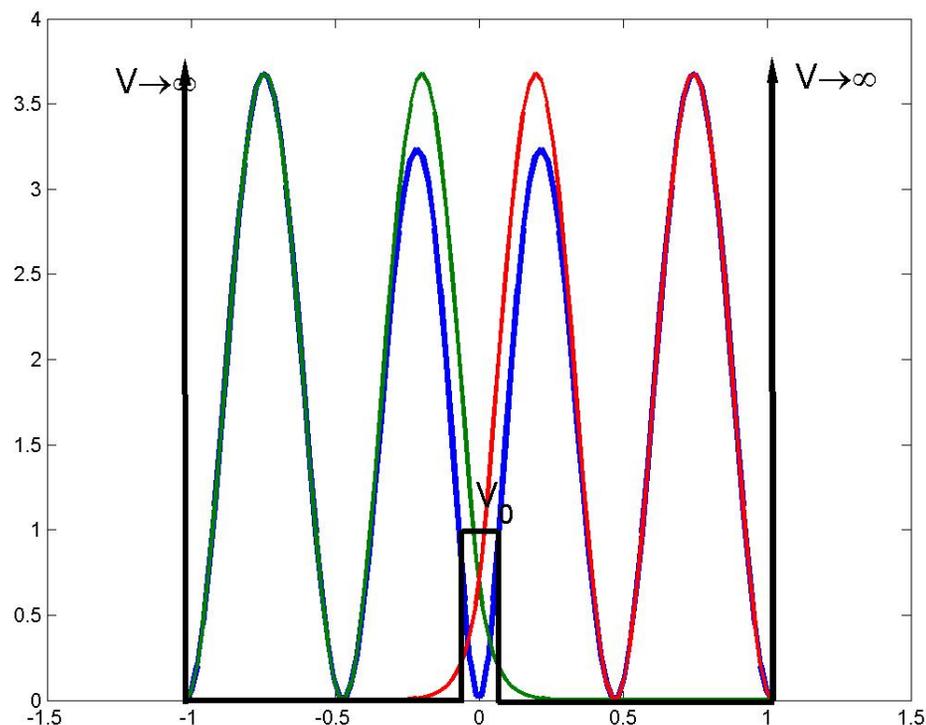
↪ As camadas de mais alta energia são ditas de valência, e são elas que influem mais fortemente na ligação entre os átomos.

Aqui é ilustrada a função de ondas simétrica $\psi_S(x) = [\psi_A(x) + \psi_B(x)]/\sqrt{2}$, para $2mV_0/\hbar^2 = 120$, $a = 1$, $L = 0.01$ e $k = 5.735$.



↪ Se cada átomo contribui com um elétron na ligação, veja como a probabilidade de compartilhamento é aumentada, ou seja, ocorre o aumento da magnitude da função de ondas na região em torno de $x = 0$, que fica entre os dois "átomos".

A função de ondas antissimétrica $\psi_A(x) = [\psi_A(x) - \psi_B(x)]/\sqrt{2}$ é ilustrada para $2mV_0/\hbar^2 = 120$, $a = 1$, $L = 0.01$ e $k = 5.735$.



↪ Observe que esta solução não favorece a ligação uma vez que se cada átomo contribui com um elétron na ligação, veja como a probabilidade de compartilhamento na região $x = 0$ é praticamente nula, e cada elétron fica confinado ao seu "átomo".

O Spin do Elétron

→ Além de carga $q = -1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ e massa $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$, o elétron possui como característica intrínseca o spin, que aparece quantizado em valores $S_z = \pm \hbar/2$.

→ A interação do spin eletrônico com um campo magnético \mathbf{B} é dada por:

$$\hat{H}_\sigma = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} , \quad (15)$$

onde $\mu_B = e\hbar/(2m) = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ é denominado magneton de Bohr e \mathbf{S} é definido por:

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$$

e é um operador quântico de spin, onde $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ são as matrizes de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} ,$$

- Observe que para S_z temos:

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

cujos autoestados são denominados spinores de Pauli, dados por

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

É fácil provar que

$$S_z \chi_{\uparrow} = +\frac{\hbar}{2} \chi_{\uparrow}$$

$$S_z \chi_{\downarrow} = -\frac{\hbar}{2} \chi_{\downarrow}$$

correspondentes à notação $\sigma = \pm 1/2$ utilizada usualmente em química.

Bósons, Férmions e Estatística Quântica

↪ De acordo com as regras da Mecânica Quântica as partículas podem ter spin semi-inteiro ou inteiro, ou seja, $S = 0; 1/2; 1; 3/2; \dots$

A projeção S_z/\hbar varia em unidades de \hbar na forma $-S, -S + 1 \dots S - 1, S$.

↪ Por exemplo o elétron é uma partícula de spin $S = 1/2$. Dessa forma $S_z/\hbar = -1/2$ ou $S_z/\hbar = +1/2$.

↪ Uma partícula de spin $S = 1$ poderia ter $S_z/\hbar = -1, 0, +1$. Um exemplo de partícula de spin 1 é o fóton, embora nesse caso devido ao fato do fóton não ter massa $S_z/\hbar = -1, +1$ e a projeção $S_z = 0$ está ausente.

↪ De acordo com o seu momento angular intrínseco(ou spin) as partículas são classificadas em *férmions* (spin semi-inteiro) e *bósons*(spin inteiro).

• Bósons

↪ Em geral são as partículas mediadoras das interações: fóton (eletromagnética), fônon (vibrações da rede cristalina), mágnon (ondas de spin), alguns átomos com número de férmions total par;

↪ A função de ondas de dois bósons deve ser totalmente simétrica pela troca de coordenadas $(x_1\sigma_1) \leftrightarrow (x_2\sigma_2)$, ou seja,

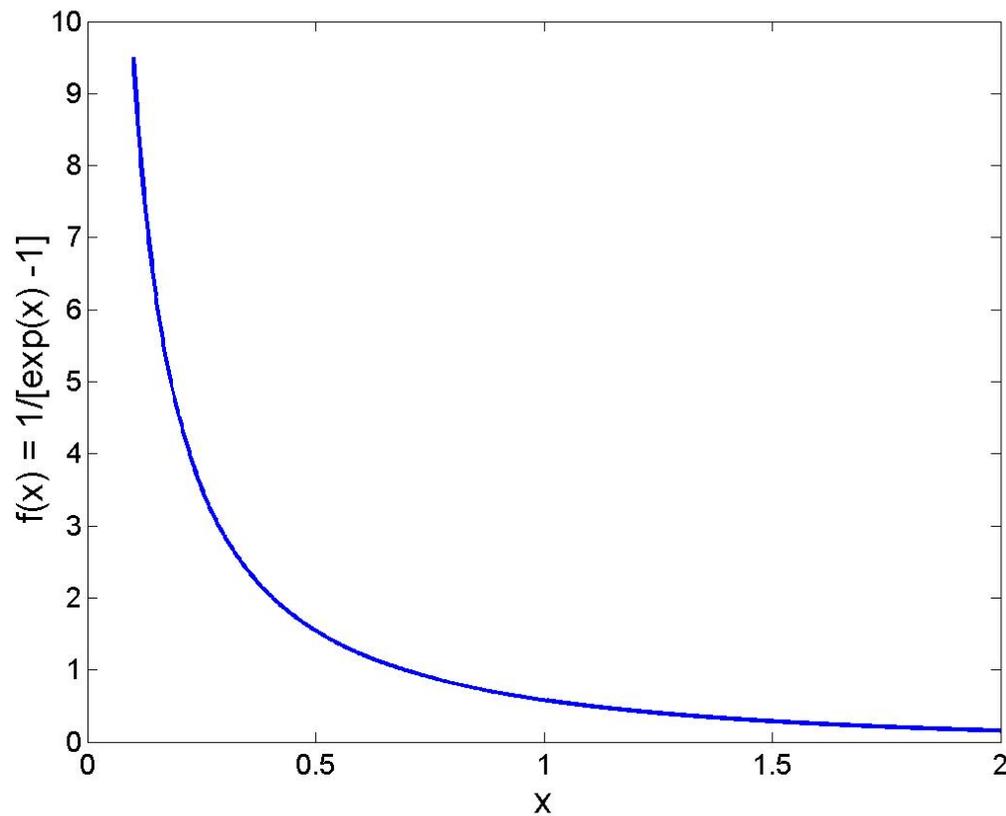
$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2} [\varphi_a(x_1)\varphi_b(x_2) \pm \varphi_a(x_2)\varphi_b(x_1)] \otimes [\chi_a(\sigma_1)\chi_b(\sigma_2) \pm \chi_a(\sigma_2)\chi_b(\sigma_1)]$$

↪ Na prática não há limite para o número de bósons ocupando um determinado orbital $\varphi_a(x)$ e eles satisfazem em equilíbrio térmico a chamada estatística de Bose-Einstein:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \text{ onde } \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

↪ Efeitos interessantes: condensação de Bose-Einstein, laser...

A função de distribuição de Bose-Einstein:



↪ A variável x é definida como $x = \beta \hbar \omega$. No caso de bósons $f(\omega)$ representa o número de ocupação no estado de energia $\hbar \omega$ para a temperatura T .

• Férmions

↷ Em geral são as partículas elementares com massa: elétrons, prótons, nêutrons, neutrinos, quarks, etc...

↷ A função de ondas de dois férmions deve ser totalmente anti-simétrica pela troca de coordenadas $(x_1\sigma_1) \leftrightarrow (x_2\sigma_2)$, ou seja:

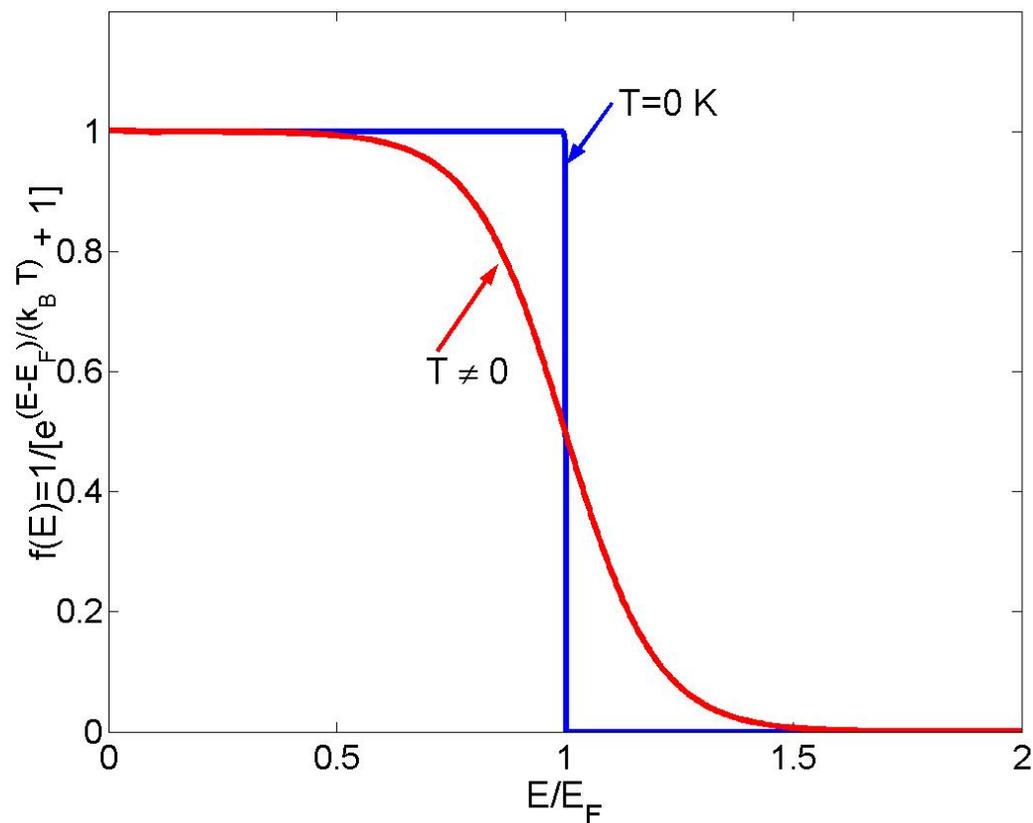
$$\Psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2) = \frac{1}{2} [\varphi_a(x_1)\varphi_b(x_2) \pm \varphi_a(x_2)\varphi_b(x_1)] \otimes [\chi_a(\sigma_1)\chi_b(\sigma_2) \mp \chi_a(\sigma_2)\chi_b(\sigma_1)]$$

↷ Na prática, cada estado quântico pode ser ocupado por apenas um férmion - Princípio de Exclusão de Pauli. Em equilíbrio térmico satisfazem a estatística de Fermi-Dirac:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1}, \text{ onde } \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

↷ Efeitos interessantes: interação de troca e o magnetismo da matéria, a tabela periódica...

A função de distribuição de Fermi-Dirac:



$\rightsquigarrow f(E)$ representa o número de ocupação no estado de energia E para a temperatura T . Torna-se um degrau para $T = 0$.

Átomos, Orbitais Atômicos, Hibridização

Átomo : é a menor porção da matéria capaz de conservar as propriedades essenciais de um determinado material.

~> Essa definição é simplista, uma vez que muitos fenômenos atômicos não se verificam em escala macroscópica e vice-versa. O arranjo de muitos átomos e moléculas em um sólido introduz graus de liberdade e fenômenos coletivos aparecem.

→ Núcleo atômico: constitui-se de prótons e nêutrons, correspondendo a praticamente toda a massa do átomo. O número de massa é à soma do número de prótons e nêutrons. A massa total do átomo é aproximadamente a massa contida no núcleo. A massa de prótons e nêutrons é praticamente a mesma e portanto a massa atômica é o produto do número de massa pela massa de um próton, aproximadamente;

→ Eletrosfera: é o nicho dos elétrons, que ocupam órbitas bem definidas ao redor do núcleo. Em um átomo eletricamente neutro o número de elétrons e prótons é o mesmo.

↪ O núcleo possui uma estrutura de níveis de energia ditada pelas forças eletromagnéticas e pelas interações de origem nuclear, denominadas *interações fortes*, capazes de manter coesas as partículas que compõe o núcleo.

↪ Em energias ordinárias, o núcleo encontra-se no estado fundamental, ou seja, de mais baixa energia possível e praticamente todas as propriedades da matéria serão ditadas pelo número de cargas no núcleo e pelas camadas eletrônicas.

- Número atômico Z : é o número de prótons do átomo.
- São as camadas eletrônicas mais externas, denominadas camadas de valência, aquelas que irão determinar as principais propriedades físico-químicas dos materiais.
- Elétrons nas camadas mais internas e completas são denominados elétrons de caroço e em condições normais interagem muito menos do que aqueles nas camadas de valência. Os efeitos nucleares são um ramo de estudos denominado Física Nuclear, que não nos interessa aqui.

↪ A estrutura atômica é determinada pela solução da equação de Schrödinger, levando em conta além do potencial do núcleo e das interações de repulsão entre elétrons, os vários efeitos do spin, como acoplamento spin-órbita, etc.

↪ O átomo mais simples é o Hidrogênio, que possui um único próton e um único elétron. Somente para este é conhecida a solução exata da equação de Schrödinger.

• Negligenciando efeitos de spin-órbita para um átomo qualquer de número atômico Z , na ausência de campo magnético externo, temos:

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}, \quad (16)$$

$$\hat{H}_N = \sum_{j=1}^{Z+N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2M} + U_N(p, n), \quad (17)$$

sendo Z o número atômico, N o número de nêutrons, \hat{H}_N o hamiltoniano do núcleo e $U_N(p, n)$ um termo de energia potencial bastante complexo que depende de interações fortes e eletromagnéticas entre prótons e nêutrons.

Em geral, é possível fatorizar a função de ondas na forma de um produto:

$$\Psi_A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_Z, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2 \dots) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_Z) \otimes \Psi_N(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2 \dots) ,$$

de tal forma que:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E_N \Psi_N ,$$

resumindo o problema à solução de :

$$\hat{H}_0 \Psi = E \Psi .$$

onde

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} , \quad (18)$$

Embora seja óbvio, vamos descrever o significado dos termos do Hamiltoniano eletrônico, conforme segue:

→ O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons:

$$T = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^Z \nabla_i^2.$$

→ O segundo termo é a energia de interação dos elétrons com o potencial elétrico criado pelo núcleo, correspondendo à uma atração coulombiana:

$$U_{EN} = - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|}.$$

→ O último termo é a repulsão coulombiana entre pares de elétrons:

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

- Existem vários métodos de solução do problema acima, cabendo destacar dois muito conhecidos: o Método de Hartree e o Método de Hartree-Fock. A diferença básica é que o Método de Hartree-Fock leva em conta a antisimetria das funções de ondas de férmions.

• Para o átomo de Hidrogênio a solução do problema é exata. Para os outros a solução pode ser obtida por métodos perturbativos. Considera-se como primeira aproximação átomos ionizados de tal forma que apenas um único elétron esteja presente.

Nesse caso o problema a ser resolvido será:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \varphi, \sigma) = E \psi(r, \theta, \varphi, \sigma) , \quad (19)$$

onde σ denota o grau de liberdade de spin.

Note que para a função ψ existem 4 coordenadas independentes, $\mathbf{x} = (r, \theta, \varphi)$ e o spin σ que para os elétrons pode ser $\sigma = \uparrow$ ou $\sigma = \downarrow$, correspondente aos autovalores da matriz de Pauli σ_z . Impondo as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} \psi(r \rightarrow \infty) &\rightarrow 0 , \\ \int_V \psi^\dagger \psi dV &= 1 , \end{aligned}$$

encontraremos as seguintes soluções:

$$\Psi_{nlm\sigma}(r, \theta, \varphi, \sigma) = P_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \chi_\sigma , \quad (20)$$

→ $P_{nl}(r)$ são os polinômios radiais dados pelas funções de Laguerre;

→ $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos (autoestados do operador momento angular orbital, $\mathbf{L} = -i\hbar\mathbf{x} \times \nabla$).

→ χ_σ é um spinor de Pauli, definido anteriormente.

↷ A forma do orbital é definida essencialmente pela função $Y_l^m(\theta, \varphi)$ enquanto a distância radial a partir do núcleo de maior probabilidade de encontrar o elétron é definida essencialmente por $P_{nl}(r)$.

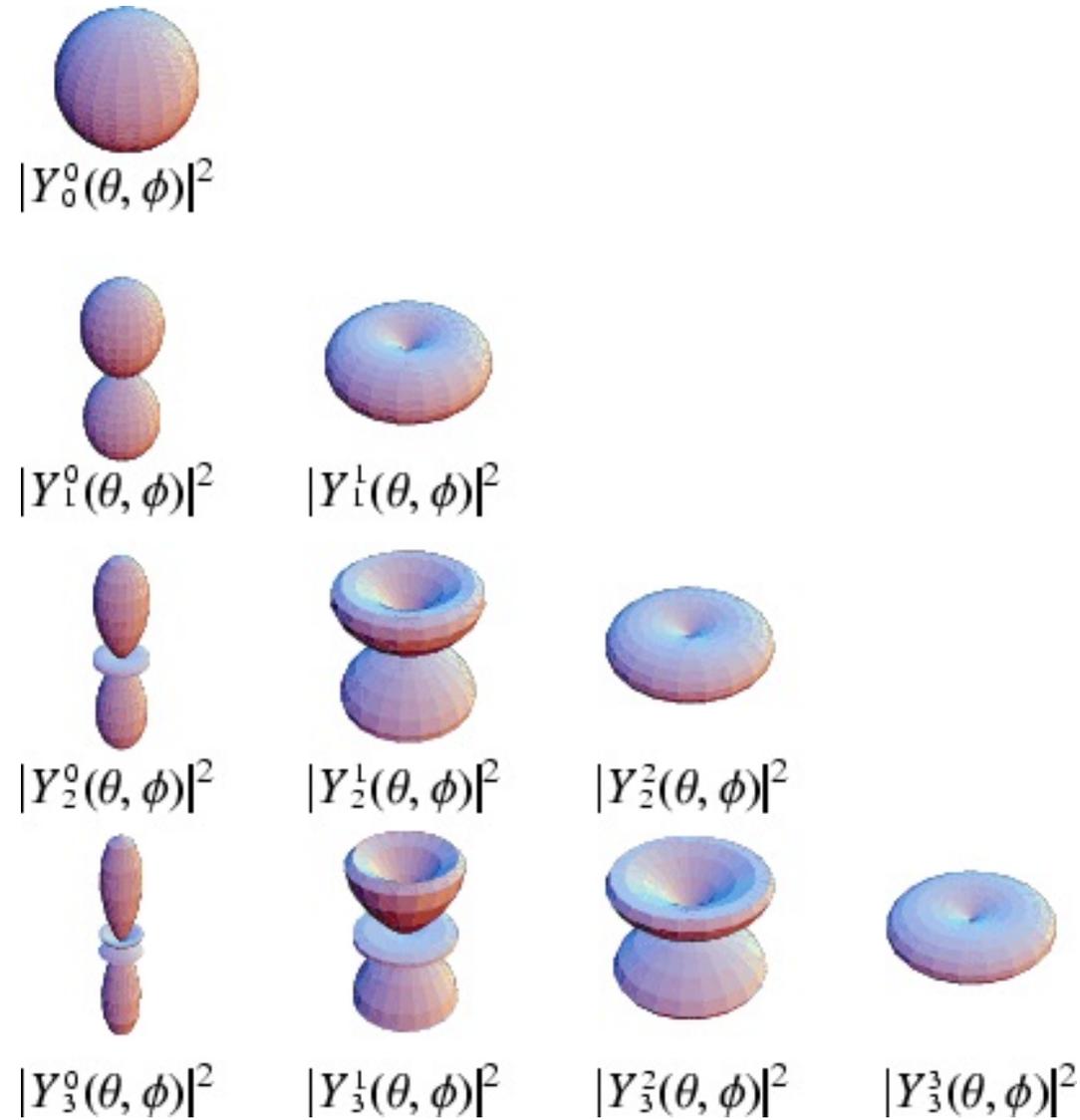
Alguns harmônicos esféricos:

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (21)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (22)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (23)$$

Forma dos harmônicos esféricos que dão origem aos orbitais atômicos:



- Note que existem quatro números quânticos.
- O número quântico n é dito número principal e refere-se à camada de energia e a proximidade em relação ao núcleo. Quanto menor o número n mais próximo o orbital estará do núcleo. Pode assumir somente valores inteiros $n = 1, 2, 3, 4, \dots$;
- O número quântico l determina o momento angular e é denominado número quântico azimutal, assumindo os valores $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Existe ainda a nomenclatura s, p, d, f, \dots correspondendo aos valores $0, 1, 2, 3, \dots$, respectivamente. Determina a forma dos orbitais;
- O número quântico m corresponde à projeção do momento angular sobre o eixo de referência z . Uma vez que o momento angular é quantizado m somente pode assumir valores inteiros na forma $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. É denominado também número quântico magnético, pois o momento angular orbital está associado ao momento de dipolo magnético orbital e nesse caso a aplicação do campo magnético externo modifica as energias de acordo com o valor de m ;
- O número σ corresponde ao spin, e para partículas de spin $1/2$ somente pode assumir dois valores, $\sigma = \pm 1$ para os autovalores de σ_z (ou de acordo com a notação $\pm 1/2$.)

Conhecidos os orbitais dados por $\Psi_{nlm\sigma}(r, \theta, \varphi, \sigma)$ para um dado átomo de número atômico Z , é possível ir preenchendo os orbitais de 1 até Z elétrons, recalculando as energias do átomo até finalizar o processo. Algumas regras empíricas para o preenchimento dos orbitais:

- Princípio de Exclusão de Pauli: elétrons são férmions, e nesse caso não podem dois elétrons ocupar o mesmo orbital (não podem ter os quatro números quânticos iguais). Assim determina-se que para $n = 1$, $l = 0$ e $m = 0$ obrigatoriamente e ficamos então com o máximo de 2 elétrons, correspondendo às duas possibilidades de spin;
- Regra de Hund: o estado fundamental de um átomo maximiza o momento angular de spin, e adota o valor de momento angular orbital compatível com a maximização do momento angular de spin total. Esse procedimento simetriza a parte do spin e anti-simetriza a parte espacial da função de ondas, fazendo com que os elétrons tenham probabilidades maiores de estarem mais distantes, o que minimiza a repulsão coulombiana.
- Diagramas de Linus Pauling: permite determinar através de uma forma diagramática o estado fundamental dos átomos.

Orbitais s, p_x, p_y, p_z e Hibridização

↪ Em algumas situações, principalmente quando átomos fazem ligações químicas para formar moléculas, é energeticamente favorável o que costuma denominar-se *Hibridização*.

↪ Corresponde essencialmente à mistura de orbitais atômicos para formar novas funções de ondas mais direcionais.

Podemos definir os orbitais de nosso interesse na forma que segue:

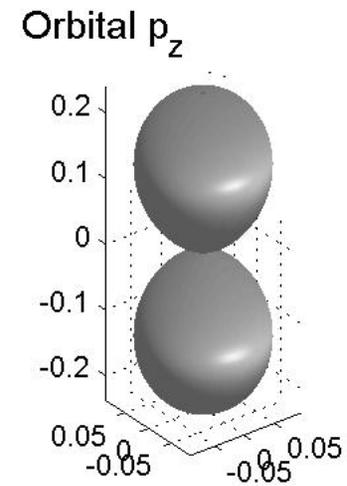
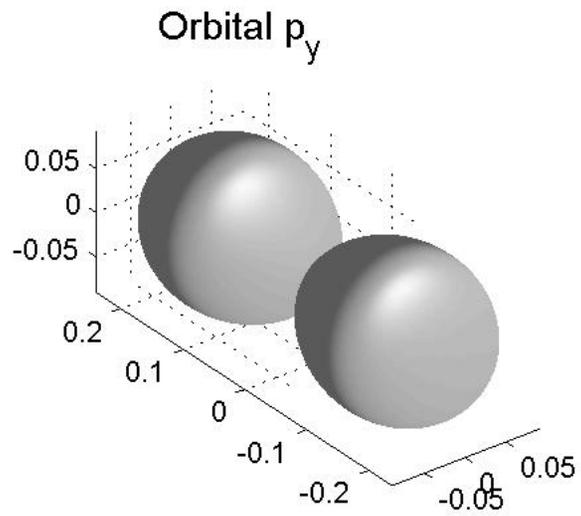
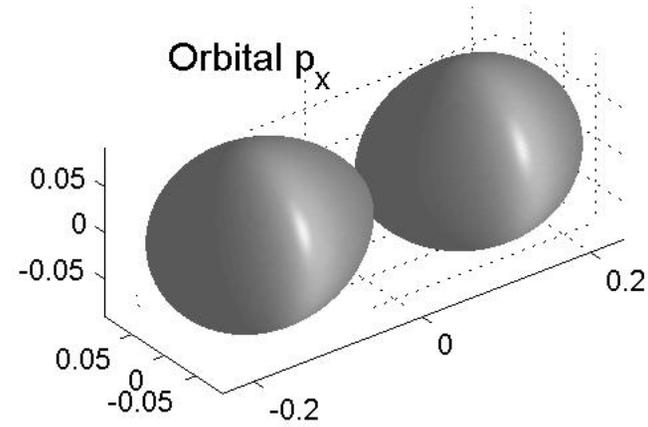
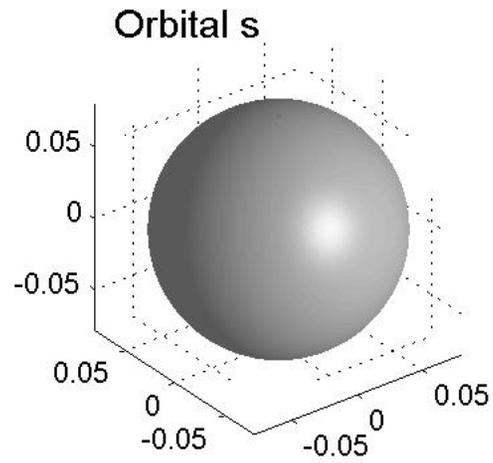
$$s = Y_0^0(\theta, \varphi) , \quad (24)$$

$$p_x = \frac{1}{2}(Y_1^{+1} + Y_1^{-1}) , \quad (25)$$

$$p_y = \frac{1}{2i}(Y_1^{+1} - Y_1^{-1}) , \quad (26)$$

$$p_z = Y_1^0 , \quad (27)$$

Orbitais de interesse:



- Entre orbitais s e p existem três formas de hibridização principais:

A) Hibridização do tipo sp , que combina orbital s com apenas um orbital p formando dois orbitais mais direcionais ao longo de um determinado eixo. Exemplo para o eixo x : $s + p_x$ e $s - p_x$.

B) Hibridização do tipo sp^2 , que combina um orbital s com dois orbitais p formando três novos orbitais contidos em um plano e formando 120° entre eles: $s + p_x + p_y$, $s + p_x - p_y$, $s - p_x + p_y$.

C) Hibridização do tipo sp^3 , combina um orbital s com os três orbitais p , para formar uma estrutura tetraédrica:

$$\Psi_1 = s + p_x + p_y + p_z,$$

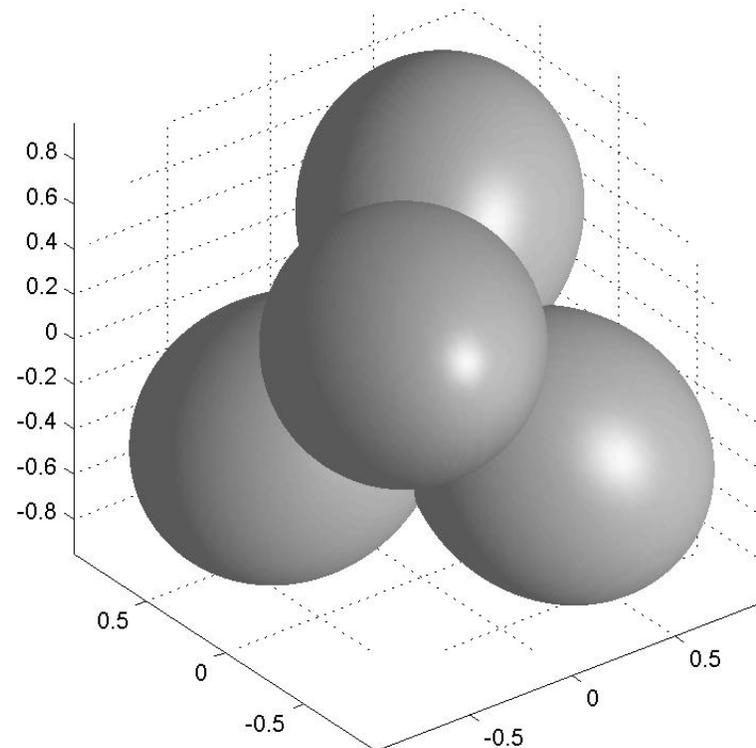
$$\Psi_2 = s + p_x - p_y - p_z,$$

$$\Psi_3 = s - p_x + p_y - p_z,$$

$$\Psi_4 = s - p_x - p_y + p_z,$$

↪ O Carbono pode realizar qualquer uma dessas hibridizações, daí sua grande facilidade para se combinar com outros elementos, sendo essencial para a vida. Já o Silício e o Germânio utilizam-se da hibridização sp^3 para formar a estrutura cristalina tipo diamante.

Os orbitais híbridos sp^3 formando um tetraedro.



↪ No Si e Ge em estado sólido o átomo do centro conecta-se a outros 4 átomos ao longo da máxima amplitude dos orbitais sp^3 , dirigidos para os vértices do tetraedro.