5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide

Duas partículas:

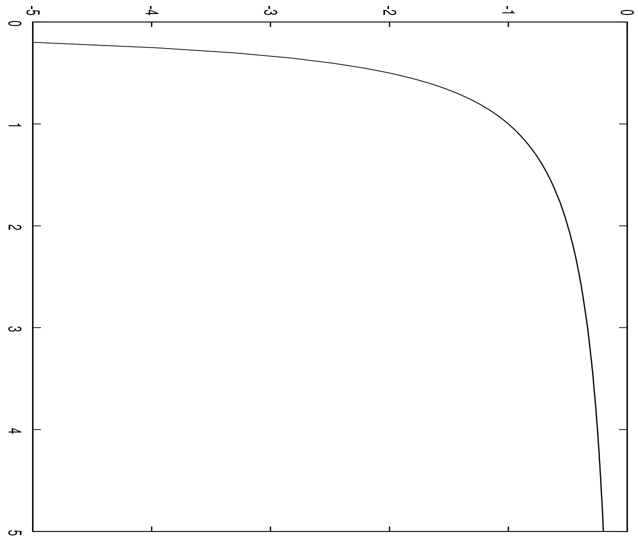
- Núcleo com carga $+Ze$ e massa m_{n}.
- Elétron com carga $-e$ e massa m_{e}.

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide

Potencial de interação eletrostática

- Depende das cargas.
- Depende da distância entre as cargas.

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



Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Hamiltoniano

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{n}}\nabla_\mathrm{n}^2}_{\substack{\text{Energia cinética}\\ \text{do núcleo}}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_\mathrm{e}^2}_{\substack{\text{Energia cinética}\\ \text{do elétron}}} \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_\mathrm{n}-\mathbf{r}_\mathrm{e}|}}_{\substack{\text{Energia potencial}\\ \text{eletrostática elétron–núcleo}}}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{n}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_\mathrm{n}^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_\mathrm{n}^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_\mathrm{n}^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_\mathrm{e}^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_\mathrm{e}^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_\mathrm{e}^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_\mathrm{n}-\mathbf{r}_\mathrm{e}|}$$

Potencial só depende das coordenadas relativas.

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Hamiltoniano

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2}_{\text{Energia cinética}} \underbrace{- \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{Energia potencial}}$$

- r: distância entre o elétron e o núcleo.
- μ: massa reduzida.

$$\mu = \frac{m_\mathrm{n} m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{n} + m_\mathrm{e}}$$

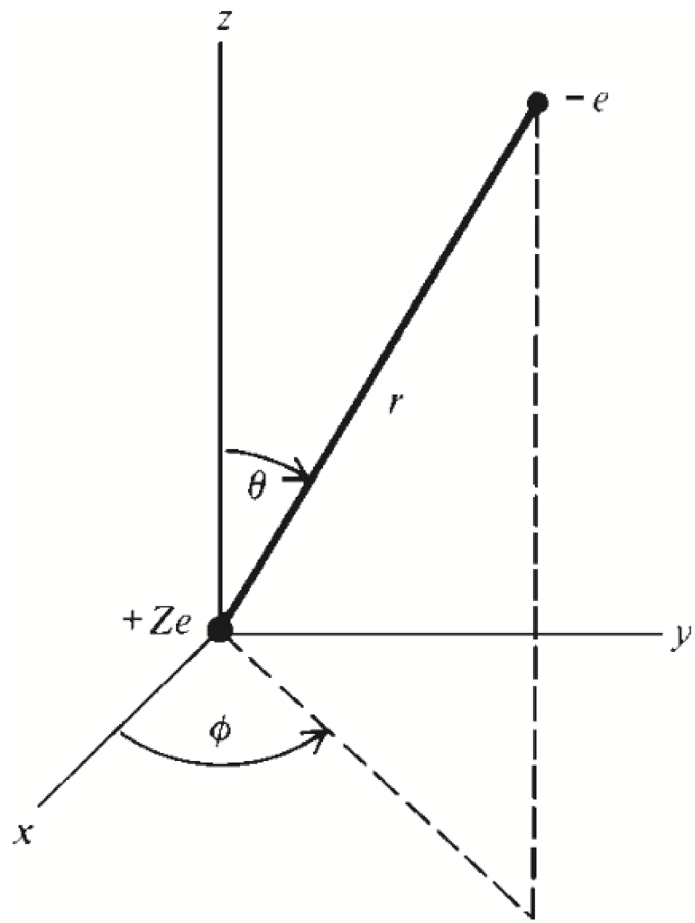
Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Hamiltoniano

Para ^{1}H:

$$\mu = \frac{m_\mathrm{p} m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{p} + m_\mathrm{e}}$$

$$= \frac{1836{,}1527\, m_\mathrm{e} \times m_\mathrm{e}}{1836{,}1527\, m_\mathrm{e} + m_\mathrm{e}} = \frac{1836{,}1527\, m_\mathrm{e}^2}{1837{,}1527\, m_\mathrm{e}}$$

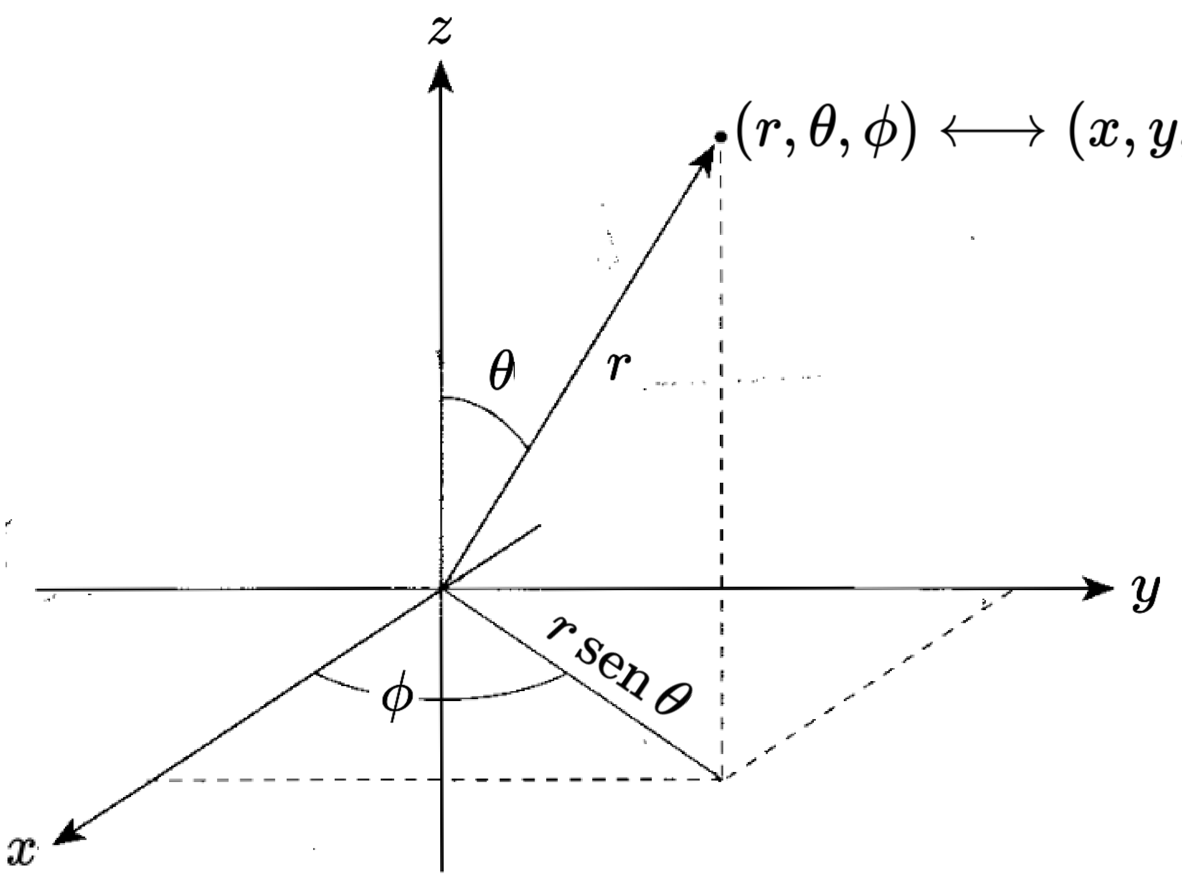
$$= 0{,}999\,455\,68\, m_\mathrm{e} \quad \approx m_\mathrm{e}$$



Para qualquer núcleo, com massa m_n:

- Se $m_n \gg m_e \rightarrow \mu \approx m_\mathrm{e}$.
- Centro de massas muito próximo do núcleo.
- Núcleo parado na origem e só o elétron se movimenta.

Coordenadas esféricas



$$
\begin{cases}
r = \left(x^2 + y^2 + z^2\right)^{1/2} \\
\cos\theta = \dfrac{z}{\left(x^2 + y^2 + z^2\right)^{1/2}} \\
\tan\phi = \dfrac{y}{x}
\end{cases}
$$

$$0 \leq r < \infty$$
$$0 \leq \theta \leq \pi$$
$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$
\begin{cases}
x = r \operatorname{sen}\theta \cos\phi & -\infty < x < \infty \\
y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi & -\infty < y < \infty \\
z = r \cos\theta & -\infty < z < \infty
\end{cases}
$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Hamiltoniano

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

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\boxed{\hat{H}\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)}$$

Equação de Schrödinger

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

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

Separação de variáveis

- Equação radial: $R(r)$.
- Equação angular: $Y(\theta,\phi)$.

$$-\frac{\hbar^2}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)\right]$$
$$-\frac{\hbar^2}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=0$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)\right]$$
$$-\frac{\hbar^2}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=0$$

$$\begin{cases} -\dfrac{1}{R(r)}\left[\dfrac{d}{dr}\left(r^2\dfrac{dR}{dr}\right)+\dfrac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)\right]=-\beta \\ -\dfrac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\dfrac{1}{\operatorname{sen}\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\dfrac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\dfrac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\dfrac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=\beta \end{cases}$$

Equação igual a do rotor rígido

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Equação de Schrödinger – parte angular

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

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Separação de variáveis

Soluções

$$\Phi_m(\phi)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}e^{im\phi}$$

$$\Theta(\theta)=\left[\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2}P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

Condições da solução:

$$\beta = l(l+1)$$

$$l = 0, 1, 2, \ldots$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$$

$P_l^{|m|}(x)$: funções associadas de Legendre

(polinômios em $\cos\theta$ e $\operatorname{sen}\theta$).

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

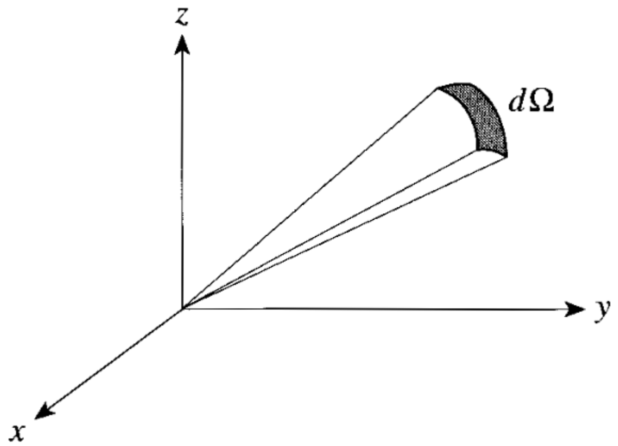
$$l = 0, 1, 2, \ldots$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos
Ortonormalidade

$$\int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \,\mathrm{sen}\,\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi Y_l^{m}(\theta,\phi)^* Y_{m'}^{l'}(\theta,\phi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

Note que a integral é sobre uma superfície esférica, cujo elemento diferencial de área é $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{sen}\,\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$.



Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

$Y_l^m(\theta, \phi)$ são autofunções de $\hat{L}^2$.

$$\underbrace{\hat{L}^2}_{\text{Operador}} \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{Autofunção}} = \underbrace{\hbar^2 l(l+1)}_{\text{Autovalor}} \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{Autofunção}}$$

Os valores possíveis de L^2 são $\hbar^2 l(l+1)$, com $l = 0, 1, 2, \ldots$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

O momento angular é uma quantidade vetorial.

$$\hat{\vec{L}} = \hat{L}_x\mathbf{i} + \hat{L}_y\mathbf{j} + \hat{L}_z\mathbf{k}$$

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

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

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

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

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

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

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

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

$Y_l^m(\theta,\phi)$ é autofunção de $\hat{L}_z$:

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

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

$$= N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta)\hat{L}_z e^{im\phi}$$

$$= N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\right)e^{\mathrm{i}m\phi}$$

$$= m\hbar\, N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$$

$$\underbrace{\hat{L}_z}_{\text{Operador}}\underbrace{Y_l^m(\theta,\phi)}_{\text{Autofunção}} = \underbrace{m\hbar}_{\text{Autovalor}}\underbrace{Y_l^m(\theta,\phi)}_{\text{Autofunção}}$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

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

- Número quântico l: magnitude do momento angular.
- Número quântico m: projeção de $\hat{L}$ em z (orientação de $\hat{L}$).
- $Y_l^m(\theta, \phi)$ não é autofunção de $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$.
  - Princípio da incerteza: Conhecer três componentes de $\hat{L}$ é equivalente a conhecer $\boldsymbol{r}$ e $\boldsymbol{p}$.

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_z\right] = 0 \qquad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] = 0 \qquad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_y\right] = 0$$

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z \qquad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\hbar\hat{L}_z \qquad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] = i\hbar\hat{L}_y$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi) \qquad (1)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) = m\hbar Y_l^m(\theta,\phi) \qquad (2)$$

- Aplicando $\hat{L}_z$ em (2):

$$\hat{L}_z^2 Y_l^m(\theta,\phi) = m^2\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi) \qquad (3)$$

- Subtraindo (3) de (1):

$$\left(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2\right) Y_l^m(\theta,\phi) = \left[l(l+1) - m^2\right]\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi)$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

$$\left(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2\right) Y_l^m(\theta,\phi) = \left[l(l+1) - m^2\right]\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \longrightarrow \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$$

$$\underbrace{\left(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2\right)}_{\text{Operador}} \underbrace{Y_l^m(\theta,\phi)}_{\text{Autofunção}} = \underbrace{\left[l(l+1) - m^2\right]\hbar^2}_{\text{Autovalor}} \underbrace{Y_l^m(\theta,\phi)}_{\text{Autofunção}}$$

- Os valores observados de $L_x^2 + L_y^2$ são $[l(l+1) - m^2]\hbar^2$.
- $L_x^2 + L_y^2$ é a soma de dois quadrados e não pode ser negativa.

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Harmônicos esféricos e momento angular

$$\left[l(l+1) - m^2\right]\hbar^2 \geq 0$$

$$l(l+1) \geq m^2$$

l e m são inteiros:

$$|m| \leq l$$

ou

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$$

$2l + 1$ valores possíveis de m para um dado valor de l.

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Equação de Schrödinger – parte radial

$$-\frac{1}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)\right]=-\beta$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{\hbar^2 \overbrace{l(l+1)}^{\beta}}{2\mu r^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E\right]R(r)=0$$

Soluções aceitáveis têm energia quantizada:

$$E_n=-\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n=1,2,\ldots$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Energia

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Se $\mu \approx m_\mathrm{e}$:

$$E_n = -\frac{m_\mathrm{e} Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}E_h$$

bohr
$1\ a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_\mathrm{e} e^2} = 5{,}291\ 772\ 109\ 03 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$
hartree
$1\ E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4{,}359\ 744\ 722\ 2071 \times 10^{-18}\ \mathrm{J}$

- Igual a fórmula de Bohr, mas contexto completamente diferente:
  - Bohr: órbitas.
  - Mecânica quântica: orbitais (funções de onda).

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Energia

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2 \hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

- Energia só depende de n.
- Condições da solução:
  - $n \geq l + 1$.
  - $0 \leq l \leq n - 1; \quad n = 1, 2, 3, \ldots$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Soluções– parte radial

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

$L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0)$: polinômios associados de Laguerre.

$n = 1,$	$l = 0$	$L_1^1(x) = -1$
$n = 2$	$l = 0$	$L_2^1(x) = -2!(2-x)$
	$l = 1$	$L_3^3(x) = -3!$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Soluções– parte radial

Normalização

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2dr = 1$$

Parte em r do elemento de volume em

coordenadas esféricas ($dV = r^2\text{sen}\ \theta\ d\theta\ d\phi$).

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Funções de onda

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

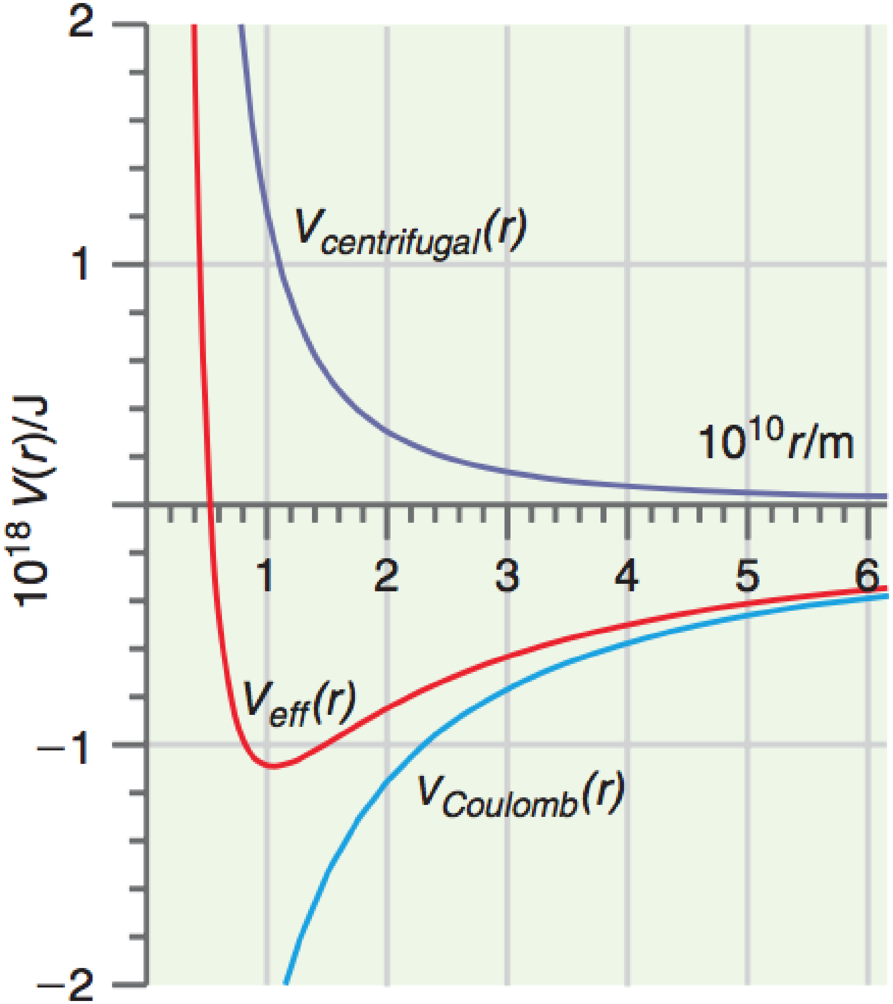
- Três dimensões : três números quânticos.
  - n: número quântico principal.
  - l: número quântico de momento angular orbital.
  - m: número quântico magnético (m_l).

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \qquad 0 \leq l \leq n-1$$

$$m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l \qquad -l \leq m \leq l$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Potencial efetivo e momento angular



$$V_c(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} l(l+1)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} l(l+1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Funções de onda
Normalização e ortogononalidade

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

$$\int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^\pi d\theta \,\mathrm{sen}\,\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi^*_{n'l'm'}(r,\theta,\phi)\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

Autofunções de operador hermitiano (Hamiltoniano).

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Funções de onda

$$\sigma = Zr/a_0$$

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

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

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

$$l = 1, \qquad m = \pm 1 \qquad \psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}\,\mathrm{sen}\,\theta e^{\pm i\phi}$$

Átomo de hidrogênio/hidrogenoide
Funções de onda

$$\sigma = Zr/a_0$$

$n = 3,\ l = 0,\ m = 0$
$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27 - 18\sigma + 2\sigma^2\right)e^{-\sigma/3}$$

$l = 1,\ m = 0$
$$\psi_{310} = \frac{1}{81}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\sigma - \sigma^2\right)e^{-\sigma/3}\cos\theta$$

$l = 1,\ m = \pm 1$
$$\psi_{31\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\sigma - \sigma^2\right)e^{-\sigma/3}\,\mathrm{sen}\,\theta e^{\pm i\phi}$$

$l = 2,\ m = 0$
$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

$l = 2,\ m = \pm 1$
$$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$$

$l = 2,\ m = \pm 2$
$$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\,\mathrm{sen}^2\,\theta e^{\pm 2i\phi}$$