

Se L_X, L_Y e L_Z forem todos diferentes, os estados $(n_X, n_Y, n_Z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1)$ e $(1, 1, 2)$ terão diferentes energias e, portanto, não serão mais degenerados. Note que a Equação 41.17 se reduz à Equação 41.16 se $L_X = L_Y = L_Z = L$.

Voltando à partícula em uma caixa cúbica tridimensional, vamos resumir as diferenças em relação ao caso unidimensional que examinamos na Seção 40.2:

- Podemos escrever a função de onda para um estado estacionário tridimensional como um produto das três funções, uma para cada coordenada espacial. Apenas uma única função da coordenada x é necessária em uma dimensão.
- No caso tridimensional, três números quânticos são necessários para descrever cada estado estacionário. Apenas um número quântico é necessário no caso unidimensional.
- A maioria dos níveis de energia no caso tridimensional é degenerada: mais de um estado estacionário possui essa energia. Não há qualquer degeneração no caso unidimensional.
- Para um estado estacionário no caso tridimensional, existem superfícies nas quais a função de distribuição de probabilidade $|\psi|^2$ é zero. No caso unidimensional, há posições no eixo x em que $|\psi|^2$ é zero.

Na próxima seção, veremos essas mesmas características para uma situação tridimensional que é mais realística que uma partícula confinada em uma caixa cúbica: um átomo de hidrogênio no qual um elétron carregado negativamente orbita um núcleo carregado positivamente.

TESTE SUA COMPREENSÃO DA SEÇÃO 41.2 Classifique os seguintes estados de uma partícula em uma caixa cúbica de lado L na ordem da energia mais alta para a energia mais baixa: (i) $(n_X, n_Y, n_Z) = (2, 3, 2)$; (ii) $(n_X, n_Y, n_Z) = (4, 1, 1)$; (iii) $(n_X, n_Y, n_Z) = (2, 2, 3)$; (iv) $(n_X, n_Y, n_Z) = (1, 3, 3)$. ■

41.3 O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

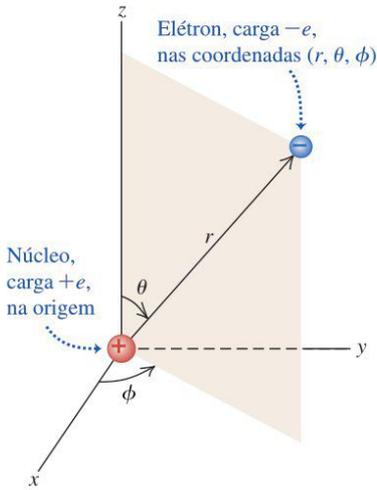
Vamos continuar a discussão sobre o átomo de hidrogênio que havíamos iniciado no Capítulo 39. No modelo de Bohr, os elétrons descreviam órbitas circulares como partículas que obedeciam à mecânica newtoniana, porém com valores quantizados para o momento angular. Embora esse modelo tenha fornecido os níveis de energia corretos do átomo de hidrogênio, medidos pelo espectro, ele possui muitas dificuldades conceituais. O modelo de Bohr mistura conceitos clássicos com conceitos novos e aparentemente contraditórios; não proporciona nenhuma explicação sobre a questão da emissão e de absorção de fótons; não pode ser generalizado para átomos com muitos elétrons e fornece uma previsão errada para as propriedades magnéticas do átomo de hidrogênio. Além disso (talvez o mais importante), sua visão de que o elétron é uma partícula localizada em um ponto não é compatível com a visão que desenvolvemos nos capítulos 39 e 40. Para ir além do modelo de Bohr, vamos aplicar a equação de Schrödinger para encontrar as funções de onda para estados estacionários (estados de energia definida) do átomo de hidrogênio. Como na Seção 39.3, incluímos o movimento do núcleo simplesmente trocando a massa do elétron m pela massa reduzida m_r .

A equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio

Apresentamos a versão tridimensional da equação de Schrödinger na Seção 41.1. A função de energia potencial é *esfericamente simétrica*: ela depende apenas da distância $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ a partir da origem das coordenadas:

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (41.18)$$

Figura 41.5 A equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio pode ser resolvida mais rapidamente usando coordenadas esféricas.



O problema do átomo de hidrogênio é mais bem formulado usando as coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , mostradas na **Figura 41.5**; a função de energia potencial simétrica depende apenas de r , não de θ ou de ϕ . A equação de Schrödinger com essa função de energia potencial pode ser resolvida de modo exato; as soluções são combinações de funções familiares. Mesmo sem entrar em muitos detalhes, é possível descrever as características mais importantes do procedimento e dos resultados.

Inicialmente encontramos as soluções usando o mesmo método de separação das variáveis que empregamos para a partícula em uma caixa cúbica na Seção 41.2. Expressamos a função de onda $\psi(r, \theta, \phi)$ como o produto de três funções, cada uma delas dependente de apenas uma das coordenadas:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (41.19)$$

Ou seja, a função $R(r)$ depende apenas de r , $\Theta(\theta)$ depende apenas de θ e $\Phi(\phi)$ depende apenas de ϕ . Assim como na partícula em uma caixa tridimensional, ao substituírmos a Equação 41.19 na equação de Schrödinger, obtemos três equações diferenciais ordinárias separadas. Uma equação envolve apenas r e $R(r)$, uma segunda envolve apenas θ e $\Theta(\theta)$, e uma terceira envolve apenas ϕ e $\Phi(\phi)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_r r^2} + U(r) \right) R(r) = ER(r) \quad (41.20a)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (41.20b)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m_l^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (41.20c)$$

ATENÇÃO Dois usos do símbolo m Não confunda a constante m_l nas equações 41.20b e 41.20c com o símbolo semelhante m_r para a massa reduzida do elétron e núcleo (veja a Seção 39.3). A constante m_l é um número adimensional; a massa reduzida m_r possui unidades de quilogramas.

Nas equações 41.20, E é a energia do estado estacionário e l e m_l são constantes que discutiremos mais adiante.

Não tentaremos resolver esse conjunto de três equações, mas podemos descrever como isso é feito. Assim como na partícula em uma caixa cúbica, as soluções fisicamente aceitáveis dessas três equações são obtidas aplicando-se condições de contorno. A função radial $R(r)$ na Equação 41.20a deve tender a zero para valores elevados de r , visto que estamos considerando *estados ligados* dos elétrons que estão localizados nos arredores do núcleo. Essa condição é análoga à usada para a função de onda do oscilador harmônico (Seção 40.5) que devia tender a zero para valores elevados de x . As funções angulares $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ nas equações 41.20b e 41.20c devem ser *finitas* para todos os valores relevantes dos ângulos. Por exemplo, existem soluções da equação Θ que tendem ao infinito para $\theta = 0$ e para $\theta = \pi$; essas soluções são inaceitáveis, visto que $\psi(r, \theta, \phi)$ deve ser normalizável. Além disso, a função angular $\Phi(\phi)$ na Equação 41.20c deve ser *periódica*. Por exemplo, (r, θ, ϕ) e $(r, \theta, \phi + 2\pi)$ descrevem o mesmo ponto; logo, $\Phi(\phi + 2\pi)$ deve ser igual a $\Phi(\phi)$.

A função radial $R(r)$ permitida deve ser uma função exponencial do tipo $e^{-\alpha r}$ (onde α é positivo) multiplicada por um polinômio em r . As funções $\Theta(\theta)$ são polinômios contendo várias potências de $\sin \theta$ e de $\cos \theta$, e as funções $\Phi(\phi)$ são simplesmente proporcionais a $e^{im_l \phi}$, onde $i = \sqrt{-1}$ e m_l é um inteiro que pode ser positivo, negativo ou igual a zero.

No processo de procurar soluções que satisfazem as condições de contorno, também determinamos os níveis de energia correspondentes. As energias desses

níveis (E na Equação 41.20a) são designadas por E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$). Verificou-se que essas energias são *idênticas* às obtidas pelo modelo de Bohr, como indicado na Equação 39.15, substituindo-se a massa do elétron m pela massa reduzida m_r . Reescrevendo aquela equação usando $\hbar = h/2\pi$, temos

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_r e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{13,60 \text{ eV}}{n^2} \quad (41.21)$$

Níveis de energia do hidrogênio \rightarrow E_n \leftarrow Constante elétrica \leftarrow $(4\pi\epsilon_0)^2$ \leftarrow Número quântico principal ($n = 1, 2, 3, \dots$) \leftarrow Constante de Planck dividida por 2π \leftarrow \hbar^2 \leftarrow $m_r e^4$ \leftarrow Massa reduzida \leftarrow m_r \leftarrow Módulo da carga de elétron \leftarrow e^4

Assim como na Seção 39.3, vamos chamar de n o **número quântico principal**.

A Equação 41.21 é uma importante validação da nossa análise do átomo de hidrogênio pela equação de Schrödinger. A análise feita por Schrödinger é bastante diferente do modelo de Bohr, tanto conceitual quanto matematicamente, embora ambos os tratamentos forneçam o mesmo esquema de níveis de energia, o qual concorda com as energias obtidas experimentalmente por meio dos espectros. Como veremos, a análise de Schrödinger explica muito mais aspectos do átomo de hidrogênio que o modelo de Bohr.

Quantização do momento angular orbital

As soluções das equações 41.20 que satisfazem as condições de contorno mencionadas anteriormente também apresentam valores quantizados para o *momento angular orbital*. Ou seja, somente certos valores do módulo e dos componentes do momento angular orbital são permitidos. Ao discutir o modelo de Bohr na Seção 39.3, mostramos que a quantização do momento angular era um resultado quase sem nenhuma justificativa fundamental. Usando a equação de Schrödinger, ele surge de modo automático!

Os valores possíveis do módulo L do momento angular orbital \vec{L} são determinados pela exigência de que a função de onda $\Theta(\theta)$ na Equação 41.20b deve ser finita para $\theta = 0$ e para $\theta = \pi$. Em um nível com energia E_n e número quântico principal n , os valores possíveis de L são

$$L = \sqrt{l(l+1)\hbar} \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (41.22)$$

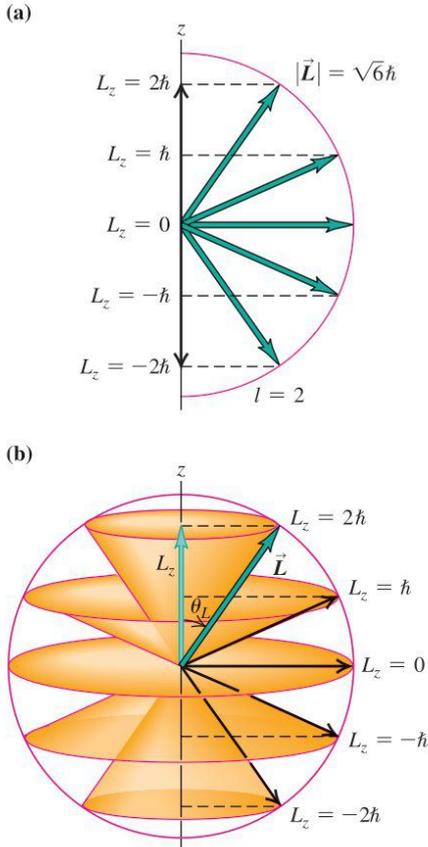
Módulo do momento angular orbital, átomo de hidrogênio \rightarrow L \leftarrow Número quântico orbital \leftarrow $l(l+1)\hbar$ \leftarrow Constante de Planck dividida por 2π \leftarrow \hbar \leftarrow Número quântico principal ($n = 1, 2, 3, \dots$) \leftarrow $n-1$

O **número quântico orbital** l na Equação 41.22 é o mesmo l que aparece nas equações 41.20a e 41.20b. No modelo de Bohr, cada nível de energia corresponde a um único valor do momento angular. Contudo, a Equação 41.22 mostra que, na verdade, existem n diferentes valores possíveis para L referentes ao nível de energia de ordem n .

Uma característica interessante da Equação 41.22 é que o momento angular orbital é igual a *zero* para todo estado em que $l = 0$. Esse resultado não concorda com o previsto pelo modelo de Bohr, segundo o qual o elétron sempre se move em uma órbita fixa e L nunca pode ser igual a zero. A função de onda ψ para $l = 0$ depende apenas de r ; as funções $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ são constantes para esses estados. Portanto, as funções de onda para os estados $l = 0$ são esfericamente simétricas; não existe nada na distribuição de probabilidade $|\psi|^2$ que possa favorecer uma direção em relação a qualquer outra; logo, não existe nenhum momento angular orbital.

Os valores permitidos para os *componentes* do vetor \vec{L} em dadas direções, digamos o componente L_z ao longo do eixo z , são determinados impondo-se a seguinte

Figura 41.6 (a) Quando $l = 2$, o módulo do vetor de momento angular \vec{L} é $\sqrt{6}\hbar = 2,45\hbar$, mas a direção de \vec{L} não é definida. Nessa visão vetorial semiclássica, \vec{L} forma um ângulo de $35,3^\circ$ com o eixo z quando o componente z tem seu valor máximo de $2\hbar$. (b) Estes cones mostram as direções possíveis de \vec{L} para diferentes valores de L_z .



condição: a função de onda $\Phi(\phi)$ deve ser igual a $\Phi(\phi + 2\pi)$. Os valores permitidos para L_z são dados por

<p>Componente z do momento angular orbital, átomo de hidrogênio</p>	<p>$L_z = m_l \hbar$</p> <p style="font-size: small;">Constante de Planck dividida por 2π</p>	<p>Número quântico magnético orbital</p> <p>$(m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$</p> <p style="font-size: small;">Número quântico orbital</p>	<p>(41.23)</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------

O número quântico m_l é o mesmo das equações 41.20b e 41.20c. Vemos que os valores do número inteiro m_l podem ser nulos, positivos ou negativos; porém, o módulo desse número é no máximo igual a l . Ou seja, $|m_l| \leq l$. Por exemplo, quando $l = 1$, m_l pode ser igual a -1 , 0 ou 1 . Por razões que mais tarde ficarão claras, vamos chamar m_l de *número quântico magnético orbital* ou simplesmente **número quântico magnético**.

O componente L_z nunca pode ser igual a L (a menos que ambos sejam nulos). Por exemplo, quando $l = 2$, o maior valor possível de m_l também é igual a 2 ; então as equações 41.22 e 41.23 fornecem

$$L = \sqrt{2(2 + 1)} \hbar = \sqrt{6}\hbar = 2,45\hbar$$

$$L_z = 2\hbar$$

A **Figura 41.6** ilustra essa situação. O valor mínimo do ângulo θ_L entre o vetor \vec{L} e o eixo z é dado por

$$\theta_L = \arccos \frac{L_z}{L}$$

$$= \arccos \frac{2}{2,45} = 35,3^\circ$$

O fato de $|L_z|$ ser sempre menor que L também é exigido pelo princípio da incerteza. Suponha que você possa determinar com precisão a *direção* do vetor momento angular orbital; então poderíamos escolher essa direção como a direção do eixo z e L_z poderia ser igual a L . Isso corresponderia a uma partícula se deslocando somente no plano xy , caso no qual o componente z do momento linear \vec{p} seria igual a zero, sem qualquer incerteza Δp_z . Então, o princípio da incerteza $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar$ exige uma incerteza infinita Δz na coordenada z . Isso é impossível no caso de um estado localizado; assim, concluímos que não podemos determinar a direção de \vec{L} com precisão. Portanto, como já dissemos, o componente de \vec{L} em uma dada direção nunca pode ser igual ao seu módulo L . Além disso, se não podemos determinar precisamente a direção de \vec{L} , também não podemos determinar precisamente os componentes L_x e L_y . Logo, na **Figura 41.6b** mostramos *cones* das direções possíveis de \vec{L} .

Você pode estar se perguntando por que isolamos o eixo z para exemplificar nosso caso especial. Como não podemos determinar com certeza os três componentes do momento angular orbital, escolhemos arbitrariamente um dos componentes que desejamos medir. Quando discutirmos a interação de um átomo com um campo magnético, orientaremos de modo consistente o campo magnético ao longo do eixo z no sentido de \vec{B} .

Notação dos números quânticos

As funções de onda para o átomo de hidrogênio são determinadas pelos valores dos três números quânticos n , l e m_l . (Compare isso com a partícula em uma caixa tridimensional que consideramos na Seção 41.2. Lá, também, três números quânticos foram necessários para descrever cada estado estacionário.) A energia E_n é determinada pelo número quântico principal n de acordo com a Equação 41.21. O

módulo do momento angular orbital é determinado pelo número quântico orbital l de acordo com a Equação 41.22. O componente do momento angular orbital em uma direção específica (geralmente o eixo z) é determinado pelo número quântico magnético m_l , como na Equação 41.23. A energia não depende dos valores de l ou m_l (Figura 41.7), assim, para cada nível de energia E_n dado pela Equação 41.21, existe mais de um estado distinto com a mesma energia, mas números quânticos diferentes. Ou seja, esses estados são *degenerados*, exatamente como a maioria dos estados de uma partícula em uma caixa tridimensional. Assim como na caixa tridimensional, a degeneração ocorre porque o átomo de hidrogênio é simétrico: se você girar o átomo em qualquer ângulo, a função de energia potencial em uma distância r do núcleo possuirá o mesmo valor.

Estados com diferentes valores do número quântico l geralmente são designados por letras, de acordo com o seguinte esquema:

- $l = 0$: estados s
- $l = 1$: estados p
- $l = 2$: estados d
- $l = 3$: estados f
- $l = 4$: estados g
- $l = 5$: estados h

e assim por diante, alfabeticamente. Essa escolha aparentemente irracional das letras s , p , d e f tem sua origem no início dos estudos da espectroscopia e não tem nenhum significado fundamental. Em uma forma importante da *notação espectroscópica* que usaremos frequentemente, um estado com $n = 2$ e $l = 1$ denomina-se estado $2p$; um estado com $n = 4$ e $l = 0$ denomina-se estado $4s$ e assim por diante. Somente estados s ($l = 0$) são esféricamente simétricos.

Vejamos agora outras notações. A extensão radial da função de onda cresce com o número quântico principal n , e podemos chamar de **camada** uma região do espaço associada com um valor de n particular. Especialmente no estudo de átomos com muitos elétrons, é costume empregar as seguintes letras maiúsculas para essas camadas:

- $n = 1$: camada K
- $n = 2$: camada L
- $n = 3$: camada M
- $n = 4$: camada N

e assim por diante, seguindo a ordem alfabética. Para cada valor de n , diferentes valores de l correspondem a diferentes *subcamadas*. Por exemplo, a camada L ($n = 2$) contém as subcamadas $2s$ e $2p$.

A Tabela 41.1 mostra algumas combinações possíveis dos números quânticos n , l e m_l para as funções de onda do átomo de hidrogênio. A notação espectroscópica e a notação usada para designar as camadas também são indicadas.

Figura 41.7 A energia de um satélite artificial em órbita, como o Telescópio Espacial Hubble, depende da distância média entre o satélite e o centro da Terra. Ela *não* depende do fato de a órbita ser circular (com um grande momento angular orbital L) ou elíptica (caso em que L é menor). Da mesma forma, a energia do átomo de hidrogênio não depende do momento angular orbital.



TABELA 41.1 Estados quânticos do átomo de hidrogênio.

n	l	m_l	Notação espectroscópica	Camada
1	0	0	1s	K
2	0	0	2s	L
2	1	-1, 0, 1	2p	
3	0	0	3s	M
3	1	-1, 0, 1	3p	
3	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	
4	0	0	4s	N

e assim por diante

ESTRATÉGIA PARA A SOLUÇÃO DE PROBLEMAS 41.1 ESTRUTURA ATÔMICA

IDENTIFICAR *os conceitos relevantes:* muitos problemas de estrutura atômica podem ser resolvidos apenas recorrendo-se aos números quânticos n , l e m_l , que descrevem a energia total E , o módulo do momento angular orbital \vec{L} , o componente z de \vec{L} e outras propriedades de um átomo.

PREPARAR *o problema:* verifique qual é a variável-alvo e escolha a equação apropriada. As equações 41.21, 41.22 e 41.23 podem ser especialmente úteis.

EXECUTAR *a solução* da seguinte forma:

1. Certifique-se de que você conhece os valores possíveis dos números quânticos n , l e m_l para os estados do átomo de hidrogênio. Todos eles são números inteiros: n é sempre maior que zero, l pode ser zero ou positivo e vai até $n - 1$, e m_l varia segundo números inteiros de $-l$ até l . Assegure-se de poder contar o número de estados (n , l e m_l) em cada camada (K , L , M e assim por diante) e subcamada ($3s$, $3p$,

(Continua)

(Continuação)

3d e assim por diante). Você deve aprender a *deduzir* os valores da Tabela 41.1 e não simplesmente memorizá-los.

2. Resolva em função da variável-alvo.

AVALIAR sua resposta: é conveniente familiarizar-se com algumas ordens de grandeza da física atômica. Por exemplo, a

energia potencial elétrica de um próton cuja distância a um elétron é de 0,10 nm (distância típica de uma dimensão atômica) é da ordem de -15 eV. Comprimentos de onda da luz visível são da ordem de 5×10^{14} Hz. Você encontrará outros valores comuns na Estratégia para a solução de problemas 39.1 (Seção 39.1).

EXEMPLO 41.2 CONTAGEM DOS ESTADOS DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Quantos estados distintos (n , l e m_l) do átomo de hidrogênio existem para $n = 3$? Calcule as energias desses estados.

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: este problema utiliza as relações entre o número quântico principal n , o número quântico orbital l , o número quântico magnético m_l e a energia de um estado no átomo de hidrogênio. Utilizamos a regra de que l pode ter n valores inteiros de 0 a $n - 1$ e de que m_l pode ter $2l + 1$ valores, de $-l$ a l . A energia de qualquer estado em particular é dada pela Equação 41.21.

EXECUTAR: quando $n = 3$, l pode ser 0, 1 ou 2. Quando $l = 0$, m_l pode ser apenas igual a 0 (1 estado). Quando $l = 1$, m_l pode ser -1 , 0 ou 1 (3 estados). Quando $l = 2$, m_l pode ser -2 , -1 , 0, 1 ou 2 (5 estados). O número total de estados distintos (n , l e m_l)

com $n = 3$ é, portanto, $1 + 3 + 5 = 9$ estados. (Na Seção 41.5, verificaremos que o número total de estados com $n = 3$ é, na verdade, o dobro desse valor, ou 18, por causa do *spin* do elétron.) As energias de todos esses nove estados são iguais porque a energia de um estado do átomo de hidrogênio só depende do número quântico n . De acordo com a Equação 41.21,

$$E_3 = \frac{-13,60 \text{ eV}}{3^2} = -1,51 \text{ eV}$$

AVALIAR: para um determinado valor de n , o número total de (n , l , m_l) estados será n^2 . Nesse caso, $n = 3$ e há $3^2 = 9$ estados. É útil lembrar que a energia do nível fundamental do hidrogênio corresponde a $n = 1$ e $E_1 = -13,6$ eV; os $n = 3$ estados excitados têm uma energia maior (menos negativa), como era de se esperar.

EXEMPLO 41.3 MOMENTO ANGULAR EM UM NÍVEL EXCITADO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Considere os estados $n = 4$ do hidrogênio. (a) Qual é o módulo máximo L do momento angular orbital? (b) Qual é o valor máximo de L_z ? (c) Qual é o ângulo mínimo entre \vec{L} e o eixo z ? Dê a resposta dos itens (a) e (b) em termos de \hbar .

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: mais uma vez, o problema pede para relacionarmos o número quântico principal n e o número quântico orbital l em um átomo de hidrogênio. Também precisamos encontrar a relação entre o valor de l e o módulo, bem como as possíveis direções e os sentidos do vetor momento angular orbital. Usaremos a Equação 41.22 na parte (a) para calcular o valor máximo de L ; depois, usaremos a Equação 41.23 na parte (b) para determinar o valor máximo de L_z . O ângulo mínimo entre \vec{L} e o eixo z ocorre quando L_z é máximo (de forma que \vec{L} esteja quase alinhado com o eixo z positivo).

EXECUTAR: (a) quando $n = 4$, o valor máximo do número quântico do momento angular orbital l é igual a $(n - 1) = (4 - 1) = 3$; de acordo com a Equação 41.22,

$$L_{\text{máx}} = \sqrt{3(3 + 1)} \hbar = \sqrt{12} \hbar = 3,464\hbar$$

(b) Para $l = 3$, o valor máximo do número quântico magnético m_l é igual a 3; de acordo com a Equação 41.23,

$$(L_z)_{\text{máx}} = 3\hbar$$

(c) O ângulo *mínimo* permitido entre \vec{L} e o eixo z corresponde aos valores *máximos* permitidos para L_z e m_l (a Figura 41.6b mostra um exemplo para $l = 2$). Para o estado com $l = 3$ e $m_l = 3$,

$$\theta_{\text{mín}} = \arccos \frac{(L_z)_{\text{máx}}}{L} = \arccos \frac{3\hbar}{3,464\hbar} = 30,0^\circ$$

AVALIAR: convidamos você a verificar que os ângulos θ são maiores que $30,0^\circ$ para todos os estados com valores menores de l .

Distribuições de probabilidade do elétron

Em vez de descrever o elétron como uma partícula puntiforme deslocando-se ao longo de uma circunferência perfeita, a equação de Schrödinger fornece uma *distribuição de probabilidade* de encontrar o elétron em torno do núcleo. Como as distribuições de probabilidade para o átomo de hidrogênio são tridimensionais, elas são mais difíceis de serem visualizadas que as órbitas circulares bidimensionais do modelo de Bohr. É útil considerar a *função de distribuição de probabilidade*

radial $P(r)$, ou seja, a probabilidade por unidade de comprimento de encontrar o elétron a certa distância do próton. Conforme a Seção 41.1, a probabilidade de encontrar o elétron em um elemento de volume dV é dada por $|\psi|^2 dV$. (Supomos que ψ seja normalizada de acordo com a Equação 41.6, ou seja, a integral de $|\psi|^2 dV$ no espaço inteiro é igual a 1, de modo que existe 100% de probabilidade de encontrar o elétron em algum lugar do universo.) Vamos tomar como elemento de volume uma fina camada esférica com raio interno r e raio externo $r + dr$. O volume dV dessa camada é aproximadamente igual à área $4\pi r^2$ multiplicada pela espessura da camada dr :

$$dV = 4\pi r^2 dr \tag{41.24}$$

Vamos designar por $P(r) dr$ a probabilidade de encontrar a partícula dentro da camada radial de espessura dr ; portanto, usando a Equação 41.24, temos

Função de distribuição de probabilidade radial
Função de distribuição de probabilidade

Probabilidade de que o elétron esteja entre r e $r + dr$
 $P(r) dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$
(41.25)

Função de onda
Volume da camada esférica com raio interno r e raio externo $r + dr$

Para as funções de onda que, além de r , também dependem de θ e de ϕ , devemos tomar a média de $|\psi|^2$ sobre todos os ângulos na Equação 41.25.

A **Figura 41.8** mostra gráficos da função radial $P(r)$ para diversas funções de onda do átomo de hidrogênio. As escalas em r são indicadas em múltiplos de a , onde a é a menor distância entre o elétron e o núcleo no modelo de Bohr:

Constante elétrica
Constante de Planck
Constante de Planck dividida por 2π

Raio da menor órbita no modelo de Bohr
 $a = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$
(41.26)

Massa reduzida
Módulo da carga do elétron

Assim como no caso de uma partícula em uma caixa cúbica (Seção 41.2), existem certas posições em que a probabilidade é igual a zero. Essas superfícies são planas para uma partícula em uma caixa, mas, em um átomo de hidrogênio, elas são esféricas (ou seja, superfícies de constante r). Note que, nos estados com maior valor de l para um dado n (como os estados $1s$, $2p$, $3d$ e $4f$), $P(r)$ apresenta apenas um máximo localizado no ponto $n^2 a$. Nesses estados, existe maior probabilidade de encontrar o elétron a uma distância $r = n^2 a$, o que está de acordo com a previsão do modelo de Bohr.

A Figura 41.8 mostra as funções de distribuição de probabilidade radial $P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$, que indicam a probabilidade relativa de encontrar o elétron dentro de uma fina camada esférica de raio r . Por outro lado, as **figuras 41.9** e **41.10** ilustram as funções de distribuição de probabilidade em três dimensões $|\psi|^2$, que indicam a probabilidade relativa de encontrar o elétron dentro de uma pequena caixa em uma determinada posição. Quanto mais escura a “nuvem”, maior o valor de $|\psi|^2$. A Figura 41.9 apresenta seções transversais das nuvens de probabilidade esfericamente simétricas das três subcamadas s mais inferiores, em que $|\psi|^2$ depende apenas da coordenada radial r . A Figura 41.10 mostra seções transversais das nuvens em outros estados eletrônicos em que $|\psi|^2$ depende tanto de r quanto de θ . Nesses estados, a função de distribuição de probabilidade é zero para certos valores de θ , bem como para certos valores de r . Em *qualquer* estado estacionário do átomo de hidrogênio, $|\psi|^2$ é independente de ϕ .

Figura 41.8 Funções de distribuição de probabilidade radial $P(r)$ para diversas funções de onda do átomo de hidrogênio; cada curva é representada em função da razão r/a (veja a Equação 41.26). Para cada função, o número de máximos é igual a $(n - 1)$. As curvas para $l = n - 1$ ($1s$, $2p$, $3d$,...) apresentam apenas um máximo localizado no ponto $r = n^2 a$.

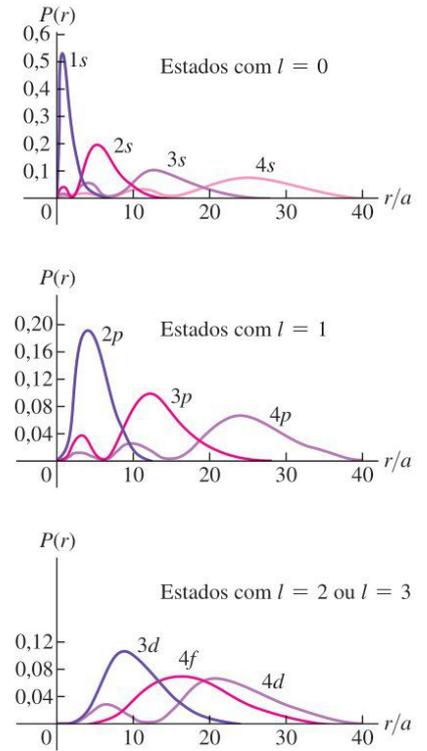


Figura 41.9 Funções de distribuição de probabilidade tridimensional $|\psi|^2$ para as funções de onda esfericamente simétricas 1s, 2s e 3s do átomo de hidrogênio.

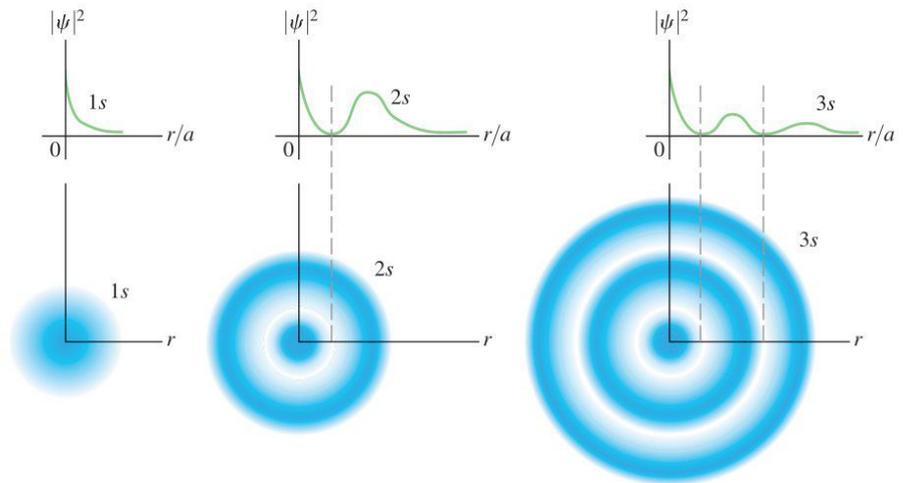
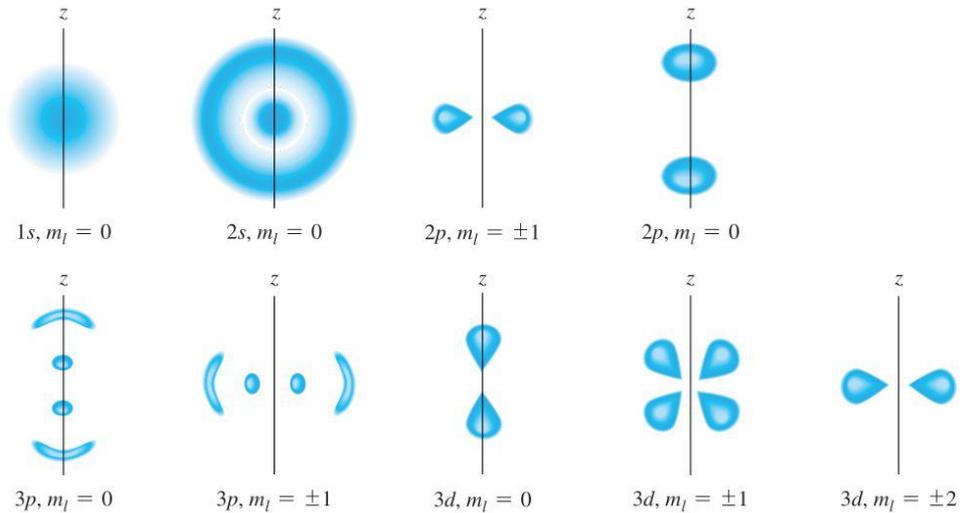


Figura 41.10 Seções transversais das distribuições de probabilidades tridimensionais de alguns estados quânticos do átomo de hidrogênio. Os desenhos não foram feitos na mesma escala. A linha vertical escura representa o eixo z ; imagine uma rotação da figura em torno desse eixo para visualizar a representação tridimensional de $|\psi|^2$. Por exemplo, a distribuição de probabilidade do estado $2p, m_l = \pm 1$, lembra vagamente uma rosquinha.



EXEMPLO 41.4 UMA FUNÇÃO DE ONDA PARA O HIDROGÊNIO

A função de onda para o estado fundamental do átomo de hidrogênio (o estado 1s) é

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

(a) Mostre que essa função de onda é normalizada. (b) Qual é a probabilidade de um elétron se encontrar a uma distância menor que a em relação ao núcleo?

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: este exemplo é semelhante ao Exemplo 41.1 na Seção 41.2. Precisamos mostrar que essa

função de onda satisfaz a condição de que a probabilidade de encontrar o elétron *em algum lugar* é 1. Precisamos, então, encontrar a probabilidade de que o elétron seja encontrado na região $r < a$. Na parte (a), calculamos a integral $\int |\psi|^2 dV$ sobre todo o espaço; se ela for igual a 1, a função de onda é normalizada. Na parte (b), calculamos a mesma integral sobre um volume esférico que se estende da origem (o núcleo) até uma distância a do núcleo.

EXECUTAR: (a) como a função de onda depende apenas da coordenada radial r , podemos supor que nossos elementos de volume são camadas esféricas de raio r , espessura dr e volume dV dados pela Equação 41.24. Obtemos, então,

(Continua)