

(Continuação)

$$\begin{aligned} \int_{\text{todo o espaço}} |\psi_{1s}|^2 dV &= \int_0^\infty \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} (4\pi r^2 dr) \\ &= \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr \end{aligned}$$

A seguinte integral indefinida pode ser obtida fazendo a integral anterior por partes ou por meio de uma tabela de integrais:

$$\int r^2 e^{-2r/a} dr = \left( -\frac{ar^2}{2} - \frac{a^2 r}{2} - \frac{a^3}{4} \right) e^{-2r/a}$$

O cálculo entre os limites  $r = 0$  e  $r = \infty$  é simples; a expressão se anula para  $r = \infty$  em razão do fator exponencial, e para  $r = 0$ , somente o último termo entre parênteses não se anula. Portanto, o valor da integral é igual a  $a^3/4$ . Substituindo todos esses valores, obtemos

$$\int_0^\infty |\psi_{1s}|^2 dV = \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr = \frac{4}{a^3} \frac{a^3}{4} = 1$$

Portanto, a função de onda *está* normalizada.

(b) Para determinar a probabilidade  $P$  de o elétron se encontrar na região em que  $r < a$ , calculamos a mesma integral anterior, porém os limites agora são 0 e  $a$ . Deixaremos o desenvolvimento a seu encargo. Usando o limite superior da integral, obtemos  $-5e^{-2}a^3/4$ ; o resultado final é

$$\begin{aligned} P &= \int_0^a |\psi_{1s}|^2 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3} \left( -\frac{5a^3 e^{-2}}{4} + \frac{a^3}{4} \right) \\ &= (-5e^{-2} + 1) = 1 - 5e^{-2} = 0,323 \end{aligned}$$

**AVALIAR:** de acordo com os resultados obtidos, no estado fundamental esperamos encontrar o elétron a uma distância menor que  $a$  em relação ao núcleo cerca de  $\frac{1}{3}$  do tempo e a uma distância maior que  $a$  cerca de  $\frac{2}{3}$  do tempo. É difícil de visualizar, mas, na Figura 41.8, cerca de  $\frac{2}{3}$  da área abaixo da curva  $1s$  estão situados em distâncias maiores que  $a$  (ou seja,  $r/a > 1$ ).

## Átomos semelhantes ao átomo de hidrogênio

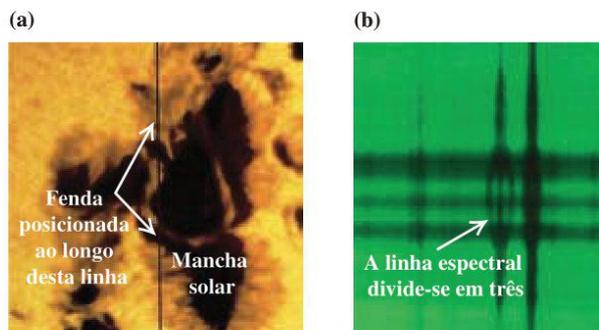
Dois generalizações vistas para o modelo de Bohr na Seção 39.3 são igualmente válidas na análise de Schrödinger. Em primeiro lugar, quando o “átomo” não for um único elétron e um único próton, a massa reduzida  $m_r$  do sistema produzirá alterações nas equações 41.21 e 41.26 que são substanciais em alguns sistemas exóticos. Um exemplo é o *positrônio*, um átomo para o qual um pósitron e um elétron descrevem uma órbita em torno de um centro comum; outro exemplo é um *átomo muônico*, em que um elétron é substituído por uma partícula instável chamada múon, que possui a mesma carga de um elétron, mas é 207 vezes mais pesado. Em segundo lugar, nossa análise pode ser aplicada a íons com um único elétron, como o  $\text{He}^+$ , o  $\text{Li}^{2+}$  e assim por diante. Para tais íons, devemos substituir  $e^2$  por  $Ze^2$  nas equações 41.21 e 41.26, onde  $Z$  é o número de prótons (o **número atômico**).

**TESTE SUA COMPREENSÃO DA SEÇÃO 41.3** Coloque os seguintes estados do átomo de hidrogênio na ordem da maior à menor probabilidade de encontrar o elétron nas vizinhanças de  $r = 5a$ : (i)  $n = 1, l = 0, m_l = 0$ ; (ii)  $n = 2, l = 1, m_l = +1$ ; (iii)  $n = 2, l = 1, m_l = 0$ . **I**

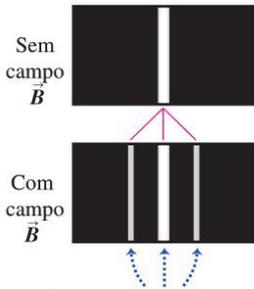
## 41.4 O EFEITO ZEEMAN

O **efeito Zeeman** é o desdobramento dos níveis de energia e das correspondentes linhas espectrais quando os átomos são colocados na presença de um campo magnético (**Figura 41.11**). Esse efeito confirma experimentalmente a quantização do momento angular. A discussão desta seção, que supõe apenas a existência do

**Figura 41.11** Efeitos magnéticos sobre o espectro da luz solar. (a) A fenda de um espectrógrafo é posicionada de modo que ela atravesse a região negra de uma mancha solar. (b) O campo magnético da mancha solar, da ordem de 0,4 T (mil vezes maior que o campo magnético da Terra), desdobra a única linha espectral central em três linhas.



**Figura 41.12** O efeito Zeeman normal. Compare com o desdobramento magnético no espectro solar mostrado na Figura 41.11b.



Quando um gás excitado é colocado em um campo magnético, a interação do momento magnético orbital com o campo magnético faz que cada linha espectral individual do gás se desdobre em um conjunto de três linhas espectrais.

momento angular *orbital* de um único elétron, também mostra por que  $m_l$  é chamado de número quântico magnético.

Os átomos contêm cargas em movimento; portanto, não devemos nos surpreender com o fato de que um campo magnético provoque alterações no movimento dessas cargas modificando os níveis de energia. Em 1896, o físico holandês Pieter Zeeman foi o primeiro a mostrar que, na presença de um campo magnético, algumas linhas espectrais eram desdobradas em diversas linhas agrupadas (**Figura 41.12**). Em sua homenagem, esse efeito recebeu seu nome.

### Momento magnético de um elétron em órbita

Vamos começar nossa análise do efeito Zeeman fazendo uma revisão do conceito de *momento de dipolo magnético* ou simplesmente *momento magnético*, introduzido na Seção 27.7. Uma espira plana de área  $\vec{A}$  conduzindo uma corrente  $I$  possui um momento magnético  $\vec{\mu}$  dado por

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \quad (41.27)$$

Quando um momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  é colocado na presença de um campo magnético  $\vec{B}$ , o campo exerce um torque  $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$  sobre o dipolo. A energia potencial  $U$  associada com essa interação é dada pela Equação 27.27:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (41.28)$$

Vamos agora usar as equações 41.27 e 41.28, com o modelo de Bohr para investigar a interação de um átomo de hidrogênio com um campo magnético. O elétron em órbita com velocidade  $v$  é equivalente a uma espira com raio  $r$  e área  $\pi r^2$ . A corrente média  $I$  é a carga média por unidade de tempo que passa em um determinado ponto da órbita. Isso é igual ao módulo da carga  $e$ , dividido pelo tempo  $T$  necessário para completar uma revolução, dado por  $T = 2\pi r/v$ . Logo,  $I = ev/2\pi r$  e, de acordo com a Equação 41.27, o módulo do momento magnético é

$$\mu = IA = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{evr}{2} \quad (41.29)$$

Também podemos expressar o resultado anterior com base no módulo  $L$  do momento angular orbital. De acordo com a Equação 10.28, o momento angular de uma partícula em uma órbita circular é  $L = mvr$ , de modo que a Equação 41.29 pode ser escrita na forma

$$\mu = \frac{e}{2m}L \quad (41.30)$$

A razão entre o módulo de  $\vec{\mu}$  e o módulo de  $\vec{L}$  é chamada de *razão giromagnética*, dada por  $\mu/L = e/2m$ .

No modelo de Bohr,  $L = nh/2\pi = n\hbar$ , onde  $n = 1, 2, \dots$ . Para  $n = 1$  (um estado fundamental), a Equação 41.30 fornece  $\mu = (e/2m)\hbar$ . Essa grandeza é uma unidade natural de momento magnético; ela é chamada de **magnéton de Bohr** e é designada por  $\mu_B$ :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (\text{definição do magnéton de Bohr}) \quad (41.31)$$

(Definimos essa grandeza na Seção 28.8.) Resolvendo a Equação 41.31, temos

$$\mu_B = 5,788 \times 10^{-5} \text{ eV/T} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J/T ou A} \cdot \text{m}^2$$

Note que as unidades J/T e  $A \cdot m^2$  são equivalentes.

Embora o modelo de Bohr sugira que o movimento orbital de um elétron dê origem a um momento magnético, esse modelo *não* prevê corretamente as interações magnéticas. Por exemplo, o modelo de Bohr prevê que um elétron no estado fundamental em um átomo de hidrogênio teria um momento magnético orbital igual em módulo  $\mu_B$ . Mas a formulação de Schrödinger nos diz que tal elétron em estado fundamental está em um estado  $s$  com momento angular zero, de modo que o momento magnético orbital deve ser *zero*! Para obtermos o resultado correto, devemos descrever os estados usando as funções de onda de Schrödinger.

Verifica-se que, na formulação de Schrödinger, os elétrons possuem a mesma razão entre  $\mu$  e  $L$  (razão giromagnética) fornecida pelo modelo de Bohr — ou seja,  $e/2m$ . Suponha que o campo magnético  $\vec{B}$  seja direcionado ao longo do eixo  $+z$ . De acordo com a Equação 41.28, a energia  $U$  associada com a interação entre o momento magnético do átomo e o campo magnético externo é

$$U = -\mu_z B \tag{41.32}$$

onde  $\mu_z$  é o componente  $z$  do vetor  $\vec{\mu}$

Agora podemos usar a Equação 41.30 para determinar  $\mu_z$ , lembrando que  $e$  é o *módulo* da carga do elétron e que sua carga real é igual a  $-e$ . Como a carga do elétron é negativa, o vetor momento angular orbital possui sentido contrário ao do vetor momento magnético. Encontramos

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z \tag{41.33}$$

Para as funções de onda obtidas pela equação de Schrödinger,  $L_z = m_l \hbar$ , onde  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ; logo, a Equação 41.33 se torna

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z = -m_l \frac{e\hbar}{2m} \tag{41.34}$$

**ATENÇÃO** Novamente, dois usos para o símbolo  $m$  Como na Seção 41.3, o símbolo  $m$  é usado de duas maneiras na Equação 41.34. Não confunda a massa do elétron  $m$  com o número quântico magnético  $m_l$ .

Finalmente, usando a Equação 41.31 para o magnéton de Bohr, podemos expressar a energia da interação da Equação 41.32 na forma

**Energia da interação magnética orbital**

$U = -\mu_z B$

Módulo do campo magnético

Componente dipolo magnético na direção de  $\vec{B}$

Módulo da carga do elétron

Constante de Planck dividida por  $2\pi$

Magnéton de Bohr

Número quântico magnético orbital =  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Massa do elétron

$$U = -\mu_z B = m_l \frac{e\hbar}{2m} B = m_l \mu_B B \tag{41.35}$$

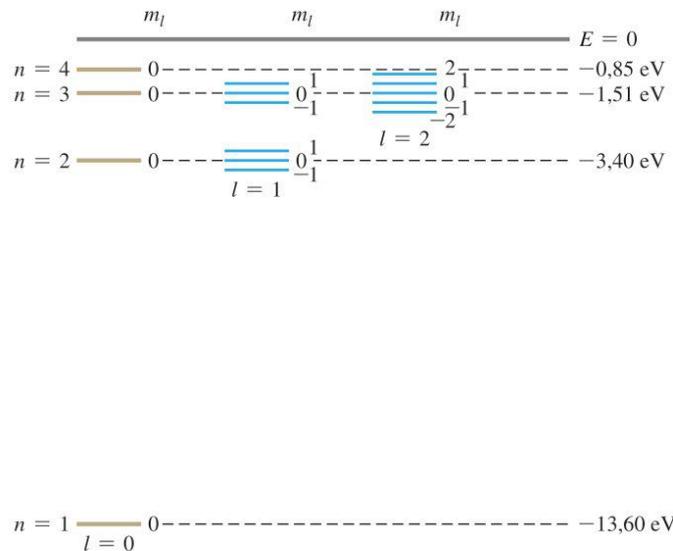
O efeito do campo magnético consiste em deslocar a energia de cada estado orbital por um valor igual a  $U$ . A energia de interação  $U$  depende do valor de  $m_l$  porque  $m_l$  determina a orientação do momento magnético orbital em relação ao campo magnético. Em razão dessa dependência,  $m_l$  é chamado de número quântico magnético.

Como os valores de  $m_l$  são números inteiros que variam desde  $-l$  até  $+l$ , um nível de energia com um dado valor de  $l$  apresenta  $(2l + 1)$  diferentes estados orbitais. Na ausência de campo magnético, todos esses estados possuem a mesma energia; ou seja, eles são degenerados. Aplicando-se um campo magnético, essa

degeneração é removida. Quando o átomo é colocado na presença de um campo magnético, esses níveis se desdobram em  $2l + 1$  níveis de energia diferentes; a diferença de energia entre dois níveis adjacentes é igual a  $(eh/2m)B = \mu_B B$ . Podemos entender isso em termos da conexão entre degeneração e simetria. Com um campo magnético aplicado ao longo do eixo  $z$ , o átomo não é mais completamente simétrico sob rotação: existe uma direção preferida no espaço. Ao remover a simetria, removemos a degeneração dos estados.

O efeito sobre os níveis de energia do átomo de hidrogênio é indicado na **Figura 41.13**. Cada linha espectral que corresponde a uma transição de um conjunto de níveis de energia para outro conjunto é desdobrada de modo correspondente e surgem três linhas espectrais igualmente espaçadas substituindo uma única linha espectral existente antes da aplicação do campo magnético. Como mostra o seguinte exemplo, o desdobramento de linhas espectrais é bastante pequeno, porque o valor de  $\mu_B B$  é pequeno mesmo em campos magnéticos significativos.

**Figura 41.13** Diagrama dos níveis de energia para o átomo de hidrogênio, mostrando o desdobramento dos níveis de energia resultante da interação entre um campo magnético externo e o momento magnético produzido pelo movimento orbital do elétron. Os valores de  $m_l$  são indicados ao lado de diferentes níveis. Os valores relativos dos desdobramentos estão exagerados para maior clareza. Os desdobramentos para  $n = 4$  não são indicados; você seria capaz de desenhá-los?



### EXEMPLO 41.5 UM ÁTOMO EM UM CAMPO MAGNÉTICO

Um átomo no estado  $l = 1$  emite um fóton de comprimento de onda igual a  $600,000 \text{ nm}$  quando decai para um estado com  $l = 0$ . Se o átomo está colocado em um campo magnético com módulo  $B = 2,00 \text{ T}$ , quais são os deslocamentos dos níveis de energia e dos comprimentos de onda resultantes da interação entre o campo magnético externo e o momento magnético orbital do átomo?

#### SOLUÇÃO

**IDENTIFICAR E PREPARAR:** este problema trata do desdobramento de níveis de energia atômica causado por um campo magnético (o efeito Zeeman). Usaremos a Equação 41.35 para determinar os deslocamentos no nível de energia. A relação  $E = hc/\lambda$  entre a energia e o comprimento de onda de um fóton nos possibilita calcular os comprimentos de onda emitidos durante as transições dos estados com  $l = 1$  ao estado  $l = 0$ .

**EXECUTAR:** a energia de um fóton de  $600 \text{ nm}$  é

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4,14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{600 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2,07 \text{ eV}$$

Assim, se não houver campo magnético externo, essa é a diferença de energia entre o nível  $l = 0$  e o nível  $l = 1$ .

Com um campo de  $2,00 \text{ T}$  presente, a Equação 41.35 mostra que não há deslocamento do estado  $l = 0$  (onde  $m_l = 0$ ). Nos estados com  $l = 1$ , o desdobramento de níveis é dado por

$$U = m_l \mu_B B = m_l (5,788 \times 10^{-5} \text{ eV/T})(2,0 \text{ T}) = m_l (1,16 \times 10^{-4} \text{ eV}) = m_l (1,85 \times 10^{-23} \text{ J})$$

Quando  $l = 1$ , os valores possíveis de  $m_l$  são  $-1, 0$  e  $+1$ ; os três níveis de energia correspondentes são separados por intervalos

(Continua)

(Continuação)

equidistantes de  $1,16 \times 10^{-4}$  eV. Essa energia representa uma fração muito pequena da energia de 2,07 eV do fóton:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1,16 \times 10^{-4} \text{ eV}}{2,07 \text{ eV}} = 5,60 \times 10^{-5}$$

Os deslocamentos correspondentes para os comprimentos de onda são de aproximadamente  $(5,60 \times 10^{-5}) \times (600 \text{ nm}) = 0,034 \text{ nm}$ . A linha original de 600,000 nm é desdobrada em um

triplete cujos comprimentos de onda são 599,966 nm, 600,000 nm e 600,034 nm.

**AVALIAR:** embora um campo de 2,00 T seja considerado forte na maioria dos laboratórios, os desdobramentos de comprimento de onda são extremamente pequenos. Apesar disso, os espectrógrafos modernos dispõem de um poder de resolução cromático mais que suficiente para medir esses desdobramentos (veja a Seção 36.5).

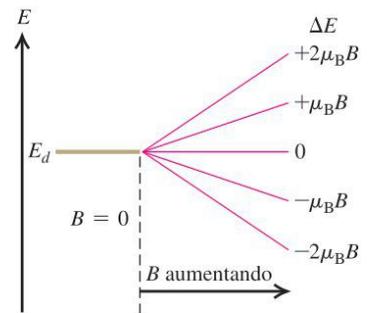
## Regras de seleção

A **Figura 41.14** mostra o que ocorre com um conjunto de estados do nível  $d$  ( $l = 2$ ) à medida que o campo magnético cresce. Os cinco estados,  $m_l = -2, -1, 0, 1$  e  $2$ , são degenerados (possuem a mesma energia) na ausência de campo magnético, mas o campo magnético crescente desdobra o nível de energia removendo a degeneração. A **Figura 41.15** mostra o desdobramento dos estados  $3d$  e  $2p$ . Os níveis de energia são equidistantes e a diferença de energia entre dois níveis adjacentes é igual a  $(\hbar/2m)B = \mu_B B$ . Na ausência de campo magnético, a transição do nível  $3d$  para o  $2p$  produziria uma única linha espectral tal que a energia do fóton emitida é dada por  $E_i - E_f$ . Com o desdobramento dos níveis conforme indicado, poderia parecer que existem cinco possíveis energias para os fótons.

Na realidade, existem apenas três possibilidades. Nem todas as combinações de estados iniciais e finais são possíveis por causa da restrição associada à conservação do momento angular. O fóton geralmente transporta apenas uma unidade ( $\hbar$ ) de momento angular, o que determina a exigência de que, em qualquer transição,  $l$  só pode variar de 1 e  $m_l$  só pode ser 0 ou  $\pm 1$ . Essas exigências são as chamadas **regras de seleção**. As transições que obedecem a essas regras são denominadas *transições permitidas*; as chamadas *transições proibidas* são as que não as seguem. As transições permitidas são indicadas pelas retas contínuas na **Figura 41.15**. Convidamos você a verificar que as nove retas contínuas fornecem apenas três possíveis níveis de energia: a energia na ausência de campo magnético, com valor  $E_i - E_f$ , e os valores acima e abaixo desse nível, ou seja, essa energia mais ou menos  $\Delta E = (\hbar/2m)B = \mu_B B$ . As linhas espectrais correspondentes são mostradas na **Figura 41.12**.

A descrição anterior refere-se ao efeito Zeeman *normal*. Ele é inteiramente pautado na existência do momento angular orbital do elétron. Entretanto, o efeito Zeeman não leva em consideração uma questão bastante importante: o *spin* do elétron, tema da próxima seção.

**Figura 41.14** Esta figura mostra como o desdobramento dos níveis de energia de um estado  $d$  ( $l = 2$ ) depende do módulo  $B$  de um campo magnético externo, considerando a existência de apenas um momento magnético orbital.



**Figura 41.15** A causa do efeito Zeeman normal. O campo magnético produz desdobramento dos níveis de energia, mas as regras de seleção reduzem as possibilidades para somente três alterações de energia, fornecendo somente três frequências e três comprimentos de onda diferentes para os fótons.

