

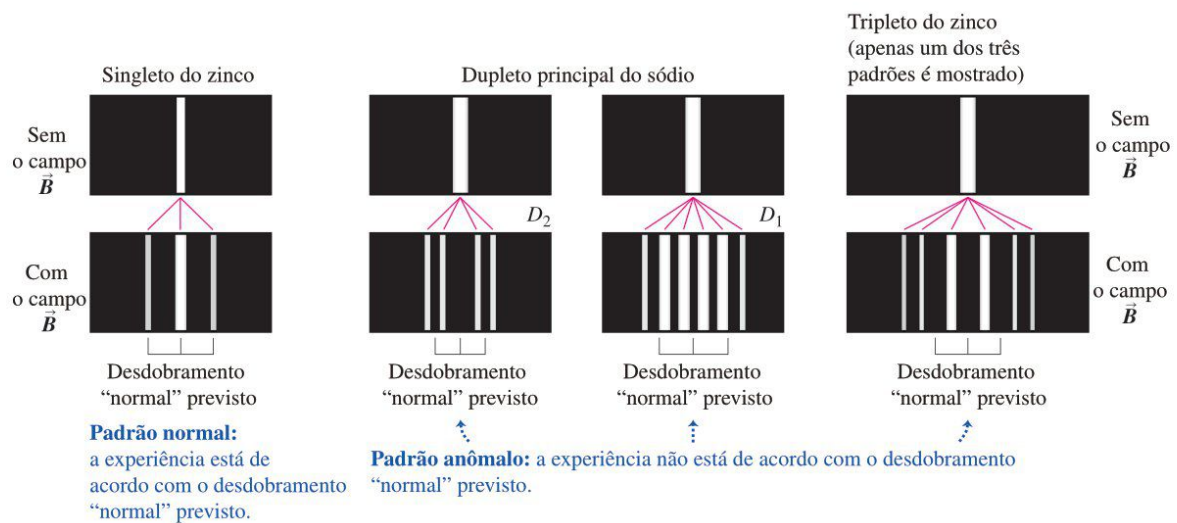
**TESTE SUA COMPREENSÃO DA SEÇÃO 41.4** Nesta seção, consideramos que o campo magnético aponta no sentido  $z$  positivo. Os resultados seriam diferentes se o campo magnético apontasse no sentido  $x$  positivo? **I**

## 41.5 SPIN DO ELÉTRON

Apesar do sucesso da equação de Schrödinger nas previsões dos níveis de energia do átomo de hidrogênio, diversas observações experimentais indicam que ela não é suficiente para explicar todos os comportamentos dos elétrons nos átomos. Em primeiro lugar, porque os espectroscopistas encontraram outros desdobramentos de campo magnético além dos três níveis de energia que estudamos na Seção 41.4 (veja a Figura 41.12). Antes que se entendesse a razão desse comportamento, ele era chamado de efeito Zeeman *anômalo*, para distingui-lo do efeito Zeeman “normal”, estudado na seção anterior. A **Figura 41.16** mostra os dois tipos de desdobramento.

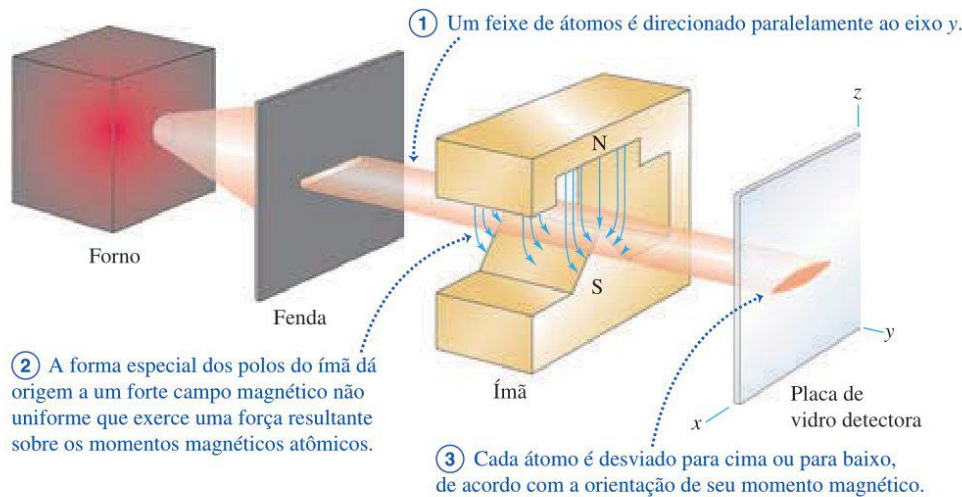
Em segundo lugar, alguns níveis de energia exibem desdobramentos semelhantes aos do efeito Zeeman mesmo na *ausência* de campo magnético externo. Por exemplo, quando as linhas do espectro do átomo de hidrogênio são examinadas com um espectrômetro de elevada resolução, verifica-se que algumas delas são constituídas por linhas muito próximas, chamadas de *multipletos*. Da mesma forma, verifica-se que a linha amarelo-alaranjada do sódio que corresponde à transição  $4p \rightarrow 3s$  do elétron externo forma um duplete (com  $\lambda = 589,0$  nm e  $589,6$  nm), sugerindo que o nível  $4p$  seja de fato constituído por dois níveis separados por uma distância muito pequena. A equação de Schrödinger em sua forma original não previa nenhum desses efeitos.

**Figura 41.16** Ilustrações do efeito Zeeman normal e do efeito Zeeman anômalo para dois elementos. As chaves embaixo de cada ilustração mostram o desdobramento “normal” previsto desprezando-se o efeito do *spin* do elétron.



## A experiência de Stern-Gerlach

Anomalias semelhantes surgiram em 1922 na experiência do feixe de átomos realizada na Alemanha pelos físicos Otto Stern e Walter Gerlach. Quando eles fizeram um feixe de átomos neutros passar através de um campo magnético não uniforme (**Figura 41.17**), os átomos desviaram de acordo com a orientação de seus momentos magnéticos em relação ao campo. Essas experiências demonstraram, de forma muito direta, a quantização do momento angular. Caso existisse apenas o momento angular orbital, a ação do campo magnético produziria um desdobramento do feixe em um número ímpar  $(2l + 1)$  de componentes diferentes. Contudo, alguns

**Figura 41.17** A experiência de Stern-Gerlach.

feixes se desdobraram em um número *par* de componentes. Se usássemos outro símbolo  $j$  para designar um número quântico para um momento angular, fazendo  $2j + 1$  igual a um número par, obteríamos  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ , sugerindo a existência de um número semi-inteiro para o momento angular. Esse comportamento não pode ser entendido com base no modelo de Bohr nem em descrições semelhantes da estrutura atômica.

Em 1925, dois estudantes de pós-graduação na Holanda, Samuel Goudsmidt e George Uhlenbeck, propuseram que o elétron deveria apresentar um movimento adicional. Usando um modelo semiclássico, eles sugeriram que o elétron pudesse se comportar como uma esfera carregada girando, em vez de se comportar como uma partícula puntiforme. Se isso fosse verdade, ele deveria possuir um momento angular de *spin* adicional e um momento magnético correspondente. Se essas grandezas fossem quantizadas de modo análogo ao do momento angular *orbital* e do momento magnético, elas poderiam ser úteis para explicar as anomalias observadas nos níveis de energia.

## Uma analogia para o *spin* do elétron

Para introduzir o conceito de *spin do elétron*, vamos começar com uma analogia. A Terra descreve uma órbita circular em torno do Sol e, ao mesmo tempo, *gira* em torno de seu eixo. Cada um desses movimentos tem seu momento angular associado, que chamaremos, respectivamente, de momento angular *orbital* e momento angular de *spin*. O momento angular total da Terra é dado pela soma vetorial desses dois momentos angulares. Se imaginarmos um modelo no qual a Terra é um corpo puntiforme, ela não teria momento de inércia em torno de seu eixo de *spin* e, portanto, nenhum momento angular de *spin*. Porém, quando incluímos no modelo o tamanho finito da Terra, devemos considerar o momento angular de *spin*.

Suponha que, no modelo de Bohr, o elétron não seja uma carga puntiforme, mas sim uma pequena esfera girando em torno do próprio eixo ao longo de sua órbita. Então, além do momento angular orbital, ele também deve possuir um momento angular de *spin* associado a sua rotação em torno de um eixo próprio. Como a esfera é dotada de carga elétrica, seu movimento de rotação produz correntes e, portanto, surge um momento magnético associado, conforme discutimos na Seção 27.7. Em um campo magnético, o momento magnético de *spin* apresenta uma interação de energia além da produzida pelo momento magnético *orbital* (o efeito Zeeman normal discutido na Seção 41.4). Portanto, deveremos observar desdobramentos Zeeman adicionais produzidos pelo momento magnético de *spin*.

Como dissemos anteriormente, tais desdobramentos *são* efetivamente observados em precisas análises espectroscópicas. Essas e outras experiências mostraram

de modo irrefutável que o elétron *possui* momento angular de *spin* e um correspondente momento magnético de *spin* que não depende do movimento orbital, mas que é intrinsecamente associado ao próprio elétron. A origem desse momento angular de *spin* é fundamentalmente mecânica quântica; portanto, não é correto modelar o elétron como uma esfera carregada em rotação. Entretanto, assim como o modelo de Bohr pode ser uma figura conceitual útil para o movimento de um elétron em um átomo, a analogia de uma esfera girando pode ajudar a visualizar o momento angular de *spin* intrínseco de um elétron.

### Números quânticos de *spin*

Analogamente ao momento angular orbital, o momento angular de *spin* (designado pelo vetor  $\vec{S}$ ) é quantizado. Imagine um dispositivo experimental capaz de medir um componente particular de  $\vec{S}$ , digamos o componente  $S_z$ . Verifica-se que os únicos valores possíveis são dados por

$$\text{Componente } z \text{ do momento angular do } \textit{spin} \text{ do elétron} \quad S_z = m_s \hbar \quad \begin{array}{l} \text{Número quântico magnético do } \textit{spin} = \pm \frac{1}{2} \\ \text{Constante de Planck} \\ \text{dividida por } 2\pi \end{array} \quad (41.36)$$

Essa relação é remanescente da equação  $L_z = m_l \hbar$  para o componente  $z$  do momento angular orbital, exceto que  $|S_z|$  é igual a *um meio* de  $\hbar$  e não um múltiplo *inteiro*. Na analogia do número quântico magnético orbital  $m_l$ , chamamos o número quântico  $m_s$  de **número quântico magnético de *spin***. Como  $m_s$  possui apenas dois valores possíveis,  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ , o vetor do momento angular de *spin*  $\vec{S}$  pode ter apenas duas orientações no espaço em relação ao eixo  $z$ : “*spin para cima*”, com o componente  $z$  de  $+\frac{1}{2}\hbar$ , e “*spin para baixo*”, com o componente  $z$  de  $-\frac{1}{2}\hbar$ .

A Equação 41.36 também sugere que o módulo  $S$  do momento angular de *spin* deva ser dado por uma expressão semelhante à indicada na Equação 41.22 substituindo-se o número quântico orbital  $l$  pelo **número quântico de *spin***  $s = \frac{1}{2}$ :

$$\text{Módulo do momento angular de } \textit{spin} \text{ do elétron} \quad S = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar \quad \begin{array}{l} \text{Valor máximo do número} \\ \text{quântico magnético do } \textit{spin} = \frac{1}{2} \\ \text{Constante de Planck} \\ \text{dividida por } 2\pi \end{array} \quad (41.37)$$

Geralmente o elétron é chamado de “partícula de meio *spin*” ou “partícula com *spin*  $\frac{1}{2}$ ”.

Observamos que, para identificar completamente o estado de um elétron no átomo de hidrogênio, precisamos de *quatro* números quânticos,  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  (descritos na Seção 41.3) para especificar o movimento do elétron relativo ao núcleo, mais o número quântico magnético de *spin*  $m_s$  para especificar a orientação do *spin* do elétron.

Para visualizar o *spin* quantizado de um elétron em um átomo de hidrogênio, imagine a função de distribuição de probabilidade do elétron  $|\psi|^2$  como uma nuvem cercandoo o núcleo como a mostrada nas figuras 41.9 e 41.10. Imagine então muitas setas de *spin* minúsculas distribuídas através da nuvem, todas com componentes no sentido  $+z$  ou com componentes no sentido  $-z$ . Mas não leve essa imagem tão a sério.

Assim como o momento magnético orbital do elétron é proporcional a seu momento angular orbital  $\vec{L}$  (veja a Seção 41.4), o momento magnético do *spin* do elétron é proporcional a seu momento angular do *spin*  $\vec{S}$ . Verifica-se que o componente  $z$  do momento magnético de *spin* ( $\mu_z$ ) relaciona-se a  $S_z$  por

$$\mu_z = -(2,00232) \frac{e}{2m} S_z \quad (41.38)$$

onde  $m$  e  $-e$  são (como de costume) a massa e a carga do elétron. Quando o átomo é colocado na presença de um campo magnético, a energia de interação  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  do momento de dipolo magnético de *spin* com o campo produz um desdobramento adicional dos níveis de energia com um correspondente desdobramento das linhas espectrais.

A Equação 41.38 mostra que a razão giromagnética para o *spin* do elétron é aproximadamente igual ao dobro do valor de  $e/2m$  correspondente à razão entre o momento angular *orbital* e o momento de dipolo magnético. Esse resultado não possui qualquer analogia clássica. Contudo, em 1928 Paul Dirac desenvolveu uma generalização relativística da equação de Schrödinger para elétrons. Sua equação forneceu uma razão giromagnética exatamente igual a  $2(e/2m)$ . Foram necessárias outras duas décadas para o desenvolvimento de uma área da física chamada de *eletrodinâmica quântica*, abreviada por QED, que prevê o valor que escrevemos anteriormente com “apenas” seis algarismos significativos, como 2,00232. Na verdade, a QED prevê um valor que concorda com o valor experimental atualmente aceito, igual a 2,00231930436153(53), o que torna a QED a teoria mais precisa em toda a ciência.

**BIO Aplicação Spins do elétron e datação das origens humanas** Em muitos átomos, o *spin* resultante de todos os elétrons é zero (a quantidade de elétrons “*spin* para cima” é igual à de elétrons “*spin* para baixo”). Se esses átomos forem ionizados e perderem um elétron, no entanto, o *spin* resultante do íon que permanece será não nulo. Isso acontece naturalmente no esmalte do dente, onde a ionização é causada pela radioatividade no ambiente. Quanto mais tempo um dente for exposto, mais íons estarão presentes. Para determinar a idade dos dentes fósseis, como os encontrados neste crânio de *Homo neanderthalensis*, uma amostra do esmalte é colocada em um campo magnético forte. Os *spins* do íon se alinham em sentidos opostos a seu campo (tornando-se “*spin* para baixo”). A amostra, então, é iluminada com fótons de micro-ondas com a energia exata para inverter os *spins* para a configuração de energia mais alta alinhada com o campo (“*spin* para cima”). A quantidade de energia de micro-ondas absorvida nesse processo (chamada *ressonância de spin do elétron*) indica o número de íons presentes e, portanto, a idade do esmalte.



### EXEMPLO 41.6 ENERGIA DO SPIN DO ELÉTRON EM UM CAMPO MAGNÉTICO

Calcule a energia de interação para um elétron no estado  $l = 0$  (que não possui momento magnético orbital) em um campo magnético com módulo igual a 2,00 T.

#### SOLUÇÃO

**IDENTIFICAR E PREPARAR:** para  $l = 0$ , o elétron possui momento angular orbital zero e momento magnético orbital zero. Portanto, a única interação magnética é a que se observa entre o campo  $\vec{B}$  e o momento magnético do *spin*  $\vec{\mu}$ . Pela Equação 41.28, a energia de interação é  $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ . Como na Seção 41.4, fazemos que  $\vec{B}$  seja o sentido  $z$  positivo, de modo que  $U = -\mu_z B$  (Equação 41.32). A Equação 41.38 determina  $\mu_z$  em função de  $S_z$ , e a Equação 41.36 fornece  $S_z$ .

**EXECUTAR:** combinando as equações 41.36 e 41.38, temos

$$\begin{aligned} \mu_z &= -(2,00232) \left( \frac{e}{2m} \right) \left( \pm \frac{1}{2} \hbar \right) \\ &= \mp \frac{1}{2} (2,00232) \left( \frac{e \hbar}{2m} \right) = \mp (1,00116) \mu_B \\ &= \mp (1,00116) (9,274 \times 10^{-24} \text{ J/T}) \\ &= \mp 9,285 \times 10^{-24} \text{ J/T} = \mp 5,795 \times 10^{-5} \text{ eV/T} \end{aligned}$$

Então, pela Equação 41.32,

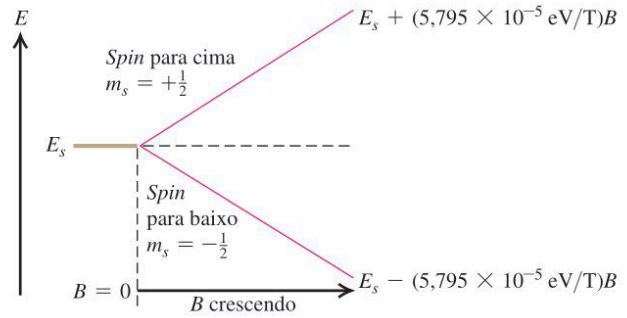
$$\begin{aligned} U &= -\mu_z B = \pm (9,285 \times 10^{-24} \text{ J/T}) (2,00 \text{ T}) \\ &= \pm 1,86 \times 10^{-23} \text{ J} = \pm 1,16 \times 10^{-4} \text{ eV} \end{aligned}$$

O valor positivo de  $U$  e o valor negativo de  $\mu_z$  correspondem a  $S_z = +\frac{1}{2}\hbar$  (*spin* para cima); o valor negativo de  $U$  e o valor positivo de  $\mu_z$  correspondem a  $S_z = -\frac{1}{2}\hbar$  (*spin* para baixo).

**AVALIAR:** vamos verificar os sinais dos nossos resultados. Se o *spin* do elétron for para baixo, o momento angular  $\vec{S}$  do *spin* geralmente aponta para o sentido contrário ao de  $\vec{B}$ . Portanto, o momento magnético  $\vec{\mu}$  (que tem o sentido contrário ao de  $\vec{S}$  porque a carga do elétron é negativa) geralmente tem sentido paralelo ao de  $\vec{B}$  e  $\mu_z$  é positivo. Da Equação 41.28,  $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , a energia de interação é negativa se  $\vec{\mu}$  e  $\vec{B}$  forem paralelos. Nossos resultados mostram que  $U$  é realmente negativo nesse caso. Podemos, da mesma forma, confirmar que  $U$  precisa ser positivo e  $\mu_z$  negativo para que o *spin* de um elétron seja para cima.

As linhas vermelhas na **Figura 41.18** mostram como as energias de interação para os dois estados de *spin* variam com o módulo do campo magnético  $B$ . Os gráficos são linhas retas porque, pela Equação 41.32,  $U$  é proporcional a  $B$ .

**Figura 41.18** O nível  $l = 0$  de um único elétron é desdobrado pela interação entre o momento magnético de *spin* e um campo magnético externo. Quanto maior for o módulo  $B$  do campo magnético, maior será o desdobramento. A grandeza  $5,795 \times 10^{-5}$  eV/T é exatamente  $(1,00116) \mu_B$ .



### Acoplamento *spin*–órbita

Dissemos anteriormente que o momento de dipolo magnético de *spin* pode produzir desdobramentos dos níveis de energia mesmo na *ausência* de campos magnéticos externos. Uma das causas envolve o movimento orbital do elétron. No modelo de Bohr, um observador que se deslocasse com o elétron veria o núcleo positivo girar em torno dele (do mesmo modo que um observador na Terra vê o Sol girar em torno dela). Esse movimento relativo produz um campo magnético no local onde se encontra o elétron, campo que é medido pelo observador solidário com o elétron. Ocorre uma interação entre esse campo magnético induzido e o momento magnético de *spin*, produzindo o desdobramento de cada nível em dois níveis correspondentes às duas possíveis orientações do *spin* do elétron.

A discussão baseada no modelo de Bohr não deve ser levada muito a sério, mas um resultado semelhante pode ser obtido por meio da equação de Schrödinger. A energia de interação  $U$  pode ser expressa em termos do produto escalar dos vetores  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  do momento angular. Esse efeito, chamado **acoplamento *spin*–órbita**, é responsável pela pequena diferença entre os níveis de energia excitados mais baixos do sódio indicados na Figura 39.19a e pelo correspondente duplete (589,0 nm e 589,6 nm) no espectro do sódio.

#### EXEMPLO 41.7 UM CAMPO MAGNÉTICO EFETIVO

Para seis algarismos significativos, os comprimentos de onda das duas linhas espectrais que compõem o duplete de sódio são  $\lambda_1 = 588,995$  nm e  $\lambda_2 = 589,592$  nm. Calcule o campo magnético efetivo que atua sobre o elétron nos níveis de energia  $3p$  do átomo de sódio.

#### SOLUÇÃO

**IDENTIFICAR E PREPARAR:** as duas linhas do duplete de sódio resultam da transição dos dois níveis  $3p$ , que são desdobrados pelo acoplamento *spin*–órbita, para o nível  $3s$ , que *não* sofre desdobramento porque  $L = 0$ . Imaginamos o acoplamento *spin*–órbita como uma interação entre o momento magnético do *spin* do elétron e um campo magnético efetivo gerado pelo núcleo. Este exemplo é como o inverso do Exemplo 41.6: lá,  $B$  era dado e precisávamos calcular a diferença de energia entre os dois estados do *spin*, enquanto aqui usamos a diferença de energia para encontrar a incógnita  $B$ . A diferença de energia entre os dois níveis  $3p$  é igual à diferença de energia entre os dois fótons do duplete de sódio. Usaremos essa relação e os resultados do Exemplo 41.6 para determinar  $B$ .

**EXECUTAR:** as energias dos dois fótons são  $E_1 = hc/\lambda_1$  e  $E_2 = hc/\lambda_2$ . Aqui,  $E_1 > E_2$  porque  $\lambda_1 < \lambda_2$ ; então, a diferença em suas energias é

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} = hc \left( \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 \lambda_1} \right) \\ &= (4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(2,998 \times 10^8 \text{ m/s}) \\ &\quad \times \frac{(589,592 \times 10^{-9} \text{ m}) - (588,995 \times 10^{-9} \text{ m})}{(589,592 \times 10^{-9} \text{ m})(588,995 \times 10^{-9} \text{ m})} \\ &= 0,00213 \text{ eV} = 3,41 \times 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

Isso iguala a diferença de energia entre os dois níveis  $3p$ . A interação *spin*–órbita eleva um nível em  $1,7 \times 10^{-22}$  J (metade de  $3,41 \times 10^{-22}$  J) e abaixa o outro em  $1,7 \times 10^{-22}$  J. De acordo com o Exemplo 41.6, o valor em que cada estado é elevado ou abaixado é  $|U| = (1,00116) \mu_B B$ ; logo,

$$B = \left| \frac{U}{(1,00116) \mu_B} \right| = \frac{1,70 \times 10^{-22} \text{ J}}{9,28 \times 10^{-24} \text{ J/T}} = 18,0 \text{ T}$$

**AVALIAR:** esse resultado revela que o campo magnético efetivo a que um elétron é submetido é *muito* forte. Para produzir um campo magnético contínuo com esse valor, seria necessário usar um eletroímã moderno muito sofisticado.

## Combinando os momentos angulares orbital e de *spin*

O momento angular orbital e o momento angular de *spin* (respectivamente,  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$ ) podem ser combinados de diversas maneiras. A soma vetorial de  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  é o momento angular *total*  $\vec{J}$ , definido por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (41.39)$$

Os valores possíveis para o módulo  $J$  são dados com base no número quântico  $j$ , chamado **número quântico do momento angular total**:

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (41.40)$$

Então, é possível a existência de estados em que  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Os estados  $l + \frac{1}{2}$  correspondem ao caso em que os componentes na direção  $z$  dos vetores  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são paralelos; o valor  $l - \frac{1}{2}$  corresponde ao caso em que os componentes na direção  $z$  de  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são antiparalelos. Por exemplo, quando  $l = 1$ ,  $j$  pode ser igual a  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{3}{2}$ . Em outra notação espectroscópica, esses estados  $p$  são designados por  $^2P_{1/2}$  e  $^2P_{3/2}$ , respectivamente. O índice superior indica o número possível de orientações de *spin*, a letra  $P$  (agora maiúscula) indica estados com  $l = 1$  e o índice inferior indica o valor de  $j$ . Utilizamos essa notação na Figura 38.19a para indicar os níveis de energia do átomo de sódio.

Além dos deslocamentos nos níveis de energia decorrentes dos efeitos magnéticos dentro do átomo, existem deslocamentos da mesma magnitude decorrentes das correções relativísticas para a energia cinética do elétron. (No modelo de Bohr, um elétron na órbita  $n = 1$  do hidrogênio se move a aproximadamente 1% da velocidade da luz.) O termo “estrutura fina” refere-se aos deslocamentos no nível de energia causados pelos efeitos magnéticos e relativísticos em conjunto, bem como aos desdobramentos de linha resultantes desses deslocamentos. Incluindo esses efeitos, os níveis de energia do átomo de hidrogênio são

Níveis de energia do hidrogênio, incluindo estrutura fina

Constante da estrutura fina

$$E_{n,j} = -\frac{13,60 \text{ eV}}{n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (41.41)$$

Número quântico principal ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

Número quântico do momento angular total

A *constante da estrutura fina*  $\alpha$  que aparece na Equação 41.41 é um número adimensional:

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} = 7,2973525698(24) \times 10^{-3} \quad (\text{constante da estrutura fina}) \quad (41.42)$$

Para cinco algarismos significativos,  $\alpha = 7,2974 \times 10^{-3} = 1/137,04$ .

Na Seção 41.3, descobrimos que os níveis de energia do átomo de hidrogênio são degenerados: todos os estados que apresentam o mesmo número quântico principal  $n$  possuem a mesma energia. Nossa abordagem mais completa incluindo estrutura fina mostra que essa degeneração é removida: os estados com o mesmo valor  $n$ , mas diferentes valores do número quântico do momento angular total  $j$ , possuem energias diferentes. O Exemplo 41.8 ilustra isso para os níveis  $n = 2$  do hidrogênio.