

O modelo atômico de Schroedinger

AULA

10

Metas da aula

Introduzir e analisar o modelo atômico de Schroedinger.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- conceituar probabilidade e função;
- fazer a representação gráfica de uma função;
- discutir o conceito de orbital atômico;
- identificar as diferenças entre o tratamento clássico e o tratamento quântico do átomo de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Na aula passada, desenvolvemos e analisamos o modelo atômico de Bohr. No processo de desenvolvimento deste modelo deparamos com algumas coisas muito estranhas ao nosso mundo macroscópico; por exemplo, o fato de não termos como seguir a trajetória de um elétron qualquer no átomo é bastante curioso. Afinal, no nosso mundo macroscópico, a não ser por uma impossibilidade prática, nada nos impede de seguir o movimento de qualquer objeto ao longo do tempo. Outra coisa mais estranha ainda é o fato de a energia de um átomo qualquer só poder ter certos valores *discretos*. E, como as moléculas são formadas de átomos, é bem *provável* que isto também seja verdade para a energia das moléculas. Esta *discretização* da energia também nada tem a ver com o nosso mundo macroscópico.

Nesta aula, vamos apresentar o melhor modelo de átomo que já foi concebido. Com ele, poderemos construir toda uma base de entendimento da estrutura e das propriedades dos átomos e, a partir deste conhecimento, poderemos entender também as propriedades das moléculas, suas semelhanças e diferenças. Poderemos finalmente explicar por que água e óleo não se misturam, por que só existem duas moléculas com a fórmula química C_2H_6O e responder a todas as outras perguntas que foram formuladas em aulas anteriores, cada uma no seu devido tempo.

Na apresentação desse novo modelo atômico, os detalhes matemáticos não serão discutidos. Mais tarde, após você já ter estudado algumas disciplinas de Matemática e de Física, voltaremos a discutir esse assunto, de forma mais rigorosa.

Mas, antes de começarmos a falar do átomo de Schroedinger, gostaria de introduzir alguns conceitos importantes, que serão fundamentais para o nosso entendimento desse modelo atômico.

O CONCEITO DE PROBABILIDADE

Probabilidade é uma das muitas palavras que usamos no nosso dia-a-dia, nas mais diferentes situações. Mas o que ela realmente significa? O conceito de probabilidade é muito importante em ciência, e os matemáticos e estatísticos dedicam a ele especial atenção. Entretanto, não é minha intenção discorrer sobre Teoria de Probabilidades, mas somente introduzir alguns conceitos que nos serão úteis na Química.

No primeiro parágrafo da Introdução, usei propositadamente o termo *provável* na frase: “E, como as moléculas são formadas de átomos, é bem *provável* que isto também seja verdade para a energia

das moléculas.” O que eu quis dizer com isso? Quis dizer que há uma possibilidade de que a energia das moléculas também varie de forma discreta. Da mesma forma, eu poderia dizer que é *pouco provável* que o Friburguense ganhe o campeonato carioca de futebol, para indicar que há uma possibilidade muito pequena de isto vir a acontecer. Portanto, o conceito de probabilidade está ligado à possibilidade de uma determinada coisa acontecer.

Mas veja o seguinte. Quando dizemos que é pouco provável que o Friburguense ganhe o campeonato, *não estamos eliminando* inteiramente a possibilidade de ele ganhar. Só estamos dizendo que a chance dele é muito pequena. Portanto, o conceito de probabilidade expressa também o *grau de incerteza* que temos sobre determinado acontecimento.

Esse conceito seria pouco útil em ciência se não pudéssemos, de alguma forma, atribuir à probabilidade um valor numérico, ou seja, quantificá-la. Você certamente já ouviu no noticiário do rádio ou da televisão que determinado time tem 30% de probabilidade de ser rebaixado para a segunda divisão do Campeonato Brasileiro de Futebol, ou alguém dizer que a probabilidade de ganhar a Mega-Sena é de 1 em não sei quantos milhões.

Existem várias diferentes maneiras de quantificar a probabilidade de certo evento acontecer, e algumas podem ser bastante complexas. A maneira mais simples possível seria definir a probabilidade de um evento ocorrer como a *razão entre o número de casos favoráveis pelo total de casos possíveis*.

Espere aí... Eventos, casos, o que é isso afinal? Os matemáticos adoram definições desse tipo. Vamos examinar alguns exemplos para você ver que não é nada tão complicado assim.

Exemplo 1: Cara ou coroa?

Jogue uma moeda para cima e deixe-a cair sobre uma mesa. Ao cair sobre a mesa, duas coisas podem acontecer: ou ela cai expondo o lado que tem a figura (cara), ou o lado que tem o número (coroa). Os possíveis eventos são a moeda cair exibindo a cara ou a coroa. Só há *uma* maneira possível de dar cara ou de dar coroa, e são *dois* (cara e coroa) os casos possíveis. Portanto, a partir dessa definição:

probabilidade de o evento “cara” ocorrer = $1 / 2 = 0,5$ e
 probabilidade de o evento “coroa” ocorrer = $1 / 2 = 0,5$.

Isto significa dizer que os eventos “cara” e “coroa” são igualmente *prováveis*. Assim sendo, se jogássemos 100 vezes a mesma moeda, como os eventos são igualmente prováveis, teríamos a probabilidade de obter 50 resultados “cara” e 50 outros “coroa”. 50 vezes em 100, ou seja, 50%. Portanto, outra forma de expressar essas probabilidades seria:

probabilidade de o evento “cara” ocorrer = 50% e
 probabilidade de o evento “coroa” ocorrer = 50%.

Agora, muita atenção. Isto *não quer dizer* que iremos obter 50 vezes “cara” e 50 vezes “coroa” se realmente repetirmos cem vezes a experiência com a mesma moeda.

Exemplo 2: Acertando na Mega-Sena

Para ganhar a Mega-Sena, você tem de acertar os seis números sorteados (evento) dentre os números de 1 a 60. Se você só marcar seis números na sua cartela, só haverá *uma* maneira possível de acertar na Mega-Sena, ou seja, os seis números sorteados têm de ser exatamente aqueles seis que você escolheu. E quantos grupos de seis números *diferentes* (diferentes eventos) eu posso formar com os números de 1 a 60? Bem, esse número é bastante grande e vale 50.063.860 (cinquenta milhões, sessenta e três mil, oitocentos e sessenta). Portanto, partindo dessa definição, a probabilidade de acertar a Mega-Sena, marcando somente seis números na cartela, será:

$$P = 1/50.063.860 = 1,99 \times 10^{-8} = 0,0000000199$$

Muito pequena, não é? Apesar disso, há gente que ganha jogando somente seis números!

Que conclusões podemos tirar desses dois exemplos? A primeira conclusão é que a probabilidade é expressa por um *número positivo, entre 0 e 1, inclusive*. Um evento impossível de acontecer terá probabilidade “0”, enquanto um evento que certamente ocorrerá terá probabilidade

igual a “1”. A segunda é que um *evento*, mesmo com probabilidade muito pequena, pode também ocorrer.

Por exemplo, não precisamos fazer cálculo algum para dizer que a probabilidade de serem sorteados os números 1, 4, 39, 43, 54 e 62 na Mega-Sena é *zero*. Claro! Esse é um *evento impossível*, porque o número 62 não faz parte do jogo. De forma análoga, se você apostar em todos os cavalos numa determinada corrida, também não precisamos fazer cálculo algum para dizer que a probabilidade de você acertar o vencedor é *um*, pois *sempre haverá um vencedor*, desde que a corrida não seja cancelada.

Agora, preste bastante atenção. O fato de calcularmos a probabilidade de certo evento ser igual a zero não significa necessariamente que ele não possa ocorrer. Quer ver? No caso da moeda, qual a probabilidade de ela cair de pé? Como excluímos a possibilidade desse evento, a probabilidade é zero. Mas ela pode, sim, cair de pé. O problema é que podemos passar a vida inteira jogando moedas sem que nenhuma caia de pé. Assim, a coisa mais simples a fazer é considerar como zero a probabilidade de esse evento (moeda cair de pé) acontecer.

Antes de encerrar esta seção, quero lhe mostrar, por meio de um caso bem simples, que calcular probabilidade nem sempre é tão fácil quanto pode parecer. Nos dois exemplos anteriores, todos os possíveis eventos são *igualmente prováveis*: os resultados “cara” ou “coroa”, ou qualquer um dos 50.063.860 grupos de seis números da Mega-Sena. Imagine agora o Campeonato Carioca de Futebol sendo disputado por dez times. Qual seria a probabilidade de o Friburguense ganhar o campeonato?

Se seguirmos os exemplos anteriores, a resposta será que a probabilidade vale 1 dividido por 10, isto é, $1/10 = 0,1$, ou 10%. Mas não creio que você concorde com esse resultado, pois ele implica que todos os dez times têm a *mesma probabilidade* de vencer o campeonato, e você sabe que isto não é verdade. O Fluminense, o Flamengo, o Vasco e o Botafogo terão seguramente maior probabilidade de vencer o campeonato, já que a qualidade técnica de seus times é, em geral, superior à dos demais. O problema passa a ser o de como *quantificar* a maior qualidade técnica desses times, de forma a incorporá-la no cálculo das probabilidades. E isto não é simples. Alguma sugestão?

O CONCEITO DE FUNÇÃO

Outro importante conceito, do qual faremos uso freqüente, é o de função. Esta é outra palavra que usamos no nosso dia-a-dia com diferentes significados. Mas, como você já sabe, em ciência ela terá de ser usada com um único significado.

Você já deve ter entrado em alguma loja para tirar cópia xerox, não é? O preço varia, de lugar para lugar, mas em geral uma cópia comum (em preto-e-branco) custa cerca de R\$ 0,18 (dezoito centavos). Dependendo do número de cópias tiradas (por exemplo, 27) e do conhecimento de aritmética do funcionário que faz as cópias, pode ficar complicado, e demorado, calcular o preço a pagar. Não sei se você já observou, mas em muitas das lojas que fazem cópias, coladas numa parede próxima à máquina, existe uma tabela com duas colunas, uma contendo o número de cópias tiradas e outra com o preço correspondente àquele número de cópias. Assim, o funcionário procura, na coluna “número de cópias”, o número correspondente às cópias tiradas e na mesma linha da coluna “total a pagar” ele fica sabendo quanto o cliente terá de pagar. Pode parecer prático, mas a tabela terá de ser refeita a cada mudança de preço da cópia. Além disso, pode aparecer alguém querendo tirar um número de cópias muito maior do que o previsto na tabela.

Bem, o dono daquele bar do seu amigo (veja a Aula 2) achou que seria uma boa idéia adotar um sistema parecido. Ele havia lançado, com grande sucesso, a seguinte promoção: consumindo chope e salgadinho, o cliente teria um desconto de 10% no preço total. Para facilitar a vida do funcionário da caixa, que levava certo tempo para conseguir calcular a despesa dos clientes, pediu ao filho que preparasse uma tabela daquelas, igual à das lojas de cópias xerox. E foi feita a tal tabela, com duas colunas: “Chope + Salgadinho” e “Total”. Na primeira coluna, a tabela continha os números 1, 2, 3 etc. , que significavam 1 chope + 1 salgadinho, 2 chopes + 2 salgadinhos etc. , e na coluna “Total” aparecia o preço a pagar, já com o desconto. Ótimo.

O problema é que na primeira sexta-feira da promoção, com o bar pondo gente pelo ladrão, armou-se uma grande confusão porque várias das mesas haviam consumido mais salgadinhos do que chope, e outras, mais chopes do que salgadinhos. O pobre do funcionário da caixa não sabia como calcular a despesa porque diferentes combinações

de números de salgadinhos e de chopes não faziam parte da tabela! Foi um verdadeiro pandemônio. A solução encontrada pelo dono do bar foi pedir ao filho que preparasse outra tabela, contendo *todas as combinações possíveis de números de chopes e de salgadinhos!* Você consegue imaginar o tamanho dessa tabela?

Bem, tem de haver uma solução mais prática. Se o dono do bar, ou o seu filho, tivesse noção do que é uma “função”, nada disso teria acontecido. Vejamos por quê. A informação contida nas tabelas (da xerox ou do bar) expressa simplesmente uma relação entre conjuntos de números. Por exemplo, a tabela da xerox expressa a seguinte regra entre os valores das duas colunas:

$$\text{“Total a pagar”} = (\text{número de cópias}) \times (\text{preço de uma cópia}) \quad (1)$$

De forma análoga, a tabela do bar expressa a seguinte relação entre o total da despesa e o número de chopes e salgadinhos:

$$\begin{aligned} \text{“Total a pagar”} &= (\text{número de chopes}) \times (\text{preço de um chope}) + \\ &+ (\text{número de salgadinhos}) \times (\text{preço de um salgadinho}) - (\text{desconto}) \quad (2) \end{aligned}$$

Pois bem, uma *função* nada mais é do que uma regra que nos permite relacionar dois ou mais conjuntos de números. Simples, não é? Por exemplo, no caso das cópias xerox, temos dois conjuntos de números: o total a pagar e o número de cópias. Se substituirmos, na expressão (1), o “preço de uma cópia” pelo seu valor correspondente (0,18), a regra para obter o “total a pagar” a partir do “número de cópias” pode ser assim escrita:

$$\text{“Total a pagar”} = 0,18 \times (\text{número de cópias}) \quad (3).$$

Assim, a expressão (3) define a *função* (regra) por meio da qual podemos obter o total a pagar sabendo-se o número de cópias tiradas. Dizemos então que o “*total a pagar*” é uma *função* do “*número de cópias*”, função esta definida pela expressão (3).

No caso da despesa do bar, se um chope custar R\$ 4,00 e um salgado R\$ 1,50, a *função*, ou seja, a regra que nos permite relacionar o total a pagar com o número de chopes e de salgados consumidos, pode ser escrita como:

“Total a pagar” = $4,00 \times (\text{número de chopes}) + 1,50 \times (\text{número de salgadinhos}) - (\text{desconto})$ (4).

Não sei se você percebeu, mas a expressão (3), ou a *função* (3), resume, em *uma só linha*, as informações de toda a tabela da loja de cópias. De forma análoga, a *função* (4) resume, *em duas linhas*, todas as informações da imensa tabela do bar. Muito legal essa tal de função, não é? E com a vantagem adicional de que qualquer preço pode ser facilmente alterado.

As expressões (3) e (4) podem ficar mais simples ainda, quer ver? Em vez de ficar escrevendo “total a pagar”, “número disso”, “número daquilo” etc., podemos usar um *símbolo* para representar cada uma dessas quantidades. Que símbolo? Sei lá. Qualquer um. Eu, por exemplo, gosto de usar as letras do nosso alfabeto, mas outras pessoas preferem usar letras do alfabeto grego. Que diferença isso faz? Nenhuma. É só um símbolo. Mas você precisa ter dois cuidados: a) *definir claramente o que cada símbolo significa*; b) *não usar um mesmo símbolo para representar coisas diferentes*.

Vamos lá, então. Na expressão (3), eu vou representar “total a pagar” pela letra “y”, e “número de cópias” pela letra “x”. Usando esses dois símbolos, a *função* (3) fica assim:

$$y = 0,18 \times x$$

Como a letra “x” é muito popular em Matemática, para não confundi-la com o sinal de multiplicação, \times , por convenção não escrevemos este último na expressão da função. Ou seja, em vez de $0,18 \times x$, escrevemos simplesmente $0,18x$:

$$y = 0,18x \quad (5).$$

Mas não se esqueça de que $0,18x$ significa 0,18 vezes o valor de x . Esse procedimento, para o sinal de multiplicação, é adotado na expressão de qualquer função.

Agora voltemos à expressão (4). Para representar o “total a pagar”, vou também usar a letra “y”, mas poderia ter escolhido outra qualquer. E para “número de chopes”, “número de salgadinhos” e “desconto”, vou usar os símbolos “x”, “u” e “t”, respectivamente. Assim, a expressão da *função* (4) ficaria:

$$y = 4x + 1,5u - t \quad (6).$$

Lembre-se de que $4x$ significa 4 vezes o valor de x e de que $1,5u$ significa 1,5 vezes o valor de u .

Você consegue notar alguma diferença entre as funções (5) e (6)? Bem, na função (5), o total a pagar só depende do número de cópias. Em outras palavras, o valor de y só depende do valor de x , e o valor de y só pode variar se o valor de x variar. Podemos resumir todas essas informações de uma forma bem compacta, escrevendo:

$$y = f(x) = 0,18x \quad (\text{lê-se: } y \text{ igual a } f \text{ de } x) \quad (7).$$

Essa expressão indica que y é uma *função* de *uma só variável* x , $f(x)$, e que dado o valor da variável x (número de cópias), o valor de y (custo das cópias) é determinado multiplicando-se o valor de x por 0,18. Simples e bonito, não é?

Olhando agora para a função (6), eu lhe pergunto? De quantas variáveis depende o valor da despesa no bar? Creio que você ficaria tentado a dizer que o valor da despesa, y , é uma função de três variáveis: x , u e t . Certo? Não, errado! Veja só. Eu posso tomar tantos chopes (variável x) e comer tantos salgadinhos (variável u) quanto eu quiser, ou agüentar. Mas o valor do desconto (t) vai depender de quantos chopes e salgadinhos foram consumidos. Portanto, o valor do desconto, t , vai depender dos valores de x e de u .

O desconto foi estabelecido pelo dono do bar em 10%, ou seja, para cada R\$ 100,00 de consumo o freguês ganha R\$ 10,00 de desconto. Se um freguês consumir x chopes e u salgadinhos, ele terá de pagar, *sem o desconto*, a quantia de $(4x + 1,5u)$ reais, você concorda? Portanto, o desconto será igual a 10% deste valor e a função (6) pode ser reescrita como:

$$y = 0,9 (4x + 1,5u) \quad (8).$$

Dessa forma, fica claro que o total a pagar, no caso do bar, é uma *função de somente duas variáveis*, x e u :

$$y = f(x, u) = 0,9 (4x + 1,5u) \quad (9).$$



ATIVIDADES

1. Aumento de desconto

Mostre que a função (9) expressa corretamente o total da despesa a pagar, já com o desconto de 10%. Como ficaria a expressão da função caso o desconto fosse de 15%?

RESPOSTA COMENTADA

Digamos que tenham sido consumidos 5 chopes e 5 salgadinhos. O total a pagar, sem desconto, seria: $y = 4 \times 5 + 1,5 \times 5 = 27,5$. Mas 10% deste valor correspondem a R\$ 2,75. Então o valor a ser pago será: $R\$ 27,5 - R\$ 2,75 = R\$ 24,75$. Se, por outro lado, usássemos a função (9), teríamos $y = 0,9 \times (4 \times 5 + 1,5 \times 5) = 24,75$ reais. Se o desconto for de 15%, o valor a ser pago será $100\% - 15\% = 85\%$. Deste modo, podemos escrever a função como $y = f(x, u) = 0,85(4x + 1,5u)$.

2. Trocando as letras

Reescreva as funções (5) e (9) usando outros símbolos para representar as variáveis. Identifique cada símbolo usado.

RESPOSTA COMENTADA

Na expressão (5), poderíamos chamar o total a pagar de t e a quantidade de cópias de c . A nova expressão ficaria $t = 0,18c$. Já na função (9) poderíamos chamar o total a pagar de t , o número de chopes de c e o número de salgadinhos de s . A expressão ficaria $t = 0,9(4c + 1,5s)$.

Na função (7), eu posso escolher o valor que eu quiser para a variável x (número de cópias), mas o valor da variável y (preço das cópias) só será conhecido depois de escolhido o valor de x . Em outras palavras, o valor de y depende do valor atribuído a x . Para destacar esta situação de dependência, define-se x como a variável independente e y

como a variável dependente. De maneira análoga, na função (9), x e u são as variáveis independentes e y a variável dependente.

Mais uma coisa, antes de encerrar esta seção: no parágrafo anterior, eu disse que poderia escolher qualquer valor para a variável x (número de cópias). Você concorda? Espero que não. Veja só. Eu não posso, escolher meia cópia, 4,37 cópias ou -3 cópias, não é? Não faz sentido algum. Eu posso, escolher qualquer valor para x desde que seja um número inteiro e positivo, ou seja, o número de cópias (x) não pode variar continuamente, mas só discretamente. Em outras palavras, x é uma variável discreta na função (7).

O conjunto de valores de x , a variável independente, para os quais a função $y = f(x)$ pode ser definida, é chamado de domínio da função. E o conjunto correspondente de valores da função é chamado de contradomínio. No caso das cópias, o domínio é o conjunto dos números inteiros e positivos.



ATIVIDADE

3. Discreto ou contínuo?

Para o caso da despesa total no bar, as variáveis independentes da função (9) são discretas ou contínuas? De que maneira poderíamos transformar pelo menos uma delas em variável contínua?

RESPOSTA COMENTADA

O número de salgadinhos é claramente uma variável discreta. O número de chopes também, uma vez que ele é normalmente vendido em quantidades fixas, por exemplo 300 mL (mililitros). Então, o número de chopes será o número de unidades de 300 mL que bebermos. No entanto, o dono do bar poderia mudar a forma de cobrar a quantidade de chope. Por exemplo, se em vez de cobrar um certo valor por 300 mL de chope, ele poderia estabelecer que o preço seria cobrado por mililitros, digamos um centavo por mililitro. Você poderia beber, por exemplo, 550,5 mL e para saber o quanto cobrar o dono do bar multiplicaria este valor por um centavo. Assim, a quantidade de chopes consumidos deixa de ser uma variável discreta – número de copos de chope – e passa a ser uma variável contínua – volume de chope consumido.

Nas disciplinas de Cálculo, você vai aprender que existem diferentes tipos de funções e diferentes maneiras de classificá-las, de acordo com as suas propriedades. Entretanto, há uma diferença que deve, desde já, ser salientada. Nas disciplinas de Química e de Física, os símbolos que aparecem nas funções estão *sempre* representando alguma coisa bem definida (concentração de reagentes, campo magnético etc). Por outro lado, nos cursos de Cálculo, o objetivo é apresentar e discutir o conceito de função (e suas propriedades) de uma maneira bem geral, sem se preocupar com o que ela possa estar representando. Isso faz sentido porque uma mesma função pode representar várias coisas diferentes. Por exemplo, se um supermercado oferecer uma promoção *café com açúcar*, de modo que, para cada quilo de café (R\$ 4,00) e de açúcar (R\$ 1,50) comprados, o freguês tenha 10% de desconto, a função que fornece o preço da compra, já com o desconto, é a mesma que usamos para calcular a despesa no bar.

Assim, nos cursos de Cálculo, se você se sentir desconfortável quando aparecer algo como “Seja a função $z = f(x, y) = 3x + 7y + 2xy$, definida no intervalo...”, tente imaginar uma situação em que ela possa ser usada. Aliás, isso seria um excelente exercício (ou seria uma atividade?) para você treinar como representar os resultados de uma experiência, ou o comportamento de um sistema químico, por meio de uma função.



ATIVIDADE

4. Agora a função é sua

Invente uma função de três variáveis e descreva uma situação qualquer em que ela possa ser usada. Identifique cada um dos símbolos utilizados.

COMENTÁRIO

Não há uma única resposta para esta questão. Uma possível seria a seguinte: calcular o gasto total com a saúde de uma certa população. Digamos que se tenha chegado

à conclusão de que numa cidade o gasto na área de saúde relativo a uma criança seja de R\$ 500,00 por mês. No caso de um adulto, o gasto seria de R\$ 200,00 e de um idoso, R\$ 800,00. Para saber o gasto total, teríamos a seguinte função $t = 500c + 200a + 800i$, em que t é o gasto total num mês, c representa o número de crianças, a e i representam o número de adultos e idosos respectivamente.

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UMA FUNÇÃO

Dependendo da situação, a representação de uma função por meio da sua expressão matemática nem sempre é a mais conveniente. Muitas vezes, não é o valor exato da função que nos interessa, mas sim seu comportamento à medida que a variável independente assume os mais diversos valores. Por exemplo, dependendo da forma da função, isto é, da sua expressão matemática, seu valor pode aumentar ou diminuir quando aumentamos o valor da variável independente, x . Pode também oscilar, isto é, aumentar até certo valor de x e depois diminuir se continuarmos aumentando x .

É possível representar a relação entre as variáveis dependente e independente, de uma forma que tem forte apelo visual e que nos permite facilmente estabelecer o padrão de comportamento da função, à medida que a variável independente muda de valor.

O primeiro passo para a representação gráfica de uma função de uma única variável, $y = f(x)$, envolve a construção de um sistema de eixos *coordenados*, que nada mais é do que dois segmentos de reta, perpendiculares entre si, que se cortam num ponto, que denominamos de origem do sistema. Sobre esses dois *eixos*, construímos escalas, tal qual numa régua, de forma que o *zero* das duas escalas coincida com a *origem* do sistema. O sentido de crescimento dos valores nas escalas é indicado por uma seta colocada num dos extremos dos segmentos de reta.

Para construir a representação gráfica, procede-se da seguinte maneira: na escala do eixo horizontal, chamado de eixo das *abscissas*, marcamos um determinado valor (x_1) da variável independente (x) e na escala do eixo vertical, chamado de eixo das *ordenadas*, lançamos o valor correspondente da função, $f(x_1)$, ou seja, da variável dependente (y). A partir do ponto x_1 , traçamos uma linha paralela ao eixo das ordenadas

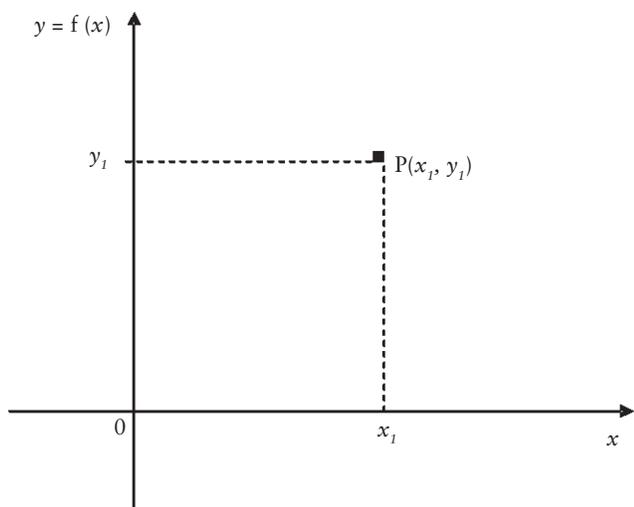


Figura 10.1: Ponto representativo do valor da função $y = f(x)$ quando a variável independente é igual a x_1 .

e, a partir do ponto y_1 , outra linha paralela ao eixo das abscissas. A interseção dessas linhas determina o ponto P_1 , que, no gráfico, representa o valor da função quando a variável independente for igual a x_1 (**Figura 10.1**).

Procedendo de maneira análoga para outros valores de x (x_2, x_3, x_4, x_5 etc.), determinamos a posição dos pontos P_2, P_3, P_4, P_5 etc., que representam o valor da função para aqueles valores da variável independente. Se repetirmos esta operação para um número bastante grande de diferentes valores de x , acabaremos com um número igualmente grande de pontos P , bem próximos uns dos outros.

Se finalmente ligarmos todos esses pontos por uma linha, obteremos o *gráfico* da função $f(x)$ ou a *representação gráfica* da função $f(x)$.

A cada ponto P da representação gráfica da função está associado um par de valores (x, y) . Dessa forma, a posição de qualquer ponto do gráfico fica perfeitamente determinada pelos valores de x e de y a ele associados. Por exemplo, a posição do ponto P_8 é definida pelo par de valores (x_8, y_8) . Os valores (x_i, y_i) que determinam a posição do ponto P_i no gráfico são chamados de *coordenadas do ponto* P_i .

Na **Figura 10.2**, mostramos a representação gráfica das funções que descrevem como as concentrações ($[A]$, $[B]$ e $[C]$) dos reagentes A, B e C variam com o tempo, ao longo da reação consecutiva $A \rightarrow B \rightarrow C$.

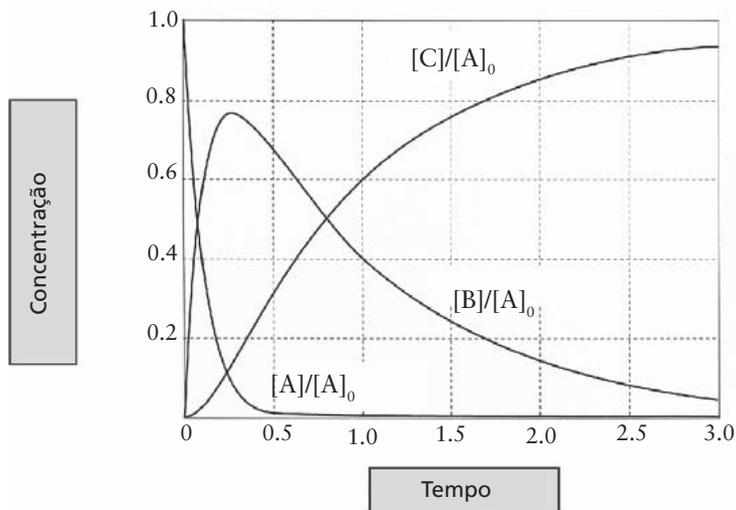


Figura 10.2: Representação gráfica das funções que descrevem a variação das concentrações das substâncias A, B e C com o tempo.

Funções de duas variáveis

Até agora, a nossa discussão foi feita para funções de uma única variável independente: $y = f(x)$. Para a representação gráfica deste tipo de função, precisamos de somente dois eixos coordenados: um para especificar o valor da variável independente e outro para especificar o valor correspondente da função. Dessa forma, a representação gráfica dessas funções são sempre linhas (curvas ou retas) no plano definido pelos dois eixos coordenados.

Muito bem. Mas como representar graficamente uma função de mais de uma variável, por exemplo, $z = f(x, y) = x^4 - y^4$? Neste caso, precisaremos de três eixos coordenados, dois para as variáveis independentes x e y , e um terceiro para o valor da função, z . A representação agora é mais difícil de ser feita e também de se visualizar. Isto porque, em vez de linhas num plano, a representação gráfica dará origem a superfícies no espaço tridimensional definido pelos três eixos coordenados. Mas, com a ajuda de computadores, podemos construir essas representações.

O processo de construção é muito parecido com o caso da função de uma variável. Os três eixos coordenados, todos perpendiculares entre si, estão mostrados na **Figura 10.3**. Se você tiver dificuldade de perceber que os eixos são todos perpendiculares, olhe para qualquer canto da sua casa onde duas paredes perpendiculares se encontram.

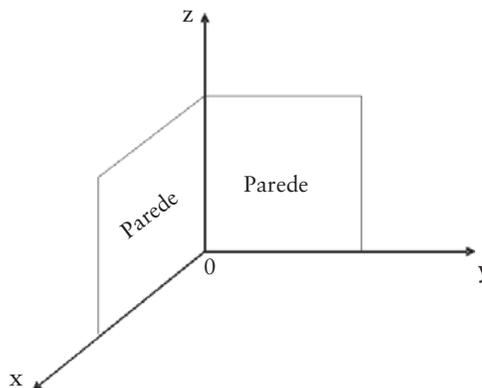
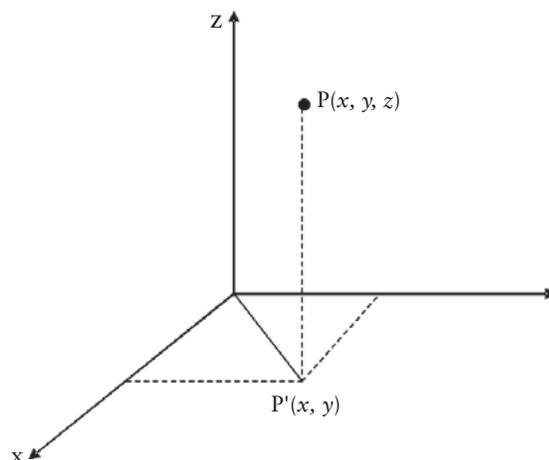


Figura 10.3: Representação de três eixos coordenados perpendiculares entre si.

Escolhemos um par de valores (x, y) e, como se estivéssemos tratando de uma função de uma variável, marcamos o ponto P' no plano definido pelos eixos X e Y (**Figura 10.4**). Em seguida, calculamos o valor da função no ponto P' , isto é, para o par de valores (x, y) . Finalmente, a partir do ponto P' , traçamos uma reta, perpendicular ao plano XY

(ou seja, paralela ao eixo Z) e de tamanho igual ao valor calculado da função z . O ponto P, de coordenadas (x, y, z) , na extremidade desta reta, representa o valor da função z para o par de valores (x, y) .

Figura 10.4: Ponto representativo do valor da função $z = f(x, y)$ para o de valores (x, y) das variáveis independentes.



Repetindo essa operação para diferentes valores das variáveis independentes, vamos obter um conjunto de pontos no espaço, representando diferentes valores da função. Unindo-se esses pontos, obtemos a representação gráfica da função (Figura 10.5).

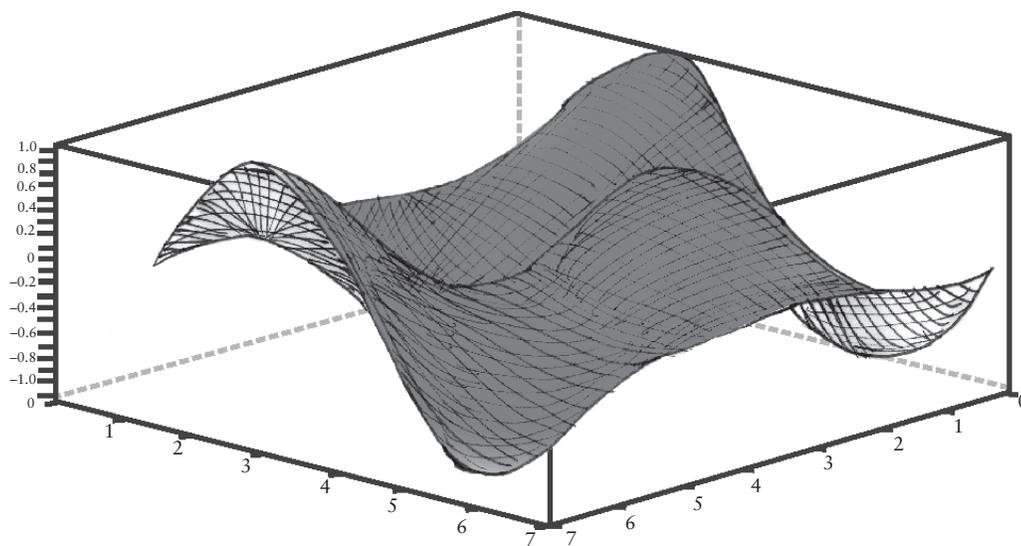


Figura 10.5: Representação gráfica da função $z = f(x, y) = x^4 - y^4$.

Agora, a cada ponto P da superfície que representa a função estão associadas três coordenadas: x , y e z .

Sistemas de coordenadas

Dado o gráfico de uma função, podemos determinar as coordenadas de qualquer ponto do gráfico por meio do processo inverso ao da sua construção. Ou seja, escolhido um ponto P qualquer do gráfico, traçamos, a partir dele, retas paralelas aos eixos coordenados. As interseções dessas retas com os eixos determinam as coordenadas (x, y) do ponto. Na verdade, este processo inverso nos permite, do conhecimento do gráfico da função, determinar seu valor (y) para qualquer valor de x .

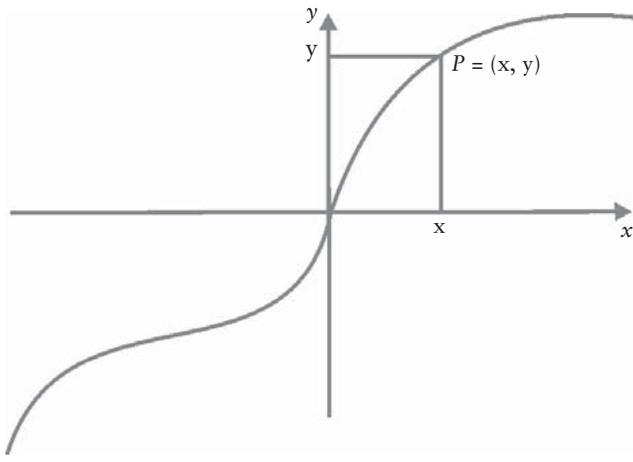


Figura 10.6: Obtenção do valor da função (y), no ponto x , a partir do gráfico da função.

Entretanto, existe outra maneira de especificar a posição de um ponto P qualquer do gráfico de uma função, conforme mostrado na figura a seguir. A posição do ponto P fica perfeitamente determinada pelo valor da sua distância à origem do sistema de coordenadas, r , e pelo ângulo ϕ . A distância r nada mais é do que o módulo do vetor cuja origem coincide com a do sistema de coordenadas e cuja extremidade coincide com o ponto P. Por sua vez, ϕ é o ângulo formado pelo vetor r e o eixo das abscissas.

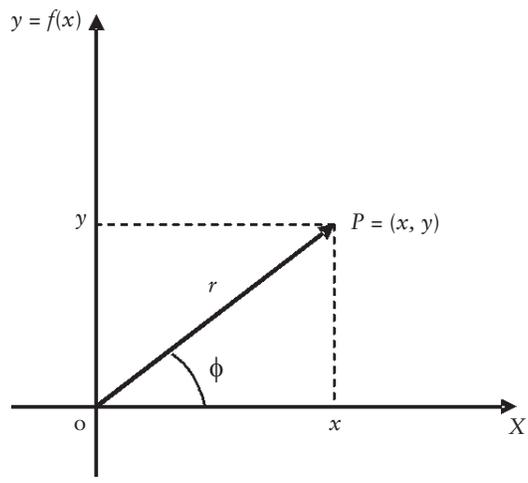


Figura 10.7: Representação do ponto $P(x, y)$ em coordenadas polares.

Dessa forma, a posição do ponto P pode ser especificada tanto pelo valor das coordenadas (x, y) quanto das coordenadas (r, ϕ) . Porém, como elas definem o *mesmo ponto* no gráfico da função, deve existir uma relação entre elas. Qual? Não é difícil estabelecer essa relação, mas você vai precisar se lembrar de um pouco de trigonometria.

Na **Figura 10.7** podemos facilmente identificar um triângulo retângulo de lados r (hipotenusa) e catetos iguais a x e y . Por definição, o seno e o co-seno do ângulo ϕ valem:

$$\text{sen } (\phi) = \text{cateto oposto ao ângulo} / \text{hipotenusa}$$

$$\text{cos } (\phi) = \text{cateto adjacente ao ângulo} / \text{hipotenusa}$$

Colocando os valores nas expressões anteriores, obtemos:

$$\text{sen } \phi = y / r \quad \text{e} \quad \text{cos } \phi = x / r$$

ou $y = r \text{ sen } \phi \quad \text{e} \quad x = r \text{ cos } \phi$ (10).

Evidentemente, as relações expressas na equação (10) valem entre as coordenadas de *qualquer ponto P*.



ATIVIDADE

5. Relações inversas

Estabeleça as relações inversas: $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ e $\text{tg}\phi = y/x$

RESPOSTA COMENTADA

No primeiro caso, podemos escrever:

$$x^2 + y^2 = r^2 (\text{cos } \phi)^2 + r^2 (\text{sen } \phi)^2 = r^2 [(\text{cos } \phi)^2 + (\text{sen } \phi)^2]$$

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad \text{ou} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

No segundo caso: $\text{tg } \phi = [\text{sen } \phi / \text{cos } \phi] = (y/r) / (x/r) = y/x$

As coordenadas (x, y) são chamadas de *cartesianas*, enquanto as coordenadas (r, ϕ) são chamadas de polares. Portanto, podemos usar dois *sistemas de coordenadas, cartesianas ou polares*, para especificar a posição de um ponto qualquer no gráfico da função. Qual deles usar? O que for mais conveniente para representar a função na qual estamos interessados. Nos exemplos que daremos mais adiante, você vai perceber como fazer essa escolha.

Vamos fazer uma breve recapitulação. Para construir uma representação gráfica da função $y = f(x)$, atribuímos diferentes valores a x , calculamos os valores correspondentes de y e determinamos a posição dos pontos P , da representação gráfica da função. Assim procedendo, construímos uma representação gráfica da função no *sistema de coordenadas cartesianas*.

Agora veja o seguinte. Se existe uma relação entre as coordenadas cartesianas (x, y) e as polares (r, ϕ) – equação (10) –, podemos construir uma representação gráfica da função também *em coordenadas polares*. Como? Muito simples. Podemos reescrever a expressão da função em coordenadas polares, substituindo a variável x por $(r \cos \phi)$ e a variável y por $(r \sin \phi)$, em todos os lugares em que elas aparecerem na expressão da função. Com a nova expressão da função, agora *em coordenadas polares*, podemos repetir o procedimento adotado na construção da representação gráfica da função usando coordenadas cartesianas. Obtemos, assim, a *representação gráfica da função em coordenadas polares*.

E no caso de uma função de duas variáveis? Será que poderíamos também especificar a posição de cada ponto da superfície por meio de coordenadas polares? Sim, podemos. Vejamos como fazer.

Na **Figura 10.8**, representamos um ponto P qualquer da superfície e indicamos as suas coordenadas cartesianas (x, y, z) . Na mesma figura estão indicadas as coordenadas polares (r, θ, ϕ) . A coordenada r (o módulo de \vec{r}) é a distância do ponto P à origem do sistema de coordenadas, θ é o ângulo entre \vec{r} e o eixo Z , e ϕ é o ângulo entre o eixo X e a reta r' que marca a distância do ponto $P'(x, y)$ à origem do sistema de eixos coordenados.

Figura 10.8: Representação de um ponto P qualquer em termos das suas coordenadas cartesianas (x, y, z) e polares (r, θ, φ).

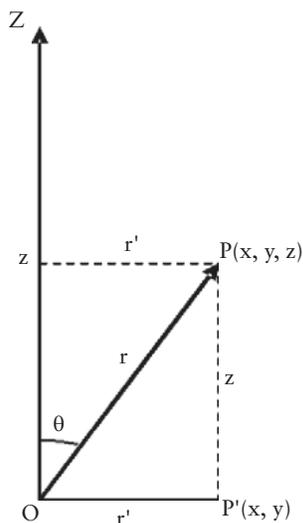
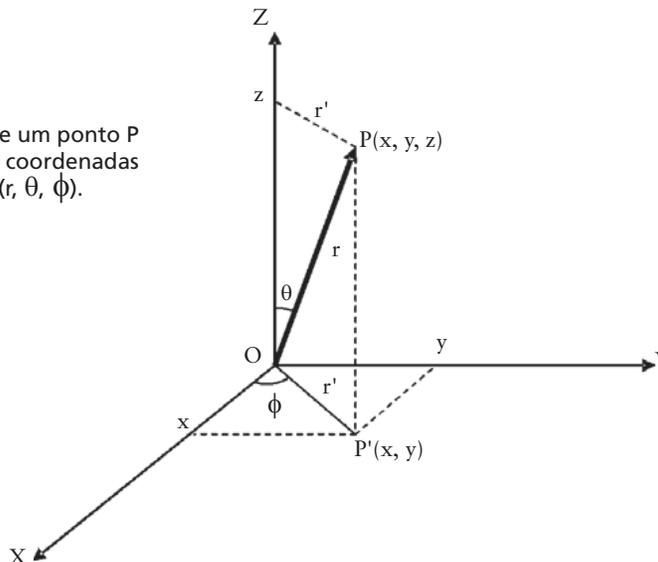


Figura 10.9: Representação do ponto P no plano da página.

Na verdade, essa distância é a mesma do ponto P ao eixo Z. Vamos novamente usar um pouco de trigonometria. Não é difícil reconhecer que r, r' e z são os lados de um triângulo retângulo, cuja hipotenusa é igual a r, ou seja, o módulo de \vec{r} . Para facilitar a visualização, fiz coincidir o plano que contém todos aqueles elementos com o plano da página (Figura 10.9).

Ficou mais fácil de ver, não é? Usando agora um pouco de trigonometria, podemos escrever:

$$z = r \cos \theta$$

$$r' = r \sin \theta$$

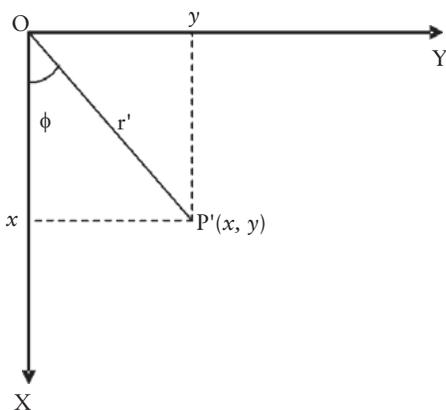


Figura 10.10: Representação do ponto P' no plano da página.

Já sabemos então como expressar a coordenada cartesiana z em termos das coordenadas polares. E quanto às coordenadas x e y? Bem, elas são as coordenadas do ponto P' (x, y), que está no plano XY (Figura 10.8). Colocando este plano coincidente com o plano da página (Figura 10.10) para facilitar a visualização, não é difícil perceber que:

$$x = r' \cos \phi$$

$$y = r' \sin \phi$$

Mas, como $r' = r \operatorname{sen} \theta$, obtemos finalmente as relações entre as coordenadas cartesianas de qualquer ponto P e as respectivas coordenadas polares:

$$\begin{aligned}x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\quad (11).$$

Agora, se quisermos construir uma representação gráfica da função em coordenadas polares, basta substituir as variáveis x , y e z , na expressão da função, pelas relações (11). Obteremos assim a expressão da função em coordenadas polares, a partir da qual poderemos construir a representação gráfica desejada.



ATIVIDADE

6. Mais relações inversas

Estabeleça as relações inversas:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \operatorname{tg} \phi = y/x \quad \cos \theta = z/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

RESPOSTA COMENTADA

No primeiro caso, podemos escrever:

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \phi + r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \operatorname{sen}^2 \phi + r^2 \cos^2 \theta$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \phi + r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \operatorname{sen}^2 \phi + r^2 \cos^2 \theta$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 (\operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \phi + \operatorname{sen}^2 \theta \operatorname{sen}^2 \phi + \cos^2 \theta)$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \left(\underbrace{\cos^2 \phi + \operatorname{sen}^2 \phi}_1 \right) + r^2 \cos^2 \theta$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \operatorname{sen}^2 \theta + r^2 \cos^2 \theta = r^2 \left(\underbrace{\operatorname{sen}^2 \theta + \cos^2 \theta}_1 \right) = r^2$$

$$\text{ou } r^2 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

O segundo é semelhante ao que ocorre na Atividade 5.

No terceiro caso, temos:

$$\cos\theta = z/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \Rightarrow z = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \cos\theta = r \cos\theta$$

O ÁTOMO DE SCHROEDINGER

Finalmente, vamos iniciar a nossa discussão sobre o modelo atômico de Schroedinger. A apresentação que se segue é bastante não-convencional. Os aspectos matemáticos do desenvolvimento do modelo não serão considerados, e vamos nos concentrar em explorar, ao máximo, os aspectos conceituais do modelo. Mais adiante, quando você já tiver concluído algumas disciplinas de Física e de Matemática, voltaremos a examinar o modelo de Schroedinger, de forma rigorosa.

É importante alertá-lo, desde já, de que se trata de um modelo bastante abstrato, uma vez que ele se propõe a descrever o comportamento de átomos e moléculas, entidades que habitam um mundo ao qual não temos acesso direto. A compreensão e o uso desse modelo exigirão, da sua parte, um certo esforço, principalmente no sentido de evitar a tentação de buscar comparações entre o comportamento dos sistemas macroscópicos e o de átomos e moléculas. Por exemplo, de nada adiantará tentar imaginar como os elétrons estão se movimentando em relação ao núcleo, porque o modelo que vamos apresentar não incorpora a idéia de trajetória.

Se, ao longo desse processo, você se sentir desconfortável e começar a se questionar quão longe ou próximo da realidade esse modelo nos leva, lembre-se de que construímos modelos para tentar entender como a natureza funciona e não necessariamente para retratá-la. Ou seja, o *objetivo da ciência é tentar entender como a natureza funciona, mas não por que ela funciona da forma que a percebemos.*

De volta ao átomo de hidrogênio

Como vimos na aula passada, em seu modelo Bohr imaginou que o elétron num átomo de hidrogênio se movia em órbitas circulares, em torno do núcleo. Considerando que o movimento do elétron pudesse ser descrito pelas leis clássicas (as leis de Newton do mundo macroscópico),

ele chegou a uma expressão que relacionava a energia do átomo com o raio da órbita (equação (8) da Aula 9). Para cada valor diferente de raio, o átomo teria um valor diferente de energia.

Bohr também sugeriu que os espectros atômicos seriam resultantes do processo de absorção ou de emissão de energia pelo átomo quando um elétron muda de órbita. A natureza discreta dos espectros atômicos levou Bohr à conclusão de que os níveis de energia dos átomos também deveriam ser discretos. Isso implicava que só certas órbitas seriam permitidas (equação (8) da Aula 9). Mas não só os níveis de energia e os raios das órbitas. Classicamente, qualquer objeto, de massa m e velocidade, em movimento circular possui *momento angular* \vec{L} (veja Aula 2), cujo módulo vale mvr , onde r é o raio da órbita. Como só certos valores de r são permitidos, o momento angular também variaria de forma discreta. Assim, o estado de um elétron do átomo podia ser caracterizado pelo seu valor de energia e de momento angular.

Em suma, Bohr desenvolveu seu modelo fazendo *uso das equações clássicas de movimento, mas impondo a discretização da energia* (e as demais dela decorrentes: raio da órbita, momento angular), algo estranho ao mundo clássico, mas de forma que o modelo pudesse dar conta das observações experimentais. Entretanto, como também já vimos, essa estratégia só funcionou para o átomo de hidrogênio. O fracasso de vários grandes nomes da ciência, na tentativa de melhorar o modelo de Bohr, deixava clara a necessidade de novas estratégias para o entendimento do mundo microscópico.

Erwin Schroedinger, físico austríaco, ao contrário da estratégia seguida por Bohr, resolveu desenvolver uma nova equação que fosse capaz de descrever o comportamento dos elétrons num átomo. Ou seja, uma equação que fosse capaz de descrever o mundo microscópico. Em 1926, Schroedinger publicou vários trabalhos pioneiros, nos quais apresentava a nova equação, que hoje leva o seu nome, e diversas aplicações, entre elas, o tratamento do átomo de hidrogênio.

Sem entrar nos detalhes matemáticos, vamos discutir os resultados da aplicação da equação de Schroedinger ao átomo de hidrogênio. A equação inventada por Schroedinger é de um tipo muito especial, denominada pelos matemáticos de equação de autovalor. A solução deste tipo de equação fornece um conjunto de *funções* (chamadas de *autofunções*) que descrevem o comportamento do sistema que está sendo representado pela equação, e também um conjunto de números,

chamados de *autovalores*. As autofunções e os autovalores estão relacionados entre si de tal forma que *a cada autofunção corresponde um determinado autovalor*. O significado das autofunções e dos autovalores depende do sistema cujo comportamento estamos tentando representar pela equação de autovalor.

No caso da equação de Schroedinger (ES), os autovalores correspondem aos possíveis valores de *energia* do átomo. As autofunções, que Schroedinger resolveu representar pela letra grega Ψ (lembre-se de que você pode escolher qualquer outra letra), são funções da *posição dos elétrons no átomo*, $\Psi(x, y, z)$. Mas qual seria o significado dessas funções? Vamos examinar os autovalores e, em seguida, voltaremos ao problema do significado de Ψ .

Os autovalores da ES para o átomo de hidrogênio

Os autovalores da equação de Schroedinger para um átomo são os possíveis *valores de energia* do átomo. A primeira coisa notável é que tanto a discretização da energia quanto a do momento angular *surgem espontaneamente* da solução da equação de Schroedinger. Ao contrário do modelo de Bohr, em que essas condições são impostas, a equação de Schroedinger *só tem solução possível para certos valores de energia do átomo e de momento angular do elétron*.

Os possíveis valores de energia para o átomo de hidrogênio, obtidos da resolução da equação de Schroedinger, são dados pela seguinte expressão:

$$E_n = - \frac{Rhc}{n^2} \quad (12),$$

em que R é uma constante, denominada constante de Rydberg, h é a constante de Planck (ver Aula 9, equação 12), c a velocidade da luz e n um número inteiro, cujo menor valor possível é igual a 1 ($n = 1, 2, 3, 4$ etc.). A *unidade de medida* da energia vai depender do *sistema de unidades* escolhido para expressar os valores de R , h e c . Como o numerador da expressão (12) é uma constante, a energia só pode variar se variarmos o valor de n . Mas, como n é uma variável discreta, a energia do átomo também variará discretamente, como observado experimentalmente. O número n é chamado de *número quântico principal*, porque ele *quantifica*, isto é, define o valor (*quantum* = valor em latim) da energia do átomo. Portanto, a energia do átomo é *quantizada* (quantificada) pelo valor de n .

Os possíveis valores de momento angular para o elétron no átomo de hidrogênio, obtidos da equação de Schroedinger, são:

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (13),$$

onde l é também um número inteiro, cujo menor valor é igual a zero ($l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ etc.). A *unidade de medida* do momento angular vai depender do *sistema de unidades* escolhido para expressar o valor de h . O número l é chamado de *número quântico de momento angular ou número quântico orbital*, uma vez que ele *quantiza* (quantifica) o valor do momento angular.

Existe ainda um terceiro número quântico que, a exemplo dos números n e l , surge também naturalmente da resolução da ES. Ele é o número quântico m , chamado de número quântico *magnético*. Os possíveis valores de m são:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \text{ etc.}$$

A razão para este nome tem a ver com o fato de que, quando o átomo é colocado na presença de um *campo magnético externo*, seus níveis de energia se modificam pela sua interação com o campo e passam a depender também do número m . Voltaremos a este ponto em breve.

Há outra coisa muito interessante que surge naturalmente da resolução da equação de Schroedinger. Os valores de n , l e m não são independentes uns dos outros. Dado um valor de n , os possíveis valores de l são:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (14).$$

E, para um dado um valor de l , os possíveis valores de m são:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Por exemplo, para $n = 2$, teremos:

$$\begin{array}{l} l = 0 \quad m = 0 \\ \text{e} \quad l = 1 \quad m = -1, 0, +1. \end{array}$$

As autofunções da ES para o átomo de hidrogênio

O estado de um átomo de hidrogênio pode ser definido pelo valor da energia do átomo (n) e do momento angular do elétron (l). Na presença de um campo magnético externo e constante, precisamos também do número quântico magnético (m) para definir o estado do átomo. A cada estado possível do átomo, está associada uma autofunção correspondente. Assim, para identificar que autofunção está associada a um determinado estado do átomo, usamos a seguinte notação: $\Psi_{n,l,m}(x, y, z)$. Mas qual a expressão dessas autofunções? Bem, elas são obtidas da resolução da ES. Por exemplo:

$$\Psi_{1,0,0}(x, y, z) = N_{1s} \exp(-\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}/a_0)$$

$$\Psi_{2,0,0}(x, y, z) = N_{2s} (2 - \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}/a_0) \exp(-\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}/a_0)$$

$$\Psi_{2,1,0}(x, y, z) = N_{2p} (r/a_0) \exp(-\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}/a_0)$$

onde N_{1s} , N_{2s} , N_{2p} e a_0 são constantes, cujos significados veremos logo adiante.

De posse da expressão das funções, poderíamos pensar em construir suas representações gráficas, para termos uma idéia de como elas se parecem. Lembre-se de que nas expressões das autofunções acima, (x, y, z) representam as coordenadas que definem a posição do elétron em relação ao núcleo. Para construir esta representação gráfica, podemos construir um sistema de eixos tal que a sua origem coincida com a posição do núcleo atômico. Assim, as coordenadas (x, y, z) indicariam a posição do elétron em relação ao núcleo.

Mas espere! Para fazer tal representação, precisaríamos de quatro eixos coordenados, todos perpendiculares entre si. Três para as variáveis (x, y, z) e um quarto eixo para o valor da função $\Psi_{n,l,m}(x, y, z)$. Você consegue imaginar como colocar isso no papel? Eu também não. E creio que ninguém conseguiria fazer isso. Que tal tentarmos reescrever as funções em coordenadas polares (r, θ, ϕ) ?

Usando as relações que obtivemos anteriormente, as três funções podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = N_{1s} \exp(-r/a_0)$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = N_{2s} (2 - r/a_0) \exp(-r/a_0)$$

$$\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = N_{2pz} (r/a_0) \exp(-r/a_0) \cos \theta$$

Muito mais simples, não é? Está vendo como a escolha apropriada do sistema de coordenadas pode simplificar a nossa vida? Este é só um exemplo. Veja que as duas primeiras funções, na verdade, só dependem da coordenada r , ou seja, da distância do elétron ao núcleo. Já a terceira função depende também do ângulo θ . Agora, sim, podemos fazer representações gráficas das funções, mas em coordenadas polares.

Antes de prosseguir com a construção do gráfico dessas funções, eu gostaria de introduzir outra notação, que é preferencialmente usada para designar as autofunções. No lugar do valor de l , como mostrado antes, usa-se uma letra para representar esse número quântico. Essa notação já era usada pelos espectroscopistas, muito antes de Schroedinger inventar a sua equação. E, como o sindicato dos espectroscopistas foi sempre muito forte, a *notação espectroscópica* prevaleceu. A relação entre o valor de l e a sua letra equivalente é a seguinte:

l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9 ...
letra	s	p	d	f	g	h	i	k	l	m ... (notação espectroscópica)

A partir de $l = 5$ seguimos as letras do alfabeto, pulando a letra **j**, pois esta letra já era usada para outra finalidade, como mostraremos adiante.

As autofunções para qualquer espécie atômica *com um único elétron* (por exemplo: He^+ , Li^{2+} etc.) são muito similares às do átomo de hidrogênio. Essas espécies atômicas, com um único elétron, são também chamadas de *átomos hidrogenóides*, embora sejam todas espécies iônicas. A única coisa que diferencia os átomos hidrogenóides é a carga nuclear, ou seja, o número atômico Z . Para o átomo de hidrogênio temos $Z = 1$, para o He^+ , $Z = 2$ etc. O valor de Z é também a única diferença que existe entre as funções de onda dos átomos hidrogenóides. Portanto, nas expressões a seguir, se colocarmos $Z = 1$, estaremos descrevendo as funções de onda do átomo de hidrogênio. Se fizermos $Z = 3$, teremos

as autofunções do átomo hidrogenóide Li^{2+} . Vejamos agora mais algumas autofunções para um átomo de hidrogenóide, já em coordenadas polares e na notação espectroscópica:

$$\Psi_{1s} = N_{1s} \exp(-Zr/a_0)$$

$$\Psi_{2s} = N_{2s} (2 - Zr/a_0) \exp(-Zr/a_0)$$

$$\Psi_{2p0} = N_{2p0} (Zr/a_0) \exp(-Zr/a_0) \cos \theta$$

$$\Psi_{2p1} = N_{2p1} (Zr/a_0) \exp(-Zr/a_0) \sin \theta \exp(i\phi)$$

$$\Psi_{2p,-1} = N_{2p,-1} (Zr/a_0) \exp(-Zr/a_0) \sin \theta \exp(-i\phi)$$

$$\Psi_{3s} = N_{3s} [27 - 18(Zr/a_0) + 2(Z/a_0)^2] \exp(-Zr/3a_0)$$

$$\Psi_{3p0} = N_{3p0} [(6 - Zr/a_0) - (Zr/a_0)^2] \exp(-Zr/3a_0) \cos \theta$$

$$\Psi_{3p1} = N_{3p1} [(6 - Zr/a_0) - (Zr/a_0)^2] \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \exp(i\phi)$$

$$\Psi_{3p,-1} = N_{3p,-1} [(6 - Zr/a_0) - (Zr/a_0)^2] \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \exp(-i\phi)$$

$$\Psi_{3d0} = N_{3d0} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Psi_{3d1} = N_{3d1} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \theta \exp(i\phi)$$

$$\Psi_{3d,-1} = N_{3d,-1} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \theta \exp(-i\phi)$$

$$\Psi_{3d2} = N_{3d2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \exp(2i\phi)$$

$$\Psi_{3d,-2} = N_{3d,-2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \exp(-2i\phi)$$

Examine essas expressões com atenção e você verá que todas elas podem ser escritas como um produto de dois fatores: um que só depende da coordenada r , e outro que depende das coordenadas (θ, ϕ) ,

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

O fato de a função ψ poder ser separada numa parte *radial* (que só depende de r) e numa parte *angular* simplifica ainda mais nossa tarefa de representação gráfica.

Há outra coisa a notar nas expressões das autofunções. Elas só dependem do ângulo ϕ quando o número quântico magnético, m , é diferente de zero. E a dependência é sempre do tipo $e^{-im\phi}$. Isto significa que para $m \neq 0$, as autofunções são todas *complexas*. Antes que você se desespere, deixe-me dizer que não há nada de complexo com relação a este tipo de função. Elas são muito úteis e aparecem com frequência em problemas de Física e de Química. O problema é que, para fazer o gráfico de uma função complexa, precisaríamos de um eixo para representar sua parte real, e outro para representar a sua parte imaginária, e isso pode dificultar a representação gráfica da parte angular das autofunções.

Na disciplina Pré-cálculo você aprenderá que os números complexos podem ser representados sob a forma polar, e que $e^{-im\phi}$ pode ser escrito da seguinte maneira:

$$e^{-im\phi} = \cos(m\phi) - i \operatorname{sen}(m\phi), \quad (15a)$$

$$\text{e também que : } e^{im\phi} = \cos(m\phi) + i \operatorname{sen}(m\phi) \quad (15b)$$

Usando essas duas últimas relações, podemos, a partir das autofunções complexas, construir outras, equivalentes, mas reais. É muito simples. Se somarmos as expressões (15a) e (15b), obteremos:

$$e^{im\phi} + e^{-im\phi} = 2 \cos(m\phi) \quad (16)$$

Agora, se subtrairmos essas expressões e dividirmos o resultado por i , vamos obter:

$$[e^{im\phi} - e^{-im\phi}] / i = 2 \operatorname{sen}(m\phi) \quad (17)$$

Pronto, resolvido o problema. Por exemplo, podemos combinar as autofunções ψ_{2p1} e ψ_{2p-1} para obter duas outras, mas reais:

$$\begin{aligned} \psi_{2p+} &= N_{2p+} (Zr/a_0) \exp(-Zr/a_0) \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ \psi_{2p-} &= N_{2p-} (Zr/a_0) \exp(-Zr/a_0) \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \end{aligned} \quad (18).$$

Só resta saber se essas duas novas funções e as anteriores representam o mesmo estado do sistema. Bem, na ausência de qualquer campo magnético externo, a resposta é sim. Isto porque combinamos duas autofunções representando estados de mesma energia (mesmo valor de n) e momento angular (mesmo valor de l). Entretanto, essas novas funções não servirão para representar o átomo de hidrogênio na presença de um campo magnético externo. Isso porque, na presença do campo, a energia do átomo passa a depender também do valor de m , e na construção das novas autofunções (18), nós combinamos autofunções de diferentes valores de m ($m = +1$ e $m = -1$).



ATIVIDADES

7. As funções ψ_{2p}

Por que razão as funções ψ_{2p+} e ψ_{2p-} são também denominadas ψ_{2px} e ψ_{2py} , respectivamente? E por que a função ψ_{2p0} é também denominada ψ_{2pz} ?

RESPOSTA COMENTADA

Na função ψ_{2p+} , aparece o termo $r \sin \theta \cos \phi$, que na equação (11) foi identificado com a coordenada x . Daí a função também ser chamada de ψ_{2px} . O mesmo vale para os outros casos, ou seja, o termo $r \sin \theta \sin \phi$ em ψ_{2p-} está associado à coordenada y e o termo $r \cos \theta$ em ψ_{2p0} está associado à coordenada z (ver equação (11)).

8. Ache o par

Combine as autofunções ψ_{3d2} e ψ_{3d-2} , e ache o par equivalente de funções reais.

RESPOSTA

A combinação da parte que depende de ϕ leva a $e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} = 2 \cos(2\phi)$ ou a $[e^{2i\phi} - e^{-2i\phi}] / i = 2 \sin(2\phi)$. As funções resultantes serão:

$$\Psi_{3d+} = 2N_{3d+} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \cos(2\phi)$$

$$\Psi_{3d-} = 2N_{3d-} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \sin(2\phi)$$

Representação gráfica dos orbitais do átomo de hidrogênio

Você certamente já ouviu falar de *orbitais*, mas eu até agora evitei usar esta palavra. Fiz isto propositalmente com a intenção de lhe dar um tempo para esquecer a idéia de órbita e não confundi-la com a idéia de orbital. Bem, o que são os orbitais do átomo de hidrogênio? São as autofunções da equação de Schrodinger, ou seja, as funções $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$. Não tem nada a ver com órbitas, mas ainda precisamos descobrir qual o seu significado.

A representação gráfica dos orbitais fica bastante simplificada pelo fato de eles poderem ser escritos como um produto de uma parte radial e outra angular: $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$. Para representar a parte radial, precisamos de um sistema de dois eixos coordenados, cuja origem coincida com a posição do núcleo atômico. Na **Figura 10.11**, mostramos a representação da *parte radial* de alguns orbitais.

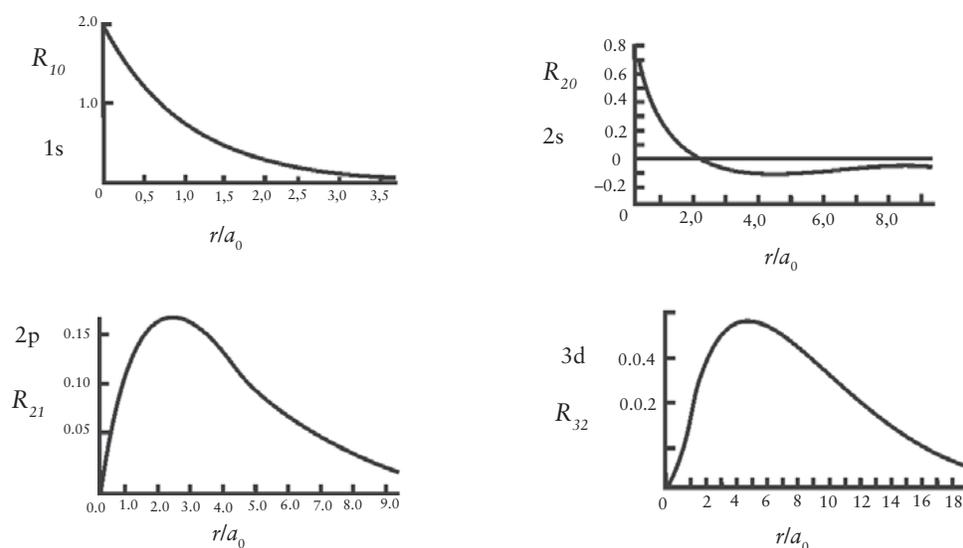


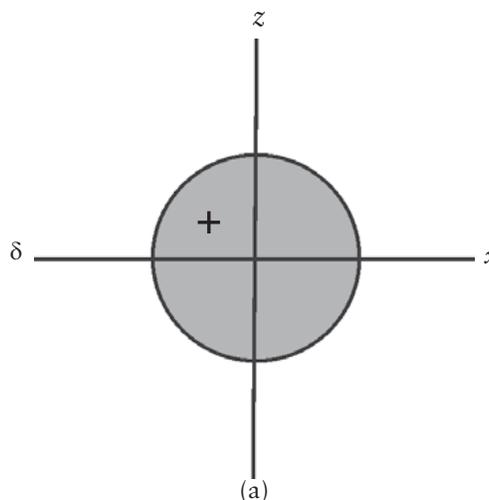
Figura 10.11: Representação gráfica da parte *radial* ($R_{n,l}$) dos orbitais Ψ_{1s} , Ψ_{2s} , Ψ_{2p} e Ψ_{3d} do átomo de hidrogênio.

No eixo horizontal, cada intervalo da escala vale 0,529 Å. Você se lembra de já ter visto alguma dessas figuras? Eu sou capaz de apostar que não.

Bem, vamos agora tentar representar a *parte angular* dos orbitais atômicos. Nesse caso, precisaríamos de três eixos coordenados, e a representação daria origem a uma superfície no espaço tridimensional. Entretanto, podemos tornar nossa tarefa mais simples escolhendo um plano apropriado para construir a representação. Isto ficará claro nos exemplos. Antes de começarmos, lembre-se de que vamos fazer a representação gráfica da *parte angular em coordenadas polares*. Portanto, as variáveis são os ângulos θ , ϕ e o valor da parte angular do orbital. No gráfico polar, os valores de θ e ϕ definem uma direção no espaço ao longo da qual estará o ponto que representa o valor da parte angular $Y(\theta, \phi)$. A *distância* deste ponto à origem é igual ao *módulo do valor da função*, já que a distância tem de ser sempre positiva.

Os orbitais do tipo ψ_{ms} são muito fáceis de serem representados porque o valor da parte angular é constante ($Y_{0,0} = 1/\sqrt{4\pi}$). Logo, para qualquer valor de θ e de ϕ , a parte angular do orbital tem o mesmo valor. Em outras palavras, os pontos de coordenada $P(\theta, \phi)$ estão todos a uma mesma distância da origem. Ora, a representação gráfica de uma função que tem o mesmo valor em todas as direções só pode ser uma esfera. E, se cortarmos uma esfera por qualquer plano, obtemos um círculo. Na **Figura 10.12** está representada a *parte angular* do orbital ψ_{1s} . Esta figura você já viu, não é? Porém, ela não representa o orbital ψ_{1s} , mas somente a *parte angular* deste orbital. O sinal (+) indica que a parte angular da função ψ_{1s} é positiva.

Figura 10.12: Representação, em coordenadas polares, da *parte angular* do orbital ψ_{1s} .



Vejam agora a representação da parte angular do orbital ψ_{2p0} , também denominado ψ_{2pz} . Para este orbital, a parte angular é dada por $\cos \theta$. Portanto, para construirmos a representação gráfica da parte angular deste orbital, atribuímos diferentes valores ao ângulo θ e calculamos os valores correspondentes da parte angular, isto é, de $\cos \theta$. A distância do ponto P à origem, é igual ao módulo de $\cos \theta$, ou seja, $|\cos \theta|$.

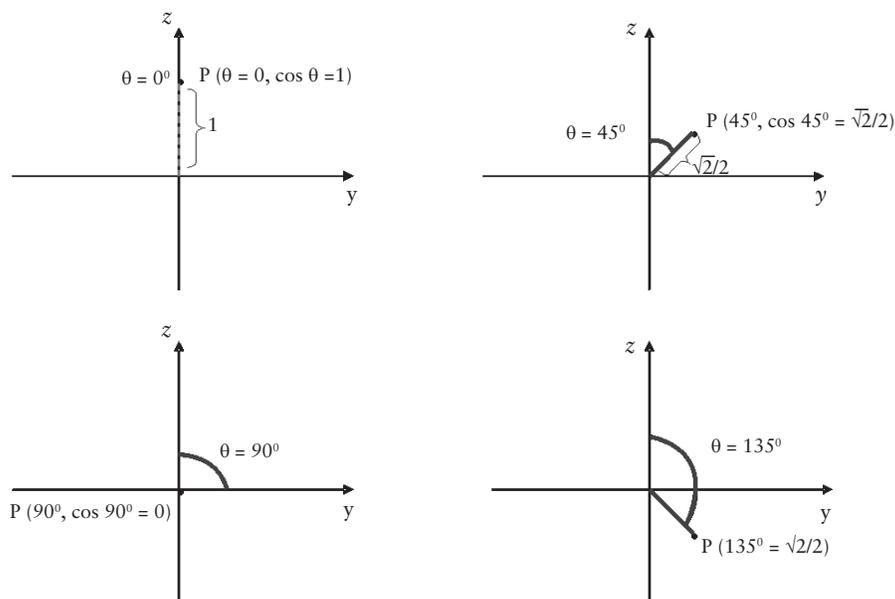


Figura 10.13: Ilustrando a construção da representação gráfica da parte angular de um orbital do tipo ψ_{pz} , em coordenadas polares.

Escolhendo um número bastante grande de valores de θ , acabaremos com vários pontos, P, bem próximos uns dos outros. Unindo esses pontos por uma linha contínua, obteremos finalmente a representação gráfica da *parte angular* do orbital ψ_{2p0} (ou ψ_{2pz}):

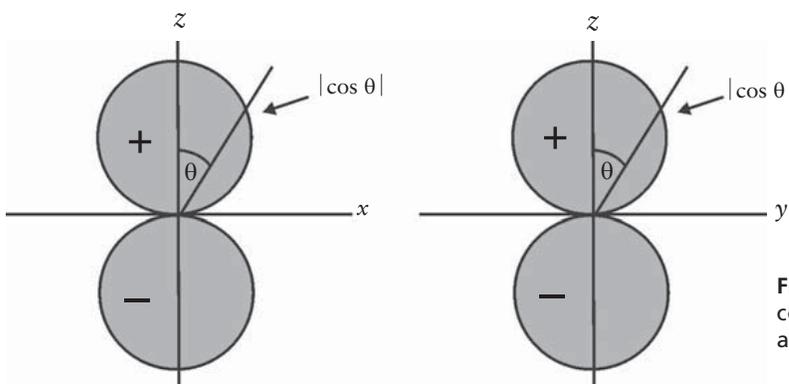


Figura 10.14: Representação, em coordenadas polares, da parte angular do orbital ψ_{2p0} .

Como a parte angular dessa função independe do ângulo ϕ , a representação desse orbital será a mesma para qualquer valor de ϕ . Por exemplo, se escolhermos $\phi = 0$, estaremos representando a função no plano XZ, enquanto se escolhermos $\phi = \pi/2$, estaremos representando a função no plano ZY (veja a **Figura 10.8**). Nesse caso, a função pode ser positiva ou negativa, como mostrado na **Figura 10.14**, já que $\cos \theta$ varia no intervalo $-1 \leq \cos \theta \leq +1$. Na verdade, essa é a representação da parte angular de *qualquer orbital do tipo p_0* , uma vez que a parte angular desses orbitais é sempre dada por $\cos \theta$.

A representação gráfica dos orbitais com $m \neq 0$ exige um pouco mais de cuidado, já que, nesses casos, a parte angular depende de θ e de ϕ . Podemos construir superfícies tridimensionais, $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, como no caso da **Figura 10.5**, o que é muito trabalhoso. Outra possibilidade seria fixar um valor para θ e variar somente o valor de ϕ , ou vice-versa. Em princípio, podemos escolher qualquer valor fixo para θ ou para ϕ . Entretanto, esta escolha pode ser feita de forma a facilitar o nosso trabalho. Vejamos como isso é possível.

Na **Figura 10.15**, a seguir, mostramos a parte angular de mais alguns orbitais do átomo de hidrogênio. A dependência angular de *qualquer orbital p_x* é da forma $\sin \theta \cos \phi$. Se escolhermos $\phi = 0$, teremos $\cos \phi = 1$ e a parte angular passará a depender somente de θ . Agora é fácil. O processo de construção da representação gráfica fica idêntico ao descrito anteriormente para o orbital $2p_z$. Volte à **Figura 10.8** e veja que escolher $\theta = 0$ significa escolher o plano ZX para fazer a representação gráfica da parte angular do orbital $2p_x$. Já para o orbital $2p_y$, uma escolha conveniente seria $\phi = \pi/2$, já que $\sin(\pi/2) = 1$. Da **Figura 10.8**, esta escolha significa que estaremos usando o plano ZY para construir a representação gráfica da parte angular do orbital $2p_y$. Novamente, esta será a representação gráfica de qualquer orbital do tipo p_y .

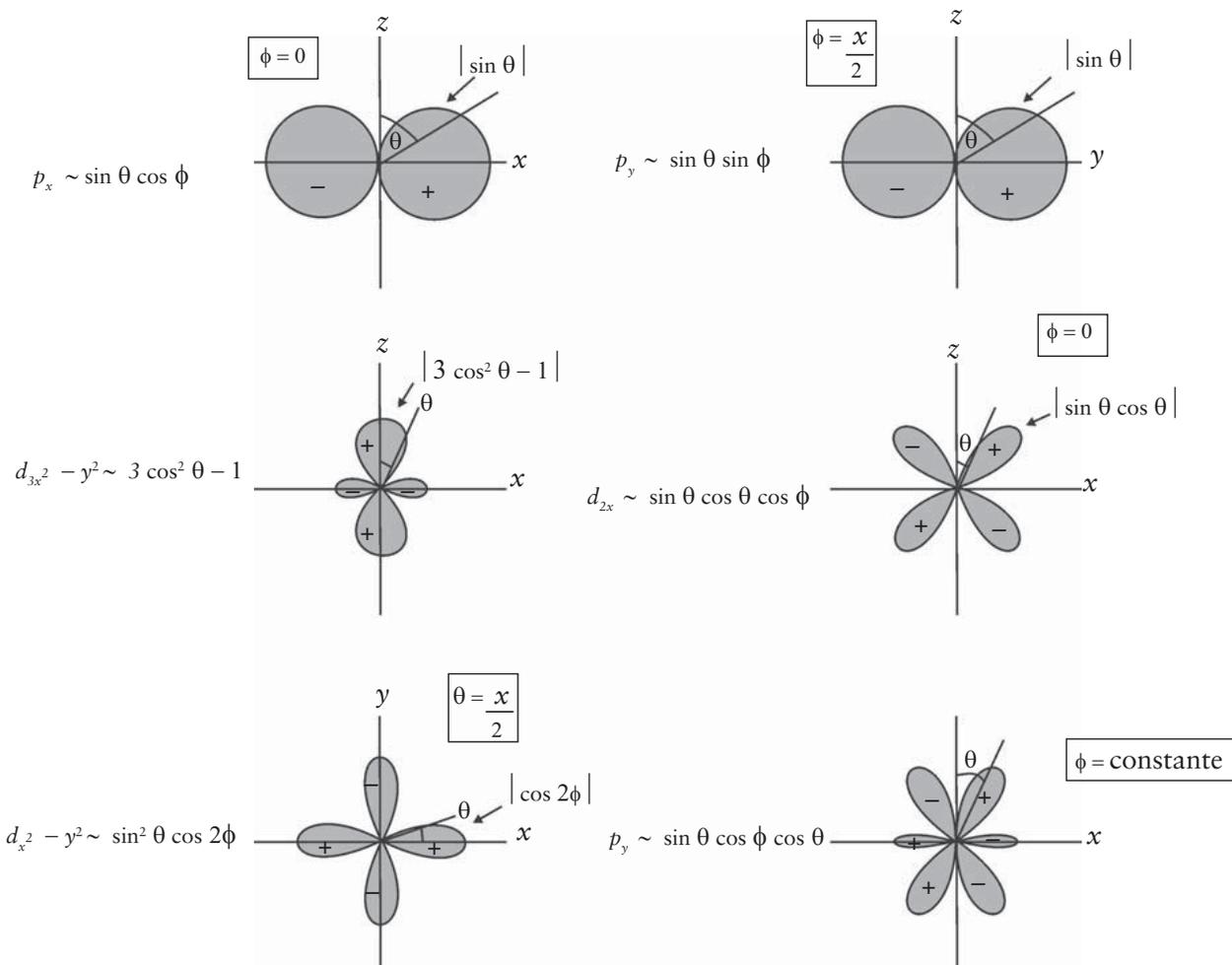


Figura 10.15: Parte angular dos orbitais Ψ_{2x} , Ψ_{2py} , Ψ_{3dz^2} , Ψ_{3dxz} , $\Psi_{x^2-y^2}$ e $\Psi_{4fz(5z^2-r^2)}$.

No caso de orbitais dos tipos *d* e *f*, é preciso um pouco de atenção, a começar pela notação usada para representá-los. Por exemplo, para os orbitais do tipo *d* e com $m = 0$, é muito comum usar uma notação simplificada: $3d_{z^2}$, $4d_{z^3}$ etc. Essa notação pode induzi-lo à conclusão de que a dependência angular desses orbitais é do tipo $\cos^2 \theta$, $\cos^3 \theta$ etc., já que $z = r \cos \theta$. Porém, a dependência angular do orbital $3d_{z^2}$, por exemplo, é dada por $(3z^2 - r^2) = (3z^2 - x^2 - y^2 - z^2) = (2z^2 - x^2 - y^2)$. Assim, a notação correta para este orbital seria: $3d_{2z^2 - x^2 - y^2}$. Como esta notação é muito pouco prática, usamos a notação simplificada $3d_{z^2}$.

A dependência angular correta para o orbital $3d_{z^2}$ pode ser obtida substituindo-se, na expressão $(2z^2 - x^2 - y^2)$, as coordenadas cartesianas pelas correspondentes polares (ver equação 11). Assim procedendo, obtemos, para a parte angular deste orbital: $(3 \cos^2 \theta - 1)$. O valor

máximo da parte angular ocorrerá para $\theta = 0$ ($\cos 0 = 1$) e para $\theta = \pi$ ($\cos \pi = -1$), uma vez que para esses valores de θ teremos $\cos^2 \theta = 1$. Nesses dois pontos, a parte angular será igual a 2. Por outro lado, o valor mínimo ocorrerá para $\theta = 90^\circ$ ($\pi/2$) e $\theta = 270^\circ$ ($3\pi/2$), já que, nesses dois pontos, $\cos \theta = 0$ e a parte angular será igual a -1.

Partindo de $\theta = 0$, à medida que aumentamos o ângulo a parte angular diminui de valor, até que, para um ângulo tal que $\cos^2 \theta = 1/3$, a parte angular se torna nula. Se continuarmos aumentando o valor de θ , a parte angular passa a ser negativa (região em que $3 \cos^2 \theta < 1$) e atinge seu menor valor para $\theta = 90^\circ$ ($\pi/2$). Partindo de $\theta = 0$, esse ciclo (valor máximo, zero, valor mínimo, zero, valor máximo etc.) se repete à medida que continuamos a aumentar o ângulo até $\theta = 360^\circ$ (2π). Verifique este comportamento na **Figura 10.15**, e veja se você consegue entender a forma e a alternância de sinais dos demais orbitais da figura.

Voltemos agora ao caso da parte angular dos orbitais ψ_{2p} (x, y e z). Certamente, você já deve ter visto essas figuras, mas muito provavelmente achando que se tratava dos orbitais e não da *parte angular* desses orbitais. Além disso, creio que a figura que você deve ter visto é um pouco diferente daquela da **Figura 10.14**. Algo mais ou menos assim, em que a parte mais escura corresponderia à região negativa:

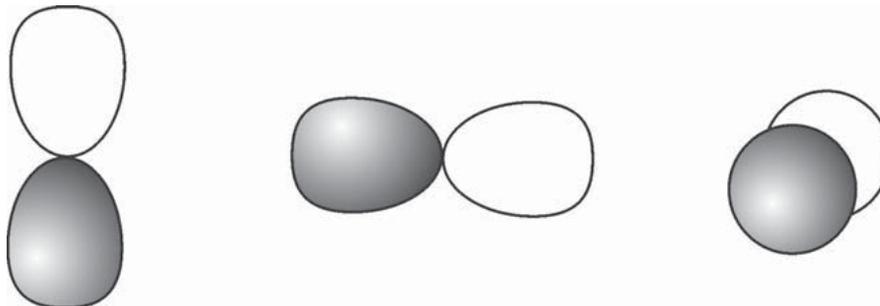


Figura 10.16: Representação *errada*, mas normalmente encontrada na literatura, para um orbital ψ_{2p} .

Bem, essas representações *não estão corretas*. Entretanto, a representação gráfica do *quadrado da parte angular* de um orbital ψ_{2p} tem exatamente essa forma. Porém, neste caso não faz mais sentido algum tentar diferenciar as regiões positiva e negativa do orbital. Isto porque qualquer número real negativo, quando elevado ao quadrado, resulta num número positivo. A seguir, comparamos as representações da parte angular (linha pontilhada) e do quadrado da parte angular (linha cheia) de dois orbitais atômicos.

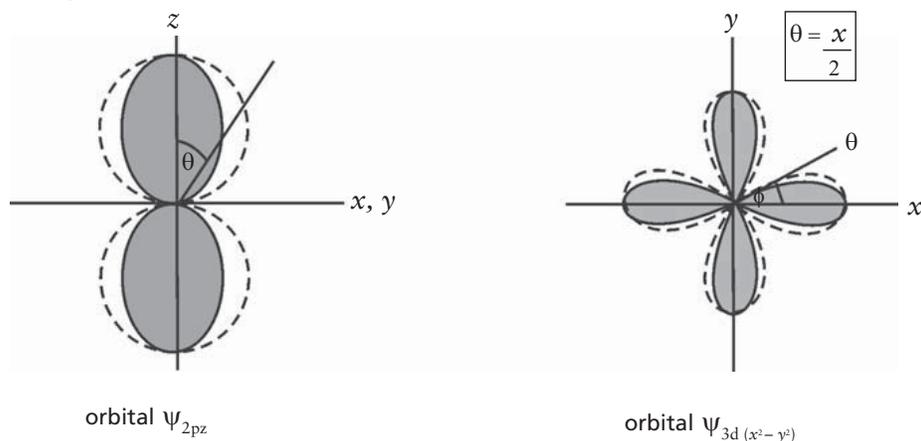


Figura 10.17: Representação da parte angular (linha pontilhada) e do quadrado da parte angular (linha cheia) de dois orbitais.

A procura de um significado para as autofunções

Nosso problema agora é tentar achar um significado para as autofunções da equação de Schroedinger. Veja que não se trata de uma tarefa nada óbvia, porquanto essas funções, como vimos, podem ter valores negativos, positivos e podem ser até mesmo complexas. Na verdade, o próprio Schroedinger não sabia, de início, que significado atribuir às autofunções da equação que ele mesmo inventara. Várias interpretações foram propostas, e a questão da interpretação dessas funções foi motivo de amplo debate na comunidade científica.

A interpretação hoje aceita foi proposta por **MAX BORN**, em 1926, ao aplicar a equação de Schroedinger no estudo do processo de colisão de um elétron com um átomo. Analisando o problema, chegou à conclusão de que a única forma possível de estabelecer alguma relação entre seus resultados, expressos em termos da função ψ , e as quantidades

MAX BORN

Físico alemão vencedor do Prêmio Nobel de Física em 1954. Em 1925, em colaboração com seus discípulos Werner Heisenberg e Pascual Jordan, contribuiu para importantes progressos no domínio da Mecânica Quântica. Foi também o responsável pela proposta da interpretação probabilística da função de ondas de Schroedinger.

medidas experimentalmente seria interpretar o quadrado desta função, $[\psi(r, \theta, \phi)]^2$, como a probabilidade de se encontrar o elétron a uma distância r do alvo e numa direção no espaço definida pelos ângulos (θ, ϕ) .

Entretanto, como $\psi(r, \theta, \phi)$ pode ser complexa e a probabilidade tem de ser um número real, podemos expressar a *interpretação probabilística de Born*, de forma mais geral, da seguinte maneira:

$$\psi(r, \theta, \phi) \psi^*(r, \theta, \phi) = |\psi(r, \theta, \phi)|^2 \quad (19),$$

onde $\psi^*(r, \theta, \phi)$ é o *complexo conjugado* de $\psi(r, \theta, \phi)$.

Portanto, somente ao quadrado do módulo da função ψ podemos atribuir algum significado. Por outro lado, precisamos conhecer essas funções para poder determinar as probabilidades. Na verdade, podemos calcular *todas as propriedades de um sistema quântico* a partir das autofunções da equação de Schroedinger, e não somente probabilidades e níveis de energia.

A equação de Schroedinger deu surgimento à Mecânica Quântica, que é a melhor teoria de que hoje dispomos para analisar o comportamento dos sistemas do mundo microscópico, ou seja, dos sistemas quânticos. Nessa teoria, a obtenção das autofunções (também são chamadas de *funções de onda*, por razões históricas) passa a ser o ponto central, uma vez que a partir delas podemos, em princípio, determinar todas as propriedades de um sistema quântico. Voltaremos a este ponto mais adiante no nosso curso.

A interpretação probabilística de Born não teve imediata aceitação da comunidade científica. Vários cientistas ilustres buscaram, sem sucesso, interpretações alternativas e outros, como Einstein e o próprio Schroedinger, jamais a aceitaram. Apesar disso, após longos e calorosos debates, a interpretação probabilística é aceita hoje quase universalmente. É importante perceber que, ao aceitá-la, estaremos também aceitando o fato de que no mundo microscópico (*ou quântico*) jamais *podemos prever com exatidão o valor de qualquer propriedade do sistema em estudo, mas tão-somente a probabilidade de que esta propriedade tenha um determinado valor para o sistema.*

Deixe-me tornar a última afirmativa um pouco mais clara com um exemplo. Imagine, no nosso mundo macroscópico, um carro em

movimento. Se eu souber sua posição, sua massa e sua aceleração, num tempo t , eu poderei, *com absoluta exatidão*, prever quais os *resultados das medidas* da velocidade do carro e também da sua posição em relação ao ponto de partida, num tempo futuro (ou passado) qualquer. Por outro lado, no mundo quântico, os *resultados das medidas não podem ser previstos com exatidão, mas somente a probabilidade de se obter um determinado valor para uma dada propriedade do sistema em estudo.*

Interpretação probabilística e distribuição radial

A interpretação probabilística restabelece a possibilidade de obtermos informação de como os elétrons se distribuem em torno do núcleo. Por exemplo, supondo que o átomo de hidrogênio esteja no estado representado pela função $\psi_{n,l,m}$, qual seria a probabilidade de encontrar o elétron a uma distância r do núcleo, independente da direção no espaço, ou seja, para qualquer valor dos ângulos (θ, ϕ) ?

Como estamos interessados somente na distância em relação ao núcleo, a probabilidade seria dada pelo quadrado da parte radial da função, $R_{n,l}(r) R_{n,l}^*(r)$, para cada valor possível dos ângulos (θ, ϕ) . Se considerarmos todos os pontos possíveis, a uma mesma distância r do núcleo, eles definem a superfície de uma esfera, de raio r , é claro, e de área igual a $4\pi r^2$. A probabilidade de encontrar o elétron, em qualquer um desses pontos, vale $R_{n,l}(r) R_{n,l}^*(r)$. Portanto, a probabilidade total, ou seja, a probabilidade de se encontrar o elétron a uma distância r do núcleo, independente da direção no espaço, será:

$$P_{n,l}(r) = 4\pi r^2 R_{n,l}(r) R_{n,l}^*(r) \quad (20).$$

A função definida pela equação (20) é chamada de *função de distribuição radial*, ou simplesmente distribuição radial. Ela é extremamente importante e dela faremos uso nas próximas aulas. Vejamos a representação gráfica dessa função para alguns estados do átomo de hidrogênio, e que informações dela podemos tirar.

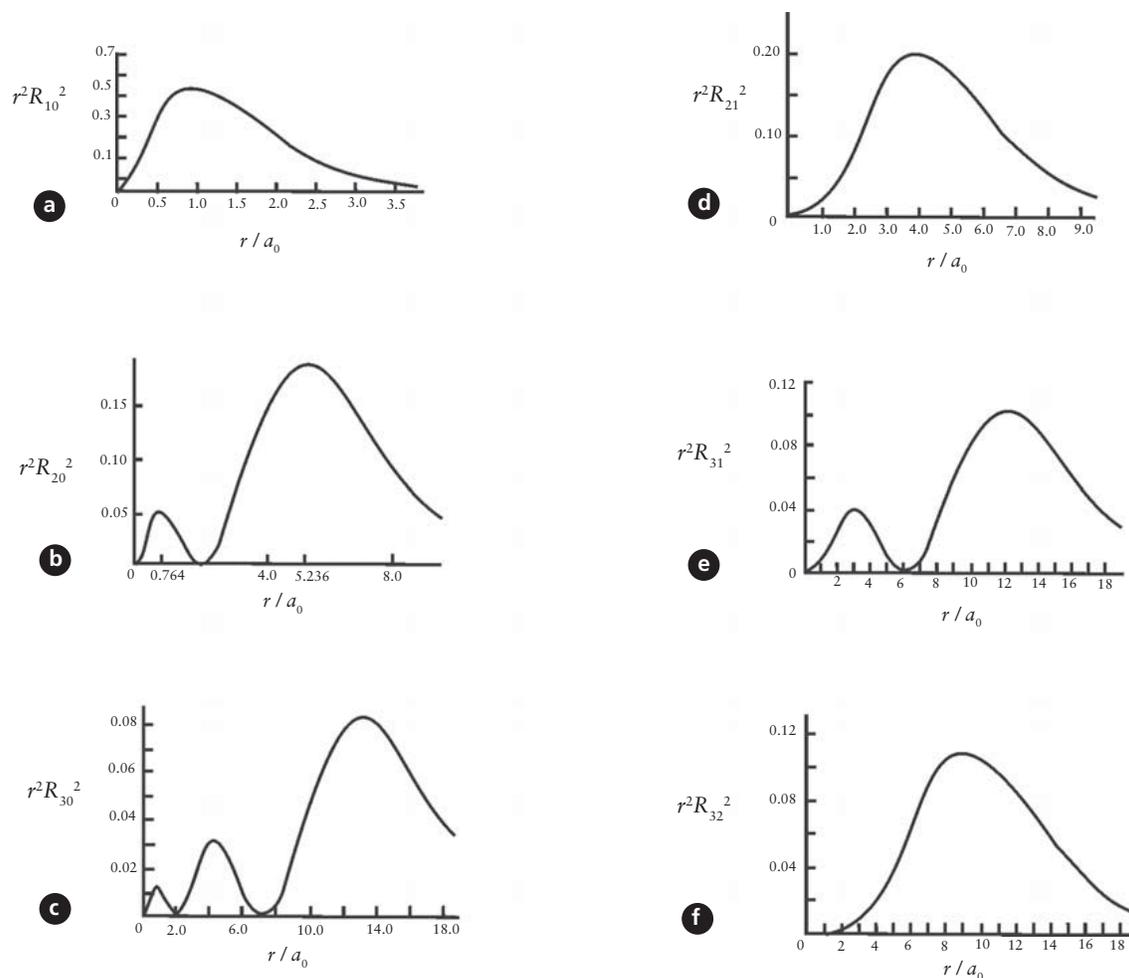


Figura 10.18: Distribuição radial para os estados (a) ψ_{1s} (b) ψ_{2s} (c) ψ_{3s} (d) ψ_{2p} (e) ψ_{3p} (f) ψ_{3d} do átomo de hidrogênio.

Em todos os gráficos da **Figura 10.18**, a distância do elétron ao núcleo está medida em unidades de a_0 , sendo que $1a_0$ é igual $0,529\text{Å}$ (Angström), sendo $1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$.

O primeiro ponto a se notar é que a função distribuição radial, para todos os estados mostrados, cresce à medida que r aumenta, passa por um valor máximo, e depois tende a zero à medida que a distância do elétron ao núcleo continua aumentando. Dependendo dos valores de n e l , a função pode apresentar vários desses ciclos de aumento e diminuição de valor.

Para o estado ψ_{1s} , a distribuição radial atinge seu valor máximo em $r = 1a_0$. Agora, muita atenção. Isso *não significa* que o elétron está a esta distância do núcleo no estado ψ_{1s} . Significa que, se tentarmos medir a distância do elétron ao núcleo, este será o *resultado mais provável* de ser obtido, e nada mais. Curiosamente, este valor de distância mais

provável é exatamente igual ao valor do raio da primeira órbita de Bohr para o átomo de hidrogênio. Por essa razão, a_0 é chamado de raio de Bohr, e usado como unidade de comprimento do sistema de unidades atômicas, um sistema inventado especialmente para expressar o resultado de medidas de propriedades de átomos e moléculas.

Ainda falando sobre o estado ψ_{1s} , vemos que a probabilidade de encontrar o elétron para uma distância $r > 4 a_0$ é praticamente nula. Isso significa dizer que a distância máxima do elétron ao núcleo, no estado ψ_{1s} , é $\cong 4a_0$. Portanto, podemos considerar que o volume do átomo de hidrogênio neste estado seria, no máximo, igual ao de uma esfera de raio $4a_0$ e que, portanto, seu raio atômico seria, no máximo, igual a $4a_0$. Isso significa também dizer que, se procuramos o elétron *por todo o volume do átomo*, a probabilidade de encontrá-lo é exatamente igual a 1, uma vez que ele tem de estar dentro dessa região. Ou ainda que, se calcularmos a probabilidade de encontrar o elétron, para cada valor de r , no intervalo $0 \leq r \leq 4a_0$, e *somarmos essas probabilidades*, temos de obter uma probabilidade total igual a 1.

Na verdade, podemos, inclusive, estender o intervalo para valores de $r > 4a_0$, já que, para esses valores de r as probabilidades serão praticamente nulas e não contribuirão em nada para a soma. Até que valor de r devemos estender este intervalo? Até o valor que quisermos. Para não termos de especificar um certo valor, usamos o símbolo ∞ . Assim, podemos dizer que a probabilidade de encontrar o elétron no intervalo $0 \leq r < \infty$ tem de ser igual a 1.

Este último resultado, é claro, vale para qualquer outro estado do átomo. Para garantir que este resultado seja sempre obtido, ou seja, que as probabilidades somadas por todo o volume do átomo sejam iguais a 1, as autofunções têm de ser normalizadas. Para isso, cada uma delas é multiplicada por uma constante apropriada, chamada *constante de normalização*. Essas são as constantes $N_{n,l,m}$ que aparecem nas expressões das funções dadas anteriormente.

Se olharmos agora as distribuições radiais para os estados ψ_{2s} e ψ_{3s} , veremos que as distâncias para as quais a probabilidade de se encontrar o elétron é máxima aumentam com o valor de n . Isso parece fazer sentido porque, se aumentarmos o valor de n , a energia do elétron também aumentará e ele se sentirá menos atraído pelo núcleo, aumentando assim a probabilidade de se afastar mais do núcleo. Porém, veja que, se é verdade

que a distância para a qual a probabilidade é máxima aumenta com n , *aumenta também a probabilidade* de se encontrar o elétron em *regiões próximas ao núcleo!* Esse resultado é um exemplo, entre os muitos que ainda encontraremos, do comportamento surpreendente desses sistemas quânticos (átomos e moléculas), e serve para nos alertar do perigo de se utilizar um raciocínio simplista, tal qual o usado antes, calcado na nossa visão do mundo macroscópico, para tentar entender o mundo microscópico.

Após esta nossa discussão, examine cuidadosamente as distribuições radiais mostradas na **Figura 10.18** e veja se você concorda com as seguintes *conclusões gerais*:

a) para um dado valor do número quântico l , um aumento do valor de n causa um deslocamento do máximo da distribuição para maiores valores de r , e um aumento da probabilidade de o elétron ser encontrado em regiões mais próximas do núcleo (compare as curvas a , b e c e também as curvas d e e);

b) para um dado valor de n , um aumento do valor de l causa um deslocamento do máximo da distribuição para menores valores de r , e uma diminuição da probabilidade de o elétron ser encontrado em regiões mais próximas do núcleo (compare as curvas b e d e também as curvas e e f).



ATIVIDADE

9. Volumes do átomo

Estime os volumes do átomo de hidrogênio nos estados ψ_{2s} e ψ_{3d} .

RESPOSTA COMENTADA

Com base na **Figura 10.18**, podemos estimar o volume do átomo de hidrogênio no estado ψ_{2s} como sendo igual àquele de uma esfera de raio igual $11a_0$. Já no caso de o átomo se encontrar no estado ψ_{3d} a mesma figura revela que o volume será o de uma esfera de raio aproximadamente igual a $20a_0$.

Não existe uma única maneira de se definir raio atômico e volume atômico. Vamos discutir este assunto mais adiante, no nosso curso. Porém, do exemplo anterior, deve estar claro para você que tanto o raio quanto o volume de um átomo dependem do estado em que ele se encontra. Normalmente, quando falamos de raio ou volume atômicos, estamos nos referindo *aos valores para o estado fundamental* do átomo.

O espectro do átomo de hidrogênio

Vamos examinar novamente o espectro do átomo de hidrogênio, imaginando que esteja correta a proposta de Bohr, segundo a qual a origem do espectro tem a ver com a mudança de estado do átomo.

Como já vimos, a resolução da equação de Schroedinger fornece um conjunto discreto de níveis de energia para o átomo sem que a quantização de energia seja imposta *a priori*. Os valores possíveis de energia são dados pela equação (12). De acordo com a proposta de Bohr, as frequências da radiação emitida ou absorvida pelo átomo seriam dadas por:

$$\nu_{fi} = (E_f - E_i) / h,$$

onde E_f e E_i são respectivamente as energias dos estados final e inicial do átomo. Fazendo uso da equação (12), obtemos:

$$\nu_{fi} = Rhc \left[-1/n_f^2 + 1/n_i^2 \right] \quad (21) .$$

Se o átomo absorve energia, sua energia aumenta e conseqüentemente $n_f > n_i$. Ao contrário, se ele emite radiação, sua energia diminui e $n_f < n_i$.

Como, na ausência de qualquer campo externo, a energia do átomo de hidrogênio só depende do número quântico n , poderemos ter vários estados do átomo com o mesmo valor de energia. Quando isso acontece, dizemos que o estado é *degenerado* (no bom sentido). O número de estados possível com o mesmo valor de energia é chamado de *grau de degenerescência* do estado.

Partindo da expressão (12), podemos representar os níveis de energia do átomo de hidrogênio da maneira mostrada na **Figura 10.19**. Esta figura ilustra o que chamamos de *diagrama de níveis de energia*.

Esse tipo de diagrama é construído ordenando-se verticalmente os estados do sistema quântico, em ordem crescente de energia. Na **Figura 10.19**, para simplificar a notação, no lugar de $\psi_{n,l}$ estamos indicando os estados do átomo pelos valores de n e l . Desta forma, o estado ψ_{1s} aparece como $1s$ no diagrama, o estado ψ_{3d} como $3d$, e assim sucessivamente. Repare que, à medida que o número quântico n , aumenta, diminui a diferença entre os níveis de energia do átomo.

Nesse diagrama podemos também incluir informação sobre o grau de degenerescência de cada estado do sistema. Por exemplo, para $n = 2$, temos quatro estados (um do tipo s e três do tipo p) com a mesma energia. Dizemos então que este estado é tetra-degenerado. Não é difícil perceber que para um dado valor de n o átomo tem n^2 estados degenerados.

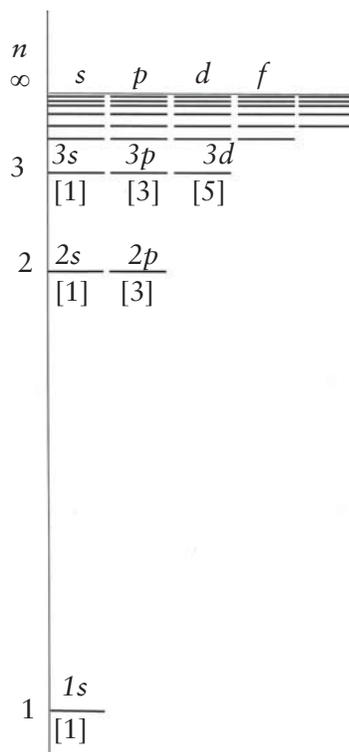


Figura 10.19: Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio.

Agora, de acordo com a hipótese de Bohr, podemos, a partir desse diagrama de energia, determinar as frequências (ou os comprimentos de onda) que seriam observadas no espectro de emissão ($n_f < n_i$) ou no de absorção ($n_f > n_i$). Lembre-se de que os possíveis estados do átomo de hidrogênio são definidos pelos três números quânticos, n , l e m , mas que, na ausência de um campo magnético externo, a energia do átomo só depende do valor de n . Portanto, para haver emissão ou absorção de energia pelo átomo, o valor de n tem de mudar.

Por exemplo, poderíamos ter a transição entre o estado $\psi_{1,0,0}$ (ψ_{1s}) para o estado $\psi_{2,0,0}$ (ψ_{2s}), pela absorção de um fóton de energia $\Delta E = (E_{2s} - E_{1s})$, e frequência $\nu_{2s,1s} = \Delta E/h$, onde h é a constante de Planck. Mas, como os estados ψ_{2s} , ψ_{2px} , ψ_{2py} e ψ_{2pz} têm a mesma energia, a absorção do fóton com energia ΔE poderia, em princípio, provocar a transição do elétron do estado fundamental, ψ_{1s} , para qualquer um daqueles estados. É claro que, independente do estado final (ψ_{2s} , ψ_{2px} , ψ_{2py} ou ψ_{2pz}), a frequência da radiação emitida ou absorvida seria a mesma, e uma só linha seria observada nessa região do espectro ($\nu_{2s,1s} = \nu_{2px,1s} = \nu_{2py,1s} = \nu_{2pz,1s}$).

Outra possibilidade seria uma transição do estado fundamental para os estados ψ_{3s} , ψ_{3p} (3) e ψ_{3d} (5), todos com a mesma energia. Neste caso, deveríamos ver também uma única linha no espectro, na região correspondente à frequência $\nu_{3p,1s}$. Entretanto, esta linha deveria ser mais *intensa* do que aquela observada na região de frequência $\nu_{2s,1s}$, você concorda? Não? Mas veja o seguinte: no caso da primeira transição, temos *quatro possíveis estados finais* ($2s$, $2px$, $2py$ e $2pz$) com a mesma energia, enquanto para a segunda transição temos *nove estados finais com a mesma energia*. Portanto, a probabilidade de a transição ocorrer deveria ser menor para a primeira transição, ou seja, ela deveria ser menos intensa.

Bem, o que se observa experimentalmente é exatamente o contrário. A transição na frequência $\nu_{2p,1s}$ é mais intensa do que aquela observada na frequência $\nu_{3p,1s}$. Além disso, se contabilizarmos as transições entre todos os possíveis estados do átomo de hidrogênio, que diferem pelo valor do número quântico n , acabaremos com mais linhas do que as observadas no espectro do átomo.

Bohr percebeu claramente este problema durante o desenvolvimento do seu modelo e, para solucioná-lo, *inventou certas regras de seleção*. Ele não tinha nenhuma justificativa teórica para essas regras a não ser o fato de que, com elas, seu modelo previa o número correto de linhas observadas no espectro do átomo de hidrogênio. Essas regras impunham certas restrições a variações dos números quânticos.

Ao contrário, na Mecânica Quântica, essas regras *surgem naturalmente*, sem nenhuma imposição, a exemplo dos números quânticos. Segundo essas regras, uma transição entre os estados ψ_{n_i, l_i, m_i} e ψ_{n_f, l_f, m_f} , por absorção ou emissão de radiação eletromagnética, só pode ocorrer se:

$$\Delta n = n_f - n_i \quad \text{qualquer}$$

$$\Delta l = \pm 1$$

e

$$\Delta m = 0, \pm 1.$$

Segundo essas regras, a partir do estado fundamental ψ_{1s} ($l = 0$), por exemplo, só haveria possibilidade de excitar o átomo para estados do tipo ψ_{np} ($l = 1$), porquanto qualquer outra violaria a regra de seleção $\Delta l = \pm 1$.



ATIVIDADE

10. Radiação eletromagnética

A partir do estado $\psi_{3,1,-1}$ do átomo de hidrogênio, quais estados seriam acessíveis por emissão ou absorção de radiação eletromagnética?

RESPOSTA COMENTADA

Neste estado, temos $n = 3$, $l = 1$, $m = -1$. Como $\Delta l = \pm 1$, se l_i é igual a 1, l_f terá de ser 0 ou 2. Já o valor de m no estado inicial é -1. Segundo a regra de seleção, poderíamos ter o estado final com $m = -1$ ($\Delta m = 0$), ou $m = 0$ ($\Delta m = 1$), ou ainda $m = -2$ ($\Delta m = -1$). Não há restrição quanto ao valor de n . Podemos, então, representar os estados finais como $\psi_{n,0,0}$, $\psi_{n,2,-2}$, $\psi_{n,2,-1}$, $\psi_{n,2,0}$, para $n \neq 3$. Note que os estados $\psi_{n,0,-2}$, $\psi_{n,0,-1}$ não podem existir, pois o valor de l limita o valor de m , $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Quando $l = 0$, o único valor possível de m é 0.

Na **Figura 10.20**, mostramos um outro diagrama de níveis para o átomo de hidrogênio. Nesse diagrama, além dos níveis de energia do átomo, são mostradas algumas das *transições permitidas pelas regras de seleção*. As setas indicam os estados envolvidos na transição. O sentido das setas indica que as transições são todas de estados de maior energia para estados de menor energia ($n_f > n_i$). É claro que as *mesmas transições* são permitidas no sentido inverso ($n_f < n_i$).

Tanto as energias de transição quanto as energias dos estados do átomo estão expressas em cm^{-1} . Isso pode parecer estranho, mas lembre-se de que $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação absorvida ou emitida na transição. Os espectroscopistas gostam muito de trabalhar com o *número de onda*, $\tilde{\nu}$, definido como o inverso do comprimento de onda. Assim, podemos também escrever $E = hc\tilde{\nu}$. Colocando $\tilde{\nu} = 1\text{cm}^{-1}$ na equação anterior e substituindo as constantes h e c pelos seus valores numéricos, obtemos $E = (6,626 \times 10^{-27} \text{ erg.seg.}) \times (2,9979 \times 10^{10} \text{ cm/seg}) \times (1\text{cm}^{-1})$ ou $E = 1,986 \times 10^{-16} \text{ erg}$.

Concluimos, então, que 1cm^{-1} é equivalente à uma energia igual a $1,986 \times 10^{-16} \text{ erg}$. Assim, podemos também expressar valores de energia em unidades de cm^{-1} .

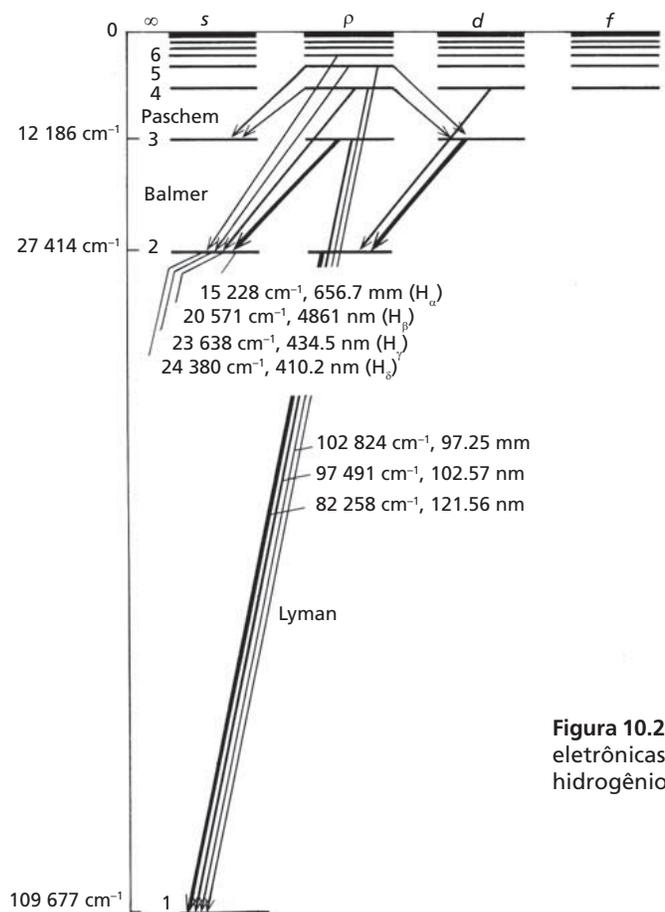


Figura 10.20: Algumas das transições eletrônicas permitidas no átomo de hidrogênio.

No diagrama estão indicados três conjuntos de transições, ou séries. Em um espectro de emissão ($n_f < n_i$), o que caracteriza uma série é o fato de o *número quântico do estado final* ser o mesmo, para todas elas. Já em um espectro de absorção ($n_f > n_i$), o número quântico do estado inicial é o mesmo para todas as transições da série. Por exemplo, a série de Balmer corresponde a um conjunto de transições de estados $np(n > 2)$ para o estado $2s$, e de estados $nd(n > 2)$ para o estado $2p$. Essas transições formam o *espectro visível* do átomo de hidrogênio (ver **Figura 4** da Aula 9), já que o comprimento de onda da radiação emitida nessas transições está na região visível do espectro eletromagnético. Os valores dos comprimentos de onda estão indicados no diagrama, em nanômetros (nm).

A série de Lyman é formada por transições dos estados np ($n > 1$) para o estado fundamental do átomo, o estado $1s$. Essas transições ocorrem com emissão ou absorção de radiação na região do *ultravioleta* do espectro eletromagnético.

A série de Paschen corresponde a transições dos estados np ($n > 3$) para os estados $3s$ e $3d$, com absorção ou emissão de energia na região do *infravermelho* do espectro eletromagnético.

Voltemos às regras de seleção. Talvez você esteja estranhando uma coisa. Há pouco dissemos que, para haver emissão ou absorção de energia pelo átomo, o valor de n teria de mudar. No entanto, a regra de seleção para o número quântico n não exclui a possibilidade de $\Delta n = 0$! Como entender uma transição com $\Delta n = 0$?

A resposta é simples. Para um átomo isolado, como já vimos, a energia só depende do valor de n . Entretanto, como mostraremos mais adiante, na presença de um campo magnético, constante e de intensidade \vec{B} (campo elétrico e campo magnético são grandezas vetoriais, como veremos mais adiante), os níveis de energia passam também a depender do número quântico m :

$$E_{n,l,m} = - \frac{Rhc}{n^2} + m\mu_B |\vec{B}| \quad (22),$$

onde μ_B é uma constante. Dessa forma, poderemos ter uma transição entre dois estados como o mesmo valor de n , mas diferentes valores de m .

A Figura 10.21 ilustra o efeito de um campo externo, \vec{B} , constante, em alguns dos níveis de energia do átomo de hidrogênio. É claro que só os estados para os quais $m \neq 0$ terão sua energia alterada pela presença do campo externo (compare com o diagrama da Figura 10.19).

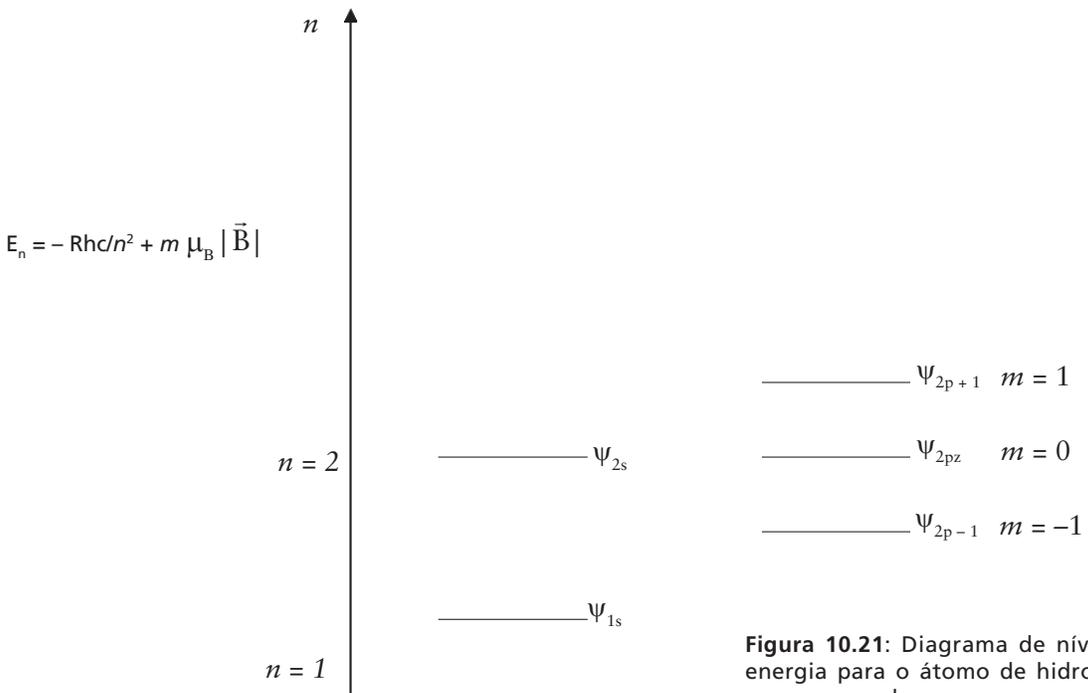


Figura 10.21: Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio na presença de um campo magnético constante de intensidade \vec{B} .

Assim, na presença do campo, poderemos provocar uma transição entre os estados ψ_{2s} e ψ_{2p+1} ou ψ_{2p-1} , por exemplo.



ATIVIDADE

11. Freqüências de transição

Qual a freqüência da radiação emitida ou absorvida pelo átomo nas transições entre os estados ψ_{2s} e ψ_{2p+1} ou ψ_{2p-1} ?

RESPOSTA COMENTADA

Quando o sistema passa do estado ψ_{2s} para o estado ψ_{2p+1} , a energia aumenta de $\mu_B |\vec{B}|$, uma vez que a variação do número quântico m é igual a 1. Portanto, essa energia é absorvida pelo sistema. Para obter a frequência, basta dividir este valor por h . Por outro lado, quando o sistema passa do estado ψ_{2s} para o estado ψ_{2p-1} , a energia de transição é de $-\mu_B |\vec{B}|$, uma vez que a variação do número quântico m é igual a -1. O sinal menos indica que a energia diminui, ou seja, é emitida pelo sistema. Do mesmo modo que antes, para obter a frequência basta dividir este valor por h .

Para finalizar esta seção, vamos comparar o espectro de emissão do átomo de hidrogênio, na região correspondente à transição do estado ψ_{2p} para o estado fundamental, ψ_{1s} , na ausência e na presença do campo (Figura 10.22). Como já vimos, na ausência do campo os três estados ψ_{2p} (ψ_{2p-1} , ψ_{2p0} e ψ_{2p+1}) são *degenerados*, isto é, têm a mesma energia. Portanto, a transição de qualquer um deles para o estado fundamental ocorre com a emissão de uma mesma quantidade de energia, o que significa que só uma frequência é observada nessa região do espectro. Por outro lado, na presença do campo externo, os estados passam a ter energias diferentes, isto é, eles deixam de ser degenerados. E, de acordo com as regras de seleção, poderá haver transição entre cada um dos estados ψ_{2p} para o estado fundamental ψ_{1s} . Como os estados ψ_{1s} e ψ_{2p0} não mudam de energia na presença do campo (por quê?), uma das transições ocorrerá exatamente na mesma frequência observada na ausência do campo (ν_0). As setas pontilhadas indicam os estados envolvidos na transição.

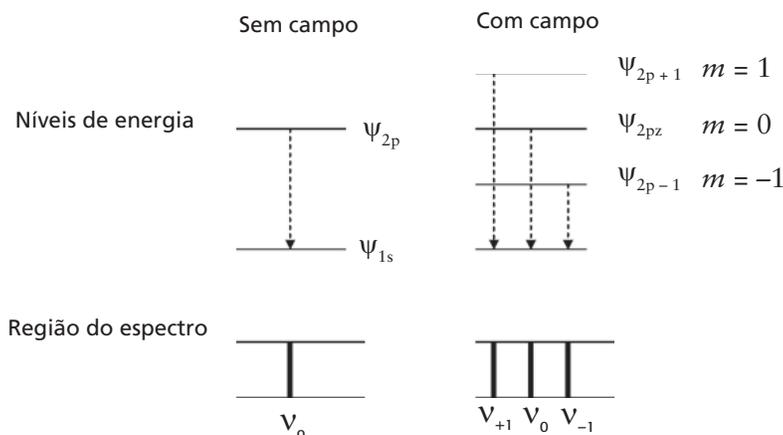


Figura 10.22: Espectro de átomo de hidrogênio, na região da transição entre os estados ψ_{2p} e ψ_{1s} , na presença e na ausência de campo magnético externo.

**ATIVIDADE****12. Freqüências n+1 e n-1**

Qual o valor das freqüências ν_{+1} e ν_{-1} ? Expresse seu resultado em função de ν_0 .

RESPOSTA

$$\nu_{+1} = \nu_0 + \mu_B |\vec{B}|$$

$$\nu_{-1} = \nu_0 - \mu_B |\vec{B}|$$

Este efeito do campo externo sobre os espectros atômicos, conhecido como *efeito Zeeman*, foi descoberto por Zeeman muito antes (1896) do advento do modelo de Bohr e do desenvolvimento da Mecânica Quântica.

Testes e previsões

Embora tenhamos omitido os detalhes matemáticos, o modelo de Schroedinger foi capaz, até o momento, de fornecer uma descrição absolutamente correta das propriedades do átomo de hidrogênio. Portanto, até agora, ele passou por todos os testes a que foi submetido. E quanto ao seu poder de previsão?

Bem, com relação ao espectro do átomo de hidrogênio, não podemos dizer que o modelo de Schroedinger *previu* corretamente os resultados, pois eles já eram conhecidos muito antes da invenção da mecânica quântica. Por outro lado, contrariamente a Bohr, que desenvolveu seu modelo, introduzindo hipóteses e regras, de forma que ele reproduzisse os resultados experimentais corretos, Schroedinger buscou uma nova equação que descrevesse o comportamento dos sistemas microscópicos. E, ao aplicar sua equação ao átomo de hidrogênio, obteve, *sem nenhuma imposição*, o espectro correto do átomo, bem como todas as regras de seleção que Bohr havia introduzido. Portanto, podemos dizer que as *regras de seleção e os números quânticos* são, sem dúvida, previsões do modelo de Schroedinger.

Além disso, a resolução da equação de Schroedinger para um sistema quântico nos fornece, como *bônus* adicional, as autofunções, a partir das quais podemos calcular qualquer propriedade do sistema em estudo. Assim, várias propriedades do átomo de hidrogênio, puderam ser calculadas, e seus valores corretamente *previstos*, a partir das suas autofunções.

Tem mais uma *previsão*, extremamente importante, que pode ser feita a partir da equação de Schroedinger. Como já discutido, Bohr propôs que os espectros atômicos se originavam da mudança de estado do átomo, sob ação de uma perturbação externa (descarga elétrica, radiação eletromagnética etc.). Além disso, *para dar conta das observações experimentais*, Bohr propôs que essas transições só poderiam ocorrer quando o átomo absorvesse ou emitisse uma quantidade de energia igual à *diferença de energia* entre dois estados do átomo. Essa regra ficou conhecida como a regra de *frequência de Bohr*, $\nu_{fi} = (E_f - E_i)/h$, onde ν_{fi} é a frequência da radiação absorvida ou emitida pelo átomo, E_f e E_i as energias dos estados envolvidos na transição, e h a constante de Planck.

A proposta de Bohr se justificava porque, a partir dela, ele conseguia explicar corretamente as observações experimentais. Por outro lado, se a equação de Schroedinger descreve corretamente o comportamento do mundo microscópico, a partir dela deveria ser possível *prever* que, sob ação de uma perturbação externa, o átomo pode mudar de estado, por absorção ou emissão de energia. Pois bem, é isso mesmo que acontece.

Suponhamos um sistema quântico (átomo, molécula), inicialmente no estado de energia E_i , sob ação, por exemplo, de radiação eletromagnética de frequência ν , variável. Se resolvermos a equação de Schroedinger para este sistema descobriremos que, após certo tempo t , ele terá *uma probabilidade* de ser encontrado no estado de energia E_f . E mais: *essa probabilidade será máxima* quando a frequência da radiação for igual a $\nu_{fi} = (E_f - E_i)/h$! Incrível, não é? Portanto, a partir da equação de Schroedinger podemos *prever* que a perturbação externa provocará mudança de estado (transição) e em que condições esta transição ocorrerá *com a maior probabilidade*.

Quer mais? Vamos em frente. Quando excitamos um átomo, ele não fica muito tempo no estado excitado, como já discutimos em aulas passadas. Espontaneamente, ele se livra do excesso de energia, por

exemplo, emitindo radiação eletromagnética. O tempo em que o átomo permanece num determinado estado excitado é chamado de tempo de vida, e cada estado excitado tem seu tempo de vida próprio. Pois bem, se acompanharmos, através da equação de Schroedinger, a evolução temporal do sistema quântico sob ação da perturbação externa, veremos que, após um tempo *num determinado estado excitado, a probabilidade de o sistema permanecer naquele estado diminui drasticamente*, chegando praticamente a zero. Isso significa dizer que, decorrido aquele tempo, o sistema muda espontaneamente de estado. E o *tempo de vida* de cada estado excitado, algo nada trivial de ser medido, pode ser calculado, a partir das autofunções da equação de Schroedinger.

Por tudo que foi visto, creio que você irá concordar comigo que a mecânica quântica, desenvolvida a partir da equação de Schroedinger, constitui-se num instrumento extremamente poderoso de investigação do mundo microscópico. É a partir dela que poderemos achar as respostas para muitas das perguntas que formulamos anteriormente, e outras mais que iremos nos fazer ao longo do curso.

Mais uma surpresa

Vamos finalizar esta aula com mais uma, entre as várias surpresas, que o mundo microscópico nos reserva, reexaminado o espectro do átomo de hidrogênio, na região da transição entre os estados ψ_{1s} e ψ_{2p} . Como já vimos, na ausência de qualquer perturbação externa, os três estados ψ_{2p} ($m = -1, 0, +1$) são degenerados e, portanto, só deveríamos observar uma *única linha* nessa região do espectro, correspondente à frequência $\nu_{1s,2p} = \Delta E_{1s,2p} / h$. Isso é exatamente o que se observa se a experiência for realizada com um equipamento de *baixa resolução espectral*, ou seja, com baixa capacidade de separar, distinguir, duas frequências muito próximas.

Entretanto, para nossa grande surpresa, se esta mesma experiência for realizada com um aparelho de *alta resolução*, veremos **duas linhas**, muitíssimo próximas, como mostrado, de forma bem exagerada, na figura a seguir. No espectro em alta resolução as frequências estão deslocadas de $\pm \delta\nu$, em relação ao valor da frequência observada em baixa resolução. E agora? Como explicar essa observação?

Figura 10.23: Espectro do átomo de hidrogênio, na região de frequência correspondente a transição entre os estados ψ_{1s} e ψ_{2p} , em alta e baixa resolução.



Se a cada linha do espectro corresponde uma transição entre dois estados distintos do átomo, deveria existir um outro estado do átomo de hidrogênio com energia *multíssimo próxima* do estado ψ_{2p} . Mas, de acordo com o modelo de Schroedinger, isso é impossível, uma vez que os estados excitados mais próximos do ψ_{2p} teriam energia muito maior (veja **Figura 10.19**).

Para explicar essa observação, Pauli sugeriu a existência de um quarto número quântico, que, para cada elétron, só poderia assumir dois valores, $\pm 1/2$, e sem nenhuma relação com os outros três números quânticos. Mas qual o significado deste quarto número quântico? Sabemos que o número n está associado à energia do estado, que l quantiza o momento angular e que m determina a variação dos níveis de energia do átomo na presença de um campo magnético externo, constante.

Pauli não tinha a menor idéia de como relacionar este quarto número quântico, m_s , com alguma propriedade do átomo ou do elétron. Mas, ao introduzi-lo, ele abria a possibilidade da existência de novos estados do átomo, que seriam agora caracterizados por quatro números quânticos (n, l, m e m_s). Dessa forma, poderíamos ter os estados $\psi_{n,l,m,1/2}$ e $\psi_{n,l,m,-1/2}$, possivelmente muito próximos em energia.

Numa tentativa de associar este quarto número quântico a uma propriedade do átomo, Uhlenbeck e Goudsmit propuseram que o elétron teria um movimento de rotação em torno de um eixo próprio, movimento esse que eles denominaram de *spin*. Assim, *na visão clássica*, além do momento angular devido à sua rotação em torno do núcleo (*momento angular orbital*), o elétron possuiria uma *fonte adicional de momento angular*, proveniente da rotação em torno de um eixo próprio, que Uhlenbeck e Goudsmit chamaram de momento angular de spin, que representaremos por s . Dessa forma, o momento angular total do elétron seria uma combinação desses dois momentos.

Na próxima aula, vamos aprender como combinar diferentes fontes de momento angular, para obter o momento total, j . Por hora, vou adiantar o resultado, usando como exemplo o cálculo do momento angular total do elétron no átomo de hidrogênio. Para um elétron num estado caracterizado pelo número quântico l , os possíveis valores do *número quântico* j , associado ao momento angular total, são:

$$j = l + s, (l + s) - 1, (l + s) - 2 \dots, |l - s| \quad (23),$$

onde s só pode ser igual a $\frac{1}{2}$. E os possíveis valores (equação 4) do momento angular total, J , são:

$$J = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}$$

Não temos como obter este *número quântico* de spin da equação de Schroedinger. Entretanto, é de fundamental importância incluí-lo na nossa descrição do mundo microscópico, pois sem considerá-lo não temos como explicar nem mesmo o espectro do átomo mais simples, o de hidrogênio. Isso significa dizer que o modelo de Schroedinger está errado? Errado, não, mas incompleto. Porém, identificado o *spin* como uma fonte adicional de momento angular do elétron, podemos facilmente incorporá-lo ao modelo de Schroedinger e prosseguir com a nossa discussão do mundo microscópico, baseada neste modelo. Por exemplo, o espectro do átomo de hidrogênio pode ser entendido a partir dos estados obtidos da solução da equação Schroedinger, corrigindo o momento angular do elétron, para se levar em conta o momento de spin, como mostrado na **Figura 10.24**.

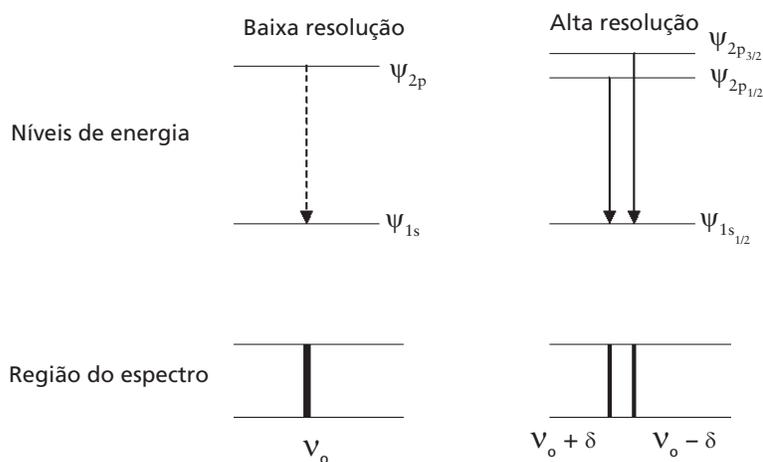


Figura 10.24: Modificações causadas pelo *spin* eletrônico, no espectro do átomo de hidrogênio, na região da transição entre os estados Ψ_{2p} e Ψ_{1s}

Note que, ao incluir o *spin* na nossa descrição, teremos que alterar a notação usada para designar os estados do átomo, de forma a levar em conta este momento intrínseco do elétron. Isto pode ser feito, incorporando-se o valor do *número quântico* j ao símbolo representativo do estado do átomo.

Por exemplo, no estado ψ_{1s} , o elétron possui momento angular igual a zero (s significa $l = 0$) e o momento angular total só pode ser $j = l + s = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Assim, ao incluirmos o *spin*, esse estado passa a ser designado como $\psi_{1s\frac{1}{2}}$.

Já no caso do estado ψ_{2p} , temos $l = 1$ e de acordo com a equação (23), podemos ter: $j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ ou $j = (1 + \frac{1}{2}) - 1 = \frac{1}{2}$. Assim, ao incluirmos o *spin*, passamos a ter dois estados, muito próximos em energia, designados como $\psi_{2p\frac{3}{2}}$ e $\psi_{2p\frac{1}{2}}$, respectivamente.

O que é o *spin* eletrônico?

Vamos concluir esta aula falando um pouco sobre o *spin* eletrônico. Lamentavelmente este importantíssimo conceito é transmitido de forma *errada* em grande parte da literatura. Por essa razão, deixei para o final a discussão sobre o *spin*.

Como mencionei anteriormente, ao propor a existência de um *quarto número quântico*, Pauli não tinha idéia a que propriedade do sistema ele poderia ser associado. Tanto é que definiu o *spin* como sendo “uma propriedade sem descrição clássica possível e duplamente valorada ($\pm 1/2$) do elétron”. Por outro lado, Uhlenbeck e Goudsmit, ainda presos à visão clássica, imaginaram o movimento de rotação do elétron em torno de um eixo próprio, como a única alternativa possível para gerar uma fonte adicional de momento angular. Com isso, eles poderiam entender os detalhes dos espectros atômicos, quando observados em alta resolução.

Infelizmente, a idéia de que o *spin* tem alguma coisa a ver com o movimento de rotação do elétron em torno de um eixo próprio está *totalmente errada*. Se calcularmos o momento angular proveniente deste tipo de movimento, o resultado é *muito diferente* do obtido experimentalmente.

Então, qual a origem desse momento angular adicional? Não tenho a menor idéia. Nem eu, nem ninguém, se isso serve de consolo.