

O Átomo de Hidrogênio

- Vimos na aula passada que para obter o espectro de energia do átomo de hidrogênio é preciso resolver a equação

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{k,\ell}^2 \right] u_{k,\ell}(\rho) = 0 \text{ com } \begin{cases} \lim_{\rho \rightarrow 0} u_{k,\ell}(\rho) = 0 \\ \lim_{\rho \rightarrow \infty} u_{k,\ell}(\rho) = 0 \end{cases}$$

- A estratégia usual é estudar a solução para grandes distâncias. Um limite de $\rho \rightarrow \infty$, permite escrever uma equação com o primeiro e último termo. Os dois termos intermediários vão à zero com $1/\rho^2$ e $1/\rho$, respectivamente.

- Ou seja, $\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{k,\ell}^2 \right] u_{k,\ell} = 0 \Rightarrow$ cuja solução é do tipo $e^{\pm \lambda_{k,\ell} \rho}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{a que explode a} \\ \text{gente joga fora.} \end{array} \right.$

- Adotamos a solução $u_{k,\ell}(\rho) = e^{-\lambda_{k,\ell} \rho} y_{k,\ell}(\rho)$. Para facilitar, vamos calcular o

primeiro termo separadamente: $\frac{d^2}{d\rho^2} \left[e^{-\lambda_{k,\ell} \rho} y_{k,\ell}(\rho) \right] =$

$$= \frac{d}{d\rho} \left[\left(-\lambda_{k,\ell} y_{k,\ell}(\rho) + \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} \right) e^{-\lambda_{k,\ell} \rho} \right] = \left[\frac{d}{d\rho} \left(-\lambda_{k,\ell} y_{k,\ell}(\rho) + \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} \right) \right] e^{-\lambda_{k,\ell} \rho} +$$

$$+ \left(-\lambda_{k,\ell} y_{k,\ell}(\rho) + \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} \right) \left[\frac{d}{d\rho} e^{-\lambda_{k,\ell} \rho} \right] = e^{-\lambda_{k,\ell} \rho} \left[\frac{d^2 y_{k,\ell}}{d\rho^2} - 2\lambda_{k,\ell} \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} + \lambda_{k,\ell}^2 y_{k,\ell} \right]$$

↓
faça em casa!

O Átomo de Hidrogênio

- Juntando com os outros termos, temos

$$e^{-\lambda_{k,\ell}\rho} \left[\frac{d^2 y_{k,\ell}}{d\rho^2} - 2\lambda_{k,\ell} \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} + \lambda_{k,\ell}^2 y_{k,\ell} \right] + e^{-\lambda_{k,\ell}\rho} \left[-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{k,\ell}^2 \right] y_{k,\ell}(\rho) = 0$$

$$\therefore \frac{d^2 y_{k,\ell}}{d\rho^2} - 2\lambda_{k,\ell} \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} + \left[+\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] y_{k,\ell}(\rho) = 0$$

- A condição de contorno $\lim_{\rho \rightarrow 0} u_{k,\ell}(\rho) = 0$ fica $\lim_{\rho \rightarrow 0} e^{-\lambda_{k,\ell}\rho} y_{k,\ell}(\rho) = y_{k,\ell}(0) = 0$

- Novamente a proposta de solução é na forma de potências $y_{k,\ell}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q$.
- Note o cuidado de incluir o termo ρ^s (único que sobra quando $\rho \rightarrow 0$, pois todos os termos com $q \neq 0$ vão mais rápido para zero do que o termo com $q = 0$).
- Em princípio, já sabemos o valor de s , pois fizemos a conta para um potencial

genérico e obtivemos $\begin{cases} s = \ell + 1 & \text{(aceito, pelo bom comportamento na origem)} \\ s = -\ell & \text{(rejeitado, pelo mal comportamento na origem)} \end{cases}$

- Note também que $\begin{cases} s = \ell + 1 & \text{respeita } y_{k,\ell}(0) = 0 \\ s = -\ell & \text{não respeita } y_{k,\ell}(0) = 0 \end{cases}$

- Vamos mostrar novamente esse resultado, impondo que a forma proposta pode satisfazer a equação acima. Isso também fornece a solução geral que procuramos.

O Átomo de Hidrogênio

- Começamos definindo que $c_0 \neq 0$ para garantir que a potência ρ^s seja responsável pelo comportamento da função na origem.

- Em seguida, substituímos a série de potências, $y_{k,\ell}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q$, na equação

$$\frac{d^2 y_{k,\ell}}{d\rho^2} - 2\lambda_{k,\ell} \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} + \left[+\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] y_{k,\ell}(\rho) = 0$$

- Mãos a obra (termo a termo):

$$\circ \frac{dy_{k,\ell}}{d\rho} : \sum_{q=0}^{\infty} (s+q) c_q \rho^{s+q-1}; \quad \frac{d^2 y_{k,\ell}}{d\rho^2} : \sum_{q=0}^{\infty} (s+q)(s+q-1) c_q \rho^{s+q-2}$$

$$\circ \text{ termo } \frac{2}{\rho} : \sum_{q=0}^{\infty} 2c_q \rho^{s+q-1}$$

$$\circ \text{ termo } -\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} : -\sum_{q=0}^{\infty} \ell(\ell+1) c_q \rho^{s+q-2}$$

- Junta tudo e escreva

$$\sum_{q=0}^{\infty} \{ (s+q)(s+q-1) - \ell(\ell+1) \} c_q \rho^{s+q-2} + \sum_{q=0}^{\infty} \{ -2\lambda_{k,\ell}(q+s) + 2 \} c_q \rho^{s+q-1} = 0$$

- Troque q por $q' - 1$ no segundo termo e obtenha:

O Átomo de Hidrogênio

$$\sum_{q=0}^{\infty} \{(s+q)(s+q-1) - \ell(\ell+1)\} c_q \rho^{s+q-2} + \sum_{q'=1}^{\infty} \{-2\lambda_{k,\ell}(q'-1+s) + 2\} c_{q'-1} \rho^{s+q'-2} = 0$$

- Troque q' por q e junte tudo para obter: $\underbrace{\{s(s-1) - \ell(\ell+1)\} c_0 \rho^{s-2}}_{\text{tem que ser zero}} +$

$$+ \sum_{q=1}^{\infty} \rho^{s+q-2} \underbrace{\{[(s+q)(s+q-1) - \ell(\ell+1)] c_q - 2[(q+s-1)\lambda_{k,\ell} - 1] c_{q-1}\}}_{\text{tem que ser zero}} = 0$$

tem que ser zero

- Como $c_0 \neq 0 \rightarrow s(s-1) - \ell(\ell+1) = 0 \begin{cases} s = \ell + 1 \\ s = -\ell \end{cases}$ só $s = \ell + 1$ serve ($y_{k,\ell}(0) = 0$).
- Usando esse resultado, podemos escrever:

$$\underbrace{[(\ell+1+q)(\ell+1+q-1) - \ell(\ell+1)] c_q - 2[(q+\ell+1-1)\lambda_{k,\ell} - 1] c_{q-1}}_{q(q+2\ell+1)} = 0$$

- Assim, para satisfazer a equação em todas as ordens de potência, temos:

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2[(q+\ell)\lambda_{k,\ell} - 1]}{q(q+2\ell+1)}$$

- Que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2[(q+\ell)\lambda_{k,\ell}-1]}{q(q+2\ell+1)} = \frac{2q\lambda_{k,\ell}(1 + \text{termos } \mathcal{O}(1/q))}{q^2(1 + \text{termos } \mathcal{O}(1/q))} = \frac{2\lambda_{k,\ell}(1 + \text{termos } \mathcal{O}(1/q))}{q(1 + \text{termos } \mathcal{O}(1/q))}$$

- Para grandes valores de q , a regra de recorrência pode ser escrita por

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \sim \frac{2\lambda_{k,\ell}}{q} \rightarrow \text{que pode ser identificada com a função } e^{2\lambda_{k,\ell}\rho}.$$

Para isso, basta calcular os coeficientes de $e^{2\lambda_{k,\ell}\rho} = \sum_{q=0}^{\infty} d_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda_{k,\ell})^q}{q!}$ (série

de Taylor de e^x) e calcular $\frac{d_q}{d_{q-1}} = \frac{(2\lambda_{k,\ell})^q}{q!} \div \frac{(2\lambda_{k,\ell})^{q-1}}{(q-1)!} = \frac{2\lambda_{k,\ell}}{q}$.

$$e^x = 1 + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{x^q}{q!}$$

- Mas isso faz $u_{k,\ell}(\rho) = e^{-\lambda_{k,\ell}\rho} y_{k,\ell}(\rho)$ se comportar como $e^{-\lambda_{k,\ell}\rho} e^{2\lambda_{k,\ell}\rho} = e^{\lambda_{k,\ell}\rho}$ e explodir para $\rho \rightarrow \infty$. Para evitar a explosão, truncamos a série, impondo a

condição $\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2[(q+\ell)\lambda_{k,\ell}-1]}{q(q+2\ell+1)} = 0$ onde $q = k$ é um número inteiro que

representa a interrupção da regra de recorrência. Isso ocorre se $(k+\ell)\lambda_{k,\ell}-1=0$.

$$\lambda_{k,\ell} = \frac{1}{k+\ell} \Rightarrow \boxed{E_{k,\ell} = -\frac{E_0}{(k+\ell)^2}} \rightarrow k = 1, 2, 3, \dots (k=0 \text{ não é permitido}).$$

→ pois, $c_0 \neq 0$.

O Átomo de Hidrogênio

- Qual é a ordem do polinômio $y_{k,\ell}(\rho)$ para uma dada energia $E_{k,\ell} = -\frac{E_0}{(k+\ell)^2}$?

Definimos $y_{k,\ell}(\rho) = \rho^{\ell+1} \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q$ e fizemos o coeficiente $c_q = 0$ relativo à ρ^q .

- Com isso podemos concluir
 - O termo de maior ordem é $\rho^{\ell+1} \rho^{k-1} = \rho^{k+\ell}$
 - O termo de menor ordem ($k=1 \rightarrow c_1=0$) é $\rho^{\ell+1}$
- A ordem do polinômio do nível de energia $E_{k,\ell} = -\frac{E_0}{(k+\ell)^2}$ é $n = k + \ell$.
- Todas as soluções com a mesma energia $E_{k,\ell} = -\frac{E_0}{(k+\ell)^2} = -\frac{E_0}{n^2}$ tem algo em comum: os polinômios $y_{k,\ell}(\rho)$ tem a mesma ordem (n).
- Como k e ℓ são inteiros positivos e k começa em 1 enquanto ℓ começa em zero,

n	k	ℓ	$g_{k,\ell}$	g_n
1	1	0	1	$\Rightarrow 1$
2	2	0	1	$\Rightarrow 4$
2	1	1	3	
3	3	0	1	$\Rightarrow 9$
3	2	1	3	
3	1	2	5	

as possibilidades para um dado n são

e assim, sucessivamente.

- Como fica na prática a fórmula de recorrência para a construção do polinômio

$$y_{k,\ell}(\rho) = \rho^{\ell+1} \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q?$$

- A partir da fórmula obtida $c_q = \frac{2[(q+\ell)\lambda_{k,\ell} - 1]}{q(q+2\ell+1)} c_{q-1} = \frac{2[(q+\ell)/(k+\ell) - 1]}{q(q+2\ell+1)} c_{q-1}$,

obtemos $c_q = -\frac{2(k-q)}{q(q+2\ell+1)(k+\ell)} c_{q-1}$. Desta expressão é possível mostrar que:

$$c_q = (-1)^q \frac{2^q}{(k+\ell)^q} \frac{1}{q!} \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2\ell+1)!}{(q+2\ell+1)!} c_0 \Rightarrow c_0 \text{ é obtido por normalização.}$$

- Para mostrar isso, considere as seguintes 3 situações em regras de recorrência:

$$(1) c_q = A c_{q-1} \text{ com } A = \text{cte} \therefore c_q = A^2 c_{q-2} = A^3 c_{q-3} = A^q c_{q-q} \therefore c_q = A^q c_0.$$

$$(2) c_q = (k-q) c_{q-1} \rightarrow c_q = (k-q)(k-(q-1)) c_{q-2} = (k-q)(k-q+1) \dots (k-(q-q+1)) c_{q-q}$$

$$\therefore \text{ neste caso } c_q = (k-1) \dots (k-q-1)(k-q) c_0 = \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} c_0$$

$$(3) c_q = \frac{1}{(m+q)} c_{q-1} \rightarrow c_q = \frac{1}{(m+q)} \frac{1}{(m+(q-1))} c_{q-2} \text{ que pode ser reaplicada até}$$

$$\text{chegar no } c_0, \text{ isto é } c_q = \frac{1}{(m+q)} \frac{1}{(m+(q-1))} \dots \frac{1}{(m+(q-q+1))} c_{q-q}$$

$$\therefore \text{ neste caso } c_q = \frac{1}{(m+q)(m+q-1) \dots (m+1)} c_0 = \frac{m!}{(m+q)!} c_0$$

O Átomo de Hidrogênio

- Note que $c_q = -\frac{2(k-q)}{q(q+2\ell+1)(k+\ell)} c_{q-1}$ pode ser reescrita na forma

$$c_q = \underbrace{\frac{-2}{(k+\ell)}}_{\text{tipo (1)}} \underbrace{\frac{1}{q}}_{\text{tipo (2)}} \underbrace{\frac{1}{(q+2\ell+1)}}_{\text{tipo (3)}} \underbrace{(k-q)}_{\text{tipo (2)}} c_{q-1} \implies \text{confira caixa azul do slide 7.}$$

- Estamos prontos para construir a parte radial das soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Faça isso e compare com alguns

- exemplos do texto $\left\{ \begin{array}{l} R_{k=1,\ell=0}(r) = 2(a_0)^{-3/2} e^{-r/a_0} \\ R_{k=2,\ell=0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/a_0} \\ R_{k=1,\ell=1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/a_0} \end{array} \right.$

- Note que a primeira diz respeito ao estado fundamental ($k + \ell = 1$) e as duas outras ao primeiro estado excitado ($k + \ell = 2$).
- A notação usual é utilizar $n = k + \ell$ ao invés de k . Com isso os níveis de energia

ficam melhor caracterizados, pois $E_{k,\ell} = -\frac{E_I}{(k+\ell)^2} = -\frac{E_I}{n^2} = E_n$

O Átomo de Hidrogênio: Discussão de Resultados

- Começamos pela ordem de magnitude dos parâmetros atômicos. Isso será útil para as correções relativísticas que faremos na disciplina de F789.

○ Energia: $E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} \underbrace{\frac{e^4}{\hbar^2 c^2}}_{\alpha^2} \overbrace{\mu c^2}^{\text{massa de repouso do elétron}} = \frac{1}{2} \alpha^2 \mu c^2 \approx \text{entre } 10^{-4} \text{ e } 10^{-5} \mu c^2$

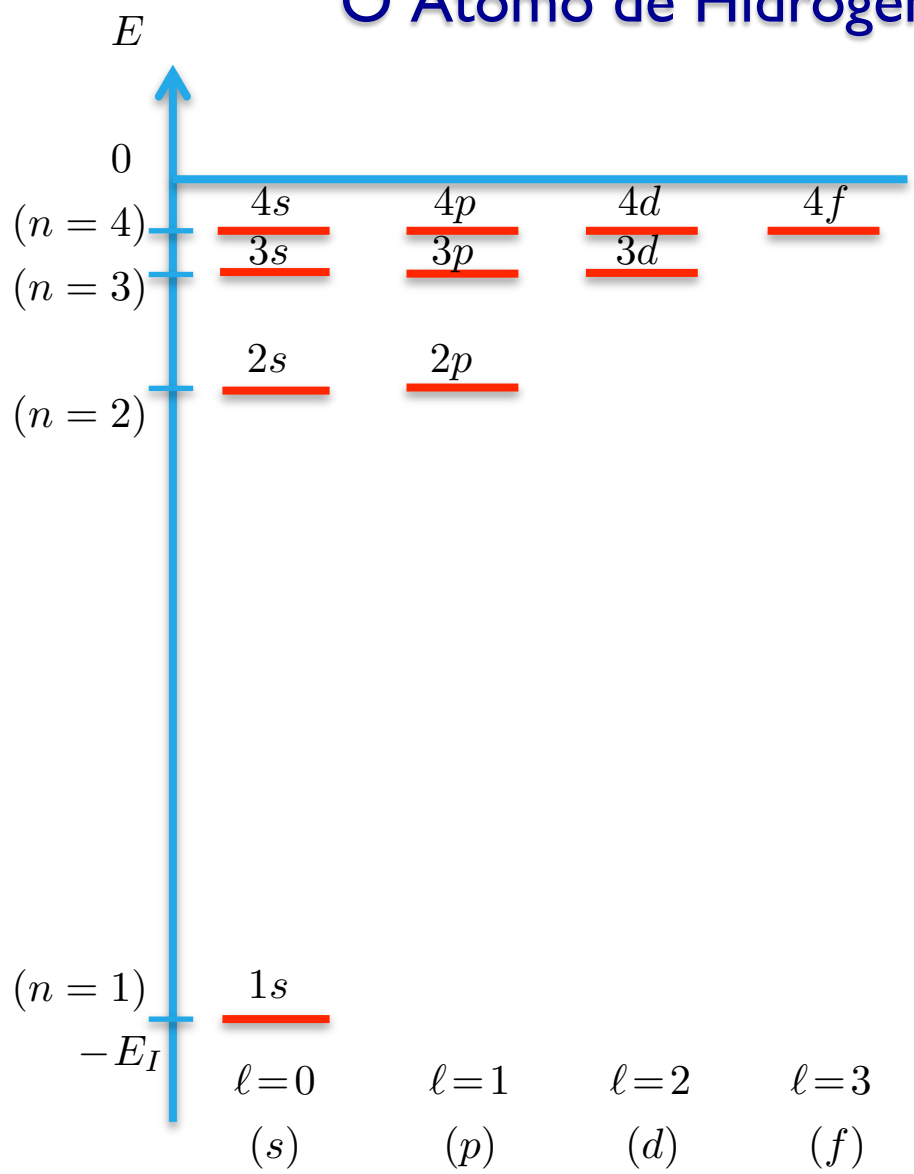
α^2 com $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \rightarrow$ constante de estrutura fina

○ Distâncias: $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\hbar c}{e^2} \overbrace{\frac{\hbar}{\mu c}}^{1/\alpha} = \frac{1}{\alpha} \lambda_c \approx 137 \lambda_c$

Comprimento de onda Compton do elétron
 $\lambda_c \approx 3.9 \times 10^{-3} \text{ \AA}$

- As correções relativísticas da ordem de $\alpha^2 E_I$ dão origem à chamada estrutura fina do átomo. As correções da ordem $(m_e/M_p)\alpha^2 E_I$ dão origem à chamada estrutura hiperfina (spin do próton), conforme veremos em F789.

○ Átomo de Hidrogênio: Níveis de energia



• A figura mostra

$$E_{k,\ell} = -\frac{E_I}{(k + \ell)^2} = -\frac{E_I}{n^2} = E_n$$

• Note degenerescências essenciais, H depende de ℓ e não de m .

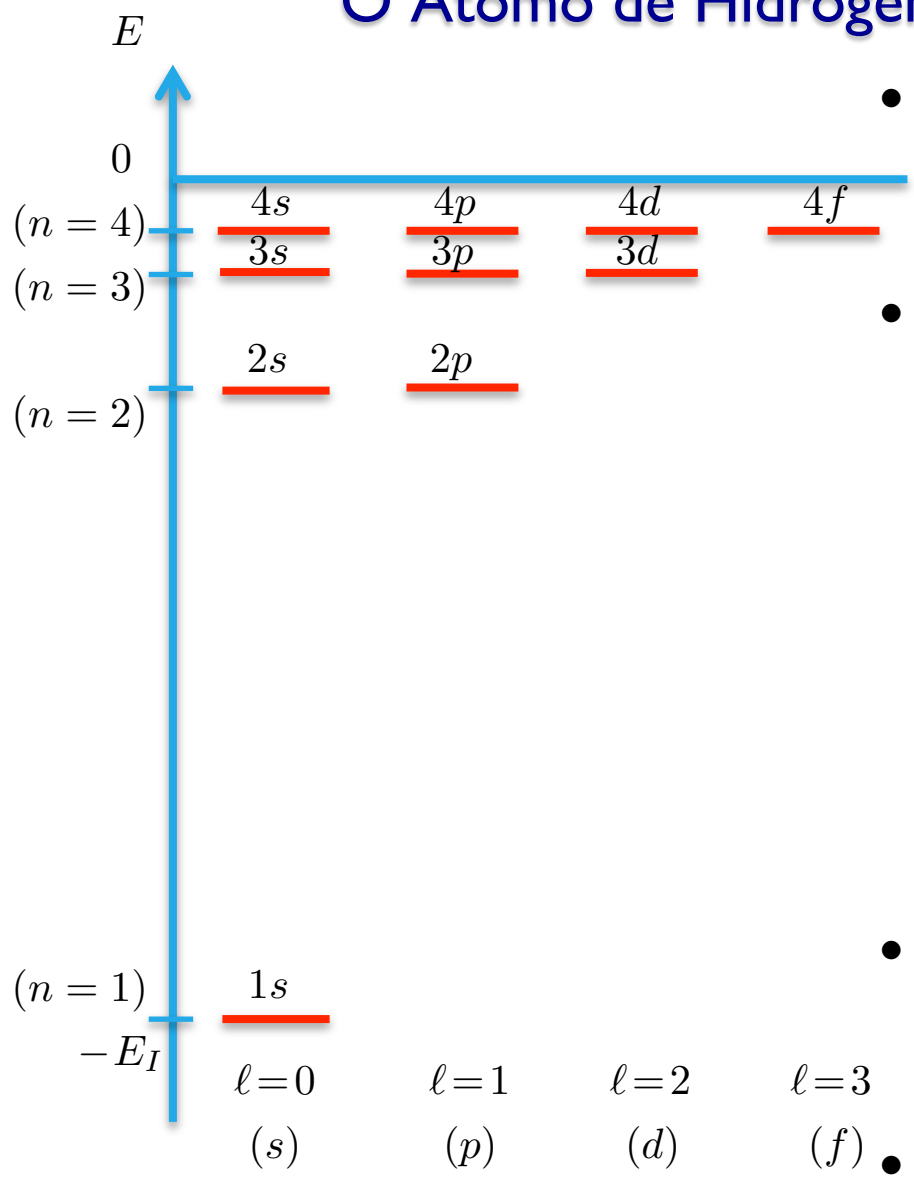
• Note degenerescências acidentais, $k + \ell = k' + \ell' = n$

• Para um dado ℓ existe um número infinito de energias (a figura mostra só até $n = 4$).

• Adotaremos que os três números quânticos (n, ℓ, m) especificam o autoket $|n, \ell, m\rangle$ simultâneo do CCOC, H, L^2, L_z .

Fig. 4, cap. 7 do texto

○ Átomo de Hidrogênio: Níveis de energia



- $n \equiv$ número quântico principal e caracteriza a “camada” do elétron.

- Como k é inteiro a partir de 1, só alguns ℓ 's são aceitos para um dado n , segundo a fórmula de energia

$$E_{k,\ell} = -\frac{E_I}{(k + \ell)^2} = -\frac{E_I}{n^2} = E_n.$$

Veja a tabela do slide 6 e abaixo.

ℓ	0	1	2	...	$(n-1)$
k	n	$n-1$	$n-2$...	1

- Cada camada n contém n subcamadas, correspondendo à $\ell = 0, 1, \dots, (n - 1)$.

- Cada subcamada contém $(2\ell + 1)$ estados distintos.

Fig. 4, cap. 7 do texto

O Átomo de Hidrogênio: Níveis de energia

- Assim a degenerescência total pode ser deduzida por

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2$$

- Confira com a tabela do slide 6.
- Se considerarmos a existência do spin do elétron, precisamos multiplicar isso por 2. Se considerarmos a existência do spin do próton, precisamos multiplicar novamente por 2.
- A degenerescência da camada n do átomo de hidrogênio, considerando spin do elétron e do próton, mas com a Hamiltoniana contendo apenas o potencial Coulombiano é $4n^2$. Essa informação será útil em F789, quando incluirmos os termos relativísticos na Hamiltoniana.

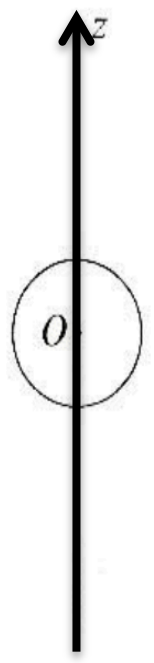
- Notação espectroscópica

{	$\ell = 0 \leftrightarrow s$ $\ell = 1 \leftrightarrow p$ $\ell = 2 \leftrightarrow d$ $\ell = 3 \leftrightarrow f$ $\ell = 4 \leftrightarrow g$	camadas	{	$K \leftrightarrow 1s$ $L \leftrightarrow 2s2p$ $M \leftrightarrow 3s3p3d$
---	--	---------	---	--

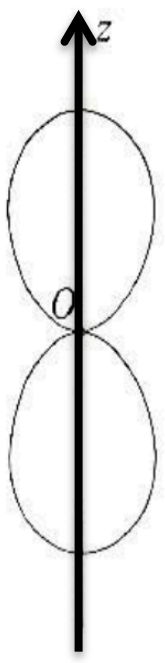
O Átomo de Hidrogênio: Dependência Angular

$|Y_0^0|^2 = \text{cte}$

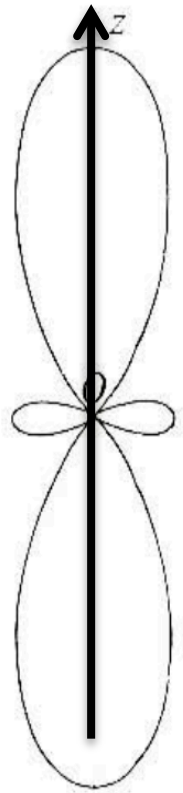
$|Y_2^0|^2 \propto (3 \cos^2 \theta - 1)^2$



$l = 0$
 $m = 0$



$l = 1$
 $m = 0$



$l = 2$
 $m = 0$

$|Y_1^0|^2 \propto \cos^2 \theta$

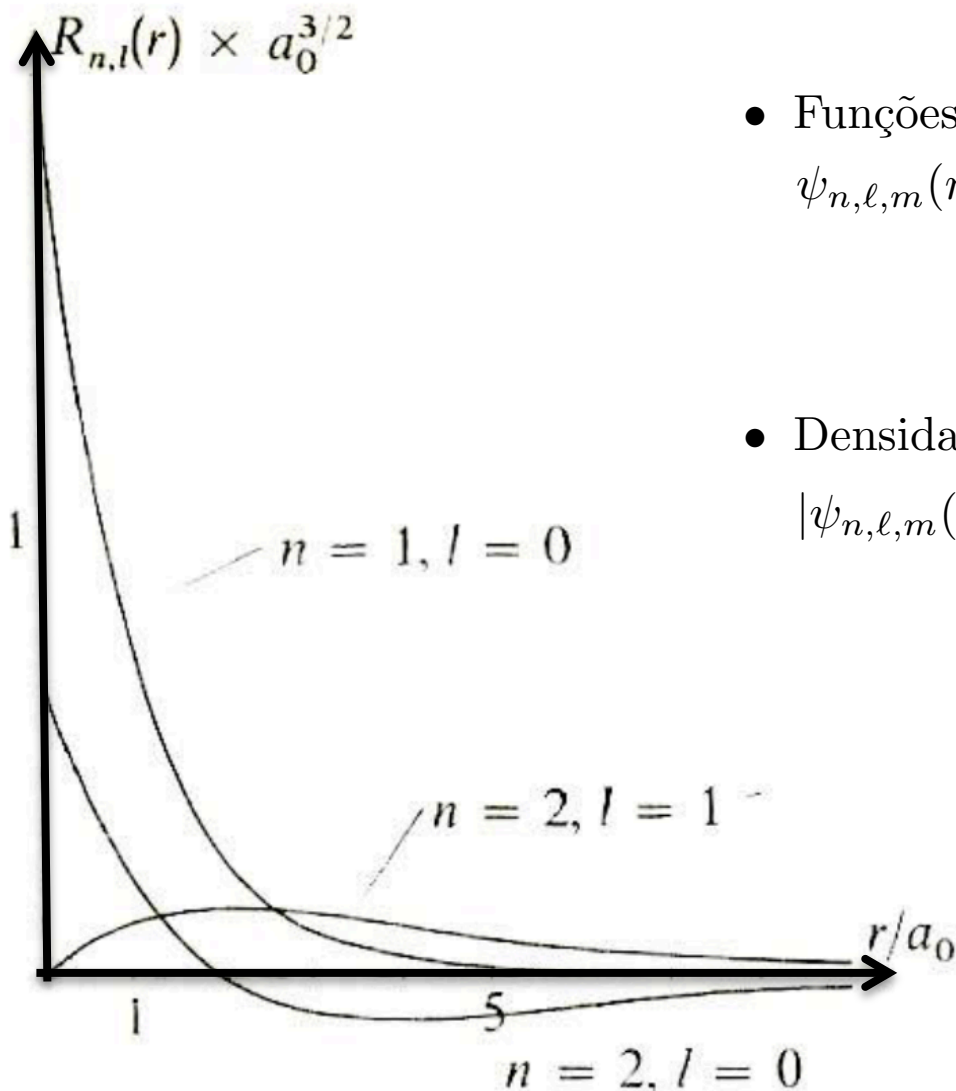
- Funções de Onda
 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

- Densidades de probabilidade
 $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{n,l}(r)|^2 \underbrace{|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2}_{\text{parte angular}}$

fixa r e faz a figura

Fig. 5, cap. 7 do texto

○ Átomo de Hidrogênio: Dependência Radial



- Funções de Onda

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{n,l}(r)} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

a figura mostra isso

- Densidades de probabilidade

$$|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 = \underbrace{|R_{n,l}(r)|^2}_{\text{parte radial}} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$$

parte radial

Fig. 6, cap. 7 do texto