

EQUAÇÃO RADIAL DO ÁTOMO DE HIDRÓGENIO

COMO VIMOS, A EQUAÇÃO PARA $u_{k,l}(r)$ FICA:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l} u_{k,l}(r)$$

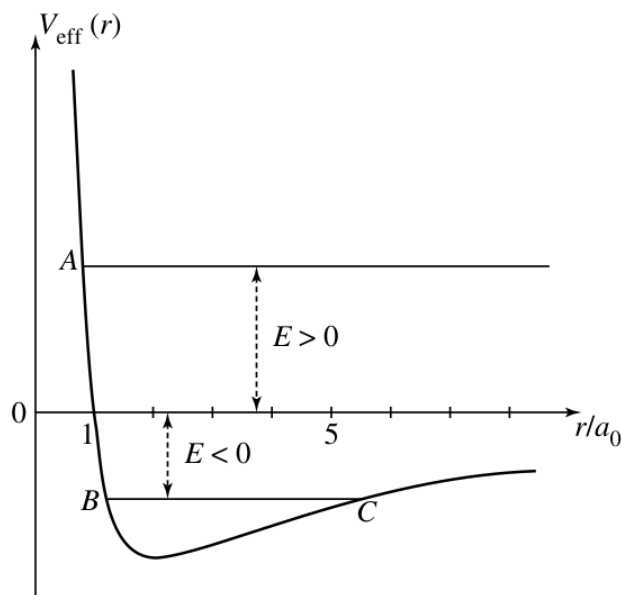
SUJEITA À CONDIÇÃO DE CONTORNO:

$$u_{k,l}(0) = 0$$

O POTENCIAL EFETIVO

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$$

É MOSTRADO ABAIXO:



DEVE-SE NOTAR QUE, PARA ENERGIAS $E > 0$, A PARTÍCULA NÃO É LIMITADA CLASSICAMENTE EM SEU MOVIMENTO RADIAL PARA $r > a_0$. POR ISSO, O ESPECTRO PARA $E > 0$ É CONTÍNUO E AS AUTO-FUNÇÕES NÃO SÃO DE QUADRADO INTEGRÁVEL.

PARA $E < 0$, NO ENTANTO, $b < r < c$. O MOVIMENTO É CONFINADO, O ESPECTRO É DISCRETO E AS AUTO-FUNÇÕES SÃO DE QUADRADO INTEGRÁVEL.

PARA ANALISAR A EQUAÇÃO RADIAL É CONVENIENTE DEFINIR VARIÁVEIS ADIMENSIONAIS. A ESCALA DE COMPRIMENTO NATURAL É O RAIO DE BOHR:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0,52 \text{ \AA}$$

E A DE ENERGIA É A ENERGIA DE IONIZAÇÃO DE BOHR

$$E_{II} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \approx 13,6 \text{ eV}$$

DIVIDINDO A EQ. RADIAL POR E_l

$$\left[-\frac{\hbar^4}{\mu e^4} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^4}{\mu e^4 r^2} - \frac{2\hbar^2}{\mu e r} \right] u_{kl}(r) =$$
$$= -\frac{|E_{kl}|}{E_l} u_{kl}(r)$$

ONDE ASSUMIMOS $E_{kl} < 0$ ("ESTADOS LIGADOS").
DEFININDO:

$$\rho = \frac{r}{a_0} = \frac{\mu e^2}{\hbar^2} r$$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{kl}^2 \right] u_{kl}(\rho) = 0$$

ONDE DEFINIMOS : $\lambda_{kl} = \sqrt{\frac{|E_{kl}|}{E_l}}$

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO RADIAL

ANÁLISE ASSINTÓTICA

QUANDO $\rho \rightarrow \infty$, PODEMOS DESPREZAR OS TERMOS $\sim \sqrt{\rho}^2$ E $\sim \sqrt{\rho}$:

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

QUE TEM COMO SOLUÇÕES POSSÍVEIS:

$$e^{\pm \lambda_{k,\ell} \rho}$$

COMO, PARA ESTADOS DE QUADRADO INTEGRÁVEL, DEVEMOS TER $u_{k,\ell}(\rho) \rightarrow 0$ QUANDO $\rho \rightarrow \infty$, TEMOS QUE

$$u_{k,\ell}(\rho) \sim e^{-\lambda_{k,\ell} \rho} \quad (\rho \rightarrow \infty)$$

UMA ANÁLISE MAIS PRECISA NOS DÁ QUE A SOLUÇÃO TENDE A UMA EXPONENCIAL DECRESCENTE VEZES UMA POTÊNCIA DE $\underline{\rho}$.

POR OUTRO LADO, QUANDO $s \rightarrow 0$, PODEMOS
 REETER APENAS O TERMO DOMINANTE $\sim \frac{1}{s^2}$

$$\left[\frac{d^2}{ds^2} - \frac{l(l+1)}{s^2} \right] u_{k,l}(s) = 0$$

AS DUAS SOLUÇÕES POSSÍVEIS (VERIFIQUE
 ISSO EXPLICITAMENTE) SÃO:

$$u_{k,l}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} \begin{cases} s^{(l+1)} \\ \frac{1}{s^l} \end{cases}$$

MAS COMO DEVEMOS TER $u_{k,l}(0) = 0$,
 FICA CLARO QUE A ÚNICA POSSIBILIDADE É:

$$u_{k,l}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} s^{(l+1)}$$

RESUMINDO, ASSINTOTICAMENTE, DEVEMOS
 TER:

$$\begin{array}{l} u_{k,l}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} s^s e^{-2krs} \\ u_{k,l}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} s^{(l+1)} \end{array}$$

SOLUÇÃO POR SÉRIE DE POTÊNCIAS

VAMOS PRIMEIRAMENTE ISOLAR O COMPORTAMENTO EXPONENCIAL QUANDO $s \rightarrow \infty$:

$$u_{k,r}(s) \equiv e^{-\lambda_{k,r}s} y_{k,r}(s)$$

LEVANDO NA EQUAÇÃO ORIGINAL PARA $u_{k,r}(s)$

$$\frac{d u_{k,r}(s)}{ds} = [-\lambda_{k,r} y_{k,r}(s) + y'_{k,r}(s)] e^{-\lambda_{k,r}s}$$

$$\frac{d^2 u_{k,r}(s)}{ds^2} = [\lambda_{k,r}^2 y_{k,r} - \lambda_{k,r} y'_{k,r} - \lambda_{k,r} y'_{k,r} + y''_{k,r}(s)] e^{-\lambda_{k,r}s}$$

$$\Rightarrow \left\{ \frac{d^2}{ds^2} - 2\lambda_{k,r} \frac{d}{ds} + \left[\lambda_{k,r}^2 - \frac{\lambda_{k,r}(\lambda_{k,r}+1)}{s^2} \right] \right\} y_{k,r}(s) = 0$$

COM A CONDIÇÃO DE CONTORNO:

$$y_{k,r}(0) = 0$$

VAMOS TENTAR UMA SÉRIE DE POTÊNCIAS DE s :

$$y_{k,r}(s) = \sum_{q=0}^{\infty} C_q s^{(q+r+1)} \quad (C_0 \neq 0)$$

ESSA FORMA GARANTE QUE A CONDIÇÃO EM $\rho \rightarrow 0$ SEJA SATISFEITA.

AS DUAS PRIMEIRAS DERIVADAS SÃO:

$$\frac{dy_{kr}}{d\rho} = \sum_{q=0}^{\infty} (q+l+1) c_q \rho^{(q+l)}$$

$$\frac{d^2 y_{kr}}{d\rho^2} = \sum_{q=0}^{\infty} (q+l+1)(q+l) c_q \rho^{(q+l-1)}$$

LEVANDO NA EQUAÇÃO DIFERENCIAL:

$$\sum_{q=0}^{\infty} c_q \left[(q+l+1)(q+l) \rho^{(q+l-1)} - 2\lambda_{kr} (q+l+1) \rho^{(q+l)} + 2 \rho^{(q+l)} - l(l+1) \rho^{(q+l-1)} \right] = 0$$

FAZENDO $q \rightarrow q-1$ NO 2º E 3º TERMOS:

$$\sum_{q=0}^{\infty} c_q \left[(q+l+1)(q+l) - l(l+1) \right] \rho^{(q+l-1)} + \sum_{q=1}^{\infty} 2c_{q-1} \left[1 - \lambda_{kr} (q+l) \right] \rho^{(q+l-1)} = 0$$

O 1º TERMO DA 1ª SOMA SE ANULA INDEPENDENTE DO VALOR DE c_0 . IMPONDO QUE OS DE MAIS TERMOS SE ANULAM SE OS COEFICIENTES DAS POTÊNCIAS SATISFIZEREM:

$$c_q [q^2 + q(2q+1)] = 2 [(q+1) \lambda_{k_e}^{-1}] c_{q-1}$$

DADO c_0 , PODEMOS ACHAR c_1, c_2, c_3, \dots

O RAIÃO DE CONVERGÊNCIA R DA SÉRIE É TAL QUE:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \left| \frac{c_q}{c_{q-1}} \right| = \frac{1}{R}$$

DA RELAÇÃO ENTRE c_{q-1} E c_q :

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2 [(q+1) \lambda_{k_e}^{-1}]}{q^2 + (2q+1)q} \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{2 \lambda_{k_e}^{-1}}{q} \rightarrow 0$$

OU SEJA, A SÉRIE CONVERGE PARA TODO \underline{s} . ENTRETANTO, SE O NÚMERO DE TERMOS É INFINITO, O COMPORTAMENTO ASSINTÓTICO QUANDO $s \rightarrow \infty$ NÃO É O ADEQUADO. DE FATO, PARA $q \gg 1$:

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \approx \frac{2 \lambda_{k_e}^{-1}}{q}$$

VAMOS ANALISAR A SÉRIE DE TAYLOR DE $e^{2 \lambda_{k_e} s}$:

$$e^{2 \lambda_{k_e} s} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2 \lambda_{k_e} s)^q}{q!} = \sum_{q=0}^{\infty} d_q s^q$$

$$\Rightarrow \frac{d_q}{d_{q-1}} = \frac{(2\lambda_{kq})^q}{q!} \frac{(q-1)!}{(2\lambda_{kq})^{q-1}} = \frac{2\lambda_{kq}}{q}$$

QUE É O MESMO COMPORTAMENTO DA SÉRIE PARA $y_{kq}(s)$. PORTANTO, SE HÁ INFINITOS TERMOS:

$$y_{kq}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} e^{2\lambda_{kq}s}$$

$$\Rightarrow u_{kq}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} e^{\lambda_{kq}s}$$

QUE NÃO É COMPATÍVEL COM UMA FUNÇÃO DE QUADRADO INTEGRÁVEL.

A ÚNICA SAÍDA É IMPOR QUE A SÉRIE TERMINE COM UM NÚMERO FINITO DE TERMOS. VOLTANDO À RELAÇÃO DE RECORRÊNCIA:

$$c_q [q^2 + q(2q+1)] = 2 [(q+1)\lambda_{kq} - 1] c_{q-1}$$

VIEMOS QUE SE:

$$\lambda_{kq} = \frac{1}{k+q} \quad k \geq 1$$

$c_k = 0$ E A SÉRIE TERÁ APENAS $(k-1)$ TERMOS. SE $k=1$, APENAS $c_0 \neq 0$

VOLTANDO À DEFINIÇÃO DE $\lambda_{k\ell}$:

$$\lambda_{k\ell} = \sqrt{\frac{|E_{k\ell}|}{E_I}}$$

$$\Rightarrow E_{k\ell} = -\frac{E_I}{(k+\ell)^2}; \quad k=1,2,3,\dots$$

A FORMA GÊNÉRICA DOS COEFICIENTES PODE SER OBTIDA:

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+\ell}\right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2\ell+1)!}{q!(q+2\ell+1)!} C_0$$

C_0 É DETERMINADO POR NORMALIZAÇÃO.

USANDO:

$$u_{k\ell}(s) = e^{-\lambda_{k\ell}s} y_{k\ell}(s); \quad s = \frac{r}{a_0}$$

E $R_{k\ell}(r) = \frac{1}{r} u_{k\ell}(r)$ OBTÉMOS AS

FUNÇÕES RADIAIS PROCURADAS, ALGUNS EXEMPLOS:

$$R_{k=1, \ell=0}(r) = 2(a_0)^{-3/2} e^{-r/a_0}$$

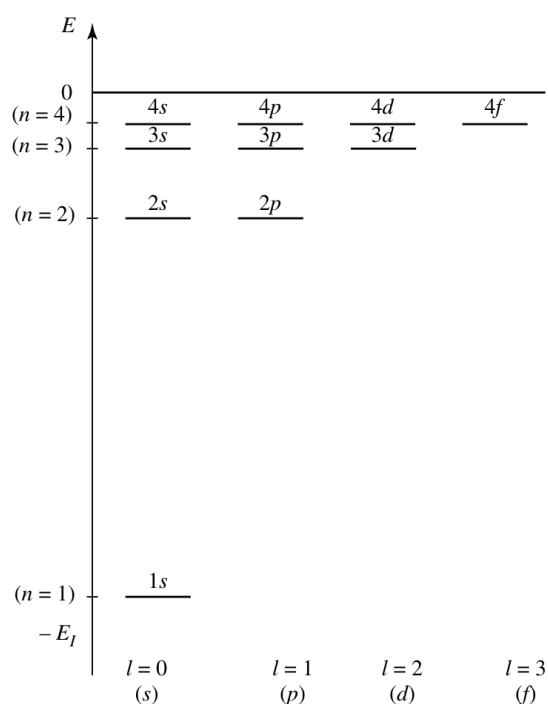
$$R_{k=2, \ell=0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$R_{k=1, \ell=1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

ESSES POLINÔMIOS ENCONTRADOS SÃO CHAMADOS POLINÔMIOS DE LAGUERRE.

DEGENERESCÊNCIAS

ALÉM DA DEGENERESCÊNCIA DE $(2l+1)$ VALORES DE m PARA CADA VALOR DE l E l , O ÁTOMO DE HÍDROGÊNIO APRESENTA UMA DEGENERESCÊNCIA ADICIONAL, QUE PODE SER VISTA NO SEGUINTE DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA:



NOTAÇÃO ESPECTROSCÓPICA:

$l=0$ (s)
 $l=1$ (p)
 $l=2$ (d)
 $l=3$ (f)
 $l=4$ (g)
 $l=5$ (h)
 ...

PARA CADA VALOR DE l , TEMOS UMA SÉRIE DE NÍVEIS DE ENERGIA, MAS HÁ VALORES IGUAIS DE ENERGIA PARA l DIFERENTES

DE FATO, AS ENERGIAS SÓ DEPENDEM DA COMBINAÇÃO $(k+l)$:

$$E_{k,l} = -\frac{E_I}{(k+l)^2} \quad \begin{array}{l} k=1,2,3,\dots \\ l=0,1,2,\dots \end{array}$$

E NÃO DE k E l SEPARADAMENTE. ASSIM, DEFINIMOS

$$n = k+l \quad n=1,2,3,\dots$$

TAL QUE: $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$

PARA CADA VALOR DE n ,

$$l = n-k \Rightarrow l=0,1,2,\dots,(n-1)$$

QUE FICA CLARO NO DIAGRAMA DE NÍVEIS
ASSIM, VAMOS USAR n E l, m PARA DENOTAR AS AUTO-FUNÇÕES

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r})$$

O NÚMERO QUÂNTICO n É CHAMADO DE NÚMERO QUÂNTICO PRINCIPAL

CADA AUTO-ENERGIA É DETERMINADO APENAS POR m . QUANTOS AUTO-ESTADOS EXISTEM PARA CADA m ? (DEGENERESCÊNCIA)

PARA CADA l , TEMOS $(2l+1)$ VALORES DE m E PARA CADA m , l VARIA DE $0, 1, \dots, m-1$ ASSIM:

$$g_m = \sum_{l=0}^{m-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{m-1} l + \sum_{l=0}^{m-1} 1$$
$$= 2 \frac{(m-1)m}{2} + m = m^2$$

ONDE USAMOS A SOMA DOS $(m-1)$ PRIMEIROS INTEIROS COMEÇANDO EM ZERO.

COM A INTRODUÇÃO POSTERIOR DO SPIN $1/2$ DO ELÉTRON, ESSA DEGENERESCÊNCIA SERÁ $2m^2$.

AS AUTO-FUNÇÕES

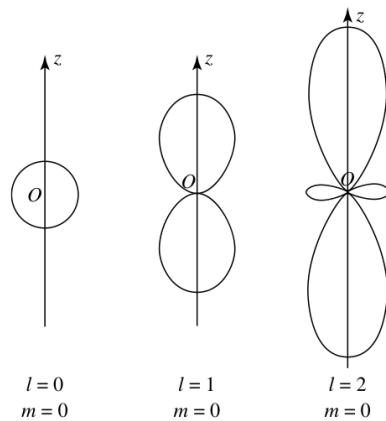
$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

DEPENDÊNCIA ANGULAR

A DENSIDADE DE PROBABILIDADE $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2$

$\propto |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2$ QUE NÃO DEPENDE DE ϕ

JÁ QUE $Y_{l,m}(\theta, \phi) \propto P_{l,m}(\theta) e^{im\phi}$



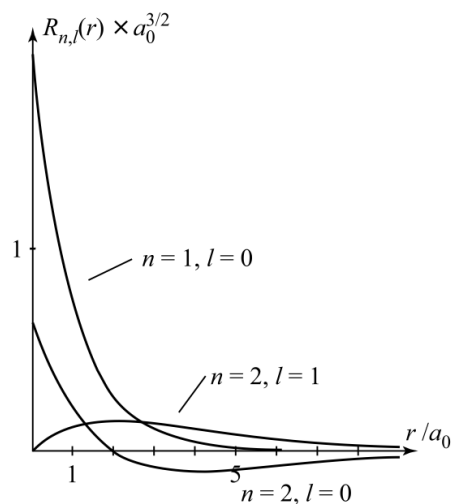
DEPENDÊNCIA RADIAL

NOTAR QUE $R_{n,l}(r) \sim r^l$

QUANDO $r \rightarrow 0$.

LOGO, APENAS PARA

$l=0$, $R_{n,0}(0) \neq 0$



AS PRIMEIRAS AUTO-FUNÇÕES

1s level	$\varphi_{n=1, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
2s level	$\varphi_{n=2, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2p level	$\varphi_{n=2, l=1, m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi}$
	$\varphi_{n=2, l=1, m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
	$\varphi_{n=2, l=1, m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi}$

Table 7-2 Some Eigenfunctions for the One-Electron Atom

Quantum Numbers			Eigenfunctions
n	l	m_l	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

DENSIDADE DE PROBABILIDADE

$$P_{n\ell, m}(\theta, \phi) = |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2$$

A PROBABILIDADE DE ACHAR O ELÉTRON NA CASCA ESFÉRICA ENTRE r E $r+dr$ É

$$P_{n\ell}(r) dr = \int_{\Omega} |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr d\Omega$$

$$\Rightarrow P_{n\ell}(r) = |R_{n\ell}(r)|^2 r^2$$

$$P_{n,l}(r) = |R_{n,l}(r)|^2 r^2$$

