

5 O Átomo de Hidrogênio

5.1 A função de onda

O átomo de hidrogênio é constituído por um elétron e um próton. Devido à sua simplicidade, o átomo de hidrogênio desempenhou um papel central no desenvolvimento da física quântica. Trata-se de um sistema de dois corpos, veja o curso de Mecânica, seção 4.2 e o capítulo 5. A massa reduzida do sistema se torna

$$\mu = m M/(m + M) \approx 1836 m^2/1837m = 0,9995 m \quad (1)$$

onde m = massa do elétron e M = massa do próton $\approx 1836 m$. Vemos que a massa reduzida do átomo de hidrogênio é cerca de 99,95 % a massa do elétron. A força entre as duas cargas é dada pela equação

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{qQ}{r^2} \cdot \hat{r} \quad (2)$$

A energia potencial será dada por

$$U(r) = - e^2/(4\pi\epsilon_0 r) := -k e^2/r, \quad (3)$$

onde k é a constante de Coulomb, $k = 1/4\pi\epsilon_0$, e r a distância radial entre o próton (situado em $r = 0$) e o elétron. Veja Mecânica, 4.6.2

Podemos também pensar em um átomo cujo núcleo possua Z prótons com uma carga $+Ze$ com apenas um elétron de carga $-e$ no exterior do núcleo. Z = número atômico do átomo e $U(r) = -k Ze^2/r$. Nos gráficos utilizamos, geralmente, a razão r/a_0 em vez de r (r/a_0 = variável adimensional), onde a_0 é o raio de Bohr, igual a $0,0592 \text{ nm} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$. O primeiro raio de Bohr é definido por

$$a_0 = \epsilon_0 h^2 / \pi \mu e^2 \quad (4)$$

Nas unidades cgs se deve trocar ϵ_0 por $1/4\pi$, ou seja $a_0 = \hbar^2 / \mu e^2$.

Apesar de ser um sistema simples, o problema de resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio é bem complicado, pois trata-se de um problema tridimensional, onde a função U depende da coordenada radial r .

Para a grande maioria dos problemas existentes na natureza, as respectivas equações de Schrödinger não podem ser resolvidas exatamente, e o átomo de hidrogênio e sua série isoeletrônica (He^+ , Li^{++} , etc.) pertencem a este pequeno grupo dos problemas exatamente resolvíveis. O H^+ é um átomo de hélio ionizado, o Li^{++} é um átomo de lítio duplamente ionizado.

Como o átomo de hidrogênio tem simetria esférica, então, será conveniente trabalharmos com Coordenadas Polares Esféricas (r, θ, φ) , ao invés de Coordenadas Cartesianas (ou retangulares) (x, y, z) . O ângulo θ varia de 0 a π , e φ varia de 0 a 2π . Podemos sempre transformar de coordenadas esféricas para retangulares, e vice-versa, através das relações

$$\begin{aligned}x &= r \operatorname{sen}\theta \cos\varphi \\y &= r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi \\z &= r \cos\theta \quad (5) \\r^2 &= x^2 + y^2 + z^2\end{aligned}$$

Na equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio precisaremos do laplaciano ∇^2 ("Nabla²", também escrito como Δ ou divgrad), veja o curso de Mecânica, 4.6.2, 7.2. Em coordenadas retangulares Δ é definido como sendo

$$\nabla^2 := \Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2 \quad (6)$$

Aplicando sucessivamente a "regra de cadeia" das derivadas parciais podemos exprimir Δ em coordenadas esféricas. Indiquemos alguns passos do cálculo árduo:

$$x = x(r, \theta, \varphi); \quad y = y(r, \theta, \varphi); \quad z = z(r, \theta, \varphi)$$

1. Primeiro calculamos as derivadas parciais $\partial x/\partial r$, $\partial x/\partial \theta$, $\partial x/\partial \varphi$; $\partial y/\partial r$ etc.
2. Utilize $\partial/\partial r = \partial/\partial x \cdot \partial x/\partial r + \partial/\partial y \cdot \partial y/\partial r + \partial/\partial z \cdot \partial z/\partial r$ etc.

Obtemos

$$\partial x/\partial r = \operatorname{sen}\theta \cos\varphi; \quad \partial y/\partial r = \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi; \quad \partial z/\partial r = \cos\theta$$

$$\partial x/\partial \theta = r \cos\theta \cos\varphi; \quad \partial y/\partial \theta = r \cos\theta \operatorname{sen}\varphi; \quad \partial z/\partial \theta = -r \operatorname{sen}\theta$$

$$\partial x/\partial \varphi = -r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi; \quad \partial y/\partial \varphi = r \operatorname{sen}\theta \cos\varphi; \quad \partial z/\partial \varphi = 0$$

Assim obteremos

$$\partial/\partial r = \text{sen}\theta \cos\varphi \partial/\partial x + \text{sen}\theta \text{sen}\varphi \partial/\partial y + \cos\theta \partial/\partial z;$$

$$\partial/\partial z = \cos\theta \partial/\partial r - \text{sen}\theta/r \cdot \partial/\partial\theta$$

$$\partial^2/\partial z^2 = \partial/\partial z \cdot \partial/\partial z = (\cos\theta \partial/\partial r - \text{sen}\theta/r \cdot \partial/\partial\theta)(\cos\theta \partial/\partial r - \text{sen}\theta/r \cdot \partial/\partial\theta)$$

Da mesma forma, podemos calcular expressões para $\partial^2/\partial x^2$ e $\partial^2/\partial y^2$ para as quais precisamos das expressões

$$\partial/\partial x = \text{sen}\theta \cos\varphi \partial/\partial r + \cos\theta \cos\varphi/r \cdot \partial/\partial\theta - \text{sen}\varphi/r \text{sen}\theta \cdot \partial/\partial\varphi$$

$$\partial/\partial y = \text{sen}\theta \text{sen}\varphi \partial/\partial r + \cos\theta \text{sen}\varphi/r \cdot \partial/\partial\theta + \cos\varphi/r \text{sen}\theta \cdot \partial/\partial\varphi$$

O laplaciano nas coordenadas esféricas será, finalmente,

$$\Delta = 1/r^2 \partial/\partial r (r^2 \partial/\partial r) + 1/(r^2 \text{sen}^2\theta) \partial^2/\partial\varphi^2 + 1/(r^2 \text{sen}\theta) \partial/\partial\theta (\text{sen}\theta \partial/\partial\theta) \quad (7)$$

A equação de Schrödinger para a função $\psi(r, \theta, \varphi)$ é

$$\Delta\psi + 8\pi^2\mu/\hbar^2 \cdot (E + Ze^2/4\pi\epsilon_0 r)\psi = 0 \quad (8)$$

Introduzindo Eq. 7 proporciona

$$1/r^2 \partial/\partial r (r^2 \partial\psi/\partial r) + 1/r^2 \text{sen}\theta \cdot \partial/\partial\theta (\text{sen}\theta \partial\psi/\partial\theta) + 1/r^2 \text{sen}^2\theta \cdot \partial^2\psi/\partial\varphi^2 + 2\mu/\hbar^2 (E - U(r))\psi = 0 \quad (9)$$

onde $U(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 \cdot r$ e μ = massa reduzida.

O nosso objetivo é achar a função ψ que satisfaz a equação diferencial (9). Para tal, nós supomos que ψ pode ser representada por um produto de três funções, isto é

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (10)$$

Substituindo (10) e dividindo toda a equação pelo produto (10) e rearranjando, teremos que

$$\frac{1}{r^2} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] = 0 \quad (11)$$

Nesta equação substituímos as derivadas parciais pelas derivadas totais, já que as funções R , Θ , Φ só dependem de uma variável cada.

Esta equação diferencial é composta por três outras, isto é, uma que só depende de r , outra em θ , e outra em φ . Vamos desmembrá-la, então, em três componentes. O penúltimo termo sugere que devemos multiplicar tudo por $r^2 \sin^2 \theta$, pois o termo em Φ , a saber $1/\Phi \cdot d^2 \Phi/d\varphi^2$, dependerá, então, somente da variável φ . Quando fazemos uma transposição dos termos e colocamos a expressão $1/\Phi \cdot d^2 \Phi/d\varphi^2$ ao lado direito, vemos que um lado depende só de φ enquanto o outro lado é independente de φ .

Isso só poderá ser quando ambos os lados forem iguais a uma constante comum que designaremos de $-m^2$ (constante de separação). Temos assim que

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \quad (12)$$

Substituindo (12) em (11) e rearranjando, podemos escrever

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - U(r)] = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (13)$$

Como o membro esquerdo só depende de r , enquanto o direito só depende de θ , concluímos que ambos os lados devem ser iguais a uma constante.

É conveniente, como se revela mais tarde em 5.6, escrever essa constante como $l(l+1)$. Deduzimos da Eq. 13 duas novas equações diferenciais ordinárias:

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta \quad (14)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)]R = l(l+1) \frac{R}{r^2} \quad (15)$$

Das três equações que isolamos da Eq. 11, a saber (12), (14), (15), somente a Eq. 15, a equação *radial*, contém o potencial da interação. As equações com os ângulos são idênticas para todos os problemas de campos centrais (onde $U(r)$ somente depende de $r = |\mathbf{r}|$), só a equação dependendo de r contém o potencial. Se a distância entre núcleo e elétron fosse constante, todas as derivadas com respeito a r seriam zero. Essa situação encontramos, p. ex., no caso do "Rotador rígido", em seq. 5.6, que as vezes é usado como modelo de uma molécula diatômica.

As soluções das três equações proporcionarão três constantes (números quânticos): m , l , n . A constante m é denominado *número quântico magnético*, a constante l é conhecido como *número quântico azimutal*, e o número quântico *principal*, n , quantiza os valores permitidos da energia.

A triste notícia é que só a equação (12), a equação azimutal, pode ser resolvido facilmente, pois Φ tem que ser tal que, derivada duas vezes, dê ela própria multiplicada por m^2 .

É fácil ver que $\Phi_1 = e^{im\varphi}$ e $\Phi_2 = e^{-im\varphi}$ são duas soluções particulares, linearmente independentes. Pois

$$d^2/d\varphi^2 (e^{\pm im\varphi}) = -m^2 e^{\pm im\varphi} = -m^2 \Phi$$

A solução mais geral de (12) seria dada pela combinação linear das duas soluções particulares, ou seja por $\Phi = A \Phi_1 + B \Phi_2$. Veja seção 2.2. (É também altamente recomendável que o estudante leia o parágrafo 7.2.2 da Mecânica.)

Tomemos como solução de (12)

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} \quad (16)$$

Sabemos que as autofunções devem ser unívocas, o que significa que

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi+2\pi) \quad (17)$$

Ou seja $e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \cdot e^{im2\pi} = e^{im\varphi}$.

Isso será o caso se $e^{im2\pi} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m) = 1$. Para que esta equação seja satisfeita, devemos pôr a parte imaginária, $\sin(2\pi m)$, igual a zero e ao mesmo tempo $\cos(2\pi m) = 1$.

Essa exigência só será satisfeita se o valor absoluto de m tiver um dos seguintes valores:

$$|m| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (18)$$

Isso significa que m só pode ser um número inteiro, negativo ou positivo.

A função $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$ deve ser normalizada à unidade, ou seja

$\langle \Phi | \Phi \rangle = N^2 \int_0, 2\pi e^{-im\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = N^2 2\pi := 1$. Então podemos escrever a função azimutal normalizada na forma

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (19)$$

A solução da equação polar é muito parecido -e igualmente difícil- ao tratamento teórico do oscilador harmônico simples, veja a seção 4.4. Se você quer estudar os pormenores do tratamento pode ver com proveito o já mencionado livro "Introduction to Quantum Mechanics" de Linus Pauling e E. Bright Wilson, ps. 112-150.

As soluções aceitáveis podem ser escritas como

$$\Theta_{l,m}(\cos \theta) = \sin^m \theta \cdot P_{l,m}(\cos \theta) \quad (20)$$

Os $P_{l,m}(\cos \theta)$ são polinômios em $\cos \theta$ e denominados Polinômios Associados de Legendre de ordem m . Para $|m| > l = 0, 1, 2, 3, \dots$ temos $\Theta_{l,m} = 0$ e os valores do módulo de m estão restritos ao intervalo

$$0 \leq |m| \leq l \quad (21)$$

onde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ é o número quântico azimutal.

A definição, conf. 5.6, de $P_{l,m}$ é dada por

$$P_{l,m}(x) = (1-x^2)^{m/2} d^m/dx^m P_l(x) \quad (22)$$

onde $x := \cos \theta$ e $P_l(x)$ = polinômio de Legendre de ordem l com

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{dx^l} \quad (23)$$

Também a função $\Theta_{l,m}$ deve ser normalizada à um, isto é $\langle \Theta_{l,m} | \Theta_{l,m} \rangle = 1$.

Fazendo o cálculo, obteremos a seguinte constante de normalização

$$N = \left\{ \frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right\}^{1/2} \quad (24)$$

Sendo assim, temos para a função $\Theta_{l,m}(\cos\theta)$ normalizada a expressão

$$\Theta_{l,m}(\cos\theta) = N P_{l,m}(\cos\theta) \quad (25)$$

A função de onda do hidrogênio pode ser escrita como

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = N R(r) P_{l,m}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (26)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

O cálculo dos polinômios $P_{l,m}$ faremos em 5.6 do "capitulo_10".

Resta-nos, agora, resolver a equação (15) para a função $R(r)$. Vamos encontrar uma solução analítica que depende de l e do número quântico, n , chamado de *número quântico principal*, pois dele depende a energia do átomo.

O cálculo próprio nos ocupará na próxima seção, agora nos dedicaremos a um estudo *numérico* para obter, dessa forma, uma idéia dos aspectos das diferentes funções de onda e das probabilidades associadas.

5.2 A solução numérica da equação radial

No mesmo espírito como no caso do oscilador harmônico simples, veja seção 4.1 ff, vamos resolver primeiro a equação que contém o potencial da interação. Utilizaremos três métodos numéricos, a de MUPAD, o de EULER e o método de Runge-Kutta. Estas três abordagens já foram usadas na seção 4.2.

No caso do átomo de hidrogênio temos, porem, uma dificuldade adicional, pois a equação (15), que queremos resolver, tem dois termos com singularidades, em $1/r$ e $1/r^2$. Nos programas começamos os cálculos não em $r = 0$, mas sim em $r + d$, onde d é um número pequeno que nos protege do perigo de uma divisão por zero.

Primeiro será preciso de formular a equação (15) numa forma mais apropriada para o cálculo numérico.

Vamos mudar a variável r por a variável sem dimensão ρ , definida por

$$\rho := 2Z/na_0 \cdot r := \alpha \cdot r \quad (27)$$

O número quântico, n , será definido por

$$E := -\mu e^4 Z^2 / (4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 \cdot n^{-2} \quad (28)$$

$a_0 = \epsilon_0 \hbar^2 / \pi \mu e^2$ ou $a_0 = \hbar^2 / \mu e^2$ (cgs) é o primeiro raio de Bohr. Para expressar E no sistema cgs é preciso substituir ϵ_0 por $1/4\pi$: $E_{\text{cgs}} = -\mu e^4 Z^2 / (2\hbar^2 n^2)$.

A equação radial (15) tomará a forma

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} = -\frac{2}{\rho} \frac{dR(\rho)}{d\rho} + \left\{ \frac{1}{4} - \frac{n}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R(\rho) \quad (29)$$

Usamos $R(\rho)$ em vez de $R(r)$ para indicar que estamos usando a variável adimensional $\rho = \alpha r$ com $\alpha = 2Z/na_0$.

A expressão final, com $R(\rho)$ normalizada, será

$$R(\rho) = \left\{ \frac{\alpha^3 (n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \cdot \rho^l \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (30)$$

Esta equação podemos expressar em termos de r ao invés de ρ , se fizermos uso da definição de α :

$$R(r) = \left\{ \frac{\alpha^3 (n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right\}^{1/2} e^{-\alpha r/2} \cdot (\alpha r)^l \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r) \quad (31)$$

O símbolo $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ designa os polinômios de Laguerre. (Na próxima seção em 5.5, vamos estudar estes polinômios detalhadamente.)

Existem várias definições destes polinômios. Podemos defini-los, aqui, por exemplo, por meio da seguinte fórmula de Rodrigues

$$L_m^p(\rho) = \frac{e^\rho \rho^{-p}}{m!} \frac{d^m (e^{-\rho} \rho^{m+p})}{d\rho^m} \quad (32)$$

Infelizmente, existe uma grande confusão na definição dos polinômios associados de Laguerre (confira o artigo *Laguerre Polynomials*, de J.B. Calvert em [Mathematics Index](#)). Veja a exposição nítida em *Teoria Quântica*, de Eduardo M.A. Peixoto, de 1988. A nossa definição, veja 5.5, coincide com a de Pauling e Wilson, Quantum Mechanics.

Escrevendo $m = n - l - 1$ e $p = 2l + 1$ e usando MAPLE, podemos calcular com facilidade os primeiros polinômios associados de Laguerre:

```
restart:
with(orthopoly):
Q:=(n,l,x)->L(n-l-1,2*l+1,x);
n:=3:l:=2:
Q(n,l,x);
```

Resultados:

```
n = 1, l = 0 → L = 1;
n = 2, l = 0 → L = 2-x;
n = 2, l = 1 → L = 1;
n = 3, l = 0 → L = 3-3x+x2/2;
n = 3, l = 1 → L = 4-x;
n = 3, l = 2 → L = 1;
```

A equação diferencial que tem os polinômios de Laguerre como solução é da forma $x y'' + (a-x+1)y' + (n-a)y = 0$. (No programa escrevemos ALPHA em vez de a).

Poderíamos calcular os polinômios de Laguerre também *recursivamente* usando o seguinte código em MUPAD para $N = 3$

```
ALPHA:=0:N:=3:// ALPHA deve ser >-1
L(0,ALPHA)(X) := 1:
L(1,ALPHA)(X) := 1+ALPHA-X:
L(N,ALPHA)(X) := ( (2*N-1+ALPHA-X) * L(N-1,ALPHA)(X)
- (N-1+ALPHA) * L(N-2,ALPHA)(X) ) / N:
simplify(%)
```

Resultado:

$$-\frac{X^3}{6} + \frac{3 \cdot X^2}{2} - 3 \cdot X + 1$$

Para ALPHA = 0, a função generalizada de Laguerre, $L(N,ALPHA)(X)$, é igual ao polinômio $L(N)(X)$ de Laguerre.

Para ALPHA = número inteiro, a função generalizada de Laguerre $L(N,ALPHA)(X)$, é igual ao polinômio associado de Laguerre $L(N,ALPHA)(X)$.

O MUPAD utiliza na função **orthpoly::laguerre(n, a, x)** precisamente a nossa recursão, ou seja

$$L(n,a,x) = (2n+a-1-x)n^{-1} \cdot L(n-1,a,x) - (n+a-1)n^{-1} \cdot L(n-2,a,x) \quad (33)$$

com $L(0,a,x) = 1$ e $L(1,a,x) = 1+a-x$.

Alias, se queremos trabalhar com a variável $\sigma = nr/2$, devemos usar $Q(n,l,2*x/n)$.

Na internet existe um grande número de sites com excelentes tabelas e representações das "Hydrogen Wave Functions", por exemplo

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hydwf.html>.

As primeiras funções de onda *radiais*, R_{nl} , anotamos aqui, pois vamos precisar delas para calcular os valores de contorno para a solução numérica da Eq. 29. Nas figuras vemos as ordenadas, os valores de R , em unidades de $a_0^{-3/2}$, as probabilidades serão em unidades de a_0^{-3} .

$$\begin{aligned} (n=1,l=0): & 2(1/a_0)^{3/2} e^{-r/a_0} \\ (n=2,l=0): & (1/2a_0)^{3/2} (2 - r/a_0) e^{-r/2a_0} \\ (n=2,l=1): & (1/2a_0)^{3/2} 1/\sqrt{3} r/a_0 e^{-r/2a_0} \\ (n=3,l=0): & 2(1/3a_0)^{3/2} (1 - 2/3 r/a_0 + 2/27 (r/a_0)^2) e^{-r/3a_0} \\ (n=3,l=1): & (1/3a_0)^{3/2} 4\sqrt{2}/9 (1 - 1/6 r/a_0) r/a_0 e^{-r/3a_0} \\ (n=3,l=2): & (1/3a_0)^{3/2} 2\sqrt{2}/27\sqrt{5} (r/a_0)^2 e^{-r/3a_0} \end{aligned}$$

Existe uma fórmula geral para as funções radiais

$$R_{nl}(r) = 2^{l+1} \left\{ \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!n} \right\}^{1/2} N e^{-y} y^l \sum_{\alpha=0}^{n-l-1} \binom{n+l}{2l+1+\alpha} \frac{(-2y)^\alpha}{\alpha!} \quad (34)$$

$$N = (Z/na_0)^{3/2}, \quad y = Zr/na_0 = \rho/2, \quad \alpha = 2Z/na_0$$

Por exemplo obtemos, no caso $n = 2$, $l = 0$, os valores $R(0) = 0,7071$ e $R'(0) = -0,7071$. Obtemos estes valores ou por cálculo direto ou usando um dos programas mencionados como MUPAD, MAPLE etc.

Programa Nr.1

Com este programa (confira 4.1.1 EULER) analisemos -assim como fizemos no caso do OHS em 4.2- a influência que tem o parâmetro n sobre a função de onda. No procedimento temos incluído três vezes o mesmo código para poder representar as três funções no mesmo gráfico. Começamos com $t := 0.00001$ para evitar uma divisão por zero. Os valores de contorno são $R(0) = 2$ e $R'(0) = -1$. (O programa usa em vez de R e R' as variáveis y e v ; em vez de ρ é usado t .) Para calcular $R(\rho)$ e $R'(\rho)$ para $\rho = 0$, sendo $\rho = 2rZ/na_0$, temos que substituir em (34) r por $a_0\rho/2$, já que $n = 1$. Se cancela, como deve ser, a_0 .

- ```

R10:=2*exp(-rho/2):
diff(R10,rho);//derivada de R10 com respeito a rho
float(subs(%,rho=0));// valor da derivada em rho=0
float(subs(R10,rho=0));//valor da função R em rho=0

```

$$-e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$-1.0$$

$$2.0$$

### 1. Euler (n=0,9;1,0;1,1; l = 0)

- ```

reset();//Euler
Euler:=proc(h,passos)
begin
t:=0.00001:i:=0:// t significa a distância radial r
y:=2:v:=-1:// y é a função de onda R, v =y'
DIGITS:=5:
f:=(t,y)->-2*v/t+(1/4+l*(l+1)/t^2-n/t)*y(t)//Eq. 29
n:=1:l:=0:
for i from 0 to passos do
Y1(i):=y:T1(i):=t:
a:=f(t,y)//R''
y:=y+v*h//R
v:=v+a*h//R'
t:=t+h:
end_for:
p1:=plot::Point2d(T1(i),Y1(i),Color=RGB::Red)$ i=1..passos
step 2:

```

```

n:=1.1:l:=0:i:=0:
y:=2:v:=-1:t:=0.001:
for i from 0 to passos do
Y2(i):=y:T2(i):=t:
a:=f(t,y)//R''
y:=y+v*h://R
v:=v+a*h://R'
t:=t+h:
end_for:
p2:=plot::Point2d(T2(i),Y2(i),Color=RGB::Blue)$ i=1..passos
step 2:
n:=0.9:l:=0:i:=0:
y:=2:v:=-1:t:=0.001:
for i from 0 to passos do
Y3(i):=y:T3(i):=t:
a:=f(t,y)//R''
y:=y+v*h://R
v:=v+a*h://R'
t:=t+h:
end_for:
p3:=plot::Point2d(T3(i),Y3(i),Color=RGB::Green)$ i=1..passos
step 2:
plot(p1,p2,p3,AxisTitles=["rho", "R(rho)"],
plot::Text2d("n=1", [12, 0.05]),
plot::Text2d("n=0.9", [9, 0.6]),
plot::Text2d("n=1.1", [11, -0.7])):
end_proc:
Euler(0.05, 300):

```

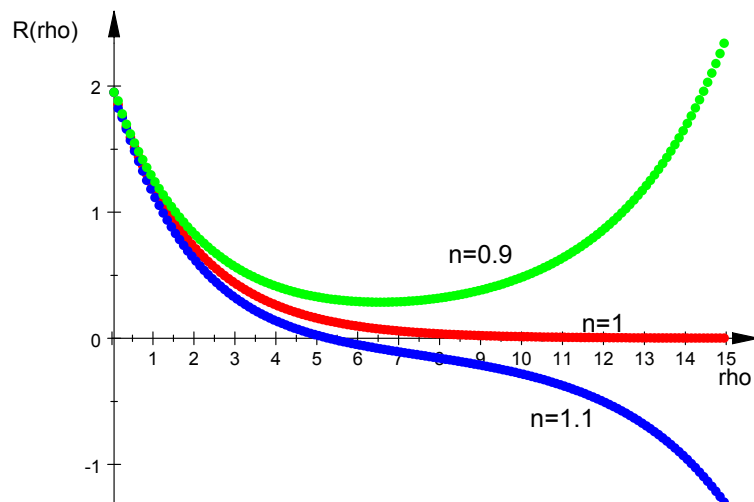


Fig. 1

Somente $n = 1$ é aceitável.

Programa Nr.2

Agora fazemos uso das relações

$$(n=2, l=0): R_{20} = (1/2a_0)^{3/2} (2 - r/a_0) e^{-r/2a_0}$$

$$(n=2, l=1): R_{21} = (1/2a_0)^{3/2} 1/\sqrt{3} r/a_0 e^{-r/2a_0}$$

Para $R_{20}(\rho) \cdot a_0^{3/2}$ temos $1/(2*\text{sqrt}(2))*(2-\rho)*\exp(-\rho/2)$.
MUPAD calcula a derivada e os valores de contorno.

- ```

R20:=1/(2*sqrt(2))*(2-rho)*exp(-rho/2):
diff(R20,rho); //derivada de R20 com respeito a rho
float(subs(%,rho=0)); // valor da derivada em rho=0
float(subs(R20,rho=0)); //valor de R em rho=0

```

$$\frac{\sqrt{2} \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot (\rho - 2)}{8} - \frac{\sqrt{2} \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}}{4}$$

-0.7071067812

0.7071067812

- ```

reset();//Euler; R20
Euler:=proc(h,passos)
begin
t:=0.0000001:i:=0:
y:=0.707:v:=-0.707;//valores de contorno R(0),R'(0)
n:=2:l:=0://rho = r/a0 para n=2
DIGITS:=5:
f:=(t,y)->-2*v/t+(1/4+1*(1+1)/t^2-n/t)*y(t):
for i from 0 to passos do
Y(i):=y:T(i):=t:
if (i=0)or (modp(i,100)=0)then
print("rho= ",t,"R= ",y,"Rexato= ",
float((2-t)*exp(-t/2)/(2*sqrt(2)))):
end_if:
a:=f(t,y)//R''
y:=y+v*h://R
v:=v+a*h://R'
t:=t+h:
end_for:

```

```

p:=plot::Point2d(T(i),Y(i),Color=RGB::Red)
$ i=1..passos step 2:
plot(p,AxisTitles=["rho","R(rho)"]):
end_proc:
Euler(0.01,500):

"rho= ", 1.0e-7, "R= ", 0.707, "Rexato= ", 0.70711
"rho= ", 1.0, "R= ", 0.21326, "Rexato= ", 0.21444
"rho= ", 2.0, "R= ", -0.00077761, "Rexato= ", -8.1159e-9
"rho= ", 3.0, "R= ", -0.078959, "Rexato= ", -0.078888
"rho= ", 4.0, "R= ", -0.095167, "Rexato= ", -0.095696
"rho= ", 5.0, "R= ", -0.086131, "Rexato= ", -0.087064

```

Os resultados permitem a comparação entre valores numéricos e valores "exatos", calculados com $1/2\sqrt{2} \cdot (2-\rho) e^{-\rho/2}$. A concordância é bem satisfatória.

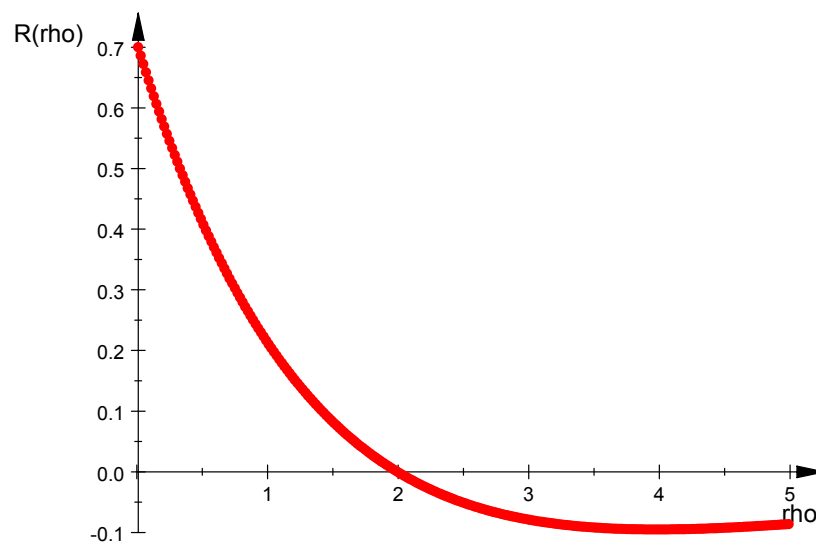


Fig. 2 (n=2, l=0)

Programa Nr.3

O método de EULER não é muito apropriado para as funções como $R_{21}(\rho)$ que assumem o valor 0 para $\rho = 0$.

O programa seguinte utiliza o método de Runge-Kutta com os valores de contorno $R(0) = 0$ e $R'(0) = 0.2041$. Na proximidade de $\rho = 0$ empregamos uma aproximação linear: $f := y + v \cdot t$.

Primeiro substituímos em $R_{21}(r) = (1/2a_0)^{3/2} 1/\sqrt{3} r/a_0 e^{-r/a_0}$ a variável r por ρ :

$$R_{21}(\rho) \cdot a_0^{3/2} = 1/2\sqrt{6} \cdot \rho \cdot e^{-\rho/2}$$

Com o MUPAD calculamos os valores de contorno:

- ```
R21:=1/(2*sqrt(6))*rho*exp(-rho/2):
diff(R21,rho);//derivada de R21 com respeito a rho
float(subs(%,rho=0));// valor da derivada em rho=0
float(subs(R21,rho=0));//valor de R21*ao^3/2 em rho=0
```

$$\frac{\sqrt{6} \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}}{12} - \frac{\sqrt{6} \cdot \rho \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}}{24}$$

0.2041241452

0.0

Runge-Kutta para  $n=2, l=1$

- ```
reset();//Atomo de H com RK y''(t,y,y');a:=y'',v:=y'
t:=0.00000001:y:=0:v:=0.204://y= R; v=R'
n:=2:l:=1://rho = 2/n * r/a0 = r/a0
h:=0.1:N:=200:// N = número dos passos
DIGITS:=5:
ff:=(t,y,v)->-2*v(t)/t+(1/4+l*(l+1)/(t^2)-n/t)*y(t):
for i from 1 to N do
if t > 0 and t <= 0.00001 then f:= y + v*t
else
if t > 0.00001 then f:= ff
end_if
end_if:

v1:=v:
a1:=f(t,y,v):
v2:=v+a1*h/2:
a2:=f(t+h/2,y+v1*h/2,v2):
```

```

v3:=v+a2*h/2:
a3:=f(t+h/2,y+v2*h/2,v3):
v4:=v+h*a3:
a4:=f(t+h,y+v3*h,v4):
y:=y+h*(v1+2*v2+2*v3+v4)/6:
v:=v+h*(a1+2*a2+2*a3+a4)/6:
Y(i):=y:T(i):=t:
t:=t+h:
ex:= float(t*exp(-t/2)/(2*sqrt(6))):
if (i=0) or (modp(i,20)=0) then
print("rho= ",t,"R= ",y,"Rexato= ",ex):
end_if:
end_for:
plot(plot::Point2d(T(i),Y(i),Color=RGB::Blue,
AxesTitles=["rho","R(rho)"])
$ i=1..N step 2):

"rho= ", 2.0, "R= ", 0.16042, "Rexato= ", 0.15019
"rho= ", 4.0, "R= ", 0.11804, "Rexato= ", 0.1105
"rho= ", 6.0, "R= ", 0.06514, "Rexato= ", 0.060976
"rho= ", 8.0, "R= ", 0.031955, "Rexato= ", 0.029909
"rho= ", 10.0, "R= ", 0.014698, "Rexato= ", 0.013754
"rho= ", 12.0, "R= ", 0.0064944, "Rexato= ", 0.0060717
"rho= ", 14.0, "R= ", 0.0027968, "Rexato= ", 0.0026059
"rho= ", 16.0, "R= ", 0.0011926, "Rexato= ", 0.0010956

```

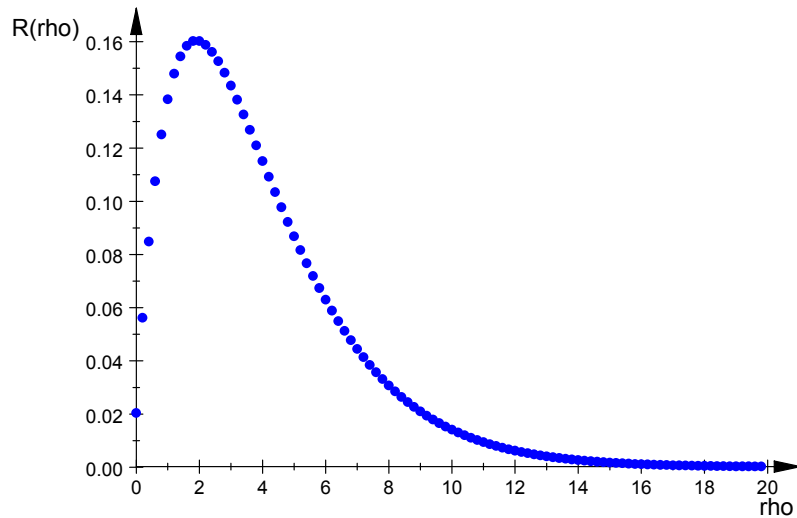



Fig. 3 (n=2, l=1)

O seguinte gráfico nos ilustra uma síntese das funções de onda que vimos até aqui:

- `reset()`://função radial do átomo hidrogênico

```

u1:=x->2*exp(-x): // x significa r/a0, u = R(r/a0)
U1 := plot::Function2d(u1(x), x = 0..12, Color =
  RGB::Green)//(1,0)
u2:=x->1/(2*sqrt(2))*(2-x)*exp(-x/2):
U2 := plot::Function2d(u2(x), x = 0..12, Color =
  RGB::Blue)//(2,0)
u3:=x->1/(2*sqrt(6))*x*exp(-x/2):
U3 := plot::Function2d(u3(x), x = 0..12, Color =
  RGB::Red)//(2,1)
plot(U1,U2,U3, AxesTitles=["rho","R"],
plot::Text2d(" (1,0)",[1.2,1.4]),
plot::Text2d(" (2,0)",[1.0,0.6]),
plot::Text2d(" (2,1)",[2.2,0.2]))

```

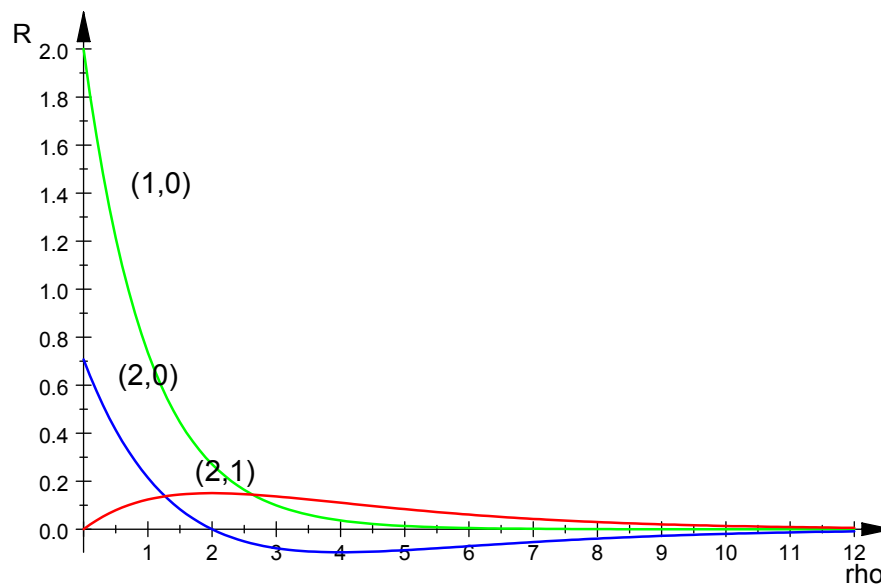


Fig. 4

Programa Nr. 4

Agora consideramos os casos com $n=3$. Para usar a variável ρ , temos que substituir r/a_0 por $3\rho/2$. Isso significa também que $e^{-r/3a_0} = e^{-\rho/2}$.

Primeiro $n = 3$, $l = 0$ com Runge-Kutta. O programa calcula, para variar, a *densidade de probabilidade radial* $R(r)^2 r^2$. Esta função nos dá a probabilidade de encontrar o elétron num átomo de hidrogênio em certa distância r do núcleo (próton). Na seção 5.3 vamos falar sobre isso com mais calma.

$$\frac{\sqrt{3} \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot (2 \cdot \rho - 6)}{27} - \frac{\sqrt{3} \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot (\rho^2 - 6 \cdot \rho + 6)}{54}$$

-0.5773502692

0.3849001795

- ```

reset()://Atomo de H com RK y''(t,y,y') ;a:=y'',v:=y'
t:=0.000001:// t = rho =2*r/n*ao
y:=0.3849:v:=-0.5773:
n:=3:l:=0:
h:=0.04:N:=300:// N = número dos passos
DIGITS:=5:
ff:=(t,y,v)->-2*v(t)/t+(1/4+l*(l+1)/(t^2)-n/t)*y(t):
for i from 1 to N do
if t > 0 and t <= 0.00001 then f:= y + v*t

```

```

else
if t > 0.00001 then f:= ff
end_if
end_if:
v1:=v:
a1:=f(t,y,v):
v2:=v+a1*h/2:
a2:=f(t+h/2,y+v1*h/2,v2):
v3:=v+a2*h/2:
a3:=f(t+h/2,y+v2*h/2,v3):
v4:=v+h*a3:
a4:=f(t+h,y+v3*h,v4):
y:=y+h*(v1+2*v2+2*v3+v4)/6:
v:=v+h*(a1+2*a2+2*a3+a4)/6:
Y(i):=y:T(i):=t:
t:=t+h:
ex:= float(1/(9*sqrt(3))*(6-6*t+t^2)*exp(-t/2)):
if (i=0) or (modp(i,20)=0) then
print(t*3/2,(y*t*1.5)^2,(ex*t*1.5)^2)//r/a0 = 3/2 * rho
end_if:
P(i):=(Y(i)*t*3/2)^2// r/a0 = rho*3/2; t := rho
end_for:

plot(plot::Point2d(T(i)*3/2,P(i),Color=RGB::Blue,// r/a0
=3*rho/2
AxesTitles=["r/ao", "(R*r)^2"])
$ i=1..N step 2):

```

```

1.2, 0.0089796, 0.0090148
2.4, 0.0051676, 0.0051762
3.6, 0.033621, 0.033721
4.8, 0.033744, 0.033862
6.0, 0.010805, 0.010854
7.2, 0.0001025, 0.00010113
8.4, 0.015152, 0.01518
9.6, 0.046054, 0.046174
10.8, 0.076583, 0.076807
12.0, 0.095913, 0.096216
13.2, 0.10113, 0.10147
14.4, 0.094743, 0.09508

```

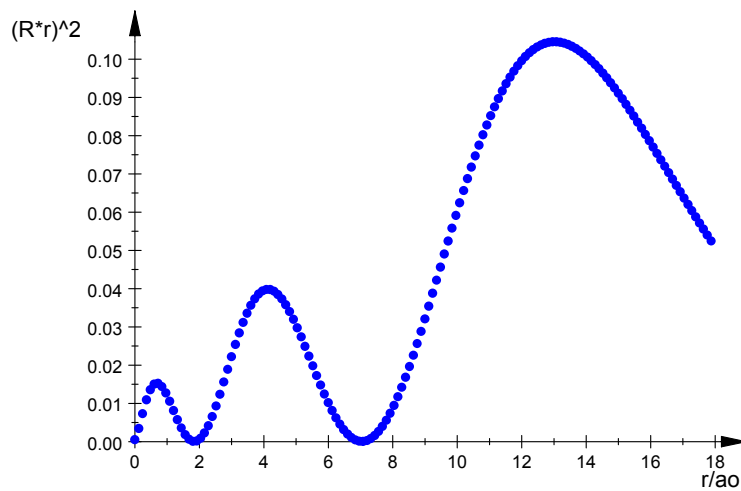


Fig. 5 ( $n=3, l=0$ )  
(Densidade de probabilidade radial.)

Apresentamos aqui por fines de comparação a curva da função analítica da distribuição radial.

$$(n=3, l=0): R(r) = 2(1/3a_0)^{3/2} (1 - 2/3 r/a_0 + 2/27 (r/a_0)^2) e^{-r/3a_0}$$

$$\text{ou } R(\rho) = a_0^{-3/2}/9\sqrt{3} \cdot (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$$

- `reset()`://átomo hidrogênico, probabilidade radial para  $n=3$   $l=0$

```
u1:=x->1/(9*sqrt(3))*(6-6*x+x^2)*exp(-x/2)://R; x =rho
U1 := plot::Function2d(x^2*u1(x/1.5)^2, x = 0..18,
 Color = RGB::Red)://x/1.5 = r/a_0
plot(U1, AxesTitles=["r/a_0", "Prob"],
plot::Text2d("n=3, l=0", [7, 0.06]))
```

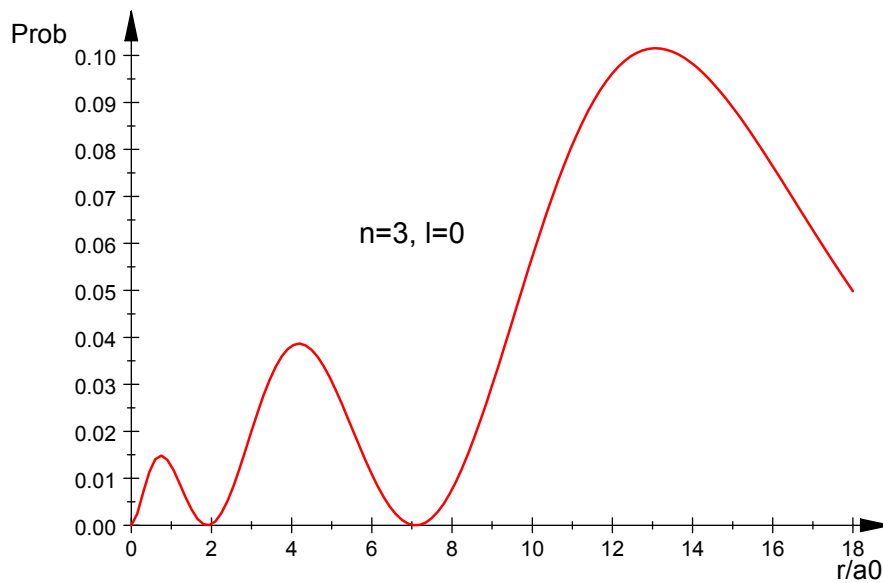


Fig. 6 ( $n=3, l=0$ )  
(Densidade de probabilidade radial analítica.)

## Programa 5

Não deve faltar um cálculo com MUPAD (densidade de probabilidade radial para  $n = 3, l = 0$ )

```

• reset();// (R30*r)^2
n:=3:l:=0:
y0:=0.3841:v0:=-0.5773://v0 = y'(0)
DIGITS:=5:
d:=0.000001://evita divisão por zero
IVP1:={y'(t)+(2/(t+d))*y'(t)-(1/4+l*(l+1)/(t+d)^2-
 n/(t+d))*y(t)=0,
y'(0)= v0,y(0)=y0}:
fields:=[y(t),y'(t)]:
ivp1:=numeric::ode2vectorfield(IVP1,fields):
Y1:=numeric::odesolve2(ivp1):

for t from 0 to 10 step 2/3 do
print("rho ",t*1.5, "R ",(Y1(t)[1]*t*1.5)^2, "ex ",
float((1/(9*sqrt(3)))*(6-6*t+t^2)*exp(-t/2))*t*1.5^2);
end_for:

```

```

"rho ", 0, "R ", 0, "ex ", 0.0
"rho ", 1.0, "R ", 0.012572, "ex ", 0.012625
"rho ", 2.0, "R ", 0.00021339, "ex ", 0.00021427
"rho ", 3.0, "R ", 0.019966, "ex ", 0.02005
"rho ", 4.0, "R ", 0.038023, "ex ", 0.038182
"rho ", 5.0, "R ", 0.030503, "ex ", 0.03063
"rho ", 6.0, "R ", 0.010809, "ex ", 0.010854
"rho ", 7.0, "R ", 0.000093248, "ex ", 0.000093639
"rho ", 8.0, "R ", 0.0075664, "ex ", 0.007598
"rho ", 9.0, "R ", 0.029622, "ex ", 0.029745
"rho ", 10.0, "R ", 0.056893, "ex ", 0.05713
"rho ", 11.0, "R ", 0.080656, "ex ", 0.080992
"rho ", 12.0, "R ", 0.095816, "ex ", 0.096216
"rho ", 13.0, "R ", 0.10109, "ex ", 0.10151
"rho ", 14.0, "R ", 0.097822, "ex ", 0.09823
"rho ", 15.0, "R ", 0.088581, "ex ", 0.08895

```

### Programa 6

No caso de  $n = 3, l = 1$  temos  $R(0) = 0$  e  $R'(0) = 0.18144$ :

$$R(r) = (1/3a_0)^{3/2} 4\sqrt{2}/9 (1 - 1/6 r/a_0) r/a_0 e^{-r/3a_0}$$

ou  $R(\rho) = a_0^{-3/2}/9\sqrt{6} \cdot (4-\rho)\rho \cdot e^{-\rho/2}$  com  $\rho = 2r/3a_0$

$$\frac{\sqrt{6} \cdot \rho \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot (\rho - 4)}{108} - \frac{\sqrt{6} \cdot \rho \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}}{54} - \frac{\sqrt{6} \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot (\rho - 4)}{54}$$

0.1814436847

0.0

```

• reset();//Atomo de H com RK y''(t,y,y');a:=y'',v:=y'
t:=0.001:// t = rho =2*r/n*ao
y:=0:v:=0.18144:
n:=3:l:=1:
h:=0.04:N:=300:// N = número dos passos
DIGITS:=3:
ff:=(t,y,v)->-2*v(t)/t+(1/4+l*(l+1)/(t^2)-n/t)*y(t):
for i from 1 to N do
if t > 0 and t <= 0.01 then f:= y + v*t
else
if t > 0.01 then f:= ff
end_if
end_if:
v1:=v:
a1:=f(t,y,v):
v2:=v+a1*h/2:
a2:=f(t+h/2,y+v1*h/2,v2):
v3:=v+a2*h/2:
a3:=f(t+h/2,y+v2*h/2,v3):
v4:=v+h*a3:
a4:=f(t+h,y+v3*h,v4):
y:=y+h*(v1+2*v2+2*v3+v4)/6:
v:=v+h*(a1+2*a2+2*a3+a4)/6:
Y(i):=y:T(i):=t:
t:=t+h:
ex:= float(1/(9*sqrt(6))*t*(4-t)*exp(-t/2)):
if (i=0) or (modp(i,20)=0) then
print(t*1.5,y,ex)//r/a0 = 3/2 * rho
end_if:
end_for:

plot(plot::Point2d(T(i)*3/2,Y(i),Color=RGB::Red,// r/a0
=3*rho/2
AxesTitles=["r/ao","R"])
$ i=1..N step 2):

```

1.2, 0.0798, 0.0779

2.4, 0.0802, 0.0782

3.6, 0.0537, 0.0524

4.8, 0.024, 0.0234

6.0, -2.45e-5, -2.45e-5

7.2, -0.0162, -0.0158

8.4, -0.0253, -0.0247

9.6, -0.0291, -0.0284  
10.8, -0.0293, -0.0286  
12.0, -0.0272, -0.0266  
13.2, -0.0241, -0.0235  
14.4, -0.0206, -0.0201  
15.6, -0.0171, -0.0167  
16.8, -0.0139, -0.0135  
18.0, -0.0111, -0.0108

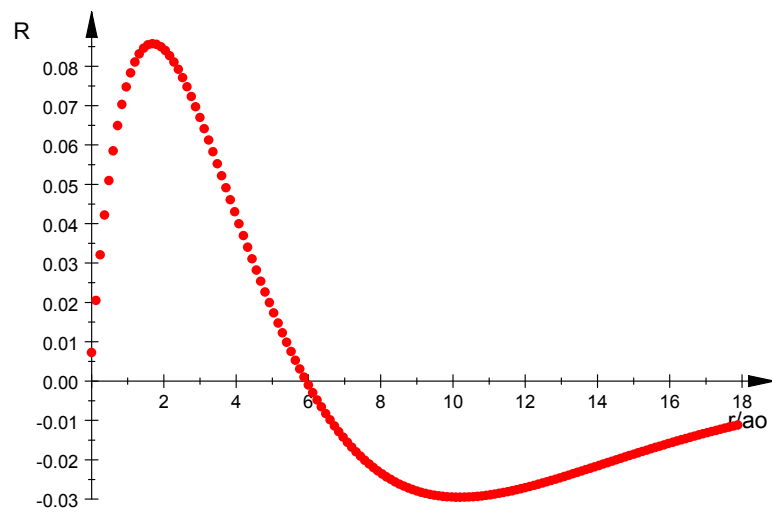


Fig. 7 (Função R; n=3, l=1)



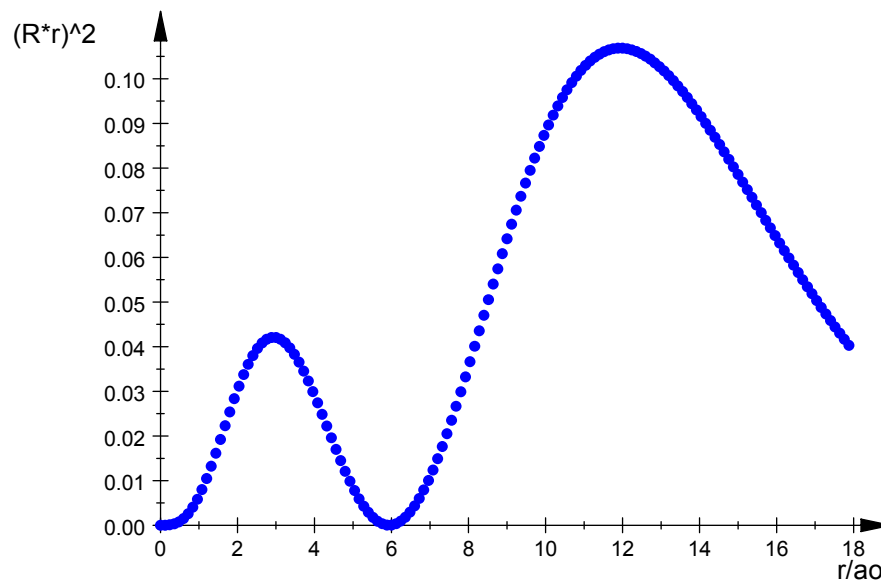


Fig. 8 ( $n=3, l=1$ )  
(Densidade de probabilidade radial)

Uma comparação da Fig. 8 com a Fig. 5, nos ilustra que um elétron num orbital s, aqui 3s, tem maior probabilidade de ser encontrado perto do núcleo do que um elétron num orbital p do mesmo n.

### Programa 7

O estado (3,2) calculado com Mupad

```

• reset():
 n:=3:l:=2:
 y0:=0:v0:=0.0000001://v0 = y'(0)
 DIGITS:=3:
 d:=0.000001:
 IVP1:={y''(t)+(2/(t+d))*y'(t)-(1/4+l*(l+1)/(t+d)^2-
 n/(t+d))*y(t)=0,
 y'(0)= v0,y(0)=y0}:
 fields:=[y(t),y'(t)]:
 ivp1:=numeric::ode2vectorfield(IVP1,fields):
 Y1:=numeric::odesolve2(ivp1):
 for t from 0 to 10 step 1 do
 print("r ",t, "R ",Y1(t)[1], "ex ", float((t*t*exp(-
 t/2))/(9*sqrt(30)))));
 end_for:

```

```
"r ", 0, "R ", 0.0, "ex ", 0.0
"r ", 1, "R ", 0.0121, "ex ", 0.0123
"r ", 2, "R ", 0.0294, "ex ", 0.0299
"r ", 3, "R ", 0.0402, "ex ", 0.0407
"r ", 4, "R ", 0.0433, "ex ", 0.0439
"r ", 5, "R ", 0.041, "ex ", 0.0416
"r ", 6, "R ", 0.0358, "ex ", 0.0364
"r ", 7, "R ", 0.0296, "ex ", 0.03
"r ", 8, "R ", 0.0234, "ex ", 0.0238
"r ", 9, "R ", 0.018, "ex ", 0.0183
"r ", 10, "R ", 0.0135, "ex ", 0.0137
```