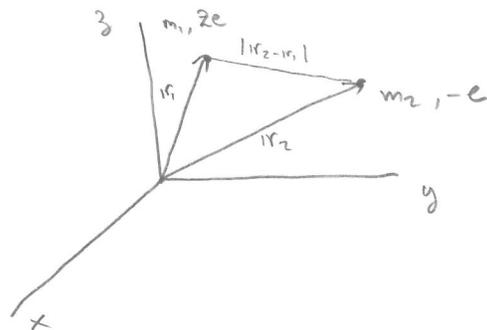


O Átomo de Hidrogênio

Consideremos o problema de 2 corpos interagindo por forças
Coulombianas. O primeiro corpo tem massa m_1 e carga Ze e
o segundo tem massa m_2 e carga $-e$. A energia do sistema
é dada por

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$$



Definimos inicialmente coordenadas relativas, \mathbf{r} , e de Centro de Massa, \mathbf{R}

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$M = m_1 + m_2 = \text{massa total}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \text{massa reduzida}$$

Invertendo essa relação encontramos

$$\begin{cases} \mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{m_2}{M} \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{m_1}{M} \mathbf{r} \end{cases}$$

e, derivando em relação ao tempo

$$\begin{cases} \mathbf{v}_1 = \mathbf{V} - \frac{m_2}{M} \mathbf{v} \\ \mathbf{v}_2 = \mathbf{V} + \frac{m_1}{M} \mathbf{v} \end{cases}$$

Nas novas variáveis a energia cinética fica

$$K = \frac{m_1 \dot{r}_1^2}{2} + \frac{m_2 \dot{r}_2^2}{2} = \frac{m_1}{2} \left(V - \frac{m_2}{M} w \right)^2 + \frac{m_2}{2} \left(V + \frac{m_1}{M} w \right)^2$$

$$= \frac{M}{2} V^2 + \frac{\mu}{2} w^2$$

Definindo novos momentos como

$$\mathbb{P} = M V \quad ; \quad V = \dot{R}$$

$$\mathbb{P} = \mu w \quad ; \quad w = \dot{r}$$

Obtemos

$$H = \frac{\mathbb{P}^2}{2M} + \frac{\mathbb{P}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

TRATAMENTO CLÁSSICO

A energia potencial é $V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ e só depende da coordenada relativa r . A equação de movimento para o centro de massa é

$$M \ddot{R} = 0 \quad \rightarrow \quad R(t) = R_0 + \frac{P_0}{M} t$$

Para as coordenadas relativas, como a força é central, o momento angular total é conservado:

$$\frac{dL}{dt} = N = r \times F = r \times \left(\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{r} \right) = 0$$

O movimento é, portanto, plano. Definindo coordenadas polares

$$\begin{aligned}x &= r \cos \varphi \\ y &= r \sin \varphi\end{aligned}$$

A energia cinética fica

$$\frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2)$$

e as equações de Newton

$$\mu (\ddot{r} - r \dot{\varphi}^2) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

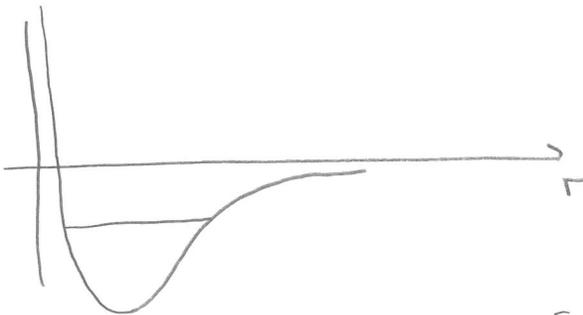
$$\mu (r \ddot{\varphi} + 2\dot{r}\dot{\varphi}) = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{d}{dt} (\mu r^2 \dot{\varphi}) = 0$$

Então $L = \mu r^2 \dot{\varphi} = \text{const.}$

$$K = \frac{\mu \dot{r}^2}{2} + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad \text{e, com } p_r = \mu \dot{r},$$

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{\text{ef}}(r)$$

V_{ef}



Para $E < 0$ temos órbitas elípticas dadas por

$$r = \frac{a(1 - \epsilon^2)}{1 + \epsilon \cos \varphi}$$

$$a = \left| \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 E} \right| = \text{semi-eixo maior}$$

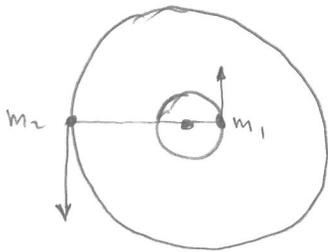
$$\epsilon = \sqrt{1 + \frac{3ZE^2 L^2}{\mu Z^2 e^4}} = \text{excentricidade}$$

Escolhendo um sistema de coordenadas que se move com o Centro de Massa, i.e., tomando $R_0 = P_0 = 0$, vemos que

$$\begin{cases} r_1 = -\frac{m_2}{M} r \\ r_2 = +\frac{m_1}{M} r \end{cases} \rightarrow r_1 \text{ é sempre oposto a } r_2$$

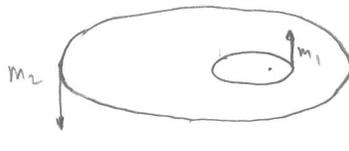
órbita circular

$\epsilon = 0$, $L = \text{máximo}$



órbita elíptica

$0 < \epsilon < 1$



TRATAMENTO QUÂNTICO

Vamos considerar apenas o movimento relativo. A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi$$

onde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

é conveniente introduzir coordenadas esféricas

$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \tan\varphi = y/x \\ \tan\theta = \sqrt{x^2 + y^2} / z \end{cases}$$

Nessas coordenadas o operador Laplaciano é dado por

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

É conveniente também escrever os operadores de momento

Angular nessas coordenadas:

$$\hat{L}_x = y p_z - z p_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = z p_x - x p_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = x p_y - y p_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Dessa forma vemos que

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

que é bastante parecida com seu análogo clássico na página 3. Veja o site www.ifi.unicamp.br/~aguilar/Cursos/F689/m-angular.html para maiores detalhes.

A Eq. Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2 \psi}{2\mu r^2} + V(r) \psi = E \psi$$

pode ser resolvida por separação de variáveis:

$$\psi(r, \theta, \varphi) \equiv R(r) Y(\theta, \varphi)$$

Substituindo na equação acima e dividindo por ψ obtemos

$$\frac{1}{R} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right] + \frac{1}{Y} \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 Y + V(r) = E$$

Multiplicamos tudo por $2\mu r^2$ e re-arranjando os termos,

$$\frac{\hbar^2}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right] + 2\mu r^2 (E - V(r)) = \frac{1}{Y} \hat{L}^2 Y$$

$$= -\frac{\hbar^2}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] \equiv \text{const.}$$

$$\equiv \hbar^2 l(l+1)$$

e obtemos

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}^2 Y = \hbar^2 l(l+1) Y \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR}{dr} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) R = \frac{l(l+1)}{r^2} R \end{array} \right.$$

Para "estados ligados" (classicamente confinados), $E < 0$ e

é conveniente escrever $E = -|E|$.

A função angular pode ser separada novamente:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad e$$

$$-\frac{\hbar^2}{\Theta} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) - \frac{\hbar^2}{\Phi \sin^2\theta} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = +\hbar^2 l(l+1)$$

ou

$$-\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) - \sin^2\theta l(l+1) = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} \equiv -m^2 = \text{const.}$$

A equação para Φ é

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi$$

e

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

 como $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, $m = \text{inteiro}$

A equação para θ fica

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

As soluções dessa equação são dadas por

$$\Theta_{lm}(\theta) = (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(z)}{dz^{|m|}} \quad ; \quad z = \cos\theta$$

onde

$$P_l(z) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (1-z^2)^l = \text{polinômios de Legendre}$$

$l = \text{inteiro}$

Como $P_l(z)$ é um polinômio de grau l em z ,

A equação para $\Theta_{lm}(z)$ mostra que $|m| \leq l$, ou

$$-l \leq m \leq l$$

As soluções angulares completas são os harmônios esféricos:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

$$P_l^m(\cos\theta) = (-1)^{l+m} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(1-z^2)^{-m/2}}{2^l l!} \left(\frac{d}{dz} \right)^{l+m} (1-z^2)^l = \text{polinômios Associados de Legendre}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,-1} = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin\theta ; Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta ; Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2\theta$$

$$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta \cos\theta$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

Pode-se mostrar que

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

A EQUAÇÃO RADIAL

Voltando à página 6 definimos

$$k^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2} \quad ; \quad \rho = \frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 k}$$

← A NOVA VARIÁVEL

$$\rho = 2kr$$

Então, $\frac{\partial R}{\partial r} = \frac{\partial R}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} = 2k \frac{\partial R}{\partial \rho}$ e obtemos

$$\frac{4k^2}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left[\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right] + \left[-k^2 + \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2k}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \cdot 4k^2 \right] R = 0$$

ou

$$\boxed{\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left[\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right] + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0}$$

A solução dessa equação segue os mesmos passos do oscilador Harmônico

- comportamento assintótico: para $\rho \rightarrow \infty$,

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left[\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right] \approx \frac{R}{4}$$

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} \approx \frac{R}{4} \rightarrow \frac{d^2 R}{d\rho^2} \approx \frac{R}{4} \quad \text{e} \quad R(\rho) \sim e^{-\rho/2}$$

Escrevemos então $R(\rho) = e^{-\rho/2} F(\rho)$

$$\frac{dR}{dp} = -\frac{1}{2} e^{-p/2} F + e^{-p/2} \frac{dF}{dp}$$

$$\frac{d^2R}{dp^2} = \frac{1}{4} e^{-p/2} F - e^{-p/2} \frac{dF}{dp} + e^{-p/2} \frac{d^2F}{dp^2}$$

e a equação para R fica (já cancelando $e^{-p/2}$):

$$\left(\frac{1}{4} F - \frac{dF}{dp} + \frac{d^2F}{dp^2} \right) + \frac{2}{p} \left(-\frac{1}{2} F + \frac{dF}{dp} \right) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\gamma}{p} - \frac{l(l+1)}{p^2} \right) F = 0$$

$$\boxed{\frac{d^2F}{dp^2} + \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \frac{dF}{dp} + \left[\frac{(\gamma-1)}{p} - \frac{l(l+1)}{p^2} \right] F = 0}$$

- SOLUÇÃO POR SÉRIE

$$F(p) = p^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k p^k = \sum_{k=0}^{\infty} a_k p^{k+s} \quad ; \quad s \text{ será determinada.}$$

$$F' = \sum_{k=0}^{\infty} (k+s) a_k p^{k+s-1}$$

$$F'' = \sum_{k=0}^{\infty} (k+s)(k+s-1) a_k p^{k+s-2}$$

A equação para F fica

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+s)(k+s-1) a_k p^{k+s-2} + 2(k+s) a_k p^{k+s-2} - (k+s) a_k p^{k+s-1} + (\gamma-1) a_k p^{k+s-1} - l(l+1) a_k p^{k+s-2} \right] = 0$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \left[(k+s)(k+s+1) - l(l+1) \right] a_k p^{k+s-2} - \left[(k+s) - (\gamma-1) \right] a_k p^{k+s-1} \right\} = 0$$

Para $k=0$ só há um termo, em p^{s-2} , que deve se anular:

$$s(s+1) - l(l+1) = 0$$

As duas soluções são:

$$(a) \quad s = l \quad \rightarrow \quad F(p) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k p^{l+k}$$

$$(b) \quad s = -(l+1) \quad \rightarrow \quad F(p) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k p^{-l-1+k}$$

A segunda solução diverge na origem e deve ser descartada. Portanto

$$\boxed{s = l}$$

Para $k \neq 0$ ambos os termos contribuem e o coeficiente de p^{j+s-1} , $j \geq 0$, deve se anular:

$$[(j+1+s)(j+s+2) - l(l+1)] a_{j+1} - [(j+s) - (l-1)] a_j = 0 \quad \text{ou, como } s=l,$$

$$\boxed{a_{j+1} = \frac{l+j+1-\gamma}{(l+j+1)(l+j+2) - l(l+1)} a_j}$$

Para $j \rightarrow \infty$ vemos que $a_{j+1} \approx \frac{1}{j} a_j$. Esse é o comportamento assintótico da série e^p , fazendo com que $R(\rho)$ diverja.

- TRUNCANDO A SÉRIE

Para que a série de $F(\rho)$ seja finita, impondo que $\gamma = n = \text{inteiro}$.

Veja que, dados l , n pode assumir os valores

$$l+1, l+2, \dots$$

pois o índice l começa em zero. Portanto $n \geq l+1$ ou $l \leq n-1$

Para $l=0$ temos:

$$(a) \quad n=1 \Rightarrow a_1 = a_2 = \dots = 0 \quad \text{e} \quad F(\rho) = a_0 \rho^0 = a_0 \equiv 1$$

$$n=2 \Rightarrow a_1 = \frac{1-2}{2} a_0, \quad a_2 = a_3 = \dots = 0 \quad \text{e} \quad F(\rho) = a_0 - \frac{a_0}{2} \rho$$

$$\text{ou} \quad F(\rho) = \frac{a_0}{2} (2 - \rho)$$

etc.

Impondo que $r = n$ obtemos a quantização dos níveis de energia:

$$\frac{\mu Z e^2 \hbar}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \sqrt{2\mu|E|}} \equiv n, \quad \frac{\mu^2 Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 2\mu|E|} = n^2$$

ou

$$E_n = - \frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}$$

que independe de l ou m .

A solução formal da equação radial é dada por

$$F(\rho) = \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

onde

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+2l+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)! k!}$$

= polinômios associados de Laguerre.

$$e \quad R_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l}^{2l+1}(\rho) \quad ; \quad \rho = 2 \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}} r = \frac{2\mu Z e^2 r}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$$

Essas funções são normalizadas:

$$\int_0^{\infty} R_{n'l}(r) R_{nl}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}$$

↓ formam que $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ satisfaz

$$\int \Psi_{n'l'm'}^*(r, \theta, \varphi) \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Exemplos de Funções Radiais

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{30}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2} \right] e^{-Zr/3a_0}$$

onde $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$, de forma que $\rho = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0}$

A Tabela 7.2, do livro de Eisberg-Resnick mostra algumas auto-funções completas.

DEGENERESCÊNCIAS

Os níveis de energia só dependem do número quântico n . Existem portanto vários estados distintos com a mesma energia. Dizemos que esses estados são degenerados.

Vimos na página 8 que $-l \leq m \leq l$ e na página 11 que $n \geq l+1$, ou $l \leq n-1$. O número quântico l está relacionado ao momento angular, pois

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$$

O módulo do momento angular quântico é $\sqrt{\hbar^2 l(l+1)} = \hbar \sqrt{l(l+1)} \approx \hbar l$ para l grande. O número quântico m está ligado à projeção de \vec{L} no eixo z , pois como $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$,

$$\hat{L}_z Y_{lm} = \Theta_{lm}(\theta) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} \right) = \hbar m Y_{lm}$$

Dado n temos $l=0, 1, 2, \dots, n-1$. O estado com $l=n-1$ tem momento angular máximo e vemos que é esféricamente simétrico. Para cada l $m=-l, -l+1, \dots, l-1, l$. Como todos tem a mesma energia, a degenerescência do estado com energia E_n é

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

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

Exemplo Para $n=3$ temos

$$\Psi_{300}, \Psi_{310}, \Psi_{311}, \Psi_{31-1}, \Psi_{320}, \Psi_{321}, \Psi_{32-1}, \Psi_{322}, \Psi_{32-2}$$

DENSIDADE DE PROBABILIDADES

I - DENSIDADE RADIAL

$$P_{ne}(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{nem}^*(r, \theta, \varphi) \Psi_{nem}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= R_{ne}^*(r) R_{ne}(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{em}^*(\theta, \varphi) Y_{em}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= r^2 R_{ne}^*(r) R_{ne}(r) dr$$

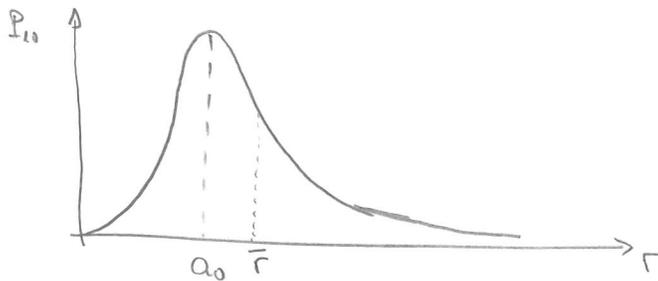
Exemplo . Para o estado fundamental Ψ_{100} , e $z=1$

$$P_{10}(r) = r^2 \cdot 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 e^{-2r/a_0} = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

Máximo $\frac{\partial P_{10}}{\partial r} = 0 \Rightarrow 2r e^{-2r/a_0} - \frac{2r^2}{a_0} e^{-2r/a_0} = 0$ e $\boxed{r = a_0}$

Valor médio $\bar{r} = \int_0^{\infty} \frac{4r^3}{a_0^3} e^{-2r/a_0} dr = \frac{4}{a_0^3} \left(\frac{a_0}{2} \right)^4 \int_0^{\infty} u^3 e^{-u} du$

$$= \frac{4 a_0^4}{16 a_0^3} \cdot 6 = \frac{3}{2} a_0$$



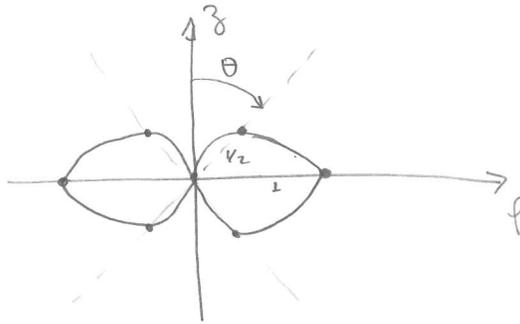
A figura 7.5 mostra algumas probabilidades radiais. Veja que $a_0 =$ raio de Bohr. Pode-se mostrar que quando $l = n-1$ o máximo de $P_{n,l}$ ocorre em $a_0 n^2$, como previsto pelo velho modelo de Bohr para órbitas circulares.

Podemos escrever

$$|\Psi_{\ell m}(r, \theta, \varphi)|^2 = \underbrace{R_{\ell m}^* R_{\ell m}}_{\frac{P_{\ell m}}{r^2}} \underbrace{Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)}_{f_{\ell m}(\theta)} \underbrace{e^{-im\varphi} e^{im\varphi}}_1$$

Para entender o papel de $f_{\ell m}(\theta)$ faremos gráficos polares. Como exemplo tomamos $f(\theta) = \sin^2 \theta$. Para cada valor de θ calculamos $f(\theta)$ e marcamos esse valor como um raio no plano $\rho-\theta$:

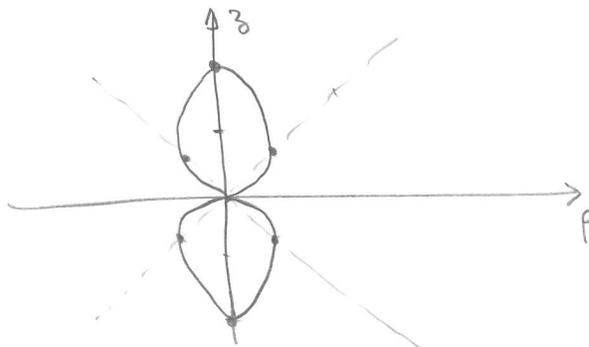
θ	$f(\theta)$
0	0
$\pi/4$	$1/2$
$\pi/2$	1
$3\pi/4$	$1/2$
π	0



os pontos são ligados entre si

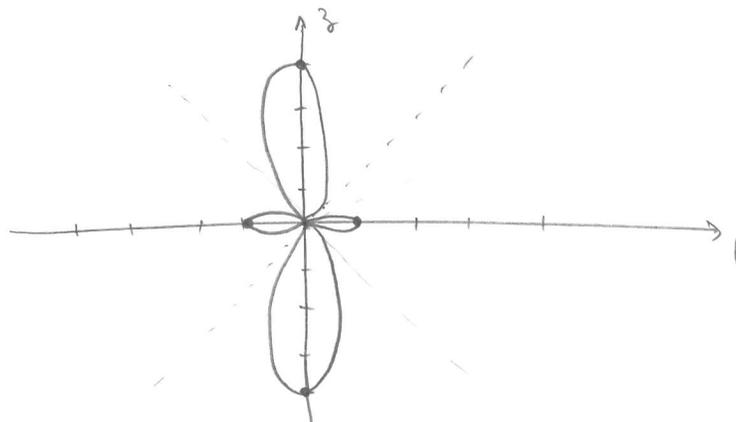
Para $f(\theta) = \cos^2 \theta$ obtemos

θ	$f(\theta)$
0	1
$\pi/4$	$1/2$
$\pi/2$	0
$3\pi/4$	$1/2$
π	1



Para $f_{20}(\theta) = Y_{20}^*(\theta) Y_{20}(\theta) = (3\cos^2\theta - 1)^2 = \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\cos 2\theta\right)^2$

θ	f_{20}
0	4
45	1/4
70,5	0
90	1
109,5	0
135	1/4
180	4



A figura 7.8 mostra mais configurações, e a 7.10 mostra a combinação da densidade radial com a angular para alguns estados.

Para obter a distribuição de probabilidades completa (as orbitais) devemos girar a figura em torno do eixo z , formando uma superfície de revolução, e depois multiplicar pela probabilidade radial.

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

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

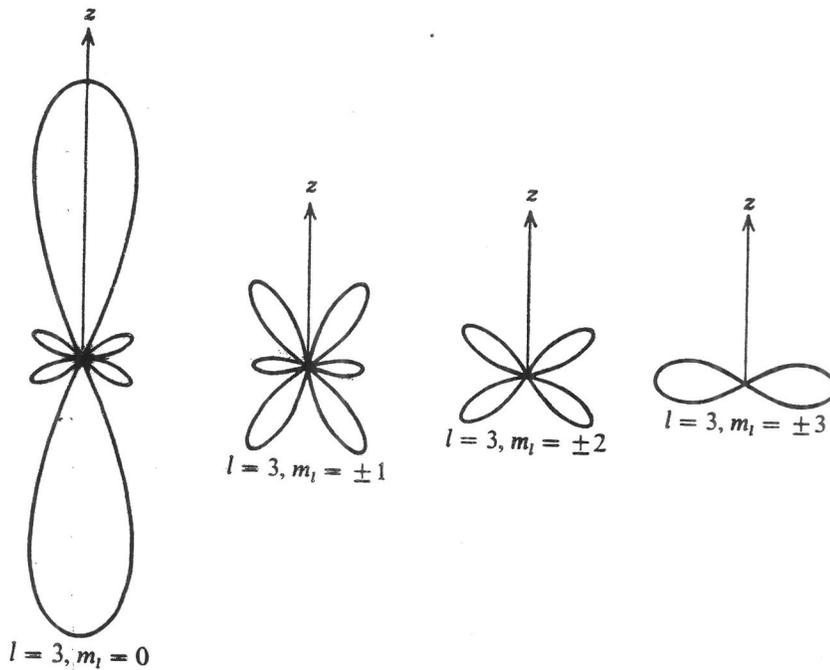
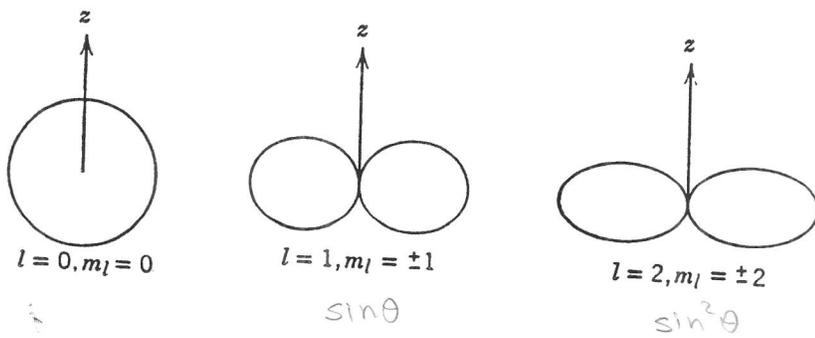


Figure 7-8 Polar diagrams of the directional dependence of the one-electron atom probability densities for $l=3; m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

$$Y_{30} \propto (-3\cos\theta + 5\cos^3\theta)$$

$$Y_{3,\pm 1} \propto (-1 + 5\cos^2\theta)\sin\theta$$

$$Y_{3,\pm 2} \propto \cos\theta \sin^2\theta$$

$$Y_{33} \propto \sin^3\theta$$

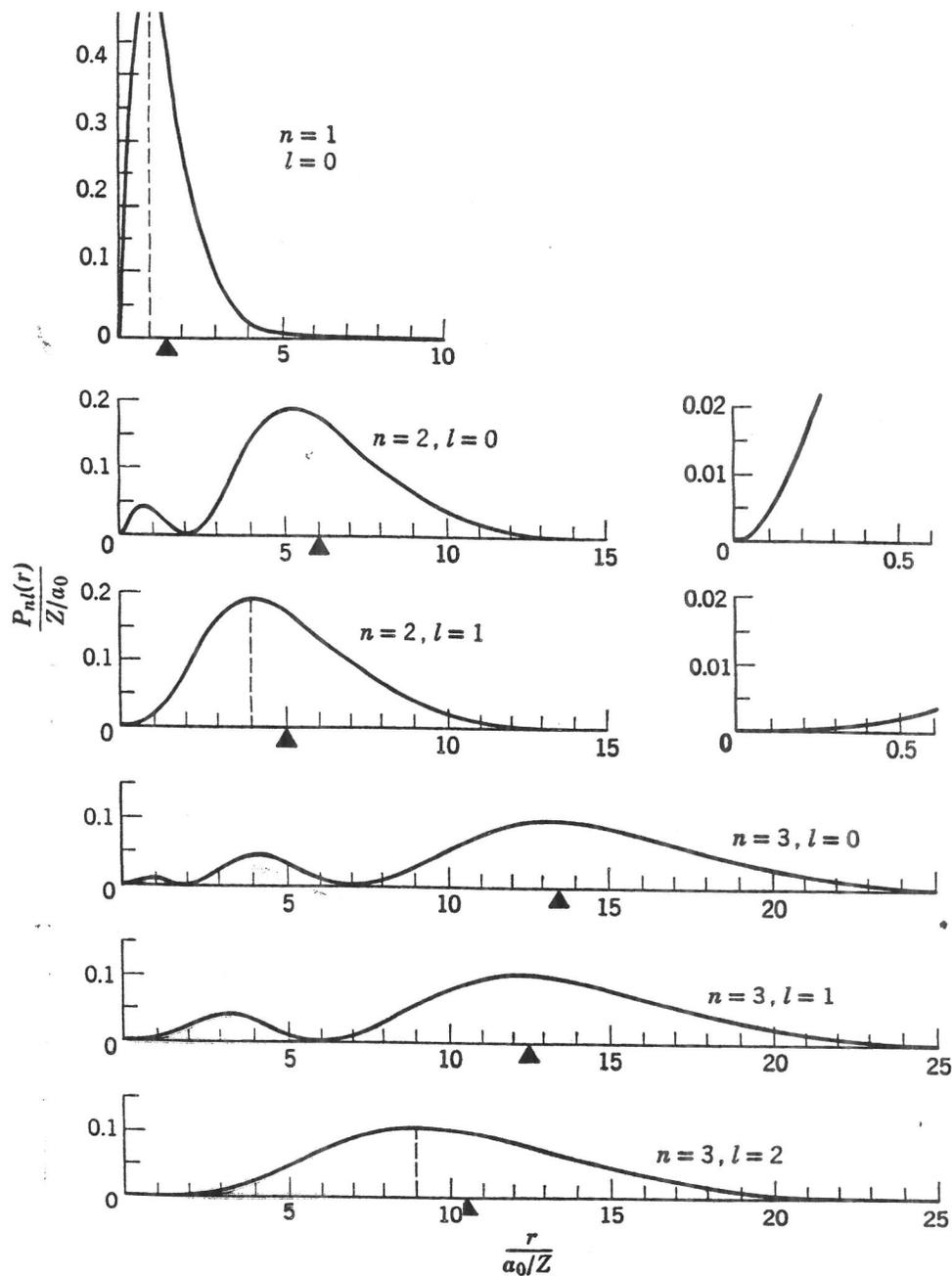


Figure 7-5 The radial probability density for the electron in a one-electron atom for $n = 1, 2, 3$ and the values of l shown. The triangle on each abscissa indicates the value of \bar{r}_{nl} as given by (7-29). For $n = 2$ the plots are redrawn with abscissa and ordinate scales expanded by a factor of 10 to show the behavior of $P_{nl}(r)$ near the origin. Note that in the three cases for which $l = l_{\max} = n - 1$ the maximum of $P_{nl}(r)$ occurs at $r_{\text{Bohr}} = n^2 a_0 / Z$, which is indicated by the location of the dashed line.

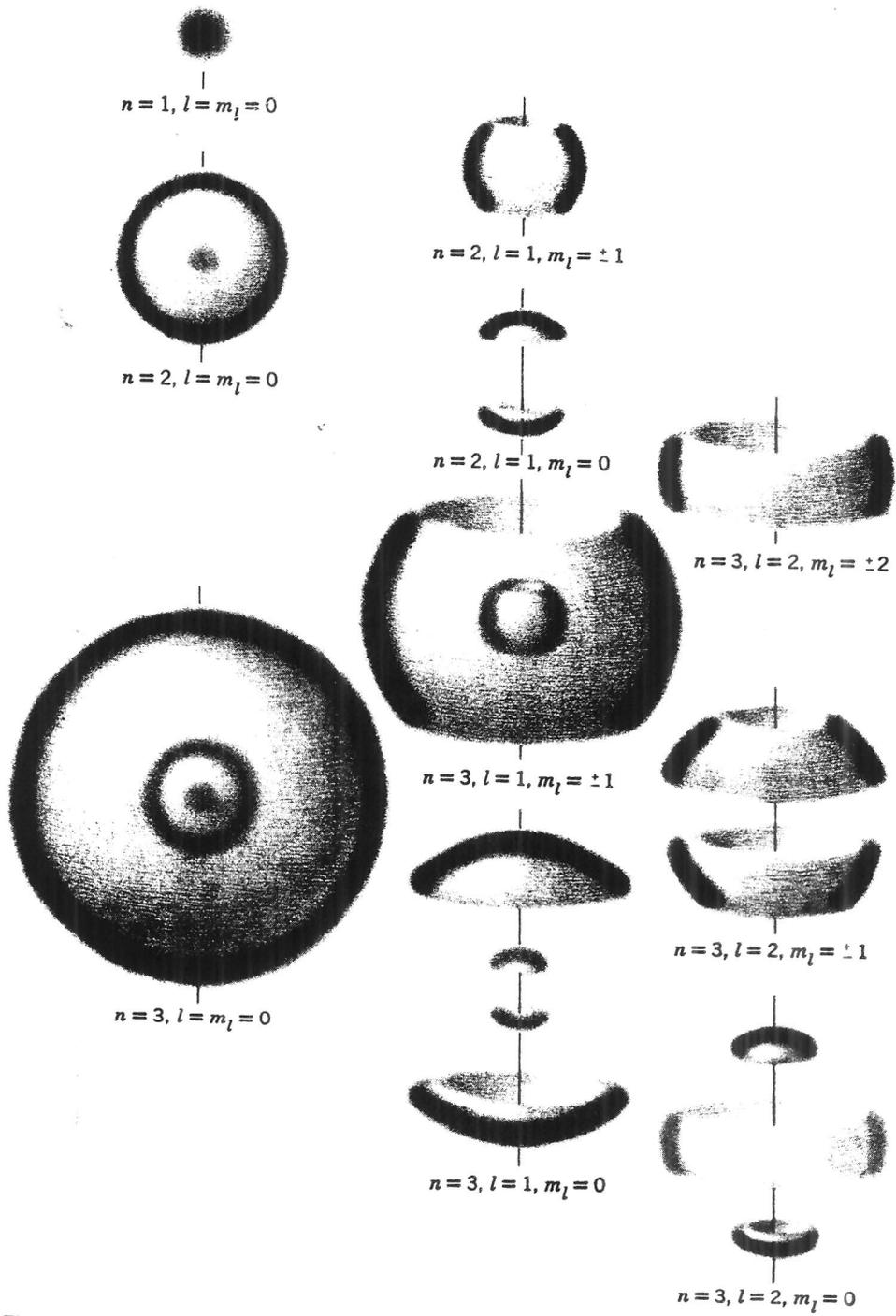


Figure 7-10 An artist's conception of the three-dimensional appearance of several one-electron atom probability density functions. For each of the drawings a line represents the z axis. If all the probability densities for a given n and l are combined, the result is spherically symmetrical.

1) Operadores

Vimos que para calcular valores médios em 1-D temos que substituir $p\psi$ por $-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}$. Assim definimos

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

Os operadores de momento angular foram t.b. calculados na pg 3 em coord. Carlesianas ou esféricas. Por exemplo

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad \text{ou}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$$

As soluções do Átomo de Hidrogênio satisfazem as seguintes equações (1)

Equações:

$$\hat{H} \Psi_{n\ell m} = E_n \Psi_{n\ell m} \quad (I)$$

Quando fizermos a separação de variáveis $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$ vemos que a equação para Y em

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} = \ell(\ell+1) Y, \quad \text{ou}$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}$$

Como $R_{n\ell}$ só depend de r podemos t.b escrever

$$\hat{L}^2 \Psi_{n\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) \Psi_{n\ell m} \quad (II)$$

Finalmente, como a parte azimutal de $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ é simples

$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\varphi}$, ou ainda $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\varphi}$

vemos que $\frac{\partial \Psi_{n\ell m}}{\partial \varphi} = im \Psi_{n\ell m}$ ou, multiplicando por $i\hbar$,

$$\hat{L}_z \Psi_{n\ell m} = m\hbar \Psi_{n\ell m} \quad (III)$$

As equações I, II e III são exemplos de equações de auto-valores, i.e., equações da forma

$$\hat{O}\Psi = \sigma\Psi$$

onde \hat{O} é um operador que, quando aplicado em Ψ dá uma função própria $\sigma\Psi$.

$\Psi \rightarrow$ auto-vetor, ou auto-estado de \hat{O}
 $\sigma \rightarrow$ auto-valor

Em geral há várias soluções, escritas

$$\hat{O}\Psi_k = \sigma_k\Psi_k$$

onde n pode ser discreto ou contínuo e pode representar um conjunto de índices com (n, l, m) ou (k_x, k_y, k_z) .

Se n é discreto, então o observável associado a \hat{O} é quantizado. Prova

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_n &\equiv \int \Psi_n^* \hat{O} \Psi_n d^3r = \int \Psi_n^* \sigma_n \Psi_n d^3r \\ &= \sigma_n \int \Psi_n^* \Psi_n d^3r = \sigma_n \end{aligned}$$

$$\langle \hat{O}^2 \rangle_n = \int \Psi_n^* \hat{O} \hat{O} \Psi_n d^3r = \sigma \int \Psi_n^* \hat{O} \Psi_n d^3r = \sigma_n^2$$

\Rightarrow no estado Ψ_n , não apenas o valor médio de \hat{O} é σ_n mas o valor médio de \hat{O}^2 é $\sigma_n^2 \Rightarrow$ não há flutuação em torno da média

e o único valor assumido por \hat{O} é α_n .

(26)

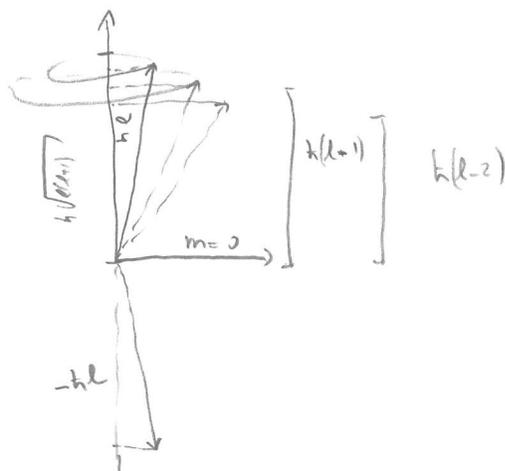
Dessa forma, quando o sistema está em um auto-estado ψ_n do operador \hat{O} , o valor de uma medida desse observável sempre resultará no mesmo valor α_n .

Exemplo $\psi_{l,m}$ é auto-estado de \hat{L}^2 e $\hat{L}_z \Rightarrow$ As medidas resultarão em $\hbar^2 l(l+1)$ e $\hbar m$ sempre e

$\hbar \sqrt{l(l+1)}$ = magnitude de L

$\hbar m$ = projeção de \vec{L} no eixo z , L_z

Como $\hbar \sqrt{l(l+1)} \gg \hbar l$ classicamente isso corresponde a nunca alinhar totalmente \vec{L} com o eixo z :



APÊNDICE 2 - Soluções da Equação para $\Theta(b)$

2:

A equação para $\Theta(b)$ que encontramos na página 7 é

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

Definindo $z = \cos\theta$ temos

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dz} \frac{dz}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dz}, \quad \text{ou} \quad -\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dz}$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) &= -\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(-\sin^2\theta \left(-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right) \\ &= -\frac{d}{dz} \left((1-z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right) \end{aligned}$$

A equação para Θ fica

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] \Theta = 0 \quad \text{and} \quad \Theta = \Theta_{lm}(z)$$

O índice m pode ser eliminado definindo-se

$$\Theta_{lm}(z) = (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(z)}{dz^{|m|}}$$

Vamos assumir $m > 0$ para ficar o módulo:

$$\frac{d\Theta}{dz} = -2z \frac{m}{z} (1-z^2)^{\frac{m}{2}-1} \frac{d^m P_e}{dz^m} + (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}}$$

$$(1-z^2) \frac{d\Theta}{dz} = -mz \Theta_{em} + (1-z^2)^{\frac{m}{2}+1} \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right] &= -m \Theta_{em} - mz \left[\frac{-mz \Theta_{em} + (1-z^2)^{\frac{m}{2}+1} \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}}}{1-z^2} \right] + \left[-2z (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{m}{2} + 1 \right) \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} + (1-z^2)^{\frac{m}{2}+1} \frac{d^{m+2} P_e}{dz^{m+2}} \right] \\ &= -m \Theta_{em} + \frac{m^2 z^2}{1-z^2} \Theta_{em} + \left[m z (1-z^2)^{\frac{m}{2}} - z(m+2)(1-z^2)^{\frac{m}{2}} \right] \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} + \Theta_{e,m+2} \end{aligned}$$

Substituindo na equação obtém:

$$\Theta_{e,m} \left[\underbrace{l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} - m + \frac{m^2 z^2}{1-z^2}}_{l(l+1) - m - m^2} \right] + 2z(1-z^2)^{\frac{m}{2}} (m+1) \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} + (1-z^2)^{\frac{m}{2}} (1-z^2) \frac{d^{m+2} P_e}{dz^{m+2}} = 0$$

$$(1-z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} \left[(l(l+1) - m^2 - m) P_e \right] - z(m+1) (1-z^2)^{m/2} z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} \left[P_e \right] + (1-z^2)^{m/2} (1-z^2) \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} \left[P_e \right] = 0$$

$$a) z \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} = z \frac{d}{dz} \left[\frac{d^m P_e}{dz^m} \right] = \frac{d}{dz} \left[z \frac{d^m P_e}{dz^m} \right] - \frac{d^m P_e}{dz^m}$$

$$= \frac{d}{dz} \left\{ z \frac{d}{dz} \left(\frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} \right) \right\} - \frac{d^m P_e}{dz^m} = \frac{d}{dz} \left\{ \frac{d}{dz} \left(z \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} \right) - \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} \right\} - \frac{d^m P_e}{dz^m}$$

$$= \frac{d^2}{dz^2} \left[z \frac{d^{m+1} P_e}{dz^{m+1}} \right] - z \frac{d^m P_e}{dz^m}$$

$$= \frac{d^m}{dz^m} \left[z \frac{d P_e}{dz} \right] - m \frac{d^m P_e}{dz^m} = \frac{d^m}{dz^m} \left[z P_e' - m P_e \right]$$

$$b) (1-z^2) \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} f_e = (1-z^2) \frac{d}{dz} \left[\frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e \right] = \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e \right] + 2z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e$$

$$= \frac{d}{dz} \left\{ \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d^m}{dz^m} f_e \right] + 2z \frac{d^m}{dz^m} f_e \right\} + 2z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e$$

$$= \frac{d^2}{dz^2} \left[(1-z^2) \frac{d^m}{dz^m} f_e \right] + 4z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e + 2 \frac{d^m}{dz^m} f_e$$

$$= \frac{d^2}{dz^2} \left\{ \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} f_e \right] + 2z \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} f_e \right\} + 4z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e + 2 \frac{d^m}{dz^m} f_e$$

$$= \frac{d^3}{dz^3} \left[(1-z^2) \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} f_e \right] + \frac{d}{dz} \left[2 \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} f_e + 2z \frac{d^m}{dz^m} f_e \right] + 4z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e + 2 \frac{d^m}{dz^m} f_e$$

$$= \frac{d^3}{dz^3} \left[(1-z^2) \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} f_e \right] + 6z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e + 6 \frac{d^m}{dz^m} f_e$$

$$= \frac{d^4}{dz^4} \left[(1-z^2) \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} f_e \right] + \frac{d^3}{dz^3} \left[2z \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} f_e \right] + 6z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e + 6 \frac{d^m}{dz^m} f_e$$

$$= \frac{d^4}{dz^4} \left[(1-z^2) \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} f_e \right] + \underbrace{6 \frac{d^m}{dz^m} f_e + 2z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e}_{8z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e + 12 \frac{d^m}{dz^m} f_e}$$

⋮

$$= \frac{d^m}{dz^m} \left[(1-z^2) \frac{d^2}{dz^2} f_e \right] + 2mz \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} f_e + (m^2 - m) \frac{d^m}{dz^m} f_e$$

$$\underbrace{\frac{d^m}{dz^m} \left[2z \frac{d f_e}{dz} \right]}_{-m \frac{d^m}{dz^m} f_e}$$

$$= \frac{d^m}{dz^m} \left[(1-z^2) f_e'' + 2mz f_e' - 2m^2 f_e + (m^2 - m) f_e \right]$$

$$= \frac{d^m}{dz^m} \left[(1-z^2) f_e'' + 2mz f_e' - m(m+1) f_e \right]$$

A equação da pag. 6 fica:

$$(1-z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} \left[(l(l+1) - m^2 - m) P_l - z(m+1) [z P_l' - m P_l] + (1-z^2) P_l'' + 2mz P_l' - m(m+1) P_l \right] = 0$$

ou

$$l(l+1) P_l - z z P_l' + (1-z^2) P_l'' = 0$$

$$(1-z^2) \frac{d^2 P_l}{dz^2} - 2z \frac{dP_l}{dz} + l(l+1) P_l = 0$$

Essa equação pode agora ser resolvida por série:

$$P_l(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(1-z^2) k(k-1) a_k z^{k-2} - 2k a_k z^k + l(l+1) a_k z^k \right] = 0$$

A potência z^j tem o seguinte coeficiente:

$$(j+2)(j+1) a_{j+2} + [-j(j-1) - 2j + l(l+1)] a_j = 0$$

$$a_{j+2} = \frac{j(j+1) - l(l+1)}{(j+2)(j+1)} a_j \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ll} \text{série par} & a_0 = 1, \quad a_1 = 0 \\ \text{série ímpar} & a_0 = 0, \quad a_1 = 1 \end{array}$$

pl $j \rightarrow \infty$ $a_{j+2} \rightarrow a_j \Rightarrow$ a série diverge em $z = \pm 1$ e

deve ser truncada \Rightarrow

$$l = \text{inteiro}$$

$$P_0 = 1$$

$$P_1 = z$$

$$P_2 = 1 + a_2 z^2 = 1 - 3z^2$$

$$P_3 = 1 + a_3 z^3 = 1 + \frac{2-12}{6} z^3 = 1 - \frac{5}{3} z^3 \quad \text{ou} \quad P_3 = 3 - 5z^3$$

$$\Theta_{l,m} = (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l}{dz^{|m|}} \quad \text{Com } P_l \text{ é um polinômio de grau } l,$$

$$|m| \leq l$$

l=0

$$\Theta_{0,0} = 1$$

l=1

$$\Theta_{1,0} = z \quad \Theta_{1,\pm 1} = (1-z^2)^{1/2} \frac{dz}{dz} = (1-z^2)^{1/2} = \sin \theta$$

l=2

$$\Theta_{2,0} = 1 - 3z^2 \quad ; \quad \Theta_{2,\pm 1} = (1-z^2)^{1/2} \frac{d}{dz} (1-3z^2) = -6(1-z^2)^{1/2} z = -6 \sin \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{2,\pm 2} = (1-z^2) \frac{d^2}{dz^2} (1-3z^2) = -6(1-z^2) = -6 \sin^2 \theta$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) e^{im\varphi} = \text{harmônicos esféricos}$$

$$= (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

onde os polinômios de Legendre associados são

$$P_l^m(u) = (-1)^{l+m} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(1-u^2)^{-m/2}}{2^l l!} \left(\frac{d}{du} \right)^{l-m} (1-u^2)^l$$

$$P_l(u) = P_l^0(u) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left(\frac{d}{du} \right)^l (1-u^2)^l$$

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$