

Considerações Preliminares

Vamos considerar um elétron sujeito ao potencial de Coulomb

$$V(r) = - \frac{Z e^2}{r}$$

A carga do elétron é  $-e$ . Temos  $Z$  prótons com carga  $+e$  (A validade das contas será válida para  $Z$  perto de 1,  $Z \approx 1$ ).

Lembrando que

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

tenhamos visto que a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r} \right) + \frac{1}{2m} \frac{1}{r^2} L^2 \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Escalador

(2)

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

e lembrando que  $L^2$  só atua na  $Y_l^m(\theta, \phi)$  como

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

temos

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} R(r) + V(r) R(r) = E R(r) \right\}$$

Impondo que a probabilidade é bem definida

$$\Rightarrow \int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3r \quad \text{converge} (< \infty)$$

$$\Rightarrow \int |R(r)|^2 r^2 dr \quad \text{converge} (< \infty)$$

$\Rightarrow$  Para um potencial como o de Coulomb, estados ligados ( $E < 0$ ) resultam em soluções para  $R(r)$  que são como  $e^{+kr}$  e  $e^{-kr}$ ,  $k$  constante

MAS então devemos escolher só a  $e^{-kr}$ !

Por outra parte, sabemos que, para  $r \rightarrow 0$  podemos aproximar a equação radial por

(3)

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \hbar^2 l(l+1) R(r)$$

com a solução mais geral (para  $r \rightarrow 0$ )

$$R(r) \sim C r^l \quad C \text{ constante.}$$

Dado que  $L^2 \Psi(r, \theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) \Psi(r, \theta, \phi)$  é válida  $\forall r$ , vemos que esse é o comportamento mesmo para  $l=0$ . ( $R(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} C$ )

Definindo  $u(r)$  tal que

$$R(r) \equiv \frac{u(r)}{r}, \quad \text{obtemos para } u(r)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m r^2} \right] u(r) = E u(r)$$

Eq. de Schrödinger 1D para  $u(r)$  e com

$$V_{\text{efetivo}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m r^2}$$

↓ potencial centrífugo.



A convergência da probabilidade então resulta na condição

$$\left\{ \int |u(r)|^2 dr < \infty \right\}$$

E, para  $r \rightarrow 0$  temos

$$\left\{ u(r) \rightarrow e^{-r/a_0} \right\}$$

Solução para o Átomo de Hidrogênio

A equação radial é a única equação onde aparece a informação do potencial de Coulomb

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ \frac{-Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] u(r) = E u(r)$$

ou

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ \frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = -k^2 u(r)$$

onde definimos

$$k^2 \equiv - \frac{2mE}{\hbar^2}$$

,  $k^2 > 0$   
devido que

estamos considerando  $E < 0$  para achar os estados ligados - aqui  $m$  é a massa do elétron.

Vamos mudar de variável, definindo

(5)

$$\rho \equiv kr$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k^2} \frac{d^2 \mu}{dr^2} + \left[ \frac{2mZe^2}{\hbar^2 kr} - \frac{l(l+1)}{k^2 r^2} \right] \mu(r) = \mu(r)$$

ou

$$\left[ \frac{d^2 \mu}{d\rho^2} + \left[ \frac{\xi}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \mu = \mu \right]$$

onde

$$\xi \equiv \frac{2mZe^2}{\hbar^2 k}$$

Para resolver a equação diferencial para  $\mu(\rho)$ , procuramos por uma solução, tal que

e

$$\left. \begin{aligned} \mu(\rho) &\xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} e^{-\rho} \\ \mu(\rho) &\xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \rho^{l+1} \end{aligned} \right\}$$

Tal como vimos acima. Então vamos resolver  $\mu(\rho)$  como

$$\mu(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} F(\rho)$$

onde  $F(\rho)$  deve ter os comportamentos assintóticos que correspondem.

Substituindo na eq para  $u(\rho)$  temos que

(6)

$$\frac{du(\rho)}{d\rho} = (\ell+1)\rho^\ell e^{-\rho} F(\rho) - e^{\ell+1} e^{-\rho} F(\rho) + \rho^{\ell+1} e^{-\rho} \frac{dF}{d\rho}$$

$$\Rightarrow \frac{du}{d\rho} = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} \left\{ \left( \frac{\ell+1}{\rho} - 1 \right) F(\rho) + \frac{dF}{d\rho} \right\}$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{d^2 u}{d\rho^2} &= \ell(\ell+1)\rho^{\ell-1} e^{-\rho} F - (\ell+1)\rho^\ell e^{-\rho} F + (\ell+1)\rho^\ell e^{-\rho} \frac{dF}{d\rho} \\ &\quad - (\ell+1)\rho^\ell e^{-\rho} F + \rho^{\ell+1} e^{-\rho} F - \rho^{\ell+1} e^{-\rho} \frac{dF}{d\rho} \\ &\quad + (\ell+1)\rho^\ell e^{-\rho} \frac{dF}{d\rho} - \rho^{\ell+1} e^{-\rho} \frac{dF}{d\rho} + \rho^{\ell+1} e^{-\rho} \frac{d^2 F}{d\rho^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d^2 u}{d\rho^2} &= \rho^{\ell+1} e^{-\rho} \left\{ \left( 1 - \frac{2(\ell+1)}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) F \right. \\ &\quad \left. + \left( -2 + \frac{2(\ell+1)}{\rho} \right) \frac{dF}{d\rho} + \frac{d^2 F}{d\rho^2} \right\} \end{aligned}$$

⇒ Substituir na equação diferencial; obtém 7

$$\frac{d^2 F}{dp^2} - 2 \left( 1 - \frac{l+1}{p} \right) \frac{dF}{dp} + \left( \frac{3-2l-2}{p} \right) F(p) = 0$$

Para resolver esta equação tentamos a série de potências:

$$F(p) = \sum_{s=0}^{\infty} a_s p^s$$

tal que  $a_0 \neq 0$  para obter que para  $r \rightarrow 0$  de fato obtém  $\mu(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} r^{l+1}$

Substituir na equação para  $F(p)$  temos

$$\sum_{s=0}^{\infty} a_s \left\{ s(s-1) p^{s-2} - 2 \left( 1 - \frac{l+1}{p} \right) s p^{s-1} + \left( \frac{3-2l-2}{p} \right) p^s \right\} = 0$$

o que pode ser escrito como

$$\sum_{s=0}^{\infty} a_s \left\{ s(s-1) p^{s-2} - 2s p^{s-1} + 2s(l+1) p^{s-2} + (3-2l-2) p^{s-1} \right\} = 0$$



Vamos a usar essa eq. para obter uma relação de recorrência entre os coeficientes  $a_s$ . (8)

Para isso notamos que os primeiro e terceiro termos começam com  $s=1$  dado que são proporcionais a  $s$ .

Então só para esses termos, vamos substituir  $s$  com  $s+1$  na soma

$$\Rightarrow \sum_{s=0}^{\infty} \left\{ a_{s+1} (s+1)s - 2s a_s + 2(s+1)(l+1) a_{s+1} + (\xi - 2l - 2) a_s \right\} p^{s-1} = 0$$

Dado que a eq. deve ser satisfeita  $\forall p > 0$ , obtemos a relação recursiva entre os coeficientes

$$\left[ s(s+1) + 2(s+1)(l+1) \right] a_{s+1} = \left[ 2s + 2l + 2 - \xi \right] a_s$$

ou

$$(s+1)(s+2l+2) a_{s+1} = (2s+2l+2-\xi) a_s$$

Dado que  $\forall s \geq 0$   $(s+1)(s+2l+2) \neq 0$  em a relação nós damos todos os coeficientes  $a_s$  em termos de uma normalização arbitrária dada por  $a_0$ .



MAS, Se considerarmos o comportamento de  $F(p)$  para  $p$  grande, ele é dominado por  $S$  grandes ( $p \rightarrow \infty, S \rightarrow \infty$ ). Nesse caso temos

(9)

$$S^2 a_{S+1} \approx 2S a_S$$

ou 
$$\frac{a_{S+1}}{a_S} \rightarrow \frac{2}{S}$$

$$\Rightarrow a_{S+1} \rightarrow \frac{2}{S} \frac{2}{S-1} \frac{2}{S-2} \dots 2 \rightarrow \frac{2^S}{S!}$$

$$\Rightarrow F(p) \sim \sum_{S=0}^{\infty} \frac{2^S p^S}{S!} \approx e^{2p}$$

$$\Rightarrow \left\{ \mu(p) \rightarrow p^{S+1} e^p \right\} \text{ para } p \rightarrow \infty!$$

Porém, isto é inconsistente com a condição de convergência de probabilidade!!

A única forma de evitar esse desastre é impor que a série acabe para um dado valor finito de  $S$ .

$\Rightarrow \exists$  um valor de  $S$  tal que o coeficiente de  $a_S, 2S + 2 - S$ , é zero.

$$\Rightarrow a_{S+1} = 0 \Rightarrow a_{S+2}, \dots = 0$$

$\Rightarrow$  Que existe um valor de  $s$  tal que  $Qs$  é o último coeficiente NÃO-NULO da expansão de  $F(p)$ .

(10)

$$\Rightarrow 2s + 2l + 2 - \xi = 0$$

$\Rightarrow \xi$  é um número positivo, inteiro

$$\Rightarrow \begin{cases} \xi = 2m \\ m \geq l + 1 \end{cases}$$

$\Rightarrow$  a série termina para

$$2s_{\max} = 2m - 2l - 2 \quad \text{ou}$$

$$s_{\max} = m - l - 1$$

$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} F(p) \text{ é um polinômio de ordem } p^{m-l-1} \\ \text{chamado de polinômio de Laguerre} \end{array} \right\}$

NOTAÇÃO

$$F(p) = L_{m-l-1}^{2l+1}(2p)$$

De aqui a pouco voltamos à função de onda.

MAS agora vamos calcular os energias permitidas

# Energias dos estados ligados

(11)

A condição para truncar a série e obter uma função de onda radial integrável (convergente) é, novamente,

$$\xi = 2m$$

⇒ Lembra-se

$$\xi = \frac{2mZe^2}{\hbar^2 k^2} = 2m \frac{Ze^2}{\hbar^2 \frac{1}{mvr}} = 2m$$

Mas

$$k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} > 0$$

$$\Rightarrow m^2 = \frac{m^2 Z^2 e^4}{\hbar^4 k^2} = -\frac{m^2 Z^2 e^4}{\hbar^4 \frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_m = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 m^2}}$$

→ Fórmula de Bohr, mas obtida rigorosamente.



Substituindo os valores das constantes,  
as energias de ligação são

$$E_m = - 13.6056981 \frac{Z^2}{m^2} \text{ eV}$$

Ex: O estado fundamental ( $m=1$ ) do hidrogênio ( $Z=1$ )  
é

$$E_1 = - 13.6056981 \text{ eV}$$

em grande concordância com experimentos.

Raio de Bohr:

Voltando à expressão que termina a série

$$\xi = \frac{2mZe^2}{\hbar^2 k} = 2m \text{ com } m=1,2,\dots$$

Vemos que

$$k_m = \frac{mZe^2}{\hbar^2} \frac{1}{m} \equiv \frac{1}{a_m}$$

onde  $a \equiv \frac{\hbar^2}{mZe^2} = 0.529177 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}}{Z}$

é o raio de Bohr.

Dado que a função de onda radial é

(13)

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

→ a grandes distâncias ela vai como

$$\sim r^l e^{-r} r^{m-l-1} \sim r^{m-1} e^{-r}$$

$$\Rightarrow R(r) \propto r^{m-1} e^{-\frac{r}{na}}$$

Vemos que o elétron está muito bem localizado dentro do raio de Bohr.

Voltando às energias de ligação, vemos que elas são dependentes de  $n$ , mas não de  $l$ , ou  $m$ , a diferença da função de onda  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ .

Isto implica em degenerescência dos níveis de energia  $E_n$ .

Por cada valor de  $n$ ,  $l$  pode ir de 0 até  $n-1$ , dado que (visto acima)

$$n \geq l + 1$$



MAS para cada valor de  $l$  tem  
que  $m$  poder ser

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

⇒  $\left\{ \begin{array}{l} \text{por cada } l \text{ tem } 2l+1 \text{ possíveis valores de } \\ m \end{array} \right\}$

⇒ A degenerescência dos estados com energia  $E_m$   
é dada por

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

Correções relativísticas, efeitos magnéticos no átomo e até o fato do potencial não ser exatamente  $\frac{1}{r}$  vai resultar na quebra desta degenerescência, como veremos mais para frente.

A fórmula de  $E_n$  é uma boa aproximação para  $Z=1$ , ou para  $Z=2$  sem outros elétrons como é o exemplo do hélio ionizado, ou mesmo para  $Z=3$  para o lítio duplamente ionizado, etc. dado que não tem outros elétrons gerando novas interações com o elétron em questão.