Capítulo 9

Problemas Tridimensionais I

Neste capítulo vamos estudar alguns problemas tridimensionais, a saber, a partícula livre e o espectro discreto de hamiltonianas envolvendo potenciais centrais. Devido a simetria de rotação destes problemas, os autoestados da hamiltoniana serão escolhidos de modo a serem também autoestados do momento angular, *i.e.* de L_z e $\mathbf{L}^2$ estudados no último capítulo.

9.1 Problema de dois corpos quântico

A exemplo do que ocorre em Mecânica Clássica, o problema quântico de dois corpos pode ser separado no movimento do centro de massa e no relativo, desde que o potencial de interação dependa apenas da coordenada relativa entre as partículas. Consideremos a hamiltoniana

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \; , \tag{9.1}$$

a qual apresenta seis graus de liberdade ($\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$). A transformação

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \; , \tag{9.2}$$

$$\mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \; , \tag{9.3}$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \; , \tag{9.4}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \; , \tag{9.5}$$

permite separar a hamiltoniana H em duas partes

$$H = H_{\rm cm}(\mathbf{P},\mathbf{R}) + H_{\rm rel}(\mathbf{p},\mathbf{r}) \; , \tag{9.6}$$

com $H_{\rm cm}$ dependendo apenas das variáveis do centro de massa $(\mathbf{P},\mathbf{R})$, enquanto $H_{\rm rel}$ depende apenas da coordenada relativa das duas partículas $(\mathbf{p},\mathbf{r})$:

$$H_{\rm cm}(\mathbf{P},\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \; , \tag{9.7}$$

$$H_{\rm rel}(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \; , \tag{9.8}$$

onde $M = m_1 + m_2$ é a massa total do sistema e μ é a massa reduzida, $\mu = m_1 m_2/(m_1+m_2)$.

A separação do sistema é realmente completa dado que $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$, $\mathbf{R}$ e $\mathbf{P}$ satisfazem as seguintes relações de comutação

$$[\mathbf{r}_i,\mathbf{P}_j] = [\mathbf{p}_i,\mathbf{R}_j] = 0 \; , \tag{9.9}$$

$$[\mathbf{r}_i,\mathbf{R}_j] = [\mathbf{p}_i,\mathbf{P}_j] = 0 \; , \tag{9.10}$$

$$[\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \; , \tag{9.11}$$

$$[\mathbf{R}_i,\mathbf{P}_j] = i\hbar\delta_{ij} \; . \tag{9.12}$$

É importante salientar os seguintes pontos:

- Classicamente a transformação (9.2)–(9.5) é canônica, *i.e.* ela preserva os colchetes de Poisson. No caso quântico, os comutadores são preservados, como era de se esperar. Este fato possibilita representar os momentos segundo $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}$, $\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{R}}$, e os operadores posição pela simples multiplicação por $\mathbf{r}$ e $\mathbf{R}$.

- Note que $\mathbf{R}$ é uma coordenada cíclica, o que acarreta que $\mathbf{P}$ é conservado, já que $[H,\mathbf{P}] = 0$.

9.1.1 Separação das variáveis

Uma vez que $[H_{\rm cm}, H_{\rm rel}] = 0$, podemos aplicar o método de separação de variáveis para resolver o problema de autovalores de H

$$H\Phi = E\Phi \ . \tag{9.13}$$

Dado que H é a soma de dois operadores que dependem de variáveis diferentes, vide (9.6), é natural procurar soluções da forma

$$\Phi = \Psi_{\rm cm}(\mathbf{R})\Psi_{\rm rel}(\mathbf{r}) \ , \tag{9.14}$$

que substituída em (9.13) conduz a

$$\begin{aligned} H_{\rm cm}\Psi_{\rm cm} &= E_{\rm cm}\Psi_{\rm cm} \ , && (9.15)\\ H_{\rm rel}\Psi_{\rm rel} &= E_{\rm rel}\Psi_{\rm rel} \ , && (9.16)\\ E &= E_{\rm cm} + E_{\rm rel} \ . && (9.17)\end{aligned}$$

Esta última expressão nada mais é do que a afirmação de que a energia total do sistema é a soma da energia interna ($E_{\rm rel}$) com a energia cinética do sistema como um todo ($E_{\rm cm}$).

Vamos agora revisitar o problema de uma partícula livre em três dimensões, já este está associado ao centro de massa do sistema, bem como analisar diversos exemplos de movimento internos, para os quais o potencial de interação é central.

9.2 Partícula livre

Encontremos os autoestados e autovalores de uma partícula livre, cuja hamiltoniana é dada por $H_{\rm cm} = \mathbf{P}^2/2M$. Para tanto vamos procurar o maior número possível de operadores que comutem entre si e com esta hamiltoniana, visando requerer que os autoestados da hamiltoniana também sejam autoestados destes operadores. Este procedimento permite rotular os autoestados através dos autovalores (números quânticos) associados aos diversos operadores. Devido a simplicidade desta hamiltoniana é possível fazer várias escolhas distintas do conjunto de operadores a serem diagonalizados simultaneamente.

9.2.1 Autoestado do momento linear

Uma vez que a hamiltoniana deste sistema comuta com o momento linear ($\mathbf{P}$) podemos diagonalizar simultaneamente estes operadores:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= \mathbf{k}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \;, & (9.18)\\ \frac{\mathbf{P}^2}{2M}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= E_{\rm cm}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \;. & (9.19)\end{aligned}$$

A solução da equação (9.18) é

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = A\; e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \;, \tag{9.20}$$

onde A é uma constante. Substituindo esta solução em (9.19) temos que os autovalores da hamiltoniana são

$$E_{\rm cm} = \frac{\mathbf{k}^2}{2M} \;. \tag{9.21}$$

Note que neste caso os autoestados da hamiltoniana e seus correspondentes autovalores são completamente especificados fixando três números quânticos, a saber, $\mathbf{k}_x$, $\mathbf{k}_y$ e $\mathbf{k}_z$.

A constante de normalização A depende do esquema utilizado, como discutimos anteriormente. Caso suponhamos que o sistema está contido numa caixa de lados L temos que $A = 1/L^{3/2}$, e que o espectro é discreto, dado por $\mathbf{k} = (n_x\mathbf{i} + n_y\mathbf{j} + n_z\mathbf{k})2\pi/L$, onde n_x, n_y e n_z são inteiros. Por outro lado, se o espaço for infinito, podemos normalizar os autoestados utilizando um delta de Dirac, resultando que o espectro é contínuo e que $A = 1/(2\pi\hbar)^{3/2}$.

9.2.2 Como autoestado do momento angular

Podemos também diagonalizar $H_{\rm cm}$ simultaneamente com os operadores L_z e $\mathbf{L}^2$,[1] uma vez que [2]

$$[H_{\rm cm}, L_z] = [H_{\rm cm}, \mathbf{L}^2] = [L_z, \mathbf{L}^2] = 0 \;.$$

[1]Usamos aqui que $\mathbf{L} = \mathbf{R} \wedge \mathbf{P}$.

[2]Exercício: mostre estas relações de comutação.

Neste caso podemos exigir que os autoestados satisfaçam

$$
\begin{aligned}
H_{\mathrm{cm}}\Phi_{E\ell m} &= E_{\mathrm{cm}}\ \Phi_{E\ell m}\ , && (9.22)\\
\mathbf{L}^2\Phi_{E\ell m} &= \hbar^2\ell(\ell+1)\ \Phi_{E\ell m}\ , && (9.23)\\
L_z\Phi_{E\ell m} &= \hbar m\ \Phi_{E\ell m}\ . && (9.24)
\end{aligned}
$$

A maneira natural de tratar este problema é resolvê-lo em coordenadas esféricas (R, θ, φ). Como estudamos anteriormente no capítulo 8, a solução para as últimas duas equações é conhecida e conseqüentemente podemos escrever que

$$\Phi_{E\ell m} = \mathcal{R}_{E\ell m}(R)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\ , \tag{9.25}$$

onde os harmônicos esféricos $Y_{\ell m}$ são autoestados de L_z e $\mathbf{L}^2$ com autovalores $\hbar m$ e $\hbar^2\ell(\ell+1)$ respectivamente. Substituindo (9.25) em (9.22), e usando que em coordenadas esféricas

$$
\begin{aligned}
\nabla_R^2 &= \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{1}{R^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\ ,\\
&= \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2R^2}\ , && (9.26)
\end{aligned}
$$

obtemos que

$$\frac{d^2\mathcal{R}_{E\ell m}}{dR^2} + \frac{2}{R}\frac{d\mathcal{R}_{E\ell m}}{dR} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{R^2}\right]\mathcal{R}_{E\ell m} = 0\ , \tag{9.27}$$

com $k^2 = 2ME/\hbar^2$. Esta última equação implica que $\mathcal{R}_{E\ell m}$ e E não depende de m. Por esta razão não usaremos mais o subscrito m para $\mathcal{R}$. Agora, tudo que resta para fazer é resolver a equação diferencial (9.27). Faremos isto em quatro passos[3]:

1. Inicialmente mudamos a variável R para $\rho = kR$.

$$\frac{d^2\mathcal{R}_{E\ell}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d\mathcal{R}_{E\ell}}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\mathcal{R}_{E\ell} = 0\ . \tag{9.28}$$

[3]Alternativamente poderíamos reconhecer que as soluções de (9.27) são dadas pelas funções de Bessel esféricas.

2. Agora notamos que para $\ell = 0$ as soluções linearmente independentes são dadas por

$$\frac{\sin\rho}{\rho} \quad \text{e} \quad \frac{\cos\rho}{\rho} \, . \tag{9.29}$$

3. A seguir extraímos o comportamento assintótico de $\mathcal{R}$ para ρ indo a zero. É fácil mostrar que neste limite[4] as soluções do problema são

$$\rho^{\ell} \quad \text{e} \quad \rho^{-\ell-1} \, . \tag{9.30}$$

   Portanto, definimos

$$\mathcal{R}_{E\ell}(\rho) \equiv \rho^{\ell}\chi_{E\ell}(\rho) \; , \tag{9.31}$$

   onde $\chi_{E\ell}$ satisfaz

$$\frac{d^2\chi_{E\ell}}{d\rho^2} + \frac{2(\ell+1)}{\rho}\frac{d\chi_{E\ell}}{d\rho} + \chi_{E\ell} = 0 \, . \tag{9.32}$$

4. É fácil ver, substituindo em (9.32), que

$$\chi_{E\ell+1} = \frac{1}{\rho}\frac{d\chi_{E\ell}}{d\rho} \; , \tag{9.33}$$

   ou seja, $\frac{1}{\rho}\frac{d\chi_{E\ell}}{d\rho}$ é solução de (9.32) com ℓ substituído por $\ell+1$.

Esta última relação (9.33) permite-nos obter todos os $\chi_{E\ell}$ a partir das soluções χ_{E0} (9.29).

$$\mathcal{R}_{E\ell} = \rho^{\ell}\left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^{\ell}\chi_{E0} \tag{9.34}$$

[4]Exercício: Mostre este fato.

Soluções padronizadas e suas propriedades

É tradicional padronizar as soluções através de

$$j_\ell(\rho) \equiv (-1)^\ell \rho^\ell \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^\ell \frac{\sin\rho}{\rho} , \tag{9.35}$$

$$\eta_\ell(\rho) \equiv (-1)^{\ell+1} \rho^\ell \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^\ell \frac{\cos\rho}{\rho} , \tag{9.36}$$

onde j_ℓ $(= \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{\ell+1/2}(\rho))$ é a função de Bessel esférica, enquanto que η_ℓ $(= \sqrt{\frac{\pi}{2\pi}} N_{\ell+1/2}(\rho))$ é a função de Neumann esférica. É também usual definir as funções de Hankel esféricas através de

$$h_\ell^{(1)} \equiv j_\ell + i\eta_\ell , \tag{9.37}$$

$$h_\ell^{(2)} \equiv j_\ell - i\eta_\ell . \tag{9.38}$$

As funções de Bessel esféricas de ordem mais baixa são dadas por

$$j_0(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho} , \tag{9.39}$$

$$\eta_0(\rho) = -\frac{\cos\rho}{\rho} , \tag{9.40}$$

$$j_1(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho^2} - \frac{\cos\rho}{\rho} , \tag{9.41}$$

$$\eta_1(\rho) = -\frac{\cos\rho}{\rho^2} - \frac{\sin\rho}{\rho} . \tag{9.42}$$

Uma propriedade importante das funções de Bessel esféricas é o seu comportamento no limite de $\rho \to 0$:

$$j_\ell(\rho) \to \frac{\rho^\ell}{(2\ell+1)!!} , \tag{9.43}$$

$$\eta_\ell(\rho) \to -\frac{(2\ell-1)!!}{\rho^{\ell+1}} , \tag{9.44}$$

onde $(2\ell+1)!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot ... \cdot (2\ell+1)$. Por outro lado, o comportamento destas funções para $\rho \to \infty$ é dado por

$$j_\ell(\rho) \to \frac{\sin(\rho - \ell\pi/2)}{\rho} , \tag{9.45}$$

$$\eta_\ell(\rho) \rightarrow -\frac{\cos(\rho - \ell\pi/2)}{\rho} , \tag{9.46}$$

$$h_\ell^{(1)}(\rho) \rightarrow -\frac{i}{\rho} e^{i\rho} e^{-i\frac{\ell\pi}{2}} . \tag{9.47}$$

Resumo para partícula livre

Como vimos acima a solução do problema de autovalores – autoestados de uma partícula livre em coordenadas esféricas envolve a presença de uma função de Bessel esférica. Requerendo que $\mathcal{R}$ seja finito para $R = 0$,[5] os autoestados da hamiltoniana de uma partícula livre são

$$\Phi(R, \theta, \varphi) = j_\ell(kR) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) , \tag{9.48}$$

sendo os correspondentes autovalores de H dados por $E = \hbar^2 k^2/2M$. Note que neste caso o estado é completamente especificado dando três números quânticos, a saber, (E, ℓ, m), sendo que E não está fixo para um dado par (ℓ,m). Mais ainda, é fácil verificar, usando a propriedade (9.45) das funções de Bessel, que o estado (9.48) não é normalizável. Isto não é uma surpresa já que estamos tratando de um sistema que não exibe estados ligados, possuindo apenas o espectro contínuo.

9.3 A equação radial

No restante deste capítulo vamos assumir que o potencial de interação entre duas partículas é central, *i.e.* V depende apenas da distância r entre as partículas.

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) \tag{9.49}$$

Em coordenadas esféricas o problema de autovalores de H toma a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Psi) + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} \Psi + V(r)\Psi = E\Psi . \tag{9.50}$$

Neste caso é fácil ver[6] que

$$[H, \mathbf{L}^2] = [H, L_z] = 0 ,$$

[5]Para maiores detalhes vide a próxima seção.
[6]Exercício: Mostre que isto é verdade

o que significa que podemos diagonalizar simultaneamente H, $\mathbf{L}^2$ e L_z. Logo, analogamente ao que fizemos no estudo da partícula livre, Ψ pode ser escrita na forma

$$\Psi = \mathcal{R}_{E\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \;, \tag{9.51}$$

que substituída em (9.50) resulta na *equação radial*

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\mathcal{R}_{E\ell}) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right)\mathcal{R}_{E\ell} = E\mathcal{R}_{E\ell} \;, \tag{9.52}$$

a qual é uma equação diferencial de segunda ordem para $\mathcal{R}_{E\ell}(r)$.

A equação (9.52) toma uma forma mais sugestiva se escrevermos

$$\mathcal{R}_{E\ell}(r) = \frac{u_{E\ell}(r)}{r} \;, \tag{9.53}$$

uma vez que $u_{E\ell}$ obedece a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 u_{E\ell}}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right)u_{E\ell} = E u_{E\ell} \;. \tag{9.54}$$

Esta equação possui uma interpretação simples: $u_{E\ell}$ é o autoestado de um *problema unidimensional* sujeito a ação de um potencial efetivo

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \;. \tag{9.55}$$

Note que este potencial efetivo também aparece naturalmente em Mecânica Clássica! Devido ao significado de r, este problema unidimensional possui a peculiaridade de estar definido apenas para $r \geq 0$.

Dado um autoestado do problema unidimensional $u_{E\ell}$, o qual independe de m, podemos ver de (9.51) que os autovetores de H (Ψ) são degenerados, com uma degenerescência mínima $2l+1$, que corresponde ao número de estados com um dado momento angular total l.

Neste capítulo consideraremos apenas os estados para os quais Ψ é normalizável, *i.e.* analisaremos apenas o espectro discreto. Se Ψ é normalizável, então os $\mathcal{R}_{E\ell}$ ($u_{E\ell}$) devem satisfazer

$$\begin{aligned}
\langle\Psi|\Psi\rangle &= \int_0^\infty dr\ r^2 \int d\Omega\ |\mathcal{R}_{E\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)|^2\ , \\
&= \int_0^\infty dr\ r^2\ |\mathcal{R}_{E\ell}(r)|^2 < \infty\ ,\ \text{ou} \qquad (9.56) \\
&= \int_0^\infty dr\ |u_{E\ell}(r)|^2 < \infty\ , \qquad (9.57)
\end{aligned}$$

onde utilizamos a normalização dos $Y_{\ell m}$.

9.3.1 Condições de contorno

Para que o estado seja normalizável, satisfazendo (9.56) e (9.57), devemos impor que $\mathcal{R}_{E\ell}$ ($u_{E\ell}$) tenda a zero para r indo para infinito. Mais especificamente, $\mathcal{R}_{E_\ell}$ ($u_{E\ell}$) deve ir a zero mais rápido que $r^{-3/2}$ ($r^{-1/2}$) para grandes r's.

Analisemos agora qual a condição de contorno que devemos impor sobre $\mathcal{R}_{E\ell}$ ($u_{E\ell}$) no ponto $r = 0$.[7] Para que o estado Ψ seja normalizável é natural requerer que a integral na origem $\int_0 dr\ r^2|\mathcal{R}_{E\ell}|^2$ seja convergente. Todavia, esta exigência não é suficiente para fixar a condição de contorno em $r = 0$. Para vermos isto, consideremos o caso $V = 0$ (partícula livre) e $\ell = 0$. Neste caso existem duas soluções para $\mathcal{R}_{E\ell}$, a saber

$$j_0(kr) = \frac{\sin(kr)}{r} \quad \text{e} \quad \eta_0(kr) = -\frac{\cos(kr)}{r}\ .$$

A segunda solução (η_0) apesar de satisfazer o critério que $\int_0 dr\ r^2|\eta_0(kr)|^2 < \infty$, não pode ser aceita pois, para $r \to 0$, temos que $\eta_0 \to r^{-1}$ e conseqüentemente $\nabla^2\eta_0 \propto \delta(\mathbf{r})$! Logo, η_0 não é solução da equação de autovalores da Hamiltoniana![8] Mais ainda, em geral, para que a equação de autovalores de H em coordenadas esféricas seja igual à mesma escrita em coordenadas cartesianas devemos impor a condição adicional que $r\mathcal{R}_{E\ell} \to 0$ no limite $r \to 0$. Em termos de $u_{E\ell}$, esta condição significa que $u_{E\ell} \to 0$ neste limite.

---

[7] Vamos aqui delinear um argumento usado por Dirac. Para maiores detalhes vide P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford, New York, 1958).

[8] Além disso lembre-se que a solução em coordenadas cartesianas $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x})$ é finita em todos os pontos.

Uma segunda maneira de obter-se esta condição de contorno é requerer que a hamiltoniana do sistema

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \tag{9.58}$$

seja hermitiana. Dados dois estados quaisquer $\Psi_1 = u_1 Y_{\ell m}/r$ e $\Psi_2 = u_2 Y_{\ell m}/r$, a imposição que $\langle \Psi_1 | H\Psi_2 \rangle = \langle H\Psi_1 | \Psi_2 \rangle$ conduz ao vínculo

$$\lim_{r\to 0}\left[u_1 \frac{du_2^*}{dr} - \frac{du_1}{dr}u_2^*\right] = 0 \; . \tag{9.59}$$

Usualmente esta condição é satisfeita impondo que $u(0) = 0$.

9.4 Caixa esférica

Nosso primeiro exemplo será uma partícula livre contida numa caixa esférica de raio a. Neste caso a hamiltoniana do sistema é dada por

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) \; , \tag{9.60}$$

onde o potencial é

$$V(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \; . \tag{9.61}$$

Adotando-se que os autoestados (Ψ) de H são também autoestados do momento angular, escrevemos $\Psi = \mathcal{R}_{E\ell} Y_{\ell m}$, onde a equação radial que $\mathcal{R}_{E\ell}$ satisfaz, para $r < a$, é dada explicitamente por

$$\frac{d^2\mathcal{R}_{E\ell}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\mathcal{R}_{E\ell}}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\mathcal{R}_{E\ell} + k^2\mathcal{R}_{E\ell} = 0 \; , \tag{9.62}$$

onde o autovalor da hamiltoniana dado por $E = \hbar^2 k^2/2\mu$. Para $r > a$ temos que $R_{E\ell} = 0$ já que o potencial é infinito nesta região.

Tendo em vista que esta é mesma equação de uma partícula livre, sabemos que a solução geral do problema é

$$\mathcal{R}_{E\ell} = A_\ell j_\ell(kr) + B_\ell \eta_\ell(kr) \; , \tag{9.63}$$

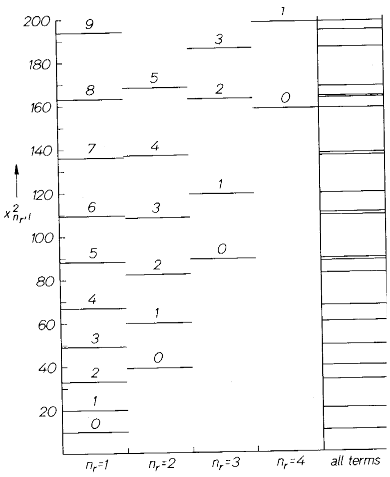

Figura 9.1: Valores de $\alpha^2_{n_r\ell}$ como função de n_r. O valor de ℓ está indicado sobre as linhas.

onde A_ℓ e B_ℓ são constantes. Utilizando a condição de contorno ($u(0) = 0$) discutida na seção anterior, concluímos que $B_\ell = 0$. A outra condição de contorno deste problema é $\mathcal{R}_{E\ell}(a) = 0$, devido a continuidade de $\mathcal{R}$ em $r = a$. Logo, $j_\ell(ka) = 0$, implicando que $ka = \alpha_{n_r\ell}$, onde $\alpha_{n_r\ell}$ é o n_r-ésimo zero da função de Bessel esférica j_ℓ. Portanto,

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\alpha^2_{n_r\ell} \; . \tag{9.64}$$

A tabela abaixo fornece $\alpha_{n_r\ell}$ para alguns pares (n_r, ℓ), enquanto que os níveis mais baixos do espectro são mostrados na Figura (9.1).

$l \setminus n_r$	1	2	3	4
0	π	2π	3π	4π
1	4.493	7.725	10.904	14.066
2	5.764	9.095	12.323	
3	6.988	10.417	13.698	

Note que o estado fundamental deste sistema possui $\ell = 0$, e conseqüentemente ele é não degenerado. *Este é um fato geral em Mecânica Quântica.*

Exercício:

Para $\ell = 0$ a situação é bem mais simples já que $j_0 = \sin(kr)/r$, sendo $\alpha_{n_r 0} = n_r \pi$. Qual a relação entre os estados com $\ell = 0$ e os estados de uma caixa unidimensional?

9.5 Poço esférico

No capítulo 4 vimos que um poço de potencial atrativo sempre possui ao menos um estado ligado, não importando a sua profundidade ou o seu alcance. Visando mostrar que o mesmo fenômeno não ocorre em problemas tridimensionais, vamos agora estudar a condição de existência de estados ligados para o poço esférico descrito pelo potencial

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{para} \quad 0 < r < a \\ 0 & \text{para} \quad r > a \end{cases} . \tag{9.65}$$

Para forças que independem do momento angular do sistema, o estado de mais baixa energia possui $\ell = 0$ já que isto minimiza a energia cinética[9]. Logo, para verificarmos a existência ou não de estados ligados basta estudarmos a sua existência no caso $\ell = 0$. A equação radial para u_{E0} neste caso é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 u_{E0}}{dr^2} - V_0 u_{E0} = E u_{E0} \quad \text{para} \quad 0 < r < a \tag{9.66}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 u_{E0}}{dr^2} = E u_{E0} \qquad \text{para} \quad r > a \; , \tag{9.67}$$

onde $-V_0 < E < 0$ no caso de estados ligados. A solução geral destas equações é

$$u_{E0} = \begin{cases} A\sin(qr) + B\cos(qr) & \text{para} \quad 0 < r < a \\ Ce^{-kr} + De^{kr} & \text{para} \quad r > a \end{cases} , \tag{9.68}$$

onde A, B, C e D são constantes e definimos

$$q^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\,(E + V_0) \qquad \text{e} \qquad k^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2}\,E \; . \tag{9.69}$$

[9] Prove este fato.

As condições de contorno $u_{E0}(0) = 0$ e $u_{E0}(r) \to 0$ para $r \to \infty$ acarretam que $B = D = 0$. Agora impondo que u_{E0} e du_{E0}/dr são contínuas em $r = a$ temos que

$$\begin{array}{rcl} A\sin(qa) &=& Ce^{-ka} \\ qA\cos(qa) &=& -kCe^{-ka} \end{array} , \tag{9.70}$$

o que nos conduz a

$$-k\sin(qa) = q\cos(qa) \; . \tag{9.71}$$

Daqui podemos concluir que qa encontra-se no segundo ou quarto quadrantes já que o seu seno e o seu cosseno tem sinais opostos. Mais ainda, quadrando esta expressão e usando (9.69) temos que

$$\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}\sin^2(qa) = q^2 \quad \Longrightarrow \quad \sqrt{\frac{2\mu V_0 a^2}{\hbar^2}}|\sin(qa)| = qa \; . \tag{9.72}$$

Note que esta nossa análise é idêntica a que fizemos no poço unidimensional e que naquele caso deu origem às funções de onda ímpares e à condição de existência do **primeiro estado excitado**. Da análise gráfica que fizemos deste problema no capítulo 5 temos que esta equação possui ao menos uma solução somente se

$$\sqrt{\frac{2\mu V_0 a^2}{\hbar^2}} \geq \frac{\pi}{2} \; . \tag{9.73}$$

Logo, se o potencial for muito raso ou seu alcance for muito curto não teremos o aparecimento de estados ligados em três dimensões.

9.6 Átomo de hidrogênio: espectro discreto

Consideremos agora um átomo de hidrogenóide *i.e.* um núcleo de número atômico Z que possui apenas um elétron ligado. Exemplos de átomos hidrogenóides são H, He^{+}, Li^{++}, Be^{+++}, etc. A hamiltoniana que descreve o movimento relativo deste sistema é

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \; , \tag{9.74}$$

onde e é a carga elétrica do próton. O problema de autovalores desta hamiltoniana é

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right)\Psi = E\Psi \; . \tag{9.75}$$

Os estados ligados deste sistema são aqueles associados a autovalores negativos da hamiltoniana ($E < 0$). Utilizando o *ansatz* (9.51) e (9.53), obtemos que a equação radial deste problema é dada por

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2}\frac{1}{r} + \kappa^2\right)u_{k\ell} = 0 \; , \tag{9.76}$$

onde $E = -\hbar^2\kappa^2/2\mu$. Nosso primeiro passo para resolver esta equação será escrevê-la em termos de variáveis adimensionais. Para tanto definimos

$$\rho = 2\kappa r \; , \tag{9.77}$$

o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m} \; , \tag{9.78}$$

e

$$\xi = \frac{Z}{\kappa a_0} \; . \tag{9.79}$$

Em termos destas quantidades (9.76) toma a forma

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u + \left(\frac{\xi}{\rho} - \frac{1}{4}\right)u = 0 \; . \tag{9.80}$$

Visando simplificar esta equação, vamos fatorar o comportamento assintótico da solução nos limites $\rho \to 0$ e $\rho \to \infty$. No limite $\rho \to 0$, podemos desprezar os dois últimos termos da equação (9.80), resultando em

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u \cong 0 \; . \tag{9.81}$$

Daqui podemos ver que para pequenos ρ's o comportamento das soluções é o mesmo encontrado para as partículas livres, *i.e.*

$$\rho^{-\ell} \quad \text{ou} \quad \rho^{\ell+1} \; . \tag{9.82}$$

Por outro lado, no limite $\rho \to \infty$ a equação (9.80) reduz-se a

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{1}{4}u \cong 0 \, , \tag{9.83}$$

cujas soluções são

$$e^{-\frac{\rho}{2}} \quad \text{e} \quad e^{\frac{\rho}{2}} \, . \tag{9.84}$$

As condições de contorno sobre u ($u(0) = 0$ e $u(\infty) = 0$), juntamente com estes comportamentos assintóticos, sugerem que façamos a seguinte transformação

$$u = \rho^{\ell+1} e^{-\frac{\rho}{2}} \chi(\rho) \, , \tag{9.85}$$

onde a nova variável dependente χ satisfaz a

$$\rho \frac{d^2\chi}{d\rho^2} + (2\ell + 2 - \rho)\frac{d\chi}{d\rho} - (\ell + 1 - \xi)\chi = 0 \, . \tag{9.86}$$

Neste ponto[10] utilizamos o método de Frobenius para obter χ. Para tanto escrevemos

$$\chi(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \, . \tag{9.87}$$

Para verificar qual a relação de recorrência que os a_k satisfazem substituímos (9.87) em (9.86), implicando que

$$a_{k+1} = \frac{k + \ell + 1 - \xi}{(k+1)(k + 2\ell + 2)} a_k \, . \tag{9.88}$$

Agora devemos analisar o comportamento assintótico ($\rho \to \infty$) de χ com o intuito de verificar em que circunstâncias u satisfaz a sua condição de contorno no infinito. Para tanto estudemos esta série para k grande:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \cong \frac{1}{k} \, . \tag{9.89}$$

[10]Para o eleitor mais atento, a equação satisfeita por χ é a de Kummer cujas soluções podem ser expressas em termos das funções hipergeométricas confluentes; vide apêndice.

Este é o mesmo comportamento da série da função e^ρ. Logo,

$$\chi \cong e^\rho \quad \text{para} \quad \rho \to \infty \; . \tag{9.90}$$

Todavia, este comportamento não pode ser aceito senão u não satisfaz a condição de contorno para $\rho \to \infty$. Por conseguinte, a série deve terminar, o que significa que um existe um k máximo ($= n_r = 0$, 1,...) tal que $a_k = 0$ se $k > n_r$. Logo, a partir de (9.88) concluímos que

$$\xi = n \equiv n_r + \ell + 1 \; , \tag{9.91}$$

onde o inteiro n é usualmente chamado de número quântico principal. A partir desta última relação podemos concluir que $n = 1$, 2, 3 ..., **e** que $\ell \leq n - 1$.

Polinômios de Laguerre

As soluções polinomiais da equação diferencial[11]

$$\rho \frac{d^2 L_p^q}{d\rho^2} + (q + 1 - \rho) \frac{dL_p^q}{d\rho} + p L_p^q(\rho) = 0 \; , \tag{9.92}$$

onde p e q são inteiros não negativos, são os polinômios associados de Laguerre $L_p^q(\rho)$. Este polinômios possuem as seguintes propriedades[12]:

- A função geratriz $U(s, \rho)$ destes polinômios é dada por

$$U(s, \rho) = \frac{e^{-\frac{\rho s}{1-s}}}{(1-s)^{q+1}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^p}{(p+q)!} L_p^q(\rho) \; , \tag{9.93}$$

a qual nos permite calcular os L_p^q através de

$$L_p^q(\rho) = \frac{(p+q)!}{p!} \left. \frac{\partial^p U}{\partial s^p} \right|_{s=0} \; . \tag{9.94}$$

[11] Adotaremos aqui a normalização empregada em E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, 1970).

[12] A convenção adotada aqui difere da utilizada no I. S. Gradshteyn e I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products.* $L_p^q|_{\text{aqui}} = (p+q)! L_p^q|_{Grads}$.

Segundo esta padronização $L^p_{q-p}(0) = \frac{(q!)^2}{(q-p)!p!}$.

• Os polinômios de Laguerre podem ser obtidos utilizando a fórmula de Rodrigues:

$$L_p(\rho) \equiv L^0_p(\rho) = e^{\rho} \frac{d^p}{d\rho^p} \left(\rho^p e^{-\rho} \right) \ . \tag{9.95}$$

Por exemplo, utilizando esta expressão temos que

$$L_1(\rho) = 1 - \rho \ , \tag{9.96}$$

$$L_2(\rho) = 2! \left(1 - 2\rho + \frac{\rho^2}{2} \right) \ . \tag{9.97}$$

Por sua vez, os polinômios associados de Laguerre podem ser calculados a partir dos polinômios de Laguerre através de

$$L^q_p(\rho) = (-1)^q \frac{d^q}{d\rho^q} \left[L_{p+q}(\rho) \right] \ . \tag{9.98}$$

Alguns dos polinômios associados de Laguerre são

$$\begin{array}{ll} L^0_0 = 1 & L^2_0 = 2 \\ L^0_1 = 1 - \rho & L^2_1 = 18 - 6\rho \\ L^0_2 = 2 - 4\rho + \rho^2 & L^2_2 = 144 - 96\rho + 12\rho^2 \\ L^1_0 = 1 & L^3_0 = 6 \\ L^1_1 = 4 - 2\rho & L^3_1 = 96 - 24\rho \\ L^1_2 = 18 - 18\rho + 3\rho^2 & L^3_2 = 1200 - 600\rho + 60\rho^2 \end{array} \tag{9.99}$$

• Também temos que a seguinte relação de ortogonalidade é satisfeita.

$$\int_0^\infty d\rho \; e^{-\rho} \rho^{q+1} L^q_p(\rho) L^q_{p'}(\rho) = (2p + q + 1) \frac{[(p+q)!]^3}{p!} \delta_{pp'} \ . \tag{9.100}$$

9.6.1 Autovalores e autofunções normalizadas

Podemos agora explicitar a forma dos autoestados de H para átomos hidrogenóides. Para tanto basta utilizar (9.51), (9.53), (9.85), (9.86) e

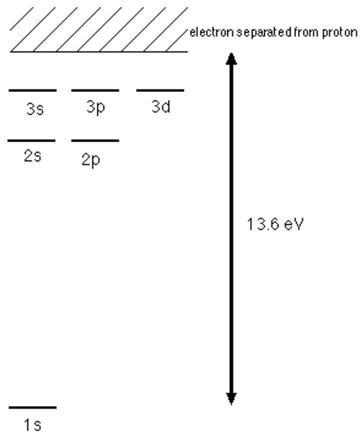

Figura 9.2: Níveis de energia dos estados ligados do átomo de hidrogênio.

(9.92), resultando que os autoestados normalizados são dados por

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = (2\kappa)^{3/2}\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}}\rho^\ell e^{-\frac{\rho}{2}} L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(\rho) Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\ , \tag{9.101}$$

onde $\kappa = Z/na_0$ e $\rho = 2Z/na_0$. Os autovalores (E_n) associados a estes autoestados são dados por (9.79) e (9.91).

$$E_n = -\frac{e^4\mu}{2\hbar^2}\,\frac{Z^2}{n^2} = -13.6\ \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{eV} \tag{9.102}$$

É importante lembrar que $n = 1,\ 2,\ ...$ e que $l \leq n-1$. O estado fundamental possui $n = 1$ e $l = 0$, com uma energia de aproximadamente -13.6 eV para o átomo de hidrogênio. Note também que existe um número infinito de estados ligados, os quais possuem um ponto de acumulação em $E = 0$; vide Figura 9.2.

Mais explicitamente, as funções de onda radial para os estados de menor energia são

$$R_{10}(r) \ = \ 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}\ , \tag{9.103}$$

$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \tag{9.104}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \tag{9.105}$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{3}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left[3-\frac{2Zr}{a_0}+2\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]e^{-\frac{Zr}{3a_0}}, \tag{9.106}$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}, \tag{9.107}$$

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}. \tag{9.108}$$

A distribuição de probabilidade em r dos estados mais baixos estão apresentadas na Figura 9.3. Como podemos ver a probabilidade de um elétron ser encontrado mais afastado do núcleo aumenta com a energia do estado. Podemos ter uma melhor estimativa do tamanho dos átomos hidrogenóides através dos seguintes valores esperados.

$$\langle r\rangle = \frac{a_0}{2Z}\Big(3n^2-\ell(\ell+1)\Big) \tag{9.109}$$

$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} \tag{9.110}$$

Há um fato interessante que podemos constatar tanto na Figura 9.3 bem como no valor esperado de r dado por (9.109): para um valor fixo de n a tendência do elétron estar mais próximo do núcleo cresce com ℓ! Este fato é curioso já que poderíamos esperar que quanto maior o momento angular do elétron mais afastado este estaria do núcleo. Desafio: você consegue explicar este fato?

Discussão dos resultados

Havíamos visto no início deste capítulo que os autoestados de uma hamiltoniana central são degenerados $2l+1$ vezes, devido aos autovalores E_{nl} independerem do número quântico azimutal m. Todavia, a degenerescência dos níveis de energia no átomo de hidrogênio é maior que essa já que os autovalores E_n independem também de l! Esta degenerescência extra exibida por este sistema é chamada de *degenerescência acidental.* O número de estados com a mesma energia E_n é dado

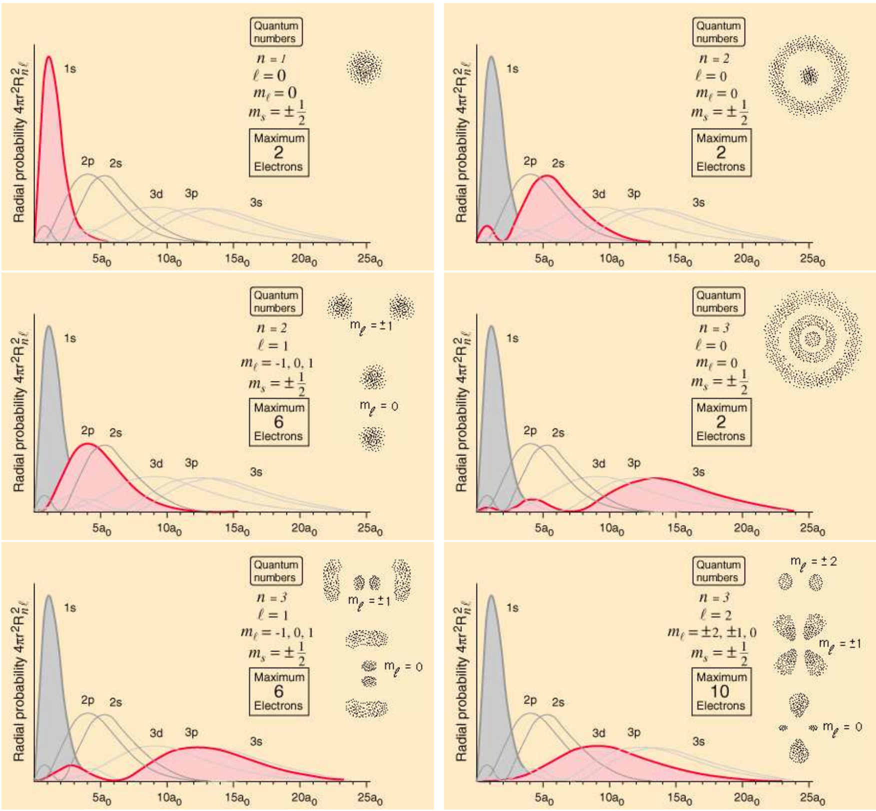

Figura 9.3: Densidade de probabilidade da variável r $(4\pi r^2|R_{n\ell}(r)|^2)$. Do lado direito de cada figura encontra-se um esboço da distribuição espacial levando em conta a dependência angular. O eixo z encontra-se na vertical.

por

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = \frac{[1+(2n-1)]n}{2} = n^2\ , \tag{9.111}$$

onde utilizamos que E_n independe de ℓ e que $\ell \leq n-1$.

Mas qual é a origem da degenerescência em Mecânica Quântica? Para respondermos a esta pergunta analisemos um caso concreto e geral que é a razão de E_{nl} independer de m para potenciais centrais. Neste caso, sabemos que H comuta com todas as componentes do momento angular, mas estas não comutam entre si. Logo, só podemos diagonalizar apenas uma das componentes, por exemplo L_z, simultaneamente com H e $\mathbf{L}^2$. Portanto, existem dois operadores (L_x e L_y) que comutam com H mas que não são diagonais na base escolhida. Esta é a origem da degenerescência! Para vermos isto consideremos um estado Ψ tal que

$$H\Psi = E\Psi\ , \tag{9.112}$$

$$L_z\Psi = \hbar m\Psi\ . \tag{9.113}$$

Então, o estado $\Psi' = L_+\Psi$ satisfaz

$$H\Psi' = E\Psi'\ , \tag{9.114}$$

$$L_z\Psi' = \hbar(m+1)\Psi'\ , \tag{9.115}$$

uma vez que L_+ comuta com H e não comuta com L_z. A primeira destas equações diz que Ψ' é um autoestado de H com o mesmo autovalor E que Ψ. Por outro lado, a segunda implica que $\Psi' \neq \Psi$ uma vez que estes são estados associados a diferentes autovalores de L_z! Logo, os níveis de energia E são degenerados!

Moral da história: a degenerescência dos autovalores de H tem por origem a existência de operadores hermitianos que comutam com H mas não entre si. Os autoestados degenerados com um dado Ψ podem ser obtidos atuando-se sobre Ψ com uma combinação dos operadores não diagonalizados simultaneamente com H.

Fisicamente o parágrafo anterior significa que se o sistema exibir diversas quantidades conservadas[13] que não podem ser simultaneamente medidas com precisão absoluta, o espectro de H será degenerado.

[13] Lembre-se que na representação de Heisenberg $i\hbar\dot{X} = [X, H]$.

Agora podemos explicar a degenerescência acidental do átomo de hidrogênio. Este sistema possui uma quantidade conservada, o vetor de Runge-Lenz,[14]

$$\mathbf{A} = -\frac{Ze^2\mathbf{r}}{r} + \frac{1}{2\mu}\left(\mathbf{p} \wedge \mathbf{L} - \mathbf{L} \wedge \mathbf{p}\right) \ , \tag{9.116}$$

a qual satisfaz as seguintes relações de comutação.

$$[\mathbf{A}, H] = 0 \tag{9.117}$$

$$[L_i, A_j] = i\hbar\epsilon^{ijk}A_k \tag{9.118}$$

$$[A_i, A_j] = -\frac{i2\hbar}{m}H\epsilon^{ijk}A_k \tag{9.119}$$

A existência desta nova quantidade conservada que não pode ser medida com precisão absoluta simultaneamente com L_z é a razão da degenerescência acidental.

Na vida real o átomo de hidrogênio é bem mais complexo, devido ao núcleo atômico não ser pontual e a existência de correções relativística para H. Contudo estas modificações são pequenas e os resultados aqui obtidos oferecem uma boa descrição deste sistema. Oportunamente calcularemos as correções induzidas por estes efeitos.

9.7 Apêndice: Soluções da Equação de Kummer

A equação diferencial de Kummer é dada por

$$x\frac{d^2u}{dx^2} + (c - x)\frac{du}{dx} - au = 0 \ , \tag{9.120}$$

onde a e c são constantes. A solução geral desta equação é

$$u = C_1 \ {}_1F_1(a, c; x) + C_2 \ x_1^{1-c}F_1(a - c + 1, 2 - c; x) \ , \tag{9.121}$$

[14]Classicamente é sabido que a órbita do elétron num potencial coulombiano é fechada, sendo a direção do seu eixo maior uma constante de movimento.

onde C_1 e C_2 são constantes e ${}_1F_1(a,c;x)$ é a função hipergeométrica confluente, a qual é dada por

$$ {}_1F_1(a,c;x) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{x^n}{n!} \,. \tag{9.122} $$

Esta série converge uniformemente em todo plano complexo x , porém ela não está definida para $c = -n$ com $n = 0,\ 1,\ 2, \cdots$

O comportamento assintótico de ${}_1F_1$ para $|x| \to \infty$ é conhecido

$$ {}_1F_1(a,c;x) \to e^{-i\pi a} \, \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} \, x^{-a} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \, e^x x^{a-c} \,. \tag{9.123} $$

Note que esta expressão não é válida para $a = -n$ com $n = 0\,, 1\,, 2, \ \cdots$, porém neste caso ${}_1F_1$ tem um comportamento polinomial. De fato, neste caso ${}_1F_1$ pode ser reduzida a polinômios associados de Laguerre

$$ {}_1F_1(-n, m+1, x) = \frac{m!\ n!}{[(m+n)!]^2} \, L_n^m(x) \,, \tag{9.124} $$

bem com a polinômios de Hermite.

$$ \begin{aligned} H_{2n}(x) &= (-1)^n \frac{(2n)!}{n!} \, {}_1F_1(-n, \frac{1}{2}; x^2) \,, && (9.125) \\ H_{2n+1}(x) &= (-1)^n \frac{(2n+1)!}{n!} \, 2x \, {}_1F_1(-n, \frac{3}{2}; x^2) \,. && (9.126) \end{aligned} $$

Exemplo: átomo de Hidrogênio

Estudemos a equação (9.86) para a função de onda radial utilizando as funções hipergeométricas confluentes. Tendo em vista que esta é a equação de Kummer, sua solução geral é dada por

$$ \chi = C_1 \, {}_1F_1(\ell+1-\xi, 2\ell+2; \rho) + C_2 \, \rho^{-1-2\ell} \, {}_1F_1(-\ell-\xi, -2\ell; \rho) \,, \tag{9.127} $$

onde C_i são constantes. Tendo em vista a condição de contorno $u(0) = 0$ e (9.85), segue que $C_2 = 0$. Note que ${}_1F_1(a,c;0) = 1$.

Neste ponto restamos impor a segunda condição de contorno, a saber, que $u \to 0$ quando $\rho \to \infty$. Contudo, podemos ver a partir de (9.123) que isto não ocorre para uma escolha arbitrária dos argumentos de ${}_1F_1$ já que, a menos de casos especiais, u apresenta um fator $e^{+\rho/2}$. Logo, devemos fixar o parâmetro ξ de modo a evitar este crescimento de u. Como vimos acima, basta escolher $\ell + 1 - \xi = -n_r$ com $n_r = 0,\ 1,\ ,2,\ \cdots$. Com isso recuperamos o resultado anterior (9.91) para os autovalores da energia.

No tocante aos autoestados, temos que

$$\chi = C_1\ {}_1F_1(\ell + 1 - n, 2\ell + 2; \rho)\ . \tag{9.128}$$

Utilizando (9.124), que relaciona esta função hipergeométrica confluente aos polinômios de Laguerre, finalmente obtemos que, a menos de uma constante (A) que

$$\chi = A L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)\ , \tag{9.129}$$

reproduzindo o nosso resultado anterior.