Capítulo 8

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.

8.1 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

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \; , \tag{8.1}$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \; , & (8.2)\\ \mathbf{p} &= \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \; , & (8.3)\\ \mathbf{R} &= \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \; , & (8.4) \end{aligned}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \ , \tag{8.5}$$

permite separar a hamiltoniana H em duas partes

$$H = H_{\rm cm}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + H_{\rm rel}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \ , \tag{8.6}$$

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 $(\mathbf{p}, \mathbf{r})$:

$$H_{\rm cm}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \ , \tag{8.7}$$

$$H_{\rm rel}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \ , \tag{8.8}$$

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 uma vez que $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$, $\mathbf{R}$ e $\mathbf{P}$ satisfazem as seguintes relações de comutação

$$[\mathbf{r}_i, \mathbf{P}_j] = [\mathbf{p}_i, \mathbf{R}_j] = 0 \ , \tag{8.9}$$

$$[\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j] = [\mathbf{p}_i, \mathbf{P}_j] = 0 \ , \tag{8.10}$$

$$[\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \ , \tag{8.11}$$

$$[\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_j] = i\hbar\delta_{ij} \ . \tag{8.12}$$

É importante salientar os seguintes pontos:

• Classicamente esta transformação 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 $[H, \mathbf{P}] = 0$.

8.1.1 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

$$H\Phi = E\Phi \; . \tag{8.13}$$

Isto é feito assumindo que

$$\Phi = \Psi_{\rm cm}(\mathbf{R})\Psi_{\rm rel}(\mathbf{r}) \; , \tag{8.14}$$

o que conduz a

$$\begin{aligned} H_{\rm cm}\Psi_{\rm cm} &= E_{\rm cm}\Psi_{\rm cm} \; , && (8.15)\\ H_{\rm rel}\Psi_{\rm rel} &= E_{\rm rel}\Psi_{\rm rel} \; , && (8.16)\\ E &= E_{\rm cm} + E_{\rm rel} \; . && (8.17) \end{aligned}$$

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 de translação 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.

8.2 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-se várias escolhas distintas do conjunto de operadores a serem diagonalizados simultaneamente.

8.2.1 Autoestado do momento linear

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

$$\begin{aligned} \mathbf{P}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= \mathbf{k}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \ , & (8.18) \\ \frac{\mathbf{P}^2}{2M}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= E_{\mathrm{cm}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \ . & (8.19) \end{aligned}$$

A solução da equação (8.18) é

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \ , \tag{8.20}$$

onde A é uma constante. Substituindo esta solução em (8.19) temos que os autovalores da hamiltoniana são

$$E_{\mathrm{cm}} = \frac{\mathbf{k}^2}{2M} \ . \tag{8.21}$$

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 $\mathbf{k} = 2\pi/L(n_x, n_y, n_z)$, 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 $A = 1/(2\pi)^{3/2}$.

8.2.2 Como autoestado do momento angular

Podemos também diagonalizar H_{cm} simultaneamente com os operadores L_z e $\mathbf{L}^2$,[1] uma vez que $[H_{\mathrm{cm}}, L_z] = [H_{\mathrm{cm}}, \mathbf{L}^2] = [L_z, \mathbf{L}^2] = 0$.[2] Neste caso podemos exigir que os autoestados satisfaçam

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

[2]Exercício: mostre estas relações de comutação.

$$
\begin{aligned}
H_{\mathrm{cm}}\Phi &= E_{\mathrm{cm}}\Phi \; , && (8.22)\\
\mathbf{L}^2\Phi &= \hbar^2 l(l+1)\Phi \; , && (8.23)\\
L_z\Phi &= \hbar m\Phi \; . && (8.24)
\end{aligned}
$$

A maneira natural de tratar este problema é resolvê-lo em coordenadas esféricas $(R,\,\theta,\,\phi)$. As duas últimas equações permitem-nos escrever que

$$
\Phi = \mathcal{R}_{E_{\mathrm{cm}}lm}(R)Y_{lm}(\theta,\phi) \; , \tag{8.25}
$$

onde os harmônicos esféricos Y_{lm} são autoestados de L_z e $\mathbf{L}^2$ com autovalores $\hbar m$ e $\hbar^2 l(l+1)$ respectivamente (vide o capítulo anterior). Substituindo (8.25) em (8.22), e usando que em coordenadas esféricas

$$
\begin{aligned}
\nabla_R^2 &= \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{1}{R^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right] \; ,\\
&= \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 R^2} \; , \qquad (8.26)
\end{aligned}
$$

obtemos que[3]

$$
\frac{d^2\mathcal{R}_{klm}}{dR^2} + \frac{2}{R}\frac{d\mathcal{R}_{klm}}{dR} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{R^2}\right]\mathcal{R}_{klm} = 0 \; , \tag{8.27}
$$

com $k^2 = 2ME_{\mathrm{cm}}/\hbar^2$. Esta última equação implica que $\mathcal{R}$ não depende de m. Agora, tudo que resta para fazer é resolver a equação diferencial (8.27). Faremos isto em quatro passos:

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

$$
\frac{d^2\mathcal{R}_{kl}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d\mathcal{R}_{kl}}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\mathcal{R}_{kl} = 0 \; . \tag{8.28}
$$

- Agora notamos que para $l = 0$ as soluções linearmente independentes são dadas por

[3] Para simplificar a notação trocamos o índice E_{cm} por k em $\mathcal{R}$.

$$\frac{\sin\rho}{\rho} \quad \text{e} \quad \frac{\cos\rho}{\rho} \ . \tag{8.29}$$

• 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

$$\rho^l \quad \text{e} \quad \rho^{-l-1} \ . \tag{8.30}$$

Portando definimos

$$\mathcal{R}_{kl}(\rho) \equiv \rho^l \chi_{kl}(\rho) \ , \tag{8.31}$$

onde χ_{kl} satisfaz

$$\frac{d^2\chi_{kl}}{d\rho^2} + \frac{2(l+1)}{\rho}\frac{d\chi_{kl}}{d\rho} + \chi_{kl} = 0 \ . \tag{8.32}$$

• É fácil ver, substituindo em (8.32), que

$$\chi_{kl+1} = \frac{1}{\rho}\frac{d\chi_{kl}}{d\rho} \ . \tag{8.33}$$

Esta última relação (8.33) permite-nos obter todos os χ_{kl} a partir das soluções χ_{k0} (8.29).

$$\mathcal{R}_{kl} = \rho^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \chi_{k0} \tag{8.34}$$

Soluções padronizadas e suas propriedades

É tradicional padronizar as soluções através de

$$j_l(\rho) \equiv (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\sin\rho}{\rho} \ , \tag{8.35}$$

$$\eta_l(\rho) \equiv (-1)^{l+1} \rho^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\cos\rho}{\rho} \ , \tag{8.36}$$

---

[4]Exercício: Mostre este fato.

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

$$h_l^{(1)} \equiv j_l + \eta_l \,, \tag{8.37}$$

$$h_l^{(2)} \equiv j_l - \eta_l \,. \tag{8.38}$$

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

$$j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho} \,, \tag{8.39}$$

$$\eta_0(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho} \,, \tag{8.40}$$

$$j_1(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho} \,, \tag{8.41}$$

$$\eta_1(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho} \,. \tag{8.42}$$

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

$$j_l(\rho) \to \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \,, \tag{8.43}$$

$$\eta_l(\rho) \to -\frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}} \,, \tag{8.44}$$

onde $(2l+1)!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot ... \cdot (2l+1)$. O comportamento destas funções para $\rho \to \infty$ é dado por

$$j_l(\rho) \to \frac{\sin(\rho - l\pi/2)}{\rho} \,, \tag{8.45}$$

$$\eta_l(\rho) \to -\frac{\cos(\rho - l\pi/2)}{\rho} \,, \tag{8.46}$$

$$h_l^{(1)}(\rho) \to -\frac{1}{\rho} e^{i\rho} e^{-i\frac{l\pi}{2}} \,. \tag{8.47}$$

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

$$\Phi(R, \theta, \phi) = j_l(kR) Y_{lm}(\theta, \phi) \ , \tag{8.48}$$

sendo os correspondentes autovalores de H dados por $E_{\rm cm} = \hbar^2 k^2 / 2M$. Note que neste caso o estado é completamente especificado dando três números quânticos, a saber, ($E_{\rm cm}$, l, m), sendo que $E_{\rm cm}$ não está fixo para um dado par (l,m).

8.3 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.

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) \tag{8.49}$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Psi) + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} \Psi + V(r)\Psi = E\Psi \ . \tag{8.50}$$

Neste caso é fácil ver[6] que $[H, \mathbf{L}^2] = [H, L_z] = 0$, o que significa que podemos diagonalizar simultaneamente H, $\mathbf{L}^2$ e L_z. Logo, Ψ pode ser escrita na forma

$$\Psi = \mathcal{R}_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \ , \tag{8.51}$$

que substituida em (8.50) resulta na *equação radial*

[5] Para maiores detalhes vide a próxima seção.

[6] Exercício: Mostre que isto é verdade

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r\mathcal{R}_{El}\right)+\left(V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right)\mathcal{R}_{Em}=E\mathcal{R}_{Em}\ , \qquad (8.52)$$

a qual é uma equação diferencial de segunda ordem para $\mathcal{R}_{El}(r)$. Esta equação toma uma forma mais sugestiva se escrevermos

$$\mathcal{R}_{El}(r)=\frac{u_{El}(r)}{r}\ , \qquad (8.53)$$

uma vez que u_{El} obedece a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 u_{El}}{dr^2}+\left(V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right)u_{El}=Eu_{El}\ . \qquad (8.54)$$

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

$$V_{\text{eff}}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\ . \qquad (8.55)$$

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 $r>0$.

Uma vez que os autoestados unidimensionais u_{El} são não degenerados e independem de m, podemos ver 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, já que E_{kl} independe de m.

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 $\mathcal{R}_{El}$ (u_{El}) devem satisfazer

$$\begin{aligned}
\langle\Psi|\Psi\rangle &= \int_0^\infty dr\ r^2\int d\Omega\ |\mathcal{R}_{El}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)|^2=1\ ,\\
&= \int_0^\infty dr\ r^2\ |\mathcal{R}_{El}(r)|^2=1\ , \qquad (8.56)\\
&= \int_0^\infty dr\ |u_{El}(r)|^2=1\ , \qquad (8.57)
\end{aligned}$$

onde utilizamos a normalização dos Y_{lm}.

8.3.1 Condição de contorno

Analisemos agora qual a condição de contorno que devemos impor sobre $\mathcal{R}$ (u) no ponto $r = 0$.[7] Para que o estado Ψ seja normalizável é natural requerer que a integral na origem $\int_0 dr\ |u|^2$ seja convergente. Todavia, este exigência não é suficiente para fixar a condição de contorno em $r = 0$. Para vermos isto, consideremos o caso $V = 0$ (partícula livre) e $l = 0$. Neste caso existem duas soluções para $\mathcal{R}$, 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 consequentemente $\nabla^2\eta_0 \propto \delta(\mathbf{r})$! Logo, η_0 não é solução da equação de autovalores da Hamiltoniana![8] Em geral, para que a equação de autovalores de H em coordenadas esféricas seja igual a mesma escrita em coordenadas cartesianas devemos impor a condição adicional que $r\mathcal{R} \to 0$ no limite $r \to 0$. Em termos de u, esta condição significa que $u \to 0$ neste limite.

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \tag{8.58}$$

seja hermitiana. Isto conduz ao vínculo que

$$\lim_{r\to 0}\left[u_1\frac{du_2^*}{dr} - \frac{du_1}{dr}u_2^*\right] = 0 \ , \tag{8.59}$$

para qualquer par de autoestados u_1 e u_2. Usualmente esta condição é satisfeita impondo que $u(0) = 0$.

[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.

8.4 Caixa esférica

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

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) \; , \tag{8.60}$$

onde o potencial é

$$V(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \; . \tag{8.61}$$

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

$$\frac{d^2\mathcal{R}_{kl}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\mathcal{R}_{kl}}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\mathcal{R}_{kl} = 0 \; , \tag{8.62}$$

com o autovalor da hamiltoniana dado por $E = \hbar^2 k^2/2\mu$. Para $r > a$ temos que $R_{kl} = 0$. A solução geral do problema é

$$\mathcal{R}_{kl} = A_l j_l(kr) + B_l \eta_l(kr) \; , \tag{8.63}$$

onde A_l e B_l são constantes. Utilizando a condição de contorno vista na seção anterior concluimos que $B_l = 0$. A outra condição de contorno deste problema é $\mathcal{R}_{El}(a) = 0$, devido a continuidade de $\mathcal{R}$ em $r = a$. Logo $j_l(ka) = 0$ implica que $ka = \alpha_{n_r l}$, onde $\alpha_{n_r l}$ é o n_r-ésimo zero da função de Bessel esférica j_l. Portanto

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\alpha^2_{n_r l} \; . \tag{8.64}$$

A tabela abaixo fornece $\alpha_{n_r l}$ para alguns pares $(n_r,\, l)$.

$l \setminus n_r$	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 $l = 0$, e consequentemente ele é não degenerado. *Este é um fato geral em Mecânica Quântica.*

Exercício:

Para $l = 0$ 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 $l = 0$ e os estados de uma caixa unidimensional?

8.5 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

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \ , \tag{8.65}$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = E\Psi \ . \tag{8.66}$$

Os estados ligados deste sistema são aqueles associados a autovalores negativos da hamiltoniana ($E < 0$). Utilizando o *ansatz* (8.51- 8.53), obtemos que a equação radial deste problema é dada por

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2}\frac{1}{r^2} + \kappa^2 \right) u_{kl} = 0 \ , \tag{8.67}$$

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

$$\rho = 2\kappa r \ , \tag{8.68}$$

o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 5 \times 10^{-10}\mathrm{m} \ , \tag{8.69}$$

e

$$\xi = \frac{Z}{\kappa a_0} \ . \tag{8.70}$$

Em termos destas quantidades (8.67) toma a forma

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u + \left(\frac{\xi}{\rho} - \frac{1}{4} \right) u = 0 \ . \tag{8.71}$$

Visando simplificar esta equação, vamos fatorar o comportamento assintótico da solução nos limites $\rho \to 0$ e $\rho \to \infty$. Como vimos anteriormente para a partícula livre, o comportamento para $\rho \to 0$ das soluções é

$$\rho^{-l} \quad \text{ou} \quad \rho^{l+1} \; . \tag{8.72}$$

No limite $\rho \to \infty$ a equação (8.71) reduz-se a

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{1}{4}u \cong 0 \; , \tag{8.73}$$

cujas soluções são

$$e^{-\frac{\rho}{2}} \quad \text{e} \quad e^{\frac{\rho}{2}} \; . \tag{8.74}$$

As condições de contorno sobre u ($u(0) = 0$ e $u(\infty) = 0$) indicam que devemos empregar a seguinte transformação

$$u = \rho^{l+1} e^{-\frac{\rho}{2}} \chi(\rho) \; , \tag{8.75}$$

onde a nova variável dependente χ satisfaz a

$$\rho \frac{d^2\chi}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho)\frac{d\chi}{d\rho} - (l + 1 - \xi)\chi = 0 \; . \tag{8.76}$$

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

$$\chi(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \; . \tag{8.77}$$

Para verificar qual a relação de recorrência que os a_k satisfazem substituimos (8.77) em (8.76), o que implica em

$$a_{k+1} = \frac{k + l + 1 - \xi}{(k+1)(k + 2l + 2)} a_k \; . \tag{8.78}$$

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

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \cong \frac{1}{k} \; . \tag{8.79}$$

Este é o mesmo comportamento da séria da função e^ρ, logo

$$\chi \cong e^\rho \quad \text{para} \quad \rho \to \infty \; . \tag{8.80}$$

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 k máximo ($= n_r = 0, 1, \ldots$) tal que $a_k = 0$ se $k > n_r$. Logo a partir de (8.78) concluimos que

$$\xi = n \equiv n_r + l + 1 \; , \tag{8.81}$$

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

Polinômios de Laguerre

As soluções polinomais (L_p^q) da equação diferencial[9]

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (q + 1 - \rho)\frac{d}{d\rho} + p\right] L_p^q(\rho) = 0 \; , \tag{8.82}$$

são chamadas de polinômios associados de Laguerre, os quais exibem as seguintes propriedades:

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

$$U(s, \rho) = \frac{e^{\frac{\rho s}{1-s}}}{(1 - s)^{q+1}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^p}{(p + q)!} L_p^q(\rho) \; , \tag{8.83}$$

a qual nos permite calcular os L_p^q através de

$$L_p^q(\rho) = \frac{(p + q)!}{p!} \frac{\partial^p U}{\partial s^p}\Big|_{s=0} \; . \tag{8.84}$$

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

Segundo esta padronização $L_0^p(0) = p!$.

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

$$L_p(\rho) \equiv L_p^0(\rho) = e^{\rho} \frac{d^p}{d\rho^p} \left(\rho^p e^{-\rho} \right) \ . \tag{8.85}$$

Por exemplo, os dois primeiros polinômios são

$$L_1(\rho) = 1 - \rho \ , \tag{8.86}$$

$$L_2(\rho) = 2! \left(1 - 2\rho + \frac{\rho^2}{2} \right) \ . \tag{8.87}$$

Os polinômios associados de Laguerre restantes são obtidos através de

$$L_p^q(\rho) = (-1)^q \frac{d^q}{d\rho^q} \left[L_{p+q}(\rho) \right] \ . \tag{8.88}$$

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

$$\int_0^\infty d\rho \ e^{-\rho} \rho^{q+1} L_p^q(\rho) L_{p'}^q(\rho) = \frac{[(p+q)!]^3}{p!} \delta_{pp'} \ . \tag{8.89}$$

8.5.1 Autovalores e autofunções normalizadas

Podemos agora explicitar a forma dos autoestados de H para átomos hidrogenóides. Para tanto basta utilizar (8.51), (8.53), (8.75), (8.76) e (8.82), resultando que os autoestados normalizados são dados por

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = (2\kappa)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) Y_{lm}(\theta, \phi) \ , \tag{8.90}$$

cujos autovalores (E_n) são dados por (8.70) e (8.81).

$$E_n = -\frac{e^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{eV} \tag{8.91}$$

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 $E = 0$.

Níveis de energia dos estados ligados do átomo de hidrogênio

As funções de onda radial para os estados de menor energia são

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}, \tag{8.92}$$

$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \tag{8.93}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \tag{8.94}$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{3}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left[3-\frac{2Zr}{a_0}+2(\frac{Zr}{3a_0})^2\right] e^{-\frac{Zr}{3a_0}}, \tag{8.95}$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}, \tag{8.96}$$

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}. \tag{8.97}$$

Podemos ter uma estimativa do tamanho dos átomos hidrogenóides através dos seguintes valores esperados.

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z}\Big(3n^2 - l(l+1)\Big) \tag{8.98}$$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} \tag{8.99}$$

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 por

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l-1) = \frac{[1+(2n-1)]n}{2} = n^2 \ , \tag{8.100}$$

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

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

$$H\Psi = E\Psi \ , \tag{8.101}$$

$$L_z\Psi = \hbar m\Psi \ . \tag{8.102}$$

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

$$H\Psi' = E\Psi' \,, \tag{8.103}$$
$$L_z\Psi' = \hbar(m+1)\Psi' \,, \tag{8.104}$$

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[10] que não podem ser simultaneamente medidas com precisão absoluta, o espectro de H será degenerado.

Agora podemos explicar a degenerescência acidental do átomo de hidrogênio. Este sistema possui uma quantidade conservada, o vetor de Runge-Lenz,[11]

$$\mathbf{A} = -\frac{Ze^2\mathbf{r}}{r} + \frac{1}{2\mu}\left(\mathbf{p}\wedge\mathbf{L} - \mathbf{L}\wedge\mathbf{p}\right) \,, \tag{8.105}$$

a qual satisfaz as seguintes relações de comutação.

$$[\mathbf{A}, H] = 0 \tag{8.106}$$
$$[L_i, A_j] = i\hbar\epsilon^{ijk}A_k \tag{8.107}$$
$$[A_i, A_j] = -\frac{i2\hbar}{m}H\epsilon^{ijk}A_k \tag{8.108}$$

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

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

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

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.