Soluções da equação de Schrödinger para potenciais centrais: Potencial Coulombiano

Karine Silva Alcântara

UNICAMP / IFGW - FI001 - junho 2020
Prof. Dr. Marco Aurelio Pinheiro Lima

Potencial Coulombiano

O potencial Coloumbiano é dado por:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \tag{1}$$

sendo que utilizamos a constante Ze^2 para o potencial representar um átomo com um elétron e número atômico Z.

Partimos da equação radial de Schrödinger, dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u_{El}}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right]u_{El} = Eu_{El}. \tag{2}$$

Considerando que $u_{El} = Ar^{l+1}$ para $r \to 0$ e $u_{El} \approx e^{-kr}$ para $r \to \infty$, onde $k^2 \equiv 2mE/\hbar^2$ (slides 13 e 14 aula 20), podemos considerar a solução:

$$u_{El}(\rho) = \rho^{l+1}e^{-2\rho}\omega(\rho), \tag{3}$$

onde $\omega(\rho)$ é uma função bem comportada e $\rho \equiv kr$.

Potencial Coulombiano

Aplicando a definição de ρ em (2), temos:

$$\frac{d}{dr} = k\frac{d}{d\rho} \rightarrow \frac{d^2}{dr^2} = k^2\frac{d^2}{d\rho^2} \tag{4}$$

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\frac{l(l+1)}{2m\rho^2} + V\right] u(\rho) = Eu(\rho) \tag{5}$$

Aplicamos a definição de (3) de $u(\rho)$ e sua derivadas em (5), e obtemos a equação de Schrödinger em função de $\omega(\rho)$:

$$\frac{d^2\omega}{d\rho^2} + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - 1\right)\frac{d\omega}{d\rho} + \left[\frac{V}{E} - \frac{2(l+1)}{\rho}\right]\omega = 0 \tag{6}$$

Aplicamos $V(\rho) = -Ze^2k/\rho$

$$\frac{d^2\omega}{d\rho^2} + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - 1\right)\frac{d\omega}{d\rho} - \left[\frac{Ze^2k}{\rho E} + \frac{2(l+1)}{\rho}\right]\omega = 0 \tag{7}$$

Multiplicamos ambos os lados por ρ

$$\rho\frac{d^2\omega}{d\rho^2}+2\left(l+1-\rho\right)\frac{d\omega}{d\rho}-\left[\frac{Ze^2k}{E}+2(l+1)\right]\omega=0 \tag{8}$$

Definimos

$$\rho_0\equiv\frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{-E}}, \tag{9}$$

e aplicamos em (8)

$$\rho\frac{d^2\omega}{d\rho^2}+2\left(l+1-\rho\right)\frac{d\omega}{d\rho}+[p_0-2(l+1)]\omega=0 \tag{10}$$

Definindo,

$$x=2\rho,\quad c=2(l+1)\quad e\quad 2a=2(l+1)-\rho_0 \tag{11}$$

e substituindo em (10), temos

$$\frac{x}{2}4\frac{d^2\omega}{dx^2}+2(c-x)\frac{d\omega}{dx}-2a\omega=0 \tag{12}$$

$$x\frac{d^2\omega}{dx^2}+(c-x)\frac{d\omega}{dx}-a\omega=0 \tag{13}$$

A equação (13) é conhecida como equação de Kummer, cuja solução é dada pela função hipergeométrica confluente:

$$F(a;c;x) = 1 + \frac{a}{c}\frac{x}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{x^2}{2!} + ..., \tag{14}$$

que, neste caso, ficam:

$$\begin{aligned} \omega(\rho) = F\left(\frac{2(l+1)-\rho_0}{2}; 2(l+1); 2\rho\right) = \\ = 1 + \left(\frac{2(l+1)-\rho_0}{2}\right)\frac{1}{2(l+1)}\frac{(2\rho)^1}{1!} + ... \end{aligned} \tag{15}$$

Potencial Coulombiano

Analisando o limite dessa solução para valores grandes de ρ, obtemos:

$$\omega(\rho) \approx \sum_{N_{grande}} \frac{a(a+1)...}{c(c+1)...}\frac{(2\rho)^N}{N!} \approx \sum_{N_{grande}} \frac{N^N}{N^N}\frac{(2\rho)^N}{N!} = \sum_{N_{grande}} \frac{(2\rho)^N}{N!} = e^{2\rho}$$

$$\therefore \omega(\rho) \approx e^{2\rho} \tag{16}$$

Analogamente ao caso do oscilador harmônico isotrópico, não podemos permitir que a função de onda $\omega(\rho)$ cresça exponencialmente, o que impossibilitaria sua normalização. Portanto, precisamos que a série seja interrompida, ou seja, precisamos que para algum inteiro N $a + N = 0$. Assim, temos:

Potencial Coulombiano

$$a + N = 0 \rightarrow N = -a \rightarrow N = \frac{\rho_0}{2} - (l + 1) \rightarrow \rho_0 = 2(N + l + 1), \quad (17)$$

onde $N = 0, 1, 2, 3, ...$ e $l = 0, 1, 2, 3, ...$ Definimos o número quântico principal, n, como

$$n \equiv N + l + 1 = 1, 2, 3, ... \quad (18)$$

e, portanto,

$$l = 0, 1, 2, ..., n - 1 \quad (19)$$

Potencial Coulombiano

Usamos essa relação entre ρ_0 e n para calcular os autovalores de energia:

$$\rho_0 = 2n = \sqrt{\frac{2mc^2}{-E}} Z\alpha \rightarrow 4n^2 = -\frac{2mc^2}{E} Z^2\alpha^2 \tag{20}$$

$$E = -\frac{mc^2\alpha^2}{2}\frac{Z^2}{n^2} = -13,6eV\,\frac{Z^2}{n^2}, \tag{21}$$

onde $\alpha \equiv e^2/\hbar c \approx 1/137$ é a constante de estrutura fina, e (21) é a fórmula de Balmer.

Aqui consideramos um átomo de um elétron, ou seja, $mc^2 = 511\ keV$.

Como os autovalores dependem apenas de n, e não de l ou m, há níveis degenerados. Essa degenerescência é dada por:

$$deg = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{22}$$

Por fim, podemos escrever a função de onda do átomo de hidrogênio explicitamente com a função hipergeométrica confluente:

$$\Psi_{nlm}(\mathsf{x}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \tag{23}$$

onde

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-Zr/na_0} \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \right)^3 \right]^{1/2} xF(-n+l+1; 2l+2; 2Zr/na_0), \tag{24}$$

e $a_0 = \hbar^2/me^2$ é o raio de Bohr.