

Uma Equação Similar à Equação de Schroedinger Para o Átomo com um Elétron, que se Move, do Ponto de Vista de um Observador

Edigles Guedes

edigles.guedes@gmail.com

19 de julho de 2012

RESUMO

Ao realizarmos uma experiência imaginária, em que o observador se move e consegue ver o modelo de Schroedinger para equação de onda de átomo com um elétron, criamos uma função de onda e calculamos sua autofunção de onda aceitável, em coordenadas esféricas.

1. INTRODUÇÃO

Ao realizarmos uma experiência imaginária em que um observador, que se move, consegue ver o modelo de Schroedinger para equação de onda de átomo com um elétron, nós acabamos por criar uma equação similar para descrever o que acontece com a função de onda, conforme descrita abaixo

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla'^2\Psi' + V'\Psi' = \frac{\hbar^2}{2\mu c^2}\frac{\partial^2\Psi'}{\partial t'^2} + i\hbar\frac{\partial\Psi'}{\partial t'}. \quad (1.1)$$

De modo que, por meio dela, conseguimos uma equação de sua autofunção

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x', y', z') + V(x', y', z')\psi(x', y', z') = -\frac{E^2}{2\mu c^2}\psi(x', y', z') + E\psi(x', y', z'), \quad (1.2)$$

para a qual calculamos uma autofunção aceitável para essa experiência, em coordenadas esféricas

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = e^{im_l\varphi} \text{sen}^{|m_l|} \theta P_l^{|m_l|}[\cos(\theta)] e^{-\frac{Zr}{a_0 n^2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l L_n^l\left(\frac{Zr}{a_0}\right). \quad (1.3)$$

2. DA EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER PARA UMA NOVA EQUAÇÃO

Inicialmente, vamos abordar um modelo de um átomo com um único elétron, usando para isso a teoria de Schroedinger. Por meio da técnica da massa reduzida, podemos substituir um átomo real por um átomo no qual o núcleo é infinitamente massivo e o elétron tem massa reduzida, dada por

$$\mu = \left(\frac{M}{m+M}\right)m, \quad (2.1)$$

onde m é a massa real do elétron e M é a massa real do núcleo. Visto que o núcleo infinitamente massivo deve permanecer estacionário, basta tratarmos apenas do movimento do elétron de massa reduzida no modelo proposto.

Portanto, consideremos assim um elétron de massa reduzida μ , o qual se move sob a força do potencial coulombiano

$$V = V(x, y, z) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (2.2)$$

onde x, y e z são coordenadas retangulares do elétron de carga $-e$ em relação ao núcleo fixo na origem. A raiz quadrada no denominador é justamente a distância r , a qual separa o elétron do núcleo. A carga nuclear é $+Ze$ ($Z = 1$ para o átomo de hidrogênio neutro, $Z = 2$ para o átomo de hélio uma vez ionizado, etc...)

A energia total E desse sistema tem a seguinte expressão clássica

$$\frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) = E, \quad (2.3)$$

onde p_x, p_y e p_z são as componentes x, y e z do momento linear do elétron. Logo, o primeiro termo à esquerda é a energia cinética do sistema e o segundo é a sua energia potencial. Substituindo as grandezas dinâmicas p_x, p_y, p_z e E pelos operadores diferenciais associados, isso nos dá a equação de operador

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad (2.4)$$

operando com cada termo da função de onda

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) \quad (2.5)$$

obtemos a *equação de Schroedinger* para o sistema

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2\Psi(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y, z, t)}{\partial z^2}\right] + V(x, y, z)\Psi(x, y, z, t) \\ = i\hbar\frac{\partial\Psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Por conveniência, escreveremos isso como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (2.7)$$

onde foi usado o símbolo

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

denotado operador Laplaciano, ou ainda, “nabla dois” em coordenadas retangulares.

Tudo que foi visto aqui, até o momento pode ser encontrado em livros de Física Quântica, por exemplo, [1]. Porém, agora, passemos a seguinte experiência de pensamento: imaginemos que um observador em movimento conseguisse ver o modelo de átomo proposto acima. Obviamente, poderíamos aplicar as transformações de Lorentz

$$\begin{aligned}
x &= \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \\
y &= y' \\
z &= z'
\end{aligned} \tag{2.8}$$

para o potencial coulombiano, e teríamos

$$V' = V(x', y', z', t') = -\frac{Ze^2\sqrt{1 - v^2/c^2}}{4\pi\epsilon_0\sqrt{(x' + vt')^2 + (1 - v^2/c^2)y'^2 + (1 - v^2/c^2)z'^2}}, \tag{2.9}$$

e poderíamos modificar o operador Laplaciano para o operador D'alembertiano

$$\square'^2 = \nabla'^2 + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t'^2} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t'^2}. \tag{2.10}$$

Por conseguinte, nós acharíamos a seguinte equação de operador

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t'^2} \right) + V(x', y', z', t') = i\hbar \frac{\partial}{\partial t'}, \tag{2.11}$$

operando com cada termo da função de onda

$$\Psi' = \Psi(x', y', z', t') \tag{2.12}$$

encontramos, por conseguinte, uma nova *equação de Schroedinger* para o sistema

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \Psi(x', y', z', t')}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x', y', z', t')}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x', y', z', t')}{\partial z'^2} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi(x', y', z', t')}{\partial t'^2} \right] \\
+ V(x', y', z', t') \Psi(x', y', z', t') = i\hbar \frac{\partial \Psi(x', y', z', t')}{\partial t'}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Por conveniência, escreveremos a equação (2.13) como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \square'^2 \Psi' + V' \Psi' = i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t'}. \tag{2.14}$$

Além disso, podemos escrevê-la dessa maneira

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla'^2 \Psi' + V' \Psi' = \frac{\hbar^2}{2\mu c^2} \frac{\partial^2 \Psi'}{\partial t'^2} + i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t'}. \tag{2.15}$$

Se $v \ll c$, a função $V(x', y', z')$ é independente do tempo, então, pela técnica de separação de variáveis, existem soluções para essa última equação do tipo

$$\Psi(x', y', z', t') = \psi(x', y', z') e^{-i\left(E - \frac{E^2}{2\mu c^2}\right)t/\hbar}, \tag{2.16}$$

onde a autofunção $\psi(x', y', z')$ é uma solução da equação independente do tempo, mencionada logo abaixo:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x',y',z') + V(x',y',z')\psi(x',y',z') = -\frac{E^2}{2\mu c^2}\psi(x',y',z') + E\psi(x',y',z'). \quad (2.17)$$

3. A SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS

Ao mudarmos as coordenadas retangulares para coordenadas esféricas, teríamos a seguinte equação da força do potencial coulombiano

$$V = V(x',y',z') = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} \rightarrow V = V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.1)$$

Façamos, então,

$$\Psi(x',y',z') \rightarrow \Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Colocando as coordenadas esféricas em (2.17), nós achamos

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 R\Theta\Phi}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial\theta}\right)\right] \\ + V(r)R\Theta\Phi = -\frac{E^2}{2\mu c^2}R\Theta\Phi + ER\Theta\Phi. \end{aligned}$$

Realizando as derivações parciais, conseguimos reduzir para

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\Theta\Phi}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{R\Theta}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \frac{R\Phi}{r^2\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right] \\ + V(r)R\Theta\Phi = -\frac{E^2}{2\mu c^2}R\Theta\Phi + ER\Theta\Phi. \end{aligned}$$

Multiplicando por $-\frac{2\mu r^2 \sin^2\theta}{R\Theta\Phi\hbar^2}$

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{2\mu r^2 \sin^2\theta}{\hbar^2}V(r) \\ = \frac{r^2 \sin^2\theta}{\hbar^2 c^2}E^2 - \frac{2\mu r^2 \sin^2\theta}{\hbar^2}E. \end{aligned}$$

Por transposição de termos, nós nos deparamos com

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \frac{2\mu r^2 \sin^2\theta}{\hbar^2}V(r) - \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) \\ + \frac{r^2 \sin^2\theta}{\hbar^2 c^2}E^2 - \frac{2\mu r^2 \sin^2\theta}{\hbar^2}E. \end{aligned}$$

Como o membro esquerdo dessa equação não depende de r ou θ , enquanto o direito não depende de φ , o valor comum de ambos não pode depender de nenhuma dessas variáveis. Por conseguinte, o valor comum deverá ser uma constante, a qual por conveniência nós

escolheremos $-m_l^2$. Obtemos duas equações, escrevendo que cada um dos membros é igual a essa constante

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2\Phi \quad (3.2)$$

e

$$\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}V(r) - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2}{\hbar^2 c^2} E^2 - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E = -\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta}.$$

Transpondo os termos, podemos escrever a segunda equação como

$$\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}V(r) - \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2}{\hbar^2 c^2} E^2 - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E = \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta}.$$

Novamente temos uma equação cujo membro esquerdo não depende de θ , e, por sua vez, o membro direito não depende da variável r ; sendo assim, é óbvio que ambos os membros devem ser iguais a uma constante. Por conveniência escreveremos essa constante como $-l(l+1)$. Logo, igualando ambos os membros a $-l(l+1)$, teremos as seguintes equações

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1)\Theta \quad (3.3)$$

e

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu R}{\hbar^2} \left[E - \frac{E^2}{2\mu c^2} - V(r) \right] = l(l+1) \frac{R}{r^2}. \quad (3.4)$$

4. A SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES

Para a equação (3.2), podemos afirmar que ela tem uma solução particular

$$\Phi(\varphi) = e^{im_l\varphi},$$

onde o número quântico m_l é dado por

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.1)$$

O conjunto de funções que são soluções aceitáveis para (3.2) será

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi}, \quad (4.2)$$

onde m_l tem qualquer um dos valores inteiros especificados em (4.1). O número quântico m_l é utilizado como índice para identificar a forma específica de uma solução aceitável.

Por sua vez, a equação (3.3) pode ser reescrita como

$$-\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} - \cot \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1)\Theta \quad (4.3)$$

cuja solução geral é

$$\Theta(\theta) = c_1 P_l^{m_l}[\cos(\theta)] + c_2 Q_l^{m_l}[\cos(\theta)], \quad (4.4)$$

onde $P_l^m(x)$ e $Q_l^m(x)$ são as funções associadas de Legendre de primeira e segunda ordem.

Encontramos soluções aceitáveis para (4.3) somente se a constante l for igual a um dos inteiros

$$l = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, |m_l| + 3, \dots \quad (4.5)$$

Portanto, as soluções aceitáveis podem ser escritas como

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = \text{sen}^{|m_l|} \theta P_l^{|m_l|}[\cos(\theta)]. \quad (4.6)$$

E, até o presente momento tudo está de acordo com a clássica teoria de Schroedinger. Porém, a derradeira equação da seção anterior é diferente da equação de Schroedinger, a qual é

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

veja, por exemplo, [1].

A solução de (3.4) para as funções $R(r)$ é semelhante ao usado para o potencial do oscilador harmônico simples. Podemos deduzir que só existem soluções de estado ligado aceitáveis (permanecem finitas) se a constante E (energia total) tiver um dos valores E_n , onde

$$E_n = - \frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}. \quad (4.7)$$

Nesta expressão, o número quântico n é um dos inteiros

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$$

Substituindo (3.1) e (4.7) em (3.4), obtemos

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu R}{\hbar^2} \left[- \frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} - \frac{\mu^2 Z^4 e^8}{8\mu c^2 (4\pi\epsilon_0)^4 \hbar^4 n^4} + \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = l(l+1) \frac{R}{r^2}. \quad (4.8)$$

Agora, a equação anterior pode ser reescrita como

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2\mu R}{\hbar^2} \left[\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} + \frac{\mu^2 Z^4 e^8}{8\mu c^2 (4\pi\epsilon_0)^4 \hbar^4 n^4} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = l(l+1) \frac{R}{r^2}. \quad (4.9)$$

cuja solução geral é

$$R(r) = c_1 U \left[- \frac{8ch\pi\epsilon n^2 - \sqrt{Z^2 e^4 + 64c^2 \hbar^2 n^2 \pi^2 \epsilon^2} - \sqrt{Z^2 e^4 + 64c^2 \hbar^2 n^2 \pi^2 \epsilon^2}}{\sqrt{Z^2 e^4 + 64c^2 \hbar^2 n^2 \pi^2 \epsilon^2}}, 2l \right. \\ \left. + 2, \frac{e^2 r Z \sqrt{Z^2 e^4 + 64c^2 \hbar^2 n^2 \pi^2 \epsilon^2} \mu}{16ch^3 n^2 \pi^2 \epsilon^2} \right] \exp \left[l \ln r - \frac{e^2 \mu r Z \sqrt{64\pi^2 c^2 \hbar^2 n^2 \epsilon^2 + e^4 Z^2}}{32\pi^2 ch^3 n^2 \epsilon^2} \right]$$

$$+c_2 L_{-l}^{2l+1} \frac{e^2 \mu r Z \sqrt{64\pi^2 c^2 \hbar^2 n^2 \epsilon^2 + e^4 Z^2} - \sqrt{64\pi^2 c^2 \hbar^2 n^2 \epsilon^2 + e^4 Z^2} + 8\pi c \hbar n^2 \epsilon}{\sqrt{64\pi^2 c^2 \hbar^2 n^2 \epsilon^2 + e^4 Z^2}} \left(\frac{e^2 \mu r Z \sqrt{64\pi^2 c^2 \hbar^2 n^2 \epsilon^2 + e^4 Z^2}}{16\pi^2 c \hbar^3 n^2 \epsilon^2} \right) \exp \left[l \ln r - \frac{e^2 \mu r Z \sqrt{64\pi^2 c^2 \hbar^2 n^2 \epsilon^2 + e^4 Z^2}}{32\pi^2 c \hbar^3 n^2 \epsilon^2} \right],$$

logo, uma solução aceitável é

$$R_{nl}(r) = e^{-\frac{Zr}{a_0 n^2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l L_n^l \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \quad (4.10)$$

onde $L_n^l(x)$ é o polinômio de Laguerre generalizado de grau n

$$L_n^l(x) = \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{n+l}{n-j} \frac{x^j}{j!} \quad (4.11)$$

e o parâmetro a_0 vale

$$a_0 = \frac{32\pi^2 c \hbar^3 \epsilon_0^2}{e^2 \mu \sqrt{64\pi^2 c^2 \hbar^2 n^2 \epsilon_0^2 + e^4 Z^2}}. \quad (4.12)$$

Por conseguinte, temos a nossa autofunção de onda aceitável, oriunda da equação de Schroedinger que é

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = e^{im_l \varphi} \sin^{|m_l|} \theta P_l^{|m_l|}[\cos(\theta)] e^{-\frac{Zr}{a_0 n^2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l L_n^l \left(\frac{Zr}{a_0} \right). \quad (4.13)$$

Referências

- [1] Eisberg, Robert e Resnick, Robert, *Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Elsevier Editora, 1979, 29.^a Reimpressão.