

Polinômios de Laguerre

METAS

Introduzir os polinômios de Laguerre, que são soluções da equação diferencial de Laguerre, bem como os polinômios associados de Laguerre, explorando suas propriedades fundamentais. Mostrar seu uso na resolução do problema do átomo do hidrogênio.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de: utilizar-se das propriedades dos polinômios de Laguerre para calcular integrais úteis em física; calcular valores esperados de grandezas físicas, como por exemplo o raio médio associado aos estados fundamental e excitados do átomo do hidrogênio.

PRÉ-REQUISITOS

Operadores em espaços lineares e métricos, equações diferenciais ordinárias, método de separação de variáveis, harmônicos esféricos, teoria de Sturm-Liouville.

INTRODUÇÃO

Na aula anterior, comentamos que há poucos problemas exatamente solúveis em mecânica quântica, e estudamos lá o problema do oscilador harmônico quântico, o que levou aos polinômios de Hermite. Agora, estudaremos outro problema quântico exatamente solúvel: atacaremos a equação de Schrödinger para o átomo do hidrogênio. A determinação explícita das autofunções e autovalores dessa equação passa pela resolução da equação diferencial de Laguerre (e de sua equação associada), o que nos levará aos polinômios de Laguerre e aos polinômios associados de Laguerre. É importante frisar que, dentre a centena (ou pouco mais) de átomos da tabela periódica, o único átomo para o qual sabemos resolver de fato a equação de Schrödinger é o do hidrogênio. Para todos os outros elementos químicos, usa-se métodos aproximados, que se baseiam em certa medida nas conclusões tiradas da solução para o átomo do hidrogênio, daí a importância destes resultados.

8.1 Átomo d Hidrogênio

No átomo do hidrogênio, o elétron sofre a ação de um potencial elétrico,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r};$$

Z é o número atômico, igual a um para o hidrogênio, mas a resolução a seguir vale para qualquer átomo com apenas um elétron – chamado átomo hidrogenóide – como o He^+ ou Li^{++} , de modo que o operador Hamiltoniano que descreverá o movimento do elétron é escrito:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right).$$

A equação de autovalores a ser estudada é a equação de Schrödinger

$$H \psi = E \psi,$$

ou seja,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi.$$

Escrita em coordenadas polares esféricas, tal equação fica (neste ponto, talvez seja bom você recordar rapidamente o segundo Exemplo tratado na terceira aula, em que fizemos a separação de variáveis da equação de Laplace, em coordenadas esféricas; isso envolvia o operador ∇^2):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi.$$

Esta equação pode ser separada, em coordenadas polares esféricas, da seguinte forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi).$$

Tal substituição, feita na equação de Schrödinger fornece:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{R}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} RY = E RY .$$

Efetuando o procedimento padrão para o método de separação de variáveis, ou seja dividir pelo produto RY , isolar os termos que dependem de r num dos lados da equação, e por fim separá-la, encontramos para a parte radial a equação diferencial ordinária seguinte:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} R - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = E R$$

e uma equação diferencial parcial dependente dos ângulos θ e φ .

Ocorre que esta equação para os ângulos é nossa conhecida da terceira aula,

$$\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = -\ell(\ell+1);$$

e possui como solução os harmônicos esféricos,

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell,m}(\cos \theta) e^{im\varphi} .$$

Foi introduzida a constante de separação de variáveis $\ell(\ell+1)$, e $\ell = 0, 1, 2, \dots$ deve ser um inteiro (veja a quinta aula, sobre as funções associadas de Legendre e os harmônicos esféricos).

Analisemos a equação radial. Vamos efetuar uma mudança de variáveis nessa equação, passando da variável r para

$$\rho = \sqrt{-\frac{8mE}{\hbar^2}} r = \alpha r .$$

Esse tipo de transformação é chamada de mudança de escala, e não afeta a estrutura do primeiro termo da equação diferencial radial, apenas simplifica as constantes.

Observe também o sinal negativo dentro da raiz: neste problema devemos ter energias totais negativas, $E < 0$, o que fisicamente significa dizer que a energia potencial elétrica atrativa entre o elétron e o

núcleo – que é negativa – é maior em módulo do que a energia cinética do elétron, e este fica preso ao núcleo ou, como dizemos, o elétron se encontra num "estado ligado".

Com isso, a equação se simplifica:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dy}{d\rho} \right) + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] y = 0.$$

Introduzimos nessa última expressão a constante β ,

$$\beta = \frac{2mZe^2}{4\pi\epsilon_0\alpha\hbar^2}$$

e a variável dependente $y(\rho) = R(r)$ (é a mesma função, mas indicamos por outro nome devido à nova dependência).

A equação para y pode ser desenvolvida, calculando-se a derivada da parte entre parênteses, para dar:

$$\rho^2 \ddot{y} + 2\rho \dot{y} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\beta}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] y = 0.$$

Faremos mais uma mudança de variáveis,

$$L(\rho) = \rho^{-\ell} e^{\rho/2} y(\rho).$$

Com essa mudança, obtemos:

$$\rho \ddot{L}(\rho) + [(2\ell+1) + 1 - \rho] \dot{L}(\rho) + (\beta - \ell - 1) L(\rho) = 0$$

e esta equação pode ser comparada com a equação diferencial associada de Laguerre,

$$\rho \ddot{L}(\rho) + (k+1-\rho) \dot{L}(\rho) + m L(\rho) = 0$$

para dar $m = \beta - \ell - 1$ e $k = 2\ell + 1$.

As soluções são as funções associadas de Laguerre, $L_{m,k}(\rho)$, sobre as quais falaremos adiante. No entanto, é bom frisar que o parâmetro m tem que ser um inteiro maior ou igual a zero; esta condição é necessária para, na solução da equação associada de Laguerre por Frobenius, obtermos uma série finita (semelhante ao "truncamento" adotado na solução da equação diferencial de Legendre, após o que obtivemos como solução os polinômios de Legendre). Como ℓ já vinha

sendo considerado um inteiro, $\ell = 0, 1, 2, \dots$ e $m = \beta - \ell - 1 \geq 0$, concluímos que β também deve ser um inteiro, $\beta = n$ ($n = 1, 2, \dots$).

Tal restrição sobre β tem uma consequência:

$$\beta = n = \frac{2mZe^2}{4\pi\epsilon_0\alpha\hbar^2}, \quad \alpha = \sqrt{-\frac{8mE}{\hbar^2}}$$

de onde tiramos

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Esta relação expressa a quantização da energia, ou seja, apenas alguns valores são permitidos para a energia do elétron no átomo do hidrogênio, cada um deles correspondendo a um nível de energia, e a um estado quântico específico. O número inteiro n , que rotula este estado, é chamado número quântico principal.

As funções de onda – soluções da equação de Schrödinger para o átomo do hidrogênio – são conseguidas da seguinte forma:

$$\psi = RY,$$

mas tínhamos adotado:

$$R(r) = y(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2} L(\rho)$$

onde $\rho = \alpha r$, e assim

$$R(r) = (\alpha r)^\ell e^{-\frac{\alpha r}{2}} L(\alpha r).$$

Finalmente temos as autofunções completas,

$$\psi(r, \theta, \varphi) = A_{n,\ell,m} (\alpha r)^\ell e^{-\frac{\alpha r}{2}} L_{n-\ell-1, 2\ell+1}(\alpha r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$$

onde a constante $A_{n,\ell,m}$ é determinada a partir de uma condição de normalização,

$$A_{n,\ell,m} = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!} \right]^{1/2}.$$

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

8.2 Polinômios de Laguerre

Os polinômios de Laguerre $L_n(x)$ são soluções da equação diferencial de Laguerre,

$$x \ddot{y} + (1 - x) \dot{y} + n y = 0.$$

Note que esta equação não é de Sturm-Liouville, logo os polinômios não serão ortogonais no sentido do produto escalar usual para funções, no qual a função peso é um. No entanto, as funções:

$$\phi_n(x) = e^{-\frac{x}{2}} L_n(x)$$

são ortonormais no intervalo $[0, \infty)$, de acordo com a relação de ortonormalidade $(0, \infty]$:

$$\int_0^\infty e^{-x} L_m(x) L_n(x) dx = \delta_{m,n}.$$

As funções $\phi_n(x)$ satisfazem:

$$x \ddot{\phi}_n + \dot{\phi}_n + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{x}{4} \right) \phi_n = 0$$

(que é do tipo Sturm-Liouville!).

Uma forma de calcular os polinômios de Laguerre é usando:

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x})$$

para $n = 1, 2, \dots$

A função geratriz do polinômios de Laguerre é:

$$g(x, z) = \frac{e^{-\frac{xz}{1-z}}}{1-z} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n(x) z^n$$

relação essa que vale para $|z| < 1$.

Alguns polinômios de Laguerre:

$$L_0(x) = 1; \quad L_1(x) = 1 - x;$$

$$L_2(x) = \frac{x^2 - 4x + 2}{2}; \quad L_3(x) = \frac{-x^3 + 9x^2 - 18x + 6}{6}; \dots$$

e vemos que, em geral, tais polinômios não têm paridade bem definida (não são funções pares nem ímpares).

8.3 Polinômios Associados de Laguerre

Vamos agora falar um pouco sobre os polinômios associados de Laguerre. Eles obedecem à equação:

$$x \ddot{L}_{n,k}(x) + [k + 1 - x] \dot{L}_{n,k}(x) + n L_{n,k}(x) = 0,$$

e podem também ser definidos como derivadas dos polinômios de Laguerre,

$$L_{n,k}(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} [L_{n+k}(x)].$$

Segue daí que:

$$L_{n,0}(x) = L_n(x).$$

Outra forma de defini-los usa a representação de Rodrigues,

$$L_{n,k}(x) = \frac{e^x x^{-k}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+k}).$$

Através de uma dessas últimas duas expressões, podemos obter os polinômios associados de Laguerre. Algumas relações úteis são:

$$L_{0,k}(x) = 1; \quad L_{1,k}(x) = -x + k + 1;$$

$$L_{2,k}(x) = \frac{x^2}{2} - (k + 2)x + \frac{(k + 2)(k + 1)}{2}.$$

A função geratriz para os polinômios associados de Laguerre é:

$$\frac{e^{-\frac{xz}{1-z}}}{(1-z)^{k+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} L_{n,k}(x) z^n$$

expansão essa que é convergente desde que $|z| < 1$.

Os polinômios associados de Laguerre não são ortogonais em relação ao produto escalar usual (com função peso um), mas o são no seguinte sentido:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^k L_{n,k}(x) L_{m,k}(x) dx = \frac{(n+k)!}{n!} \delta_{m,n}.$$

Já as funções:

$$\psi_{n,k}(x) = e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{k}{2}} L_{n,k}(x)$$

são duas a duas ortogonais, o que pode ser notado na relação de ortonormalidade acima. Estas funções obedecem à equação diferencial (tipo Sturm-Liouville):

$$x \ddot{\psi}_{n,k}(x) + \dot{\psi}_{n,k}(x) + \left(-\frac{x}{4} + \frac{2n+k+1}{2} - \frac{k^2}{4x} \right) \psi_{n,k}(x) = 0.$$

A relação de recorrência:

$$x L_{n,k} = (2n+k+1) L_{n,k} - (n+k) L_{n-1,k} - (n+1) L_{n+1,k}$$

pode ser bastante útil.

ATIVIDADES

1. Sabendo que o polinômio de Laguerre de índice dois vale:

$$L_2(x) = (x^2 - 4x + 2)/2,$$

calcule o polinômio associado $L_{2,1}(x)$ por derivação.

2. Com o auxílio da relação de ortonormalidade, calcule as constantes $A_{n,\ell,m}$ que aparecem nas autofunções da energia para o átomo de hidrogênio.
3. Calcule o valor médio da variável radial,

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r R_{n\ell}(\alpha r) R_{n\ell}(\alpha r) r^2 dr$$

para o átomo do hidrogênio.

4. Ídem, para o inverso de r ,

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{r} R_{n\ell}(\alpha r) R_{n\ell}(\alpha r) r^2 dr.$$

(



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A resposta do problema 2, para você conferir:

$$A_{n,\ell,m} = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!} \right]^{1/2}.$$

Nos problema 3 e 4, você deverá selecionar a parte radial $R_{n\ell}(r)$ da função de onda, e inserí-la nas definições de $\langle r \rangle$ e $\langle 1/r \rangle$, comparando em seguida com a relação de ortonormalidade dos polinômios associados de Laguerre. Se aparecerem mais r's do que deveriam, tente usar a relação de recorrência para os polinômios associados. As respostas: (3) $\langle r \rangle = (a_0/2Z)[3n^2 - \ell(\ell + 1)]$; (4) $1/(n^2 a_0)$.

CONCLUSÃO

Aprendemos as propriedades fundamentais dos polinômios de Laguerre, propriedades essas que permitem por exemplo o cálculo de valores esperados de grandezas físicas, como o raio médio do átomo.

RESUMO

Nesta aula você tomou contato com os polinômios de Laguerre, que são particularmente úteis na resolução do problema quântico do átomo do hidrogênio.

PRÓXIMA AULA

Na próxima aula estudaremos as transformações integrais de Fourier e Laplace, que podem ser usadas na resolução de equações diferenciais diversas.

REFERÊNCIAS

- ARFKEN, George; WEBER, Hans. Física Matemática. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
ABRAMOWITZ, M. Stegun, I. Handbook of Mathematical Functions. New York: Dover, 1970.