

Sobre o confinamento espacial de sistemas quânticos: O oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio (On the spacial confinement of quantum systems: The one-dimensional harmonic oscillator and the hydrogen atom)

Marcos M. Almeida¹, Marcílio N. Guimarães² e Frederico V. Prudente³

Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba, Brasil
Recebido em 14/9/2004; Revisado em 15/4/2005; Aceito em 27/7/2005

Neste trabalho estudamos dois tipos de sistemas quânticos confinados em uma região do espaço limitada por uma barreira de potencial infinita: o oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio. Os dois sistemas são de grande importância no estudo de propriedades físicas, tais como o espectro vibracional de moléculas em sólidos e o espectro de energia para um modelo de átomo sob pressão. Para ambos os sistemas são obtidas soluções analíticas para as situações livre e confinada através da imposição de condições de contorno sobre a função de onda. O espectro de energia do sistema confinado é obtido a partir da implementação de programas computacionais que pesquisam as raízes de um polinômio. Os resultados obtidos mostram diferentes efeitos que ocorrem em sistemas confinados, permitindo fazer uma comparação com sistemas livres.

Palavras-chave: confinamento espacial, oscilador harmônico, átomo de hidrogênio.

In this work we study two types of quantum systems confined in the space limited by a barrier of infinite potential: the unidimensional harmonic oscillator and the hydrogen atom. The two systems are of the great importance in the study of physical properties of quantum systems, such as the vibrational spectrum of molecules in solids and the spectrum of energy for an atom model under pressure. For both systems are obtained analytical solutions to the free and confined situations through the imposition of boundary conditions on the wave function. The energy spectrum of the confined system is obtained by the implementation of computational programs that they research the roots of a polynomial. The obtained results show different effects that happen in confined systems, allowing to do a comparison with free systems.

Keywords: spatial confinement, harmonic oscillator, hydrogen atom.

1. Introdução

No estudo da mecânica quântica, o problema de uma partícula em poço de potencial quadrado representa um exemplo simples e educativo de um sistema confinado, mostrando a diferença entre as propriedades físicas de uma partícula livre e uma outra cujo movimento é restrito a uma determinada região do espaço. Desde o início da mecânica quântica o estudo de sistemas confinados espacialmente tem sido útil na explicação de muitos processos físicos (ver, por exemplo, [1]). Como exemplo, mencionamos o estudo das reações de átomos e moléculas dentro de cavidades, como os fullerenos ou em meios solventes; também, com a evolução de técnicas experimentais, podemos utilizar o modelo de confinamento no estudo de estruturas semicondutoras como os átomos de ponto quântico, além de outras aplicações.

Neste trabalho procuramos apresentar de forma

educativa o estudo de dois sistemas quânticos confinados espacialmente por barreiras de potencial infinitas, que são o oscilador harmônico unidimensional, com o potencial

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2x^2 & , \text{ para } |x| < x_c \\ \infty & , \text{ para } |x| \geq x_c, \end{cases} \quad (1)$$

e o átomo de hidrogênio enclausurado em uma esfera de raio r_c , com o potencial

$$V(r) = \begin{cases} -1/r & \text{para } r < r_c \\ \infty & \text{para } r \geq r_c, \end{cases} \quad (2)$$

dado em unidades atômicas.

A importância do oscilador está no fato de ser o protótipo mais geral de um sistema físico que envolva oscilações. Entre os problemas tratados com o modelo do oscilador harmônico confinado citamos a investigação do espectro vibracional de pontos de imperfeição, impurezas ou centros de luminescência em sólidos, em que assumimos que os níveis de energia

¹E-mail: marcosma@ufba.br. ²E-mail: mng@ufba.br. ³E-mail: prudente@ufba.br.

eletrônica são gerados por forças elásticas e representados por osciladores de uma ou mais dimensões [2]. O modelo de confinamento tem sido usado para explicar alguns desvios observados experimentalmente em relação aos cálculos preditos baseado no modelo do oscilador harmônico livre.

Por outro lado, o átomo de hidrogênio em uma cavidade esférica com barreira de potencial infinita foi primeiramente introduzido, como modelo de átomo comprimido, em 1937 por Michels, de Boer, e Bijl [3] com finalidade de estudar o efeito da pressão efetiva sobre os níveis de energia e a polarizabilidade de átomos e moléculas. Por exemplo, o entendimento do interior de planetas como Júpiter e Saturno depende do conhecimento das propriedades do hidrogênio sob altas pressões [4], fazendo com que o modelo do hidrogênio confinado seja um problema chave na física moderna e na astrofísica.

Salientamos que a escolha desses sistemas foi principalmente motivada pelo fato de que seus análogos livres são normalmente estudados nos cursos de graduação em física como exemplos de sistemas quânticos que podem ser resolvidos analiticamente [5, 6]. Um dos nossos objetivos é mostrar que um tratamento semelhante pode ser feito para estes dois sistemas confinados por barreiras de potencial infinitas, ou seja, que podemos obter soluções analíticas gerais e encontrar os auto-valores de energia e as respectivas auto-funções. Para tal, empregamos um programa de cálculo algébrico, *e.g.* o *Maple*, que permite ao estudante, de forma simples e direta, obter as auto-energias e auto-funções dos problemas estudados e manipular essas soluções, adequando-as facilmente às condições de contorno impostas. Vemos também como o confinamento espacial pode ser imposto utilizando as condições de contorno sobre a função de onda que, no presente modelo, deve se anular na superfície de confinamento, de modo que o sistema livre pode ser visto como um caso limite onde a superfície de confinamento encontrar-se-á no infinito. Por outro lado, o emprego de técnicas de cálculo numérico introduziria dificuldades adicionais como o conhecimento de uma linguagem computacional e de métodos numéricos específicos, desviando a atenção do leitor dos objetivos centrais do presente trabalho. Um outro objetivo é apresentar a influência do confinamento espacial sobre os níveis de energia e as respectivas funções de onda de sistemas quânticos.

Esse texto é organizado da seguinte maneira: na seção 2 apresentamos a solução analítica geral, matematicamente exata, da equação diferencial (de Schrödinger) para o oscilador harmônico e para o átomo de hidrogênio; logo após, na seção 3, impomos as condições de contorno físicas para o sistema livre e o análogo confinado, e mostramos como isto influencia nos níveis de energia dos sistemas em questão; na seção 4, os resultados obtidos utilizando o pacote *Maple* são apresentados e discutidos. Finalmente, na seção 5,

encontram-se as conclusões do trabalho.

2. As soluções da equação de Schrödinger

Nesta seção discutimos a obtenção da solução geral, matematicamente exata, da equação de Schrödinger para os dois sistemas de interesse. Em ambos os casos, desenvolvemos a equação de Schrödinger até chegarmos a uma equação diferencial que tem como solução as funções hipergeométricas confluentes [7, 8].

2.1. Oscilador harmônico quântico unidimensional

A equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa m submetida a um potencial harmônico unidimensional é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (3)$$

Realizando-se a mudança de variável $x = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\xi$, tem-se a expressão

$$\frac{d^2\Psi(\xi)}{d\xi^2} + \left(\lambda - \frac{\xi^2}{4}\right)\Psi(\xi) = 0, \quad (4)$$

onde $\lambda = E/\hbar\omega$. Mudando novamente de variável, agora fazendo $\eta = \frac{\xi^2}{2}$, obtém-se

$$\eta \frac{d^2\Psi(\eta)}{d\eta^2} + \frac{1}{2} \frac{d\Psi(\eta)}{d\eta} + \left(\frac{\lambda}{2} - \frac{\eta}{4}\right)\Psi(\eta) = 0. \quad (5)$$

Finalmente, supondo $\Psi(\eta) = \exp(-\eta/2)F(\eta)$, a expressão (5) torna-se

$$\eta \frac{d^2F(\eta)}{d\eta^2} + (\beta - \eta) \frac{dF(\eta)}{d\eta} - \alpha F(\eta) = 0, \quad (6)$$

onde $\alpha = \frac{1}{4} - \frac{\lambda}{2}$ e $\beta = \frac{1}{2}$. A solução geral $F(\eta)$ da Eq. (6) é dada por [7]

$$F(\alpha, \beta; \eta) = A.M(\alpha, \beta; \eta) + B.\eta^{1-\beta}. \quad (7)$$

$$M(\alpha + 1 - \beta, 2 - \beta; \eta)$$

ou seja,

$$F(\alpha, \beta; x) = A.M\left(\frac{1}{4} - \frac{\lambda}{2}, \frac{1}{2}; \frac{m\omega}{\hbar}x^2\right) + B.\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}.x.M\left(\frac{3}{4} - \frac{\lambda}{2}, \frac{3}{2}; \frac{m\omega}{\hbar}x^2\right)$$

onde A e B são constantes de normalização da função de onda, e

$$M(\alpha, \beta; \eta) \equiv {}_1F_1(\alpha, \beta; \eta) = 1 + \frac{\alpha}{\beta}\eta + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)}\frac{\eta^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\beta(\beta+1)(\beta+2)}\frac{\eta^3}{3!} + \dots \quad (8)$$

são as funções hipergeométricas confluentes.

Podemos definir, a partir das funções hipergeométricas confluentes, funções pares e ímpares da seguinte forma:

$$F_{par}(\alpha, \beta; x) = \frac{F(\alpha, \beta; x) + F(\alpha, \beta; -x)}{2A} = M\left(\alpha_{par}, \beta_{par}; \frac{m\omega}{\hbar} x^2\right)$$

e

$$F_{impar}(\alpha, \beta; x) = \frac{F(\alpha, \beta; x) - F(\alpha, \beta; -x)}{2B} = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} .x.M\left(\alpha_{impar}, \beta_{impar}; \frac{m\omega}{\hbar} x^2\right), \quad (9)$$

onde

$$\alpha_{par} = \frac{1}{4} - \frac{\lambda}{2}, \quad \beta_{par} = \frac{1}{2},$$

$$\alpha_{impar} = \frac{3}{4} - \frac{\lambda}{2} \quad \text{e} \quad \beta_{impar} = \frac{3}{2}. \quad (10)$$

Desta forma, a solução geral da Eq. (3) é dada por

$$\Psi(x) = \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) [A.F_{par}(\alpha_{par}, \beta_{par}; x) + B.F_{impar}(\alpha_{impar}, \beta_{impar}; x)], \quad (11)$$

com as constantes A e B escolhidas convenientemente para gerarem as soluções pares e ímpares da Eq. (3) e normalizarem a função de onda.

2.2. Átomo de hidrogênio

A equação de Schrödinger para o sistema composto por um próton e um elétron de massa μ que, assumindo o núcleo com massa infinita, é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\mathbf{x}) + V(|\mathbf{x}|) \Psi(\mathbf{x}) = E \Psi(\mathbf{x}) \quad (12)$$

onde $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ é o vetor posição, em coordenadas cartesianas, do elétron em relação ao núcleo e $V(|\mathbf{x}|) = -e^2/4\pi\epsilon|\mathbf{x}|$.

Assumindo também que o núcleo está localizado na origem do sistema de coordenadas, podemos reescrever a Eq. (12) em coordenadas esféricas ($x_1 = r \cos \theta \sin \phi$, $x_2 = r \sin \theta \sin \phi$, $x_3 = r \cos \phi$), obtendo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\Lambda(\theta, \phi)}{r^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi), \quad (13)$$

onde

$$\Lambda(\theta, \phi) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (14)$$

é um operador que está relacionado com o momento angular de um rotor rígido [9] cujas auto-funções são os harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \phi)$ com auto-valores $-l(l +$

$1)$; l é o número quântico relacionado com o momento angular total e m à componente z do momento angular.

Expandimos, então, a função de onda do sistema em termos dos harmônicos esféricos:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{l'} R_{l'}(r) Y_{l'm}(\theta, \phi). \quad (15)$$

Substituindo a expansão (15) na Eq. (13), multiplicando à esquerda por $Y_{lm}^*(\theta, \phi)$, integrando nos ângulos e usando a condição de ortogonalização dos harmônicos esféricos, chegamos a equação radial do problema,

$$\frac{d^2}{dr^2} R_l(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R_l(r) + \left\{ 2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R_l(r) = 0, \quad (16)$$

que está escrita em unidades atômicas ($\hbar = \mu = e = 1$).

Definindo $\chi^2 = -1/2E$ e $\rho = 2r/\chi$, a Eq. (16) pode ser reescrita da seguinte forma

$$\frac{d^2}{d\rho^2} R_{\chi l}(\rho) + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} R_{\chi l}(\rho) - \left\{ \frac{1}{4} - \frac{\chi}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R_{\chi l}(\rho) = 0. \quad (17)$$

Substituindo $R_{\chi l}(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l F(\rho)$ na Eq. (17), obtemos

$$\rho \frac{d^2 F(\rho)}{d\rho^2} + (\beta - \rho) \frac{dF(\rho)}{d\rho} - \alpha F(\rho) = 0, \quad (18)$$

onde $\alpha = l+1-\chi$ e $\beta = 2l+2$. Note que esta equação é a mesma que no caso do oscilador harmônico [Eq. (6)]. A solução da Eq. (18), assim como na subseção anterior, é escrita como combinação das funções hipergeométricas confluentes:

$$F(\alpha, \beta; \rho) = A.M(\alpha, \beta; \rho) + B.\rho^{1-\beta}. M(\alpha + 1 - \beta, 2 - \beta; \rho) = A.M(l + 1 - \chi, 2l + 2; \rho) + B.\rho^{-2l-1}. M(-\chi - l, -2l; \rho). \quad (19)$$

Observe que a função hipergeométrica cuja imagem é $M(-\chi - l, -2l; \rho)$ possuirá uma divergência em $\rho = 0$, pois l é sempre um número inteiro não negativo. Portanto, devemos assumir $B = 0$ na Eq. (19). A solução da Eq. (16) é então dada por

$$R_{\chi l}(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\chi}\right) \left(\frac{2r}{\chi}\right)^l M\left(l + 1 - \chi, 2l + 2; \frac{2r}{\chi}\right), \quad (20)$$

onde A é a constante de normalização e a função de onda $\Psi_{\chi lm}(r, \theta, \phi) = R_{\chi l}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ é a solução geral do átomo de hidrogênio [Eq. (12)].

Note que em ambos os casos existe um parâmetro livre associado à energia do sistema (λ para o oscilador harmônico e χ para o átomo de hidrogênio) que deve ser encontrado a partir da imposição de condições de contorno nas Eqs. (11) e (20). Na seção 3 discutiremos essas condições tanto para o sistema livre como para o sistema confinado espacialmente.

3. Condições de contorno

Existem várias formas de impor o confinamento espacial em um sistema quântico [1, 10]; são exemplos, a introdução de um potencial modelo que simule o confinamento, a substituição do potencial físico por um potencial modelo, através de imposições de condições de contorno sobre a função de onda, entre outros. Neste trabalho realizamos o confinamento impondo a condição de contorno adequada para a solução da equação Schrödinger para o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio. Para isto temos que levar em consideração que, na Mecânica Quântica [6, 11, 12, 13], as funções de onda devem ser, juntamente com outras propriedades¹, quadrado integráveis, ou seja, a integral em todo o espaço do produto da função de onda e o seu complexo conjugado deve ter um valor finito e diferente de zero. Esta afirmação está relacionada com a interpretação estatística da Mecânica Quântica, devido a Max Born [5, 12, 13], que afirma que o módulo ao quadrado da função de onda em uma determinada configuração do espaço está associado a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula neste ponto. Logo, o produto entre a função de onda e o seu complexo conjugado está associado a uma função densidade de probabilidade, sendo que a integral dessa função em todo o espaço considerado representa a probabilidade de se encontrar a partícula no espaço, que deve ser igual a 1. Podemos expressar matematicamente a afirmação acima como,

$$\int_{\Omega} \Psi^* \Psi dv = 1, \quad (21)$$

onde Ω é a região do espaço fisicamente acessível. A utilização dessa propriedade, associada à condição de contorno do problema, é que levará a resultados diferentes para os sistemas quânticos livres e os confinados.

¹Para ser fisicamente admissível, a função de onda e sua derivada devem também ser finitas, contínuas e unicamente valoradas em todo o espaço.

²Como as funções hipergeométricas confluentes são, neste caso, representadas por uma série finita de potências e como a função exponencial pode ser representada por uma série infinita de potências, temos que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \Psi(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{P_n(x)}{\exp(x)} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{P_n(x)}{P_{\infty}(x)} = 0$$

onde P_n representa um polinômio de ordem n . Desta forma, a condição de contorno é satisfeita (ver Ref. [5]).

3.1. Sistemas livres

No caso de sistemas livres, uma solução para a função de onda só será fisicamente aceitável (quadrado integrável) se ela for limitada no espaço. No caso de um problema de uma partícula isso consiste em fazer

$$\lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} |\Psi(|\mathbf{x}|)| = 0, \quad (22)$$

onde \mathbf{x} é o vetor posição da partícula. Esta consideração é a condição de contorno adequada tanto ao problema do oscilador harmônico, onde o limite é tomado sobre a solução (11), como ao problema do átomo de hidrogênio, onde o limite é tomado sobre a expressão (20).

Analisando estas soluções, observamos que elas são o produto de uma exponencial decrescente [$\exp(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2)$ para o oscilador harmônico e $\exp(-\frac{r}{\chi})$ para o átomo de hidrogênio] e uma função hipergeométrica confluyente. Para que a condição expressa na Eq. (22) seja satisfeita, a série que representa a função hipergeométrica confluyente tem que ter necessariamente um conjunto finito de termos. Desta forma, o parâmetro α da Eq. (8) deve ser um número inteiro e não positivo².

No oscilador harmônico, esta condição corresponde a impor, na Eq. (11), que ou $B = 0$ e α_{par} assumam um valor inteiro não-positivo (solução par) ou $A = 0$ e α_{impar} também assumam um valor inteiro não-positivo (solução ímpar). A partir da Eq. (10) temos que

$$\begin{aligned} \lambda &= -2\alpha_{par} + \frac{1}{2} \quad \text{ou} \\ \lambda &= -2\alpha_{impar} + \frac{3}{2}. \end{aligned} \quad (23)$$

E como $\lambda = E/\hbar\omega$, a energia do oscilador harmônico livre é dada por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (24)$$

onde n é um inteiro não-negativo. Note que n é par (ou zero) para as soluções α_{par} e ímpar para as soluções α_{impar} .

Por outro lado, a imposição de que α deve assumir um valor inteiro não-positivo mostra que as funções F_{par} e F_{impar} [Eqs. (9)] são diretamente relacionadas com os polinômios de Hermite H_n [5, 7],

$$\begin{aligned}
F_{par}(0, 1/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) &\equiv M(0, 1/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) = 1 = H_0 \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \\
F_{impar}(0, 3/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) &\equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x M(0, 3/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) = \frac{1}{2} \left(2 \cdot \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) = \frac{1}{2} H_1 \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \\
F_{par}(-1, 1/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) &\equiv M(-1, 1/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) = -\frac{1}{2} \left[4 \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right)^2 - 2 \right] = -\frac{1}{2} H_2 \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right)
\end{aligned}$$

ou, de modo geral,

$$\begin{aligned}
H_{2n} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) &= C_0 M(-n, 1/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) = C_0 F_{par}(-n, 1/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) \\
H_{2n+1} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) &= C_1 \frac{m\omega}{\hbar} x M(-n, 3/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2) = C_1 F_{impar}(-n, 3/2; \frac{m\omega}{\hbar} x^2), \quad (25)
\end{aligned}$$

onde C_0 e C_1 são constantes arbitrárias e n um inteiro não negativo. Desta forma, chegamos à solução do oscilador harmônico livre apresentada nos livros introdutórios de mecânica quântica.

No caso do átomo de hidrogênio, a condição sobre α da função hipergeométrica confluyente corresponde a termos $l + 1 - \chi = 0, -1, -2, \dots$, ou seja, χ deve ser um número inteiro positivo e não nulo n dado por $n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$. Como o parâmetro χ está diretamente relacionado com a energia, esta pode ser dada por (em unidades atômicas)

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad \text{onde } n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots \quad (26)$$

sendo que l e n só assumem valores inteiros não negativos.

Desta forma, as funções hipergeométricas são diretamente relacionadas com o polinômios associados de Laguerre [7, 8]. Para os quatro primeiros estados do átomo de hidrogênio ($1s, 2s, 2p$ e $3s$), a relação entre as hipergeométricas confluentes e os polinômios associados de Laguerre é dada por

$$\begin{aligned}
\begin{matrix} 1s \\ (n=1, l=0) \end{matrix} &: M(0, 2, \frac{2r}{1}) = 1 = L_{10} \left(\frac{2r}{1} \right) \\
\begin{matrix} 2s \\ (n=2, l=0) \end{matrix} &: M(-1, 2, \frac{2r}{2}) = -\frac{1}{4} (2r - 4) = -\frac{1}{4} L_{20} \left(\frac{2r}{2} \right) \\
\begin{matrix} 2p \\ (n=2, l=1) \end{matrix} &: M(0, 4, \frac{2r}{2}) = -\frac{1}{6} (-6) = -\frac{1}{6} L_{21} \left(\frac{2r}{2} \right) \\
\begin{matrix} 3s \\ (n=3, l=0) \end{matrix} &: M(-2, 2, \frac{2r}{3}) = -\frac{1}{18} \left(-\frac{4}{3} r^2 + 12r - 18 \right) = -\frac{1}{18} L_{30} \left(\frac{2r}{3} \right).
\end{aligned}$$

De modo geral observamos que a solução do átomo de hidrogênio livre é, conforme apresentada nos livros de mecânica quântica, dada por

$$\begin{aligned}
R_{nl}(r) &= \\
A \cdot \exp \left(-\frac{r}{n} \right) (2r/n)^l M(l + 1 - n, 2l + 2; 2r/n) &= \\
\exp \left(-\frac{r}{n} \right) (2r/n)^l L_{nl} (2r/n). &\quad (27)
\end{aligned}$$

3.2. Sistemas confinados

Como discutido anteriormente, a condição de contorno do problema se modifica no caso dos sistemas quânticos confinados. Nestes casos, os sistemas encontram-se em

uma região limitada do espaço devido à barreira infinita de potencial. Assim, a função de onda deve se anular sobre a superfície de confinamento, o mesmo ocorrendo para a região fisicamente não acessível à partícula. Esta condição assegura naturalmente que a função de onda é quadrado integrável, pois a integração é realizada apenas sobre uma região limitada do espaço. Desta forma, o problema passa a ser encontrar os parâmetros λ e χ que satisfazem a condição de contorno $\Psi(\mathbf{x}_c) = 0$, onde \mathbf{x}_c são os vetores posição que indicam a superfície de confinamento. Esses parâmetros estão diretamente relacionados com a energia do problema: $E = \lambda \hbar \omega$ para o oscilador harmônico e $E = -1/2\chi^2$ para o átomo de

hidrogênio.

No oscilador harmônico confinado em uma determinada região do espaço cujo potencial tem a forma (1), a condição de contorno do problema impõe agora que a função $\Psi(x)$ [Eq. (11)] seja nula quando $|\mathbf{x}| \geq x_c$, já que a partícula encontra-se confinada nesta região do espaço. O problema passa a ser encontrar os valores de λ que satisfazem as condições

$$\begin{aligned} \Psi_{par}(\pm x_c) &= A \exp\left(\frac{-m\omega}{2\hbar}x_c^2\right). \\ M\left(\frac{1}{4} - \frac{\lambda_{par}}{2}, \frac{1}{2}; \frac{-m\omega}{\hbar}x_c^2\right) &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

e

$$\begin{aligned} \Psi_{impar}(\pm x_c) &= B \exp\left(\frac{-m\omega}{2\hbar}x_c^2\right). \\ x_c M\left(\frac{3}{4} - \frac{\lambda_{impar}}{2}, \frac{3}{2}; \frac{-m\omega}{\hbar}x_c^2\right) &= 0, \end{aligned} \quad (29)$$

ou seja, devemos pesquisar as raízes das Eqs. (28) e (29), assumindo λ_{par} e λ_{impar} como variáveis, e assim obter a energia dada por $E = \lambda_{par}\hbar\omega$ e $E = \lambda_{impar}\hbar\omega$, respectivamente.

Por outro lado supomos que o átomo de hidrogênio está enclausurado em uma esfera de raio r_c por uma barreira potencial infinita conforme potencial apresentado na expressão (2). A obtenção das energias é feita novamente pesquisando, para um dado valor do número quântico l , quais os possíveis valores do parâmetro χ que satisfazem a seguinte condição:

$$\begin{aligned} R_{\chi l}(r_c) &= A \exp\left(-\frac{r_c}{\chi}\right) \left(\frac{2r_c}{\chi}\right)^l. \\ M\left(l+1-\chi, 2l+2; \frac{2r_c}{\chi}\right) &= 0. \end{aligned} \quad (30)$$

Neste caso o parâmetro χ poderá assumir, além de valores reais não inteiros, valores imaginários. Os valores imaginários para χ estão associados às energias positivas que podem aparecer no átomo de hidrogênio confinado.

A determinação dos parâmetros λ_{par} , λ_{impar} e χ que satisfazem à condição $\Psi(\mathbf{x}_c) = 0$ pode ser realizada de forma relativamente simples utilizando tanto um programa de computação numérica como algébrica. Em particular, como justificamos na introdução deste texto, empregamos o pacote computacional *Maple* para resolver as Eqs. (28), (29) e (30), e encontrar as suas respectivas raízes. Por exemplo, na Fig. 1 apresentamos o gráfico da expressão (28) em função de λ_{par} para $x_c = 1$ em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$. Nesta figura pode-se ver cinco raízes, sendo que cada uma delas está associada a um particular estado estacionário par (e respectiva auto-energia) para o oscilador harmônico confinado.

Os algoritmos utilizados no pacote computacional *Maple* para a determinação das energias do oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio confinados são apresentados no apêndice.

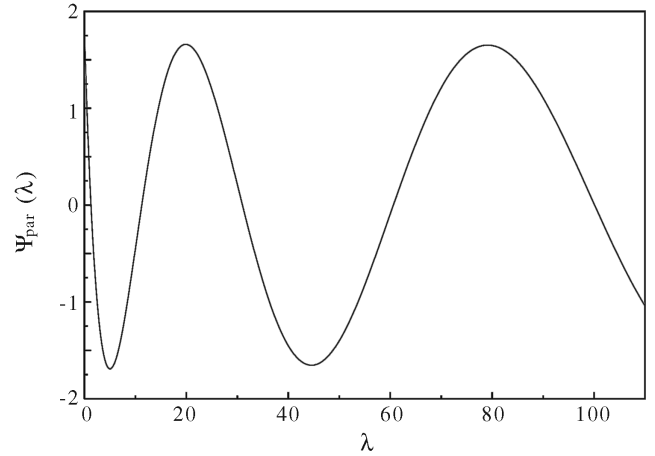


Figura 1 - Gráfico da solução par $\Psi_{par}(\pm x_c)$ [Eq. (28)] em função de λ_{par} , para $x_c = 1$, no intervalo $\lambda = 0, \dots, 110$.

4. Resultados e discussão

Nesta seção são apresentados os resultados das energias para dois sistemas quânticos confinados: o oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio. Eles foram obtidos a partir das soluções analíticas desenvolvidas nas seções anteriores e, como já foi comentado, os valores numéricos para as energias foram determinados através de um algoritmo computacional para o pacote *Maple*. Os resultados do oscilador harmônico têm as energias em unidades de $\hbar\omega$ e a distância (x_c) em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{1/2}$, enquanto os do átomo de hidrogênio estão em unidades atômicas.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de energia para os quatro primeiros estados do oscilador harmônico unidimensional confinado para diferentes tamanhos de caixa ($|x_c| = 0, 5; 1, 0; 1, 5; 2, 0; 2, 5; 3, 0; 3, 5; 4, 0; 4, 5$; e $5, 0$), além do sistema livre ($|x_c| = \infty$). Pode-se notar claramente dois efeitos sobre o espectro de energia devidos ao confinamento espacial, que são o aumento dos valores da energia e a separação entre os níveis quânticos quando da diminuição da região de confinamento.

Podemos entender este aumento dos valores da energia de um oscilador confinado comparando este com um problema padrão das disciplinas introdutórias de Mecânica Quântica, que é o poço infinito unidimensional. Ao estudarmos tal problema verificamos que as energias da partícula confinada neste poço são funções do inverso da largura do poço ao quadrado. Ou seja,

quando menor for o “raio” de confinamento maior será o valor da energia associada à qualquer estado quântico. Matematicamente, podemos entender este fenômeno da seguinte maneira: tanto as funções de onda no caso livre como no caso confinado podem ser normalizadas; geometricamente, isto significa que a área sob tais funções são as mesmas. Porém, a região na qual ela se encontra distribuída, no caso confinado, é menor; logo, as inclinações das funções de onda (ou seja, as derivadas em função do espaço) aumentarão com o confinamento. Como o operador Hamiltoniano de uma partícula em um poço infinito, na representação das coordenadas, é um operador diferencial, suas auto-energias também terão um valor maior devido ao processo de confinamento. Por outro lado, o termo da energia potencial contido no Hamiltoniano do oscilador harmônico, com o processo de confinamento, sofre sempre uma diminuição do seu valor esperado, porém a contribuição devido ao termo da energia cinética aumenta e é sempre maior que a diminuição devido ao termo potencial, aumentando os valores esperados para a energia com o confinamento.

Tabela 1 - Energias para o oscilador harmônico confinado. Energias em unidades de $\hbar\omega$ e distância (x_c) em unidades de $\frac{\hbar}{m\omega}^{\frac{1}{2}}$.

x_c	Estado (n)			
	0	1	2	3
0,5	4,9511	19,7745	44,4521	78,9969
1,0	1,2985	5,0756	11,2588	19,8997
1,5	0,6889	2,5050	5,2855	9,1354
2,0	0,5375	1,7648	3,3998	5,5846
2,5	0,5050	1,5514	2,7367	4,1843
3,0	0,5004	1,5061	2,5411	3,6642
3,5	0,5000	1,5004	2,5040	3,5233
4,0	0,5000	1,5000	2,5002	3,5017
4,5	0,5000	1,5000	2,5000	3,5001
5,0	0,5000	1,5000	2,5000	3,5000
∞	0,5000	1,5000	2,5000	3,5000

Para verificar quantitativamente isto, calculamos os valores esperados da energia cinética e da energia potencial nos dois primeiros estados para raios de confinamento iguais a 4, 1 e 4, 0 e verificamos a diferença entre os valores. Nesta região, a influência do confinamento ainda é baixa, e encontramos que o confinamento nesta região, para o estado fundamental, diminui a energia potencial em $-0,18369 \times 10^{-5}$ unidades de $\hbar\omega$ e aumenta a energia cinética $0,21038 \times 10^{-5}$ unidades de $\hbar\omega$, resultando em um incremento de $0,02669 \times 10^{-5}$ unidades de $\hbar\omega$ no valor esperado da energia. Seguindo

o mesmo raciocínio para o primeiro estado excitado temos $-0,477149 \times 10^{-4}$ unidades de $\hbar\omega$ para a energia potencial, $0,552792 \times 10^{-4}$ unidades de $\hbar\omega$ para a energia cinética e $0,75643 \times 10^{-5}$ unidades de $\hbar\omega$ para valor esperado da energia. Para uma região onde o confinamento é mais forte, raios de confinamento entre 1,1 e 1,0, encontramos respectivamente para os dois estados acima um decremento de -0,0128 e -0,0288 para a energia potencial e um aumento de 0,2137 e 0,8560 para a energia cinética, resultando no incremento de 0,2008 e 0,8272 unidades de $\hbar\omega$ no valor esperado da energia.

Outra característica observada na Tabela 1 é que os estados mais excitados sofrem maior influência do confinamento, pois mesmo para caixas maiores suas energias apresentam diferença para o valor do sistema livre. Por exemplo, para uma caixa de $|x_c| \approx 3,5$, a energia do estado fundamental já é a mesma, dentro da precisão apresentada, que a do sistema livre, enquanto que para o 3º estado excitado isso só ocorre para $|x_c| \approx 5,0$.

Por outro lado, os resultados para o átomo de hidrogênio confinado são apresentados nas Tabelas 2 e 3 e na Fig. 2. As energias para os seis primeiros estados do átomo de hidrogênio (1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d) para diferentes raios de confinamento e para o sistema livre são mostradas na Tabela 2 e na Fig. 2, enquanto na Tabela 3 é apresentado o valor esperado médio do raio $\langle r \rangle$ para os estados 1s e 2s para diferentes r_c . Os resultados para $\langle r \rangle$ dependem diretamente da forma da função de onda associada ao particular estado eletrônico, explicitando assim a influência do confinamento sobre a função de onda do sistema.

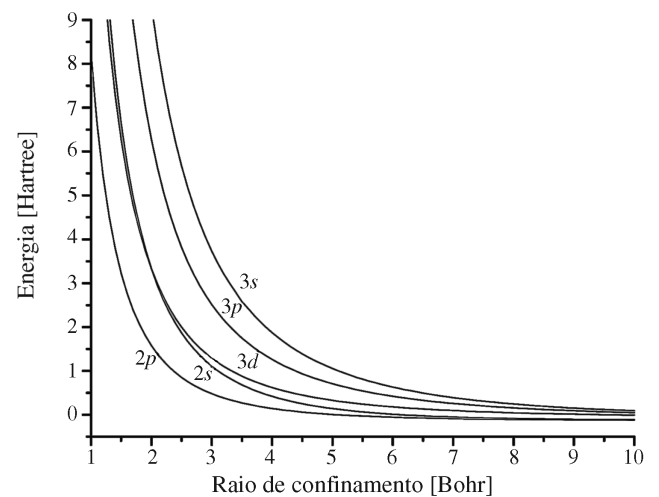


Figura 2 - Níveis de energia em função do raio de confinamento (r_c) para diferentes estados do átomo de hidrogênio.

Tabela 2 - Níveis de energia para o átomo de hidrogênio confinado. Energia em Hartree e raio r_c em Bohr.

r_c	Estado					
	1s	2s	2p	3s	3p	3d
0,5	14,75	72,67	36,66	170,5	114,6	63,16
1,0	2,374	16,57	8,223	40,86	27,47	14,97
1,5	0,4370	6,644	3,231	17,36	11,68	6,285
2,0	-0,1250	3,327	1,576	9,314	6,269	3,327
3,0	-0,4240	1,112	0,4812	3,735	2,512	1,293
4,0	-0,4833	0,4202	0,1435	1,873	1,261	0,6214
6,0	-0,4993	0,0127	-0,0556	0,6317	0,4215	0,1803
9,0	-0,5000	-0,1028	-0,1137	0,1533	0,0926	0,0140
15,0	-0,5000	-0,1245	-0,1248	-0,0269	-0,0350	-0,0466
∞	-0,5000	-0,1250	-0,1250	-0,0556	-0,0556	-0,0556

Tabela 3 - Valor médio do raio $\langle r \rangle$ para o átomo de hidrogênio confinado. Distância em Bohr.

r_c	Estado	
	1s	2s
1,0	0,4683	0,5033
1,5	0,6748	0,7599
2,0	0,8594	1,0220
3,0	1,1532	1,5684
4,0	1,3417	2,1462
6,0	1,4809	3,3080
15,0	1,5000	5,8688
∞	1,5000	6,0000

Com relação à energia, podem ser notadas os mesmos efeitos do confinamento encontrados para o oscilador harmônico. Ressaltamos que, neste caso, aparecem níveis positivos de energia para o átomo de hidrogênio, isto é, a situação onde o elétron exerce pressão sobre a parede da esfera. O raio no qual a energia torna-se zero é chamado de raio crítico (veja, por exemplo, Ref. [14]). Para raios menores do que o raio crítico, o valor esperado da energia cinética, devido ao impulso da parede da esfera confinante sobre o elétron, supera o efeito do potencial coulombiano de ligação, fazendo com que a energia total seja positiva e o comportamento do elétron se aproxime ao de uma partícula em uma caixa esférica impenetrável. Tal comportamento também ocorre no caso do oscilador harmônico, porém naquele caso as energias são sempre positivas devido à forma do potencial. Além disso, outra propriedade importante observada é a quebra de degenerescência dos estados $2s$ e $2p$, e $3s$, $3p$ e $3d$, entre outros, devido à presença da barreira de confinamento. Podemos verificar que quando o raio de confinamento diminui os estados ns tendem a ter maiores valores de energia que os estados np , enquanto os estados np tendem a ter valores maiores que os estados nd , e assim por diante. É interessante salientar que devido ao confinamento espacial podem ocorrer degenerescências aci-

dentais entre estados com momento angular diferentes, como a observada com os estados $2s$ e $3d$ para $r_c \approx 2,0$.

De fato, a degenerescência do átomo de hidrogênio livre no número quântico magnético m existe por causa da dependência do potencial coulombiano somente com a coordenada r , assegurando que a energia total não dependa da orientação espacial do átomo, pois m não aparece na equação radial. Já a degenerescência acidental que ocorre no número quântico azimutal l é consequência da forma particular do potencial coulombiano. Portanto, o fato de a compressão no átomo de hidrogênio confinado ser isotrópica assegura que uma quebra dos subníveis magnéticos não ocorra, e uma quebra de degenerescência em l ocorra devido à violação da condição de que o potencial seja puramente coulombiano em todo espaço. Assim, as formas das funções de onda fazem com que os subníveis de menor momento angular total tenham as suas energias aumentadas proeminentemente com relação aos outros; como isso ocorre diferentemente para cada nível energético com número quântico principal n , então podem ocorrer degenerescências acidentais entre níveis com números quânticos principais e azimutais diferentes.

Além disso, na Tabela 3 é possível verificar que para raios de confinamento pequenos o valor esperado médio do raio $\langle r \rangle$ para diferentes estados eletrônicos tendem a ficar muito próximos, e se separam quando r_c aumenta. E como $\langle r \rangle$ pode ser relacionado com o momento de dipólo elétrico do átomo de hidrogênio, verifica-se que o confinamento reduz o dipolo de diferentes estados eletrônicos, aproximando os seus valores. Este resultado mostra que a função de onda radial fica, devido ao confinamento, limitada a uma pequena região do espaço.

Também verificamos a utilidade do modelo proposto para o átomo de hidrogênio confinado no estudo de sistemas físicos reais utilizando-o para estimar o raio de confinamento de um sistema real. Para isso calculamos o desvio percentual, φ , da constante de acoplamento

hiperfino, a , desse sistema no estado $1s$, com referência ao valor para o sistema livre, a_0 . A constante de acoplamento hiperfino é uma medida da densidade de spin do elétron e o desvio percentual pode ser medido através de técnicas experimentais. Esse desvio é dado por

$$\varphi = (a - a_0) / a_0, \quad (31)$$

sendo

$$a = (8\pi/3)\mu_e\mu_n \left| \Psi_{100}(\vec{0}) \right|^2 \quad (32)$$

onde μ_e e μ_n são os momentos magnéticos do elétron e do núcleo, e $\Psi_{100}(\vec{0})$ é a função de onda do estado fundamental em $\vec{r} = 0$. Buchachenko [15] colecionou alguns valores experimentais de φ para o átomo de hidrogênio e outros átomos. Ele mostrou que o desvio φ depende tanto da matriz em que o átomo é aprisionado como do método de geração do confinamento do átomo. Se considerarmos alguns desses valores e compararmos com valores obtidos com os nossos cálculos teóricos, nós poderemos estimar o raio de confinamento a que está submetido o átomo gerado pela matriz utilizada. Por exemplo, para uma matriz de Ne e aprisionando o átomo de hidrogênio usando fotólise de HI em matriz, estimamos um raio de confinamento de $2,9 a_0$, enquanto que utilizando uma matriz de Kr e aprisionando o átomo usando depósito em SiO_2 estimamos um raio de confinamento de $1,2 a_0$.

5. Conclusão

Neste texto vimos que as soluções analíticas para o oscilador harmônico unidimensional e para o átomo de hidrogênio contêm um conjunto de funções conhecidas na literatura – funções hipergeométricas confluentes. Mostramos que essas funções recaem em outras funções também conhecidas na literatura – os polinômios de Hermite e os polinômios associados de Laguerre – quando consideramos as condições de contorno impostas sobre o sistema livre dadas por um dos princípios básicos da mecânica quântica.

Discutimos também que o confinamento espacial sobre um sistema quântico pode ser realizado de várias formas. Em particular, nós o introduzimos através da imposição de condições de contorno sobre a função de onda do sistema, fazendo com que esta se anule em uma determinada superfície de confinamento. A partir dessa condição é que determinamos os espectros de energia dos sistemas confinados, pesquisando as raízes das funções hipergeométricas confluentes com o uso do pacote computacional *Maple*.

Por fim, apresentamos os valores de energia dos dois sistemas em questão para vários estados e diferentes raios de confinamento, além do valor esperado médio do raio para o átomo de hidrogênio. Observamos nestes resultados que as condições de contorno influenciam diretamente na solução destes problemas, ou seja, nas autoenergias e auto-funções de onda, tendo efeitos comuns

que ocorrem devido à influência do confinamento espacial sobre o espectro de energia desses sistemas físicos; por exemplo, o crescimento dos valores de energia com o aumento do confinamento e a maior influência do confinamento para níveis de energia mais altos. No caso do átomo de hidrogênio, também notamos a quebra da degenerescência de diferentes estados eletrônicos devido ao confinamento.

Reafirmamos aqui a importância do estudos de sistemas confinados na explicação de propriedades de sistemas físicos e ressaltamos que ambos os sistemas abordados neste texto são amplamente estudados em diversos trabalhos, existindo vários textos na literatura que tratam de tais sistemas (ver as Refs. [16, 17, 18, 19], entre outras). Com efeito, devido a simplicidade do problema e ao fato de serem uns dos poucos sistemas com solução analítica, o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio são bastante úteis para testar novas metodologias para o estudo de sistemas confinados.

Assim, procuramos apresentar, de forma didática, uma breve introdução ao estudo de sistemas quânticos confinados por meio da solução de sistemas solúveis analiticamente, além das principais características dos sistemas quânticos confinados. Esperamos, assim, ter fornecido ao leitor a motivação necessária para prosseguir no estudo desses sistemas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] W. Jaskólski, Phys. Rep. **271**, 1 (1996).
- [2] M. Grinberg, W. Jaskólski, Cz. Koepke, J. Planelles e M. Janowicz, Phys. Rev. B **50**, 6504 (1994).
- [3] A. Michels, J. de Boer e A. Bijl, Physica **4**, 981 (1937).
- [4] T. Guillot, Space Sci. **47**, 1183 (1999).
- [5] L. Pauling e E.B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics - With Applications to Chemistry* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1935).
- [6] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica dos Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas* (Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1979).
- [7] G.B. Arfken e H.J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, New York, 1995), 4ª edição.
- [8] M. Abramowitz e I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, Canada, 1965).
- [9] A.V. Bunge, *Introdução a Química Quântica* (Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1997).
- [10] L.S. Costa, F.V. Prudente, P.H. Acioli, J.J. Soares Neto e J.D.M. Vianna, J. Phys. B **32**, 2461 (1999).

- [11] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloe, *Quantum Mechanics* (John Wiley, Nova York, 1977), v. 1.
- [12] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, Singapore, 1968), third edition.
- [13] J.D.M. Vianna, S. Canuto e A. Fazzio, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Editora Livraria de Física, São Paulo, 2004).
- [14] Y.P. Varshni, J. Phys. B **31**, 2849 (1998).
- [15] A.L. Buchachenko, J. Phys. Chem. B **105**, 5839 (2001).
- [16] N. Aquino, J. Phys. A **30**, 2403 (1997).
- [17] F.M. Fernández e E.A. Castro, Phys. Rev. A **24**, 2883 (1981).
- [18] Y.P. Varshni, J. Phys. B **30**, L589 (1997).
- [19] A. Banerjee, K.D. Sen, J. Garza e R. Vargas, J. Chem. Phys. **116**, 4054 (2002).

Apêndice

Algoritmo utilizado para a obtenção das energias do oscilador harmônico:

```
> raio:=0.5;
  raio := 0.5
> beta1:=1/2;
  beta1 := 1/2
> alpha1:=fsolve(exp(-(raio**2)/2)*hypergeom([a1],[beta1],raio**2)=0,
  a1,-9..0);
  alpha1 := -2.225564662
> plot(exp(-(x**2)/2)*hypergeom([alpha1],[beta1],x**2),x=-raio..raio);
> E1:=(-2*(alpha1)+beta1);
  E1 := 4.951129324
> beta2:=3/2;
  beta2 := 3/2
> alpha2:=fsolve(exp(-(raio**2)/2)*raio*hypergeom([a2],[beta2],raio**2)=0,
  a2,-30..0);
  alpha2 := -9.137267090
> plot(exp(-(x**2)/2)*x*hypergeom([alpha2],[beta2],x**2),x=-raio..raio);
> E2:=(-2*(alpha2)+beta2);
  E2 := 19.77453418
```

Algoritmo utilizado na obtenção das energias do átomo de hidrogênio:

```
> l:=0;
  l := 0
> r:=2;
  r := 2
> grau:=4;
  grau := 4
> Hipergeom:=expand(sum('product((1+1-x+k)/(2*1+2+k),
  k=0..j-1)*(((2*r)/x)^j)/j!', 'j'=0..grau));
  Hipergeom := -1/45-2/9*1/x+8/9/x^2-16/9*1/(x^3)+32/15/x^4
> f:=expand(x^grau*Hipergeom)=0;
  f := -1/45*x^4-2/9*x^3+8/9*x^2-16/9*x+32/15 = 0
> fsolve(f,x,complex);
  -13.45436881, .7271844067-1.743220366*I,
  .7271844067+1.743220366*I,2.000000000
> sols:=[fsolve(f,x,complex)];
  sols := [-13.45436881, .7271844067-1.743220366*I,
  .7271844067+1.743220366*I, 2.000000000]
> x:=sols[4];
  x := 2.000000000
> E:=-1/(2*(x^2));
  E := -.1250000000
```

Obs.: Como sabemos, as funções hipergeométricas possuem um número infinito de termos, entretanto, por questões didáticas, no algoritimo acima aproximamos a função hipergeométrica a uma série de grau igual a 4. No entanto, na prática a aproximação foi feita para um grau bem maior, de modo que o erro em representar a função hipergeométrica confluyente por um polinômio finito fosse bem pequeno; de fato o maior número de termos que conseguimos com o *Maple* foi até o grau 80. Na Tabela 4 mostramos, para alguns níveis e raios de confinamento, a convergência dos valores de energia variando o número de termos no truncamento da função hipergeométrica, e observamos que para número de termos maiores que 50 os valores de energia atingiram a convergência dentro do número de casas decimais considerado.

Tabela 4 - Convergência dos valores de energia para diferentes estados do átomo de hidrogênio confinado com o aumento do número de termos no truncamento da função hipergeométrica confluyente. Energia em Hartree e raio r_c em Bohr.

Nº de termos	estado					
	$2s^\dagger$	$2s^*$	$2p^\ddagger$	$3s^*$	$3d^\dagger$	$3d^*$
10	3.089	0.1142	0.79246	-0.223	3.804	0.2180
20	9.049	0.4156	1.5743	0.391	11.71	0.5903
30	16.72	0.4202	1.5760	1.126	14.97	0.6214
40	16.57	0.4202	1.5760	1.898	14.97	0.6214
50	16.57	0.4202	1.5760	1.873	14.97	0.6214
60	16.57	0.4202	1.5760	1.873	14.97	0.6214
70	16.57	0.4202	1.5760	1.873	14.97	0.6214
80	16.57	0.4202	1.5760	1.873	14.97	0.6214

$^\dagger r_c = 1.0$ Bohr; $^\ddagger r_c = 2.0$ Bohr; $^* r_c = 4.0$ Bohr.