

Estrutura da Matéria

Semana 04, Aula07, Texto de Apoio

Átomos

Introdução à Estrutura Eletrônica

Prof. Marcio T. do N. Varella

Sumário

1	Leitura Complementar	2
2	Apêndices	2
2.1	Apêndice A: Energia do Átomo de Hélio	2
2.1.1	Estado Fundamental $1s^2$	2
2.1.2	Estado Excitado b^1p^1	4
2.2	Apêndice B: Método Variacional	5
2.3	Apêndice C: Cálculo das Integrais h e J para o Estado $1s^2$	6

1 Leitura Complementar

[1]. Sítio para visualização dos orbitais do átomo de hidrogênio:

<http://www.falstad.com/qmatom/>

[2]. José David M. Vianna, Adalberto Fazzio e Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, 2004.

[3]. Peter Atkins e Ronald Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4ª Ed., Oxford University Press, 2005.

[4]. Christopher J. Foot, *Atomic Physics*, Oxford University Press, 2005.

2 Apêndices

2.1 Apêndice A: Energia do Átomo de Hélio

2.1.1 Estado Fundamental $1s^2$

Embora o curso de Física Quântica não seja, formalmente, pré-requisito para Estrutura da Matéria, é essencialmente impossível discutir as propriedades de átomos e moléculas sem recorrer à Mecânica Quântica. Ao longo do texto, o formalismo foi deixado de lado, mas a discussão abaixo fará referência a aspectos básicos, como vetores de estado, funções de onda, produtos escalares e valores esperados.

O estado fundamental do átomo de hélio, dado na eq. (22) do texto-base, foi escrito utilizando notação híbrida: o estado orbital, $\psi_{\text{orb}} = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)$, foi expresso em termos das funções de onda (projeções dos vetores de estado sobre as posições eletrônicas), enquanto o estado de spin, $\psi_{\text{singleto}}(1, 2)$, apenas indicou o “rótulo” (1 ou 2) de cada elétron. Embora vetores de estado fossem a alternativa mais consistente, a opção por funções de onda se baseou na premissa de maior familiaridade por parte dos estudantes. Para realizar brevíssima revisão, vamos admitir que H seja a Hamiltoniana de uma partícula sem spin, e $\chi(\mathbf{r})$ a sua função de onda. É usual impor a condição de norma unitária,

$$\int d^3\mathbf{r} \chi^*(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}) = 1, \quad (1)$$

onde $\int d^3\mathbf{r}$ denota a integral sobre todo o espaço (\mathbb{R}^3). Sendo o produto escalar entre duas funções de onda, $\chi(\mathbf{r})$ e $\xi(\mathbf{r})$, definido como

$$\int d^3\mathbf{r} \chi^*(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

a eq. (1) afirma que o produto escalar de $\chi(\mathbf{r})$ consigo mesma é igual a 1. Essa condição é conveniente, pois o integrando $\chi^*(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}) = |\chi(\mathbf{r})|^2$ define a densidade de probabilidade de observar a partícula na posição \mathbf{r} , isto é, a probabilidade de observá-la em um volume diferencial $d^3\mathbf{r} = dzdydz$, em torno da posição \mathbf{r} , é $dP = |\chi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}$. Assim, (1) garante que a soma (integral) das probabilidades é igual a 1. O valor esperado da energia, para a partícula com função de onda $\chi(\mathbf{r})$, é dado por

$$E_\chi = \int d^3\mathbf{r} \chi^*(\mathbf{r}) H \chi(\mathbf{r}). \quad (3)$$

A generalização dos resultados acima para o caso de um sistema de duas partículas sem spin é imediata. Por conveniência, iremos admitir que a função de onda pode ser

escrita em termos do produto $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2)$, onde $\chi_1(\mathbf{r}_1)$ e $\chi_2(\mathbf{r}_2)$ são funções de onda normalizadas de acordo com (1). Assim,

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d^3\mathbf{r}_1 |\chi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \int d^3\mathbf{r}_2 |\chi_2(\mathbf{r}_2)|^2 = 1. \quad (4)$$

Além disso, em vista da eq. (9) do texto-base, iremos admitir que a Hamiltoniana de duas partículas possa ser escrita na forma $H = H_1 + H_2 + V_{12}$, onde o termo H_1 apenas opera sobre a partícula 1, H_2 apenas sobre a partícula 2, enquanto V_{12} opera sobre ambas. O valor esperado da energia será

$$\begin{aligned} E_\chi &= \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H_1 \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ &+ \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H_2 \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V_{12} \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\ &= \int d^3\mathbf{r}_1 \chi_1^*(\mathbf{r}_1) H_1 \chi_1(\mathbf{r}_1) \int d^3\mathbf{r}_2 |\chi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + \int d^3\mathbf{r}_1 |\chi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi_2^*(\mathbf{r}_2) H_2 \chi_2(\mathbf{r}_2) + \\ &+ \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi_1^*(\mathbf{r}_1) \chi_2^*(\mathbf{r}_2) V_{12} \chi_1(\mathbf{r}_1) \chi_2(\mathbf{r}_2) \implies \\ &\implies E_\chi = \int d^3\mathbf{r}_1 \chi_1^*(\mathbf{r}_1) H_1 \chi_1(\mathbf{r}_1) + \int d^3\mathbf{r}_2 \chi_2^*(\mathbf{r}_2) H_2 \chi_2(\mathbf{r}_2) + \\ &+ \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\chi_1(\mathbf{r}_1)|^2 V_{12} |\chi_2(\mathbf{r}_2)|^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Caso as duas partículas em questão sejam elétrons, será necessário considerar os possíveis estados de spin, isto é, o singlete ($S = 0, M_S = 0$) e as três componentes do tripleto ($S = 1, M_S = -1, 0, 1$). A função de onda orbital depende das variáveis contínuas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , pois o vetor de estado pode ser projetado sobre qualquer ponto $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Iremos definir autofunções de spin, $\psi_{M_S}^S$, em termos das variáveis discretas (s, m_s) , que podem assumir valores $s = 0, 1$ e $-s \leq m_s \leq s$. Assim, o singlete será denotado por $\psi_0^0(s, m_s)$, enquanto as componentes do tripleto por $\psi_{-1}^1(s, m_s)$, $\psi_0^1(s, m_s)$ e $\psi_1^1(s, m_s)$. A propriedade relevante das autofunções é a sua ortonormalidade, ou seja, são normalizadas e ortogonais,

$$\sum_{s=0}^1 \sum_{m_s=-s}^s \psi_{M_S}^{S*}(s, m_s) \psi_{M_S'}^S(s, m_s) = \delta_{SS'} \delta_{M_S M_S'}. \quad (6)$$

Caso não haja familiaridade com a função delta de Kronecker, sua definição é $\delta_{ij} = 0$, caso $i \neq j$, enquanto $\delta_{ij} = 1$, caso $i = j$. Cabe mencionar que (6) é o produto escalar entre $\psi_{M_S}^S$ e $\psi_{M_S'}^S$, no qual a soma sobre as variáveis discretas de spin é análoga à integração sobre variáveis contínuas em (2).

Retomando o estado fundamental do átomo de hélio, eq. (22) do texto-base, identificaremos $\psi_{\text{singlete}}(1, 2)$ com a autofunção $\psi_0^0(m, s)$, de sorte que $\Psi_{1s^2}(1, 2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \times \psi_0^0(m, s)$. O valor esperado da energia será obtido pela integração sobre as variáveis contínuas de posição e somatório sobre as variáveis discretas de spin,

$$E_{1s^2} = \sum_{s=0}^1 \sum_{m_s=-s}^s \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \Psi_{1s^2}^*(1, 2) H_{\text{ele}} \Psi_{1s^2}(1, 2),$$

onde H_{ele} é dada em (9) do texto-base. Assim,

$$E_{1s^2} = \left[\sum_{s=0}^1 \sum_{m_s=-s}^s |\psi_0^0(s, m_s)|^2 \right] \times \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_2) H_{\text{ele}} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) ,$$

onde se utilizou (6). Identificando $\phi_{1s}(\mathbf{r}_1) = \chi_1(\mathbf{r}_1)$ e $\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \chi_2(\mathbf{r}_2)$, poderemos recorrer a (5) e obter

$$E_{1s^2} = 2h + J ,$$

com

$$h = \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_1}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_1} \right] \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) = \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_2) \left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_2}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_2} \right] \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) ,$$

valendo lembrar que as varáveis de integração são mudas, de forma que os valores esperados de H_1 e H_2 , tomados sobre a mesma função de onda ϕ_{1s} , são iguais. Finalmente,

$$J = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 .$$

2.1.2 Estado Excitado b^1p^1

O estado formado pela ocupação simples dos orbitais ϕ_b e ϕ_p pode ter spin singlete ou tripleto,

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_{bp}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) + \phi_b(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1)] \times \psi_{\text{singlete}}(1, 2) \\ {}^3\Psi_{bp}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1)] \times \psi_{\text{tripleto}}(1, 2) \end{aligned} , \quad (7)$$

em acordo com o Princípio de Pauli. Iremos admitir que os orbitais buraco (b) e partícula (p) são ortogonais,

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r})\phi_p(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \phi_p^*(\mathbf{r})\phi_b(\mathbf{r}) = \delta_{bp} , \quad (8)$$

hipótese razoável, pois as autofunções de uma dada Hamiltoniana gozam dessa propriedade. Embora mantendo a notação de complexo conjugado, também admitiremos que os orbitais são reais, como usual. Identificando $\psi_{\text{singlete}}(1, 2) = \psi_0^0(s, m_s)$ uma vez mais, poderemos escrever a energia do estado singlete na forma

$$\begin{aligned} E_{\text{sing}} &= \sum_{s=0}^1 \sum_{m_s=-s}^s \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 {}^1\Psi_{bp}^*(1, 2) H_{\text{ele}} {}^1\Psi_{bp}(1, 2) = \left[\sum_{s=0}^1 \sum_{m_s=-s}^s |\psi_0^0(s, m_s)|^2 \right] \times \\ &\times \frac{1}{2} \left[\int d^3\mathbf{r}_1 \phi_b^*(\mathbf{r}_1) H_1 \phi_b(\mathbf{r}_1) + \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_p^*(\mathbf{r}_1) H_1 \phi_p(\mathbf{r}_1) + \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_2) H_2 \phi_b(\mathbf{r}_2) + \right. \\ &\quad \left. + \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_p^*(\mathbf{r}_2) H_2 \phi_p(\mathbf{r}_2) + \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_1) \phi_p^*(\mathbf{r}_2) V_{12} \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_p(\mathbf{r}_2) + \right. \\ &\quad \left. + \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \phi_p^*(\mathbf{r}_1) V_{12} \phi_b(\mathbf{r}_2) \phi_p(\mathbf{r}_1) + \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_1) \phi_p^*(\mathbf{r}_2) V_{12} \phi_b(\mathbf{r}_2) \phi_p(\mathbf{r}_1) + \right. \end{aligned}$$

$$\left. \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_2)\phi_p^*(\mathbf{r}_1)V_{12}\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) \right] ,$$

onde se utilizou (8). Rememorando a eq (9) do texto-base, iremos definir

$$h_b = \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_b^*(\mathbf{r}_1)H_1\phi_b(\mathbf{r}_1) = \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_2)H_2\phi_b(\mathbf{r}_2) ,$$

$$h_p = \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_p^*(\mathbf{r}_1)H_1\phi_p(\mathbf{r}_1) = \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_p^*(\mathbf{r}_2)H_2\phi_p(\mathbf{r}_2) ,$$

$$\begin{aligned} J_{bp} &= \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_1)\phi_p^*(\mathbf{r}_2)V_{12}\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) = \\ &= \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_2)\phi_p^*(\mathbf{r}_1)V_{12}\phi_b(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1) , \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} K_{bp} &= \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_1)\phi_p^*(\mathbf{r}_2)V_{12}\phi_b(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \\ &= \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_2)\phi_p^*(\mathbf{r}_1)V_{12}\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) , \end{aligned}$$

obtendo

$$E_{\text{sing}} = h_b + h_p + J_{bp} + K_{bp} .$$

É deixado como exercício verificar que

$$E_{\text{trip}} = h_b + h_p + J_{bp} - K_{bp}$$

para qualquer das três componentes do estado tripleto (perceba que o sinal negativo resulta da anti-simetria da função de onda orbital).

2.2 Apêndice B: Método Variacional

O Método Variacional se baseia em dois teoremas. O primeiro afirma que o valor esperado da energia,

$$E = \frac{\int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})H\psi(\mathbf{r})}{\int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})} ,$$

onde H é a Hamiltoniana de interesse e $\psi(\mathbf{r})$ a função de onda do sistema (não necessariamente normalizada), tem extremos nas autofunções de H . Isso significa que ao tomar variações arbitrárias da função de onda, $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r})$, a variação de primeira ordem da energia será nula ($\delta E = 0$), caso $H\psi = E\psi$. A demonstração é simples, mas não será reproduzida aqui. O segundo teorema, de grande utilidade prática, afirma que o valor esperado da energia é mínimo para o estado fundamental de H . Para demonstrá-lo, vamos admitir um conjunto discreto de autoestados e autovalores,

$$H\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n .$$

Expandindo $\psi(\mathbf{r})$ na base dos autoestados $\varphi(\mathbf{r})$,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n\varphi_n(\mathbf{r}) ,$$

e impondo que ψ seja normalizado, $\int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$, teremos

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} c_{n'}^* \left[\int d^3\mathbf{r} \varphi_{n'}^*(\mathbf{r}) H \varphi_n(\mathbf{r}) \right] c_n = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} c_{n'}^* \delta_{n'n} \varepsilon_n c_n = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \varepsilon_n .$$

Sendo $\varepsilon_n \leq \varepsilon_0$,

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \varepsilon_n \leq \varepsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \implies E \leq \varepsilon_0 . \quad (9)$$

Note que $E = \varepsilon_0$ quando $\psi = \varphi_0$. A utilidade de (9) resulta da possibilidade de “chutar” uma função de onda aproximada, ψ , dependente de um conjunto de parâmetros, $\{\gamma_i\}$, que podem ser escolhidos de forma a minimizar o valor esperado da energia. Para ilustração, vamos admitir que H seja a Hamiltoniana de uma partícula sem spin, e que a função de onda “chutada”, dita *função tentativa*, dependa apenas de um parâmetro, $\psi(\mathbf{r}; \gamma)$. O valor esperado da energia será função do parâmetro variacional γ ,

$$E(\gamma) = \frac{\int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}; \gamma) H \psi(\mathbf{r}; \gamma)}{\int d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}; \gamma)|^2} ,$$

sendo possível impor a condição $dE/d\gamma = 0$ para obter a menor energia fornecida pela função tentativa. No texto-base, o orbital hidrogenoide foi utilizado como função tentativa, tendo sido a carga nuclear efetiva Z' tratada como parâmetro variacional.

2.3 Apêndice C: Cálculo das Integrais h e J para o Estado $1s^2$

A energia do estado $1s^2$ do átomo de hélio é dada nas expressões (23) a (25) do texto-base, em função do orbital ϕ_{1s} . Utilizando a função tentativa hidrogenoide, eq. (26) do texto-base, a energia foi escrita em função do parâmetro variacional Z' , conforme a eq. (27) do texto-base. A passagem de (23) a (27), no texto-base, requer o cálculo das integrais h e J , definidas em (24) e (25) no texto-base, utilizando a expressão (26) do texto-base.

O termo h resulta dos elementos de matriz das Hamiltonianas hidrogenoides, H_1 e H_2 , sendo igual para os elétrons 1 e 2, como detalhado no Apêndice A. Dessa forma, podemos omitir os índices eletrônicos nas variáveis de integração,

$$h = \int d^3\mathbf{r} \phi_{1s}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \phi_{1s}(\mathbf{r}) .$$

Iremos tratar os termos cinético e potencial separadamente, $h = t + v$. Como o orbital hidrogenoide $1s$ depende apenas da coordenada radial (r), é vantajoso utilizar coordenadas esféricas, pois o tratamento das coordenadas angulares torna-se trivial. No termo cinético, basta considerar a componente radial do Laplaciano, pois $\frac{\partial}{\partial \theta} \phi_{1s} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \phi_{1s} = 0$. Sendo $\nabla_r^2 \phi_{1s} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \phi_{1s})$ a componente radial, iremos reescrever (26) do texto-base em função do número atômico efetivo Z' , obtendo

$$t = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right) \int d^3\mathbf{r} e^{-Z'r/a_0} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(r e^{-Z'r/a_0} \right) .$$

As integrais angulares são imediatas,

$$\int d^2\mathbf{r} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 2\pi \times 2 = 4\pi ,$$

e

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(r e^{-Z'r/a_0} \right) = \left[\left(\frac{Z'}{a_0} \right)^2 - \frac{2}{r} \left(\frac{Z'}{a_0} \right) \right] e^{-Z'r/a_0},$$

donde

$$t = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right) 4\pi \int_0^\infty r^{\cancel{2}} dr e^{-Z'r/a_0} \frac{1}{\cancel{r}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(r e^{-Z'r/a_0} \right) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{Z'^2}{a_0^2}. \quad (10)$$

Para obter (10), é necessário realizar integrações por partes do tipo

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r e^{-Z'r/a_0} dr &= -\frac{a_0}{Z'} \left[r e^{-Z'r/a_0} \right]_0^\infty + \frac{a_0}{Z'} \int_0^\infty e^{-Z'r/a_0} dr = \\ &= -\left(\frac{a_0}{Z'} \right)^2 \left[e^{-Z'r/a_0} \right]_0^\infty = \left(\frac{a_0}{Z'} \right)^2, \end{aligned} \quad (11)$$

e

$$\int_0^\infty r^2 e^{-Z'r/a_0} dr = -\frac{a_0}{Z'} \left[r^2 e^{-Z'r/a_0} \right]_0^\infty + 2 \left(\frac{a_0}{Z'} \right) \int_0^\infty r e^{-Z'r/a_0} dr = 2 \left(\frac{a_0}{Z'} \right)^3. \quad (12)$$

No termo de atração nuclear, as integrais angulares serão novamente triviais,

$$\begin{aligned} v &= \left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right) 4\pi \int_0^\infty r^{\cancel{2}} dr e^{-Z'r/a_0} \left(-\frac{Ze^2}{\cancel{r}} \right) e^{-Z'r/a_0} = -4Ze^2 \left(\frac{Z'^3}{a_0^3} \right) \int_0^\infty dr r e^{-2Z'r/a_0} = \\ &= -4Ze^2 \left(\frac{Z'^3}{a_0^3} \right) \left(\frac{a_0}{2Z'} \right)^2 = -Ze^2 \frac{Z'}{a_0}. \end{aligned} \quad (13)$$

Vale salientar que a carga nuclear efetiva (Z') é o parâmetro variacional da função tentativa. Como não realizamos qualquer aproximação para a Hamiltoniana, a atração nuclear dever ser escrita em termos do número atômico do núcleo (Z). Finalmente,

$$h = t + v = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{Z'^2}{a_0^2} - Ze^2 \frac{Z'}{a_0}. \quad (14)$$

O cálculo da integral de Coulomb,

$$\begin{aligned} J &= \int d^3\mathbf{r} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 = \\ &= \left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 e^{-2Z'r_1/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-2Z'r_2/a_0}, \end{aligned}$$

é mais trabalhoso, em vista do termo $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1}$. Será interessante recorrer a uma identidade conhecida,

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (15)$$

de forma que

$$J = \left(\frac{Z'^3}{a_0^3} \right)^2 \left(\frac{e^2}{2\pi^4} \right) \int \frac{d^3\mathbf{k}}{k^2} \int d^3\mathbf{r}_1 \exp \left(-\frac{2Z'}{a_0} r_1 + i\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k} \right) \times$$

$$\times \int d^3 \mathbf{r}_2 \exp \left(-\frac{2Z'}{a_0} r_2 - i \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k} \right) .$$

Na integração sobre todo o espaço (\mathbb{R}^3) das variáveis \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , temos liberdade para escolher a orientação do sistema de coordenadas. Uma escolha conveniente é $\hat{\mathbf{z}} = \hat{\mathbf{k}}$, de forma que os ângulos entre os vetores, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 = kr_1 \cos(\theta_1)$ e $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 = kr_2 \cos(\theta_2)$, coincidam com os ângulos polares das coordenadas esféricas, $\mathbf{r}_1 = (r_1, \theta_1, \varphi_1)$ e $\mathbf{r}_2 = (r_2, \theta_2, \varphi_2)$. Assim,

$$j_1(k) \equiv \int d^3 \mathbf{r}_1 \exp \left(-\frac{2Z'}{a_0} r_1 + i \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k} \right) = \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \times \\ \times \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \exp \left[\left(-\frac{2Z'}{a_0} + ik \cos\theta_1 \right) r_1 \right] .$$

Mediante a mudança de variável $u = \cos\theta_1$, com $du = -\sin\theta_1 d\theta_1$, será conveniente realizar primeiro a integral angular,

$$j_1(k) = 2\pi \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-\frac{2Z'}{a_0} r_1} \int_{-1}^1 du e^{ikur_1} = 2\pi \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-\frac{2Z'}{a_0} r_1} \frac{1}{ikr_1} (e^{ikr_1} - e^{-ikr_1}) = \\ = \frac{2\pi}{ik} \left[\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{(-\frac{2Z'}{a_0} + ik)r_1} - \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{(-\frac{2Z'}{a_0} - ik)r_1} \right] = \\ = \frac{2\pi}{ik} \left[\left(\frac{a_0}{2Z' - ik a_0} \right)^2 - \left(\frac{a_0}{2Z' + ik a_0} \right)^2 \right] = \frac{\left(\frac{16\pi Z'}{a_0} \right)^2}{\left[\left(\frac{2Z'}{a_0} \right)^2 + k^2 \right]^2} ,$$

onde, na última passagem, utilizamos (11) e a identidade de números complexos, $\frac{1}{(z^*)^2} - \frac{1}{z^2} = \frac{z^2 - (z^*)^2}{|z|^4}$. Notando que

$$j_2(k) \equiv \int d^3 \mathbf{r}_2 \exp \left(-\frac{2Z'}{a_0} r_2 - i \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k} \right) = j_1^*(k) = j_1(k) ,$$

pois $j_1(k) \in \mathbb{R}$, teremos, finalmente (integrals angulares triviais, uma vez mais),

$$J = \left(\frac{Z'^3}{a_0^3} \right)^2 \left(\frac{e^2}{2\pi^4} \right) \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{k^2} j_1^2(k) = \left(\frac{Z'^3}{a_0^3} \right)^2 \left(\frac{e^2}{2\pi^4} \right) (4\pi) \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{k^2} \frac{\left(\frac{16\pi Z'}{a_0} \right)^2}{\left[\left(\frac{2Z'}{a_0} \right)^2 + k^2 \right]^4} = \\ = \left(\frac{Z'^3}{a_0^3} \right)^2 \left(\frac{e^2}{2\pi^4} \right) (4\pi) \left(\frac{16\pi Z'}{a_0} \right)^2 \left(\frac{a_0}{2Z'} \right)^8 \int_0^\infty dk \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_0 k}{2Z'} \right)^2 \right]^4} .$$

Realizando a mudança de variável $\text{tg}(\gamma) = \frac{a_0 k}{2Z'}$, com $\sec^2(\gamma) d\gamma = \frac{a_0}{2Z'} dk$, virá

$$J = \frac{2e^2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{2Z'}{a_0} \sec^2(\gamma) d\gamma \frac{1}{[1 + \text{tg}^2(\gamma)]^4} = \frac{4e^2}{\pi a_0} Z' \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^6(\gamma) d\gamma .$$

A integral

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^6(\gamma) d\gamma = \frac{5\pi}{32}$$

é deixada como exercício. A energia de repulsão nuclear do estado $1s^2$ do átomo de hélio será

$$J = \frac{5e^2}{8a_0} Z' , \quad (16)$$

donde

$$E_{1s^2} = 2h + J = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} Z'^2 - \frac{2Ze^2}{a_0} Z' + \frac{5e^2}{8a_0} Z' .$$

A solução de integrais de dois elétrons baseada na identidade (15) tem aplicação ampla, abrangendo de átomos a moléculas poliatômicas. Todavia, o cálculo para átomos pode ser simplificado pela identidade

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\frac{r'}{r}\right)^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta', \phi') ,$$

onde $r = \min(r_1, r_2)$ é o menor entre $r_1 = |\mathbf{r}_1|$ e $r_2 = |\mathbf{r}_2|$, e $r' = \max(r_1, r_2)$ o maior entre r_1 e r_2 . As posições são expressas em coordenadas esféricas, $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ e $\mathbf{r}' = (r', \theta', \varphi')$, e Y_{lm} são harmônicos esféricos. Fica proposto o exercício de calcular a integral de Coulomb entre orbitais hidrogenoides $1s$,

$$J = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 ,$$

utilizando a identidade acima.