Lezione 14

Moto in un potenziale centrale

Due corpi $\longrightarrow$ un corpo.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(r) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(r)$$

$$\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \;\; ; \;\; \mathbf{R} \equiv \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \equiv \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M}$$

$$\mathbf{P} \equiv \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \;\; ; \;\; \mathbf{p} = \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{M} \;\; ; \;\; M = m_1 + m_2 \;\; ; \;\; m = \frac{m_1 m_2}{M}$$

$$\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\mathbf{P}^2}{2M}$$

$$m_1\mathbf{r}_1^2 + m_2\mathbf{r}_2^2 = m\mathbf{r}^2 + M\mathbf{R}^2 \;\; ; \;\; \mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}_2 = \mathbf{p}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{P}\cdot\mathbf{R}$$

$$\mathbf{l} = \mathbf{r}\times\mathbf{p} \;\; ; \;\; \mathbf{L} = \mathbf{R}\times\mathbf{P} \;\; ; \;\; \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{l} + \mathbf{L}$$

Equazione di Schrödinger

$$H\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2}_{\text{CM}}\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r)}_{\text{motorelativo}}\right]\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

Separazione delle variabili $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Phi(\mathbf{R}) &= E_R\Phi(\mathbf{R}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r)\right]\psi(\mathbf{r}) &= E_r\psi(\mathbf{r}) \\ E &= E_R + E_r \end{aligned}$$

Mi interesso alla soluzione del moto relativo con massa ridotta m.

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Considero le coordinate polari sferiche

$$x = r\sin\theta\cos\phi \;\; ; \;\; y = r\sin\theta\sin\phi \;\; ; \;\; z = r\cos\theta$$

Considero

$$l_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

l_z commuta con $V(r)$ perché quest'ultimo non dipende da ϕ.

l_z commuta anche con l'energia cinetica.

Dimostrazione:

$$
\begin{aligned}
& \left[\sum_{i=1}^{3} p_i^2, xp_y - yp_x\right] = [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, xp_y - yp_x] \\
= \; & [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, xp_y] - [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, yp_x] = [p_x^2, xp_y] - [p_y^2, yp_x] \\
= \; & p_x^2 xp_y - xp_y p_x^2 - (p_y^2 yp_x - yp_x p_y^2) \\
= \; & p_x(-i\hbar + xp_x)p_y - xp_y p_x^2 - [p_y(-i\hbar + yp_y)p_x - yp_x p_y^2] \\
= \; & -i\hbar p_x p_y + p_x x p_x p_y - xp_y p_x^2 - [-i\hbar p_y p_x + p_y y p_y p_x - yp_x p_y^2] \\
= \; & -i\hbar p_x p_y + (xp_x^2 p_y - i\hbar p_x p_y) - xp_y p_x^2 - [-i\hbar p_y p_x + (yp_y^2 p_x - i\hbar p_y p_x) - yp_x p_y^2] = 0
\end{aligned}
$$

poiché $[p_x, p_y] = 0$

Si può provare che ogni componente di $\mathbf{l}$ commuta con l'hamiltoniana.

Definisco un operatore impulso radiale come

$$p_r = -i\frac{\hbar}{r}\frac{\partial}{\partial r}r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$$

p_r non è hermitiano.

Dimostrazione.
Se fosse hermitiano per una funzione $\psi(\mathbf{r})$ quadrato sommabile avrei

$$\begin{aligned}
0 &= \int [\psi^*(p_r\psi) - (p_r\psi)^*\psi]\, d\mathbf{r} = \int \left[\psi^*(\mathbf{r})\frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\psi(\mathbf{r}) - \left(\frac{\hbar}{-i}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\psi^*(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r})\right] d\mathbf{r} \\
&= \frac{\hbar}{i}\int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dr\, r^2 \left[\psi^*\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\psi + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\psi^*\right)\psi\right] \\
&= \frac{\hbar}{i}\int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dr\, r \left[\psi^*\frac{\partial}{\partial r}r\psi + \left(\frac{\partial}{\partial r}r\psi^*\right)\psi\right] \\
&= \frac{\hbar}{i}\int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dr\, \left[\frac{\partial}{\partial r}|r\psi|^2\right]
\end{aligned}$$

Il valore dell'integrale è legato al valore di $|r\psi|$ agli estremi di integrazione. Per $r \to \infty$ $|r\psi| \to 0$ perché ψ è limitata, quadrato sommabile. Quindi l'operatore è hermitano se $\lim_{r\to 0} |r\psi| = 0$

Considero una qualunque autofunzione di p_r.

$$p_r f(r) = A f(r) = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}[r f(r)]$$

con $A \neq 0$ costante.

Soluzione di questa equazione è

$$f(r) = \frac{1}{r}\exp\left(i\frac{A}{\hbar}r\right)$$

Infatti

$$\frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left[r\frac{1}{r}\exp\left(i\frac{A}{\hbar}r\right)\right] = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{i}{\hbar}A\exp\left(i\frac{A}{\hbar}r\right)$$

D'altra parte

$$\lim_{r\to 0} r f(r) = \lim_{r\to 0}\exp\left(i\frac{A}{\hbar}r\right) = 1$$

quindi p_r non soddisfa la condizione trovata prima e quindi non è hermitiano. Non rappresenta un osservabile.

C.V.D.

Per sua definizione p_r commuta con qualsiasi funzione di θ e di ϕ.

D'altra parte

$$[r, p_r] = i\hbar$$

Dimostrazione

Consideriamo una funzione scalare $f(r) \neq 0$

$$[r, p_r f] = \left[r, \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(rf)\right] = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dr}(rf) - \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(rf)r$$

$$= \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dr}(rf) - \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\left[rf + r\frac{d}{dr}(rf)\right] = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dr}(rf) - \frac{\hbar}{i}f - \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dr}(rf) = i\hbar f$$

C'è un'identità operatoriale

$$\mathbf{p}^2 = p_r^2 + \frac{\mathbf{l}^2}{r^2}$$

Segue dimostrazione $\longrightarrow$

Dimostrazione.

$$\mathbf{l}^2 = (\mathbf{r}\times\mathbf{p})\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}(r_i p_j r_i p_j - r_i p_j r_j p_i)$$

$$(\mathbf{r}\times\mathbf{p})_i = \epsilon_{ijk} r_j p_k$$

Uso la convenzione di Einstein di considerare indicata la somma sugli indici ripetuti.

$$\begin{aligned} & (\mathbf{r}\times\mathbf{p})\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{p}) = \epsilon_{ijk} r_j p_k \epsilon_{ilm} r_l p_m = r_j p_k r_l p_m (\delta_{j,l}\delta_{k,m} - \delta_{j,m}\delta_{k,l}) \\ = \; & r_j p_k r_l p_m \delta_{j,l}\delta_{k,m} - r_j p_k r_l p_m \delta_{j,m}\delta_{k,l} = r_j p_k r_j p_k - r_j p_k r_k p_j = r_j r_j p_k p_k - r_j p_j p_k r_k \;\; (j \neq k) \end{aligned}$$

$$\mathbf{l}^2 = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}(r_i r_i p_j p_j - r_i p_i p_j r_j) = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}[r_i r_i p_j p_j - r_i p_i(-i\hbar + r_j p_j)] \;\; (i \neq j)$$

$$\mathbf{l}^2 = \mathbf{r}^2\mathbf{p}^2 - (\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2 + i\hbar\,\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r}\frac{\partial}{\partial z} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial x} + \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial y} + \cos\theta\frac{\partial}{\partial z} \\ = \; & \frac{x}{r}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r}\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{r}\left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right) \end{aligned}$$

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right) = \frac{\hbar}{i} r\frac{\partial}{\partial r}$$

Dato che

$$p_r = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \quad ; \quad \frac{\hbar}{i} r\frac{\partial}{\partial r} = rp_r + i\hbar = \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{l}^2 &= \mathbf{r}^2\mathbf{p}^2 - [(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2 - i\hbar\,\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}] = \mathbf{r}^2\mathbf{p}^2 - [\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} - i\hbar](\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}) \\
&= \mathbf{r}^2\mathbf{p}^2 - [(rp_r)(rp_r + i\hbar)] = \mathbf{r}^2\mathbf{p}^2 - [(rp_r)(rp_r) + i\hbar rp_r] \\
&= \mathbf{r}^2\mathbf{p}^2 - [r(-i\hbar + rp_r)p_r + i\hbar rp_r] = \mathbf{r}^2\mathbf{p}^2 - r^2p_r^2 = \mathbf{r}^2(\mathbf{p}^2 - p_r^2)
\end{aligned}$$

dato che $\mathbf{r}^2 = r^2$. Da cui

$$\frac{\mathbf{l}^2}{r^2} = \mathbf{p}^2 - p_r^2$$

Valida tranne che per $r = 0$.

C.V.D.

L'equazione di Schrödinger può essere scritta come

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{l}^2}{2mr^2} + V(r)\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Si può dimostrare che se $\lim_{r\to 0}$ e $\psi(\mathbf{r}=0)=0$ allora l'equazione è valida in tutto lo spazio.

L'operatore $\mathbf{l}^2$ commuta con p_r e $V(r)$, che non dipendono dagli angoli θ e ϕ. Quindi H, $\mathbf{l}^2$ e l_z hanno, almeno, una base comune di autostati.

Poiché l'hamiltoniana è composta da due parti che commutano, l'autostato è dato dal prodotto degli autostati di ognuna delle due parti. Si trovano gli autostati di $\mathbf{l}^2$ e l_z che sono comuni a tutti i potenziali centrali, e poi si risolve l'equazione per la parte restante dell'hamiltoniana che dipende esclusivamente da r.

Separazione delle variabili

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,\mu}(\theta, \phi)$$

dove Y è l'armonica sferica e n è un numero quantico che identifica le autofunzioni con gli stessi valori di $\mathbf{l}$ (numero quantico principale).
L'equazione di Schrödinger diventa

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{l}^2}{2mr^2} + V(r) - E\right] \psi(\mathbf{r}) = 0$$
$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + V(r) - E\right] R_{n,l}(r) Y_{l,\mu}(\theta, \phi) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R_{n,l}(r) Y_{l,\mu}(\theta, \phi) = 0$$

Moltiplicando a sinistra per $Y^*_{l,\mu}(\theta, \phi)$ ed integrando sugli angoli, per l'ortogonalità delle armoniche sferiche ottengo

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{\hbar^2}{2m} + V(r) - E\right] R_{n,l}(r) = 0$$

equazione differenziale che dipende esclusivamente da r.

Separazione delle variabili

$$\frac{p_r^2}{2m} R_{n,l}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) R_{n,l}(r)$$

Moltiplicando per $-2m/\hbar^2$ l'equazione di Schrödinger

$$\frac{d^2}{dr^2} R_{n,l}(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} R_{n,l}(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_{n,l}(r) = 0$$

Si definisce la funzione d'onda radiale ridotta $u_{n,l}(r)$ come

$$R_{n,l}(r) \equiv \frac{u_{n,l}(r)}{r}$$

e quindi si ottiene

$$\frac{d^2}{dr^2} u_{n,l}(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] u_{n,l}(r) = 0$$

Le soluzioni fisicamente accettabili sono quelle quadrato sommabili.
Comportamento all'origine.

Supponiamo che per $r \to 0$ il potenziale $V(r)$ sia finito.

Per $r \sim 0$ l'equazione diventa

$$\frac{d^2}{dr^2}u_{n,l}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}u_{n,l}(r) = 0$$

Per una soluzione del tipo $u_{n,l}(r) = Cr^s$ ho

$$Cs(s-1)r^{(s-2)} - l(l+1)Cr^{(s-2)} = 0$$

Valida per

$$s(s-1) - l(l+1) = 0 \ ; \ \ s^2 - s - l(l+1) = 0 \ ; \ \ s = \frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{1 + 4l^2 + 4l})$$

$$s = l + 1 \ \text{ e } \ s = -l$$

Le due soluzioni sono indipendenti.
La soluzione r^{-l} deve essere rigettata perché $\to \infty$ per $r \to 0$.

Solo le soluzioni del tipo r^{l+1} (R^l) sono fisicamente accettabili.

Potenziale a buca costante infinita.

$$V(r) = -V_0 \quad r \leq R \ ; \ V(r) = \infty \ r > R \ ; \ V_0 > 0$$

Per $r \leq R$

$$\frac{d^2}{dr^2}R_{n,l}(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R_{n,l}(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{n,l}(r) = 0$$

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0) = k^2$$

k ha le dimensioni di una lunghezza^{-1}.
Divido per k^2 e uso $\rho = kr$.

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_{n,l}(\rho) + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}R_{n,l}(\rho) + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R_{n,l}(\rho) = 0$$

Equazione di Bessel

Soluzioni reali indipendenti.

$j_l(\rho)$ funzione di Bessel sferica

$n_l(\rho)$ funzione di Neumann

Soluzioni usate: di Hankel

$$h^{(1)}(\rho) = j_l(\rho) + i n_l(\rho) \;\; ; \;\; h^{(2)}(\rho) = j_l(\rho) - i n_l(\rho)$$

$$j_l(\rho) = \mathcal{R}_l \frac{\sin\rho}{\rho} + \mathcal{S}_l \frac{\cos\rho}{\rho} \;\; ; \;\; n_l(\rho) = \mathcal{R}_l \frac{\cos\rho}{\rho} - \mathcal{S}_l \frac{\sin\rho}{\rho}$$

$$\mathcal{R}_l + i\mathcal{S}_l = \sum_{s=0}^{l} \frac{i^{s-l}}{2^s s!} \frac{(l+s)!}{(l-s)!} \rho^{-s}$$

$\mathcal{R}_l$ è un polinomio in $1/\rho$ con coefficienti reali di grado l e parità $(-1)^l$.
$\mathcal{S}_l$ è un polinomio in $1/\rho$ con coefficienti reali di grado $l-1$ e parità $(-1)^{l-1}$.

Proprietà di ricorrenza, per $l > 0$.

$$
\begin{aligned}
(2l+1)f_l(\rho) &= \rho[f_{l+1}(\rho) + f_{l-1}(\rho)] \\
f_{l-1}(\rho) &= \left[\frac{d}{d\rho} + \frac{l+1}{\rho}\right] f_l(\rho) \\
f_l(\rho) &= \left[-\frac{d}{d\rho} + \frac{l-1}{\rho}\right] f_{l-1}(\rho) \\
\frac{d}{d\rho} f_l(\rho) &= -f_{l+1}(\rho) + \frac{l}{\rho} f_l(\rho)
\end{aligned}
$$

Comportamenti asintotici

$$
j_l(\rho)_{\rho\to\infty} \longrightarrow \frac{1}{\rho}\sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \quad ; \quad n_l(\rho)_{\rho\to\infty} \longrightarrow \frac{1}{\rho}\cos\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right)
$$

quindi sono decrescenti e

$$
\lim_{\rho\to\infty} j_l(\rho) = \lim_{\rho\to\infty} n_l(\rho) = 0
$$

$$
j_l(\rho)_{\rho\ll 1} \longrightarrow \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \quad ; \quad n_l(\rho)_{\rho\ll 1} \longrightarrow -\frac{(2l+1)!!}{2l+1}\frac{1}{\rho^{l+1}}
$$

La soluzione n_l diverge all'origine quindi viene scartata.

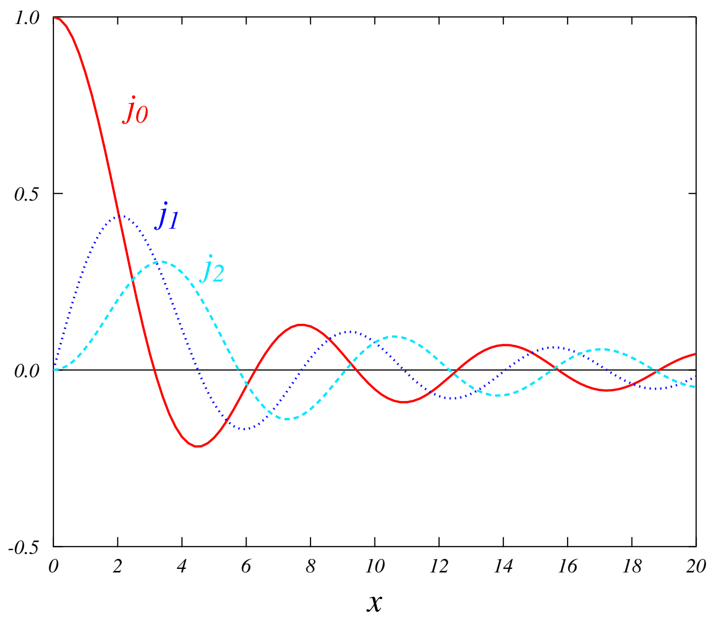
Ortogonalità

$$\int_0^\infty dr r^2 j_l(kr) j_l(k'r) = \frac{\pi}{2k^2}\delta(k-k')$$

Le prime funzioni di Bessel e Neumann

$$j_0(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho} \quad ; \quad j_1(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho^2} - \frac{\cos\rho}{\rho}$$

$$n_0(\rho) = \frac{\cos\rho}{\rho} \quad ; \quad n_1(\rho) = \frac{\cos\rho}{\rho^2} + \frac{\sin\rho}{\rho}$$

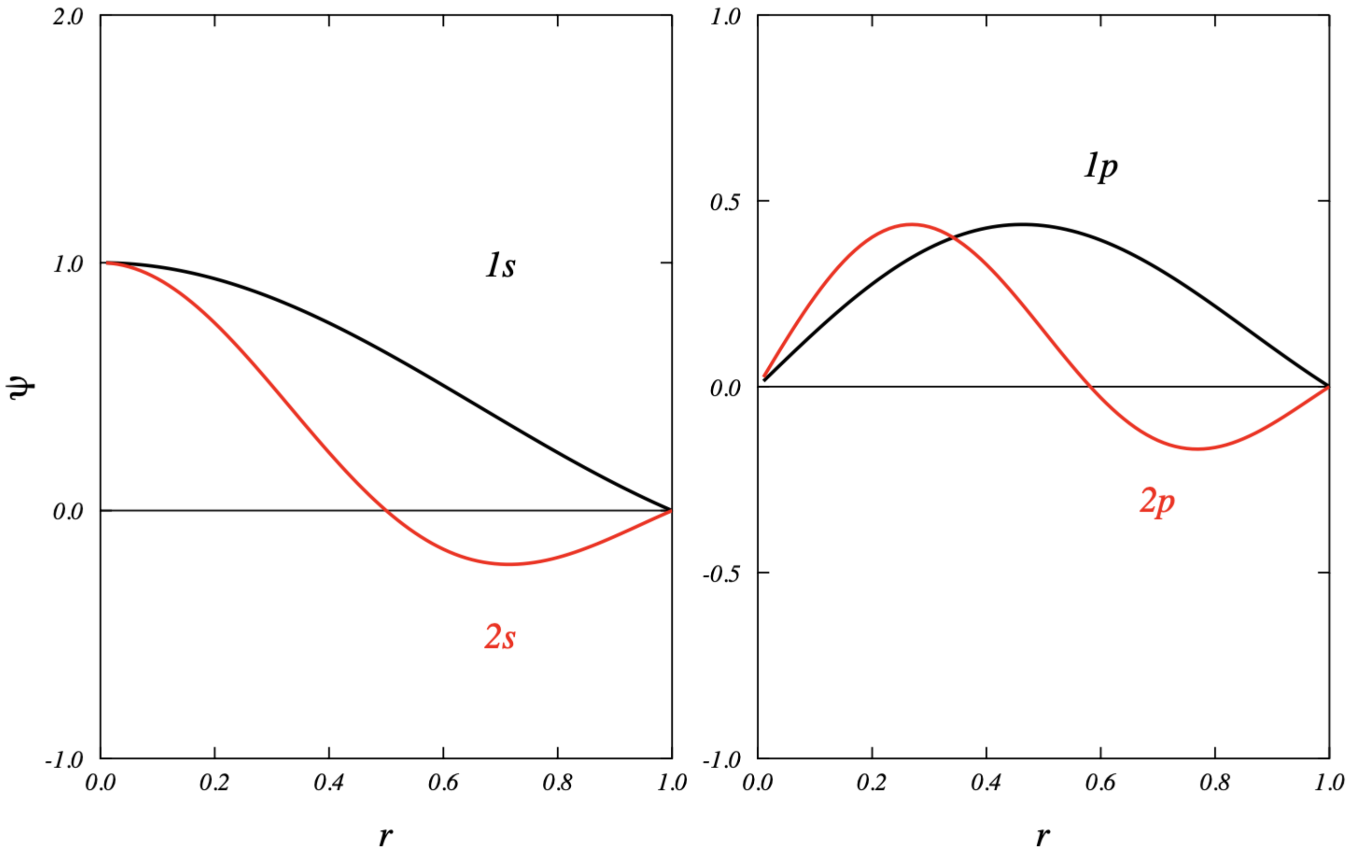


Il problema fisico impone che $R_{nl}(r = R) = 0$ quindi $j_l(\rho = kR) = 0$

Chiamo X_{nl} gli zeri della funzione di Bessel di grado l.
Ad esempio per j_0 sono $X_{1,0} = \pi$, $X_{2,0} = 2\pi$, $X_{3,0} = 3\pi$, $\cdots$
$kR = X_{n,l}$ implica $k^2R^2 = X_{n,l}^2$ che è

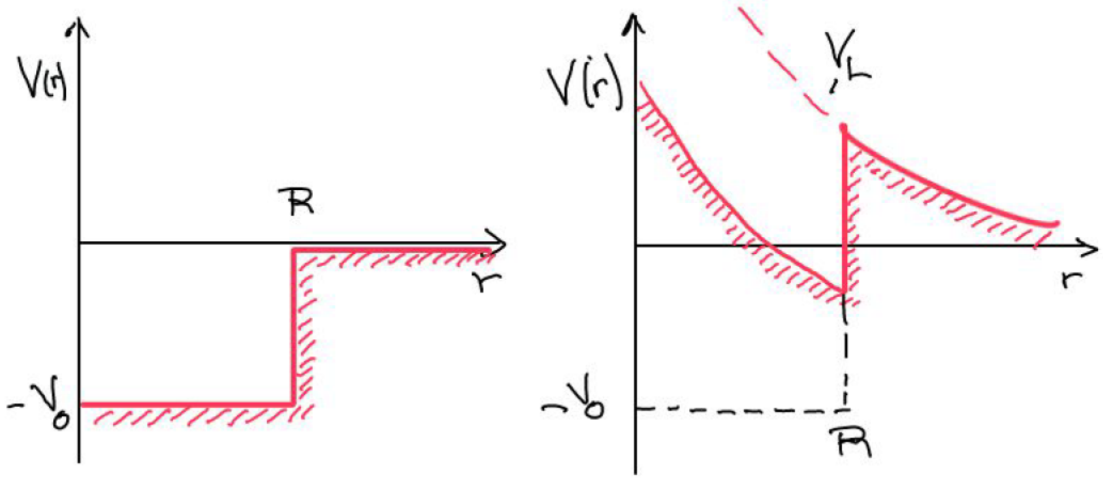
$$\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E_{n,l})R^2 = X_{n,l}^2 \quad \longrightarrow E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{X_{n,l}^2}{R^2} - V_0$$

	$X_{n,l}$	2l+1
2p	7.725	3
1f	6.988	7
2s	6.283	1
1d	5.763	5
1p	4.493	3
1s	3.142	1


2.0
1.0
0.0
-1.0
ψ
1s
2s
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
r
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
1p
2p
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
r

Pozzo quadrato

$$V(r) = -V_0 \quad \text{per} \quad 0 \leq r \leq R \quad 0 \quad r > R$$



Considerando la parte di energia cinetica di rotazione il potenziale effettivo è:

$$V_L(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$$

Aumentando l ci saranno degli stati non più legati.

$$V(R) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{R^2} > 0 \ ; \ l(l+1) \geq \frac{2m}{\hbar^2}R^2V_0$$

Equazione generale

$$\frac{d^2}{dr^2}R_{n,l}(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R_{n,l}(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_{n,l}(r) = 0$$

Stati legati $E + V_0 = -|E| + V_0 \geq 0$

Per $0 \leq r \leq R$ definisco $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)$ e ottengo la soluzione del pozzo infinito.

Per $r > R$ $\frac{2m}{\hbar^2}E = -\frac{2m}{\hbar^2}|E| = (i\epsilon)(i\epsilon)$ con $\epsilon = \sqrt{2m|E|/\hbar^2}$.

Le soluzioni sono:

$$\begin{aligned} R_{n,l} &= Aj_l(kr) + Bn_l(kr) \quad 0 \leq r \leq R \\ R_{n,l} &= A'j_l(i\epsilon r) + B'n_l(i\epsilon r) \quad r > R \end{aligned}$$

Le soluzioni della Neumann per la zona $0 \leq r \leq R$ ha divergenza all'origine, quindi $B = 0$.

È conveniente scrivere la soluzione per $r > R$ usando le funzioni di Hankel

$$R_{n,l} = A_1 h^{(1)}(i\epsilon) + B_1 h^{(2)}(i\epsilon)$$

Andamento asintotico

$$h_l^{(1,2)}(z)_{|z|\to\infty} \longrightarrow \frac{1}{z} e^{\pm i\left[z-(l+1)\frac{\pi}{2}\right]}$$

dato che $z = i\epsilon$ nel nostro caso $h^{(2)}(z)$ non è quadrato sommabile.

Bisogna imporre la continuità della derivata logaritmica per $r = R$.

$$k\frac{j_l'(kR)}{j_l(kR)} = i\epsilon\frac{h_l'^{(1)}(i\epsilon R)}{h_l^{(1)}(i\epsilon R)}$$

Uso $j_l'(z) = -j_{l+1}(z) + \frac{l}{z} j_l(z)$.

$$
\begin{aligned}
-k\frac{j_{l+1}(kR)}{j_l(kR)} + k\frac{l}{kR} &= -i\epsilon\frac{h_{l+1}^{(1)}(i\epsilon R)}{h_l^{(1)}(i\epsilon R)} + i\epsilon\frac{l}{i\epsilon R} \\
k\frac{j_{l+1}(kR)}{j_l(kR)} &= i\epsilon\frac{h_{l+1}^{(1)}(i\epsilon R)}{h_l^{(1)}(i\epsilon R)}
\end{aligned}
$$

Per $l = 0$

$$
k\frac{kR}{\sin(kR)}\left[\frac{\sin(kR)}{(kR)^2} - \frac{\cos(kR)}{kR}\right] = i\epsilon\frac{\left[\frac{-i}{(i\epsilon R)^2} - \frac{-1}{(i\epsilon R)}\right] e^{-\epsilon R}}{-\frac{i}{i\epsilon R}e^{-\epsilon R}}
$$

$$
k\left[\frac{1}{kR} - \mathrm{cotg}(kR)\right] = i\epsilon\left[\frac{1}{i\epsilon R} + \frac{1}{i}\right]
$$

$$
k\,\mathrm{cotg}(kR) = -\epsilon = -\sqrt{2m|E|/\hbar^2}
$$

Particella libera

Soluzione per $V(r) = 0$ in tutto l'intervallo da $0 \leq r \leq \infty$.

La soluzione è la funzione di Bessel sferica $j_l(kr)$.

Le funzioni $j_l(kr)Y_{l,\mu}(\theta, \phi)$ formano una base.

Anche le onde piane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ formano un sistema ortonormale completo di autofunzioni dell'energia della particella libera.

Per un valore fissato $\mathbf{k}$ c'è la possibilità di sviluppare le onde piane come combinazione lineare delle altre funzioni.

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} a_{l,m}(\mathbf{k}) j_l(kr) Y_{l,m}(\theta_r, \phi_r)$$

Si può dimostrare che il coefficiente $a_{l,m}(\mathbf{k}) = i^l 4\pi Y^*_{l,m}(\theta_k, \phi_k)$

Quindi

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} i^l j_l(kr) Y^*_{l,m}(\theta_k, \phi_k) Y_{l,m}(\theta_r, \phi_r)$$

dato che

$$\frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\theta) = \sum_{m=-l}^{l} Y^*_{l,m}(\theta_k, \phi_k) Y_{l,m}(\theta_r, \phi_r)$$

$$e^{ikr\cos\theta} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta)$$

Atomo di idrogeno.

$m_p c^2 = 938$ MeV ; $m_e c^2 = 0.5$ MeV.
Massa ridotta

$$m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \simeq m_e$$

il CM è essenzialmente posizionato sul protone.

Raggio di Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar c}{mc^2}\frac{\hbar c}{e^2} = \bar{\lambda}\ \frac{1}{\alpha} \quad ; \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$$

Energia di ionizzazione

$$E_I \equiv \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2}\frac{e^4}{\hbar^2 c^2}mc^2 = \frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6 \text{ eV}$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E_{n,l} + \frac{e^2}{r})\right] u_{n,l}(r) = 0$$

Condizione $u_{n,l}(r) = 0$ per $r \to 0$.

Uso variabili a-dimensionali

$$\rho \equiv \frac{r}{a_0} \quad ; \quad \lambda^2_{n,l} = -\frac{E_{n,l}}{E_I}$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} E_{n,l} = -\frac{2m}{\hbar^2} \lambda^2_{n,l} E_I = -\lambda^2_{n,l} \frac{2me^2}{2\hbar^2} \frac{1}{a_0} = -\frac{\lambda^2_{n,l}}{a_0^2}$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} = 2\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{1}{a_0 \rho} = \frac{2}{a_0^2 \rho}$$

$$\left[\frac{d^2}{a_0^2 d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{a_0^2\rho^2} - \frac{\lambda_{n,l}^2}{a_0^2} + \frac{2}{a_0^2\rho}\right] u_{n,l}(\rho) = 0$$

moltiplicando per a_0^2

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{n,l}^2\right] u_{n,l}(\rho) = 0$$

Riferimento a forme differenziali note. Soluzioni ipergeometriche.

Altro approccio.

Per $\rho \gg 1$ l'equazione si può semplificare come

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{n,l}^2\right] \tilde{u}_{n,l}(\rho) = 0 \;\; ; \;\; \tilde{u}_{n,l}(\rho) = e^{\pm\rho\lambda_{n,l}}$$

La soluzione con $+$ diverge per $\rho \to \infty$, quindi va scartata.

Questa non è la vera soluzione asintotica perché i termini in $1/\rho$ e $1/\rho^2$ sono assenti.
Cerco una soluzione del tipo

$$u_{n,l}(\rho) = \chi_{n,l}(\rho) e^{-\lambda_{n,l}\,\rho}$$

Tolgo momentaneamente i pedici n, l per semplificare la scrittura

$$\frac{d}{d\rho}\Big(\chi e^{-\lambda\rho}\Big) = \chi' e^{-\lambda\rho} - \lambda\chi e^{-\lambda\rho}$$

$$\frac{d^2}{d\rho^2}\Big(\chi e^{-\lambda\rho}\Big) = (\chi'' - 2\lambda\chi' + \lambda^2\chi) e^{-\lambda\rho}$$

Quindi l'equazione di Schrödinger diventa

$$\left[\chi'' - 2\lambda\chi' + \lambda^2\chi - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi - \lambda^2\chi + \frac{2}{\rho}\chi\right] e^{-\lambda\rho} = 0$$

Quindi

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{n,l}\frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right] \chi_{n,l}(\rho) = 0$$

Le soluzioni fisicamente accettabili sono quelle per cui $\chi(0) = 0$
Cerco una soluzione del tipo

$$\chi_{n,l}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q$$

con $c_0 \neq 0$.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{d\rho}\chi_{n,l}(\rho) &= \sum_{q=0}^{\infty} c_q (q+s) \rho^{(q+s-1)} \\
\frac{d^2}{d\rho^2}\chi_{n,l}(\rho) &= \sum_{q=0}^{\infty} c_q (q+s)(q+s-1) \rho^{(q+s-2)}
\end{aligned}$$

Inserendo questi termini nell'equazione differenziale

$$\sum_{q_1=0}^{\infty} c_{q_1} (q_1+s)(q_1+s-1)\rho^{(q_1+s-2)} - 2\lambda_{n,l} \sum_{q_2=0}^{\infty} c_{q_2}(q_2+s)\rho^{(q_2+s-1)}$$
$$-l(l+1) \sum_{q_3=0}^{\infty} c_{q_3}\rho^{(q_3+s-2)} - 2 \sum_{q_4=0}^{\infty} c_{q_4}\rho^{(q_4+s-1)} = 0$$

Raggruppo i termini con la stessa potenza di ρ

$$\sum_{q_1=0}^{\infty} c_{q_1}\left[(q_1+s)(q_1+s-1)-l(l+1)\right]\rho^{(q_1+s-2)}$$
$$-\sum_{q_2=0}^{\infty} c_{q_2}\left[2\lambda_{n,l}(q_2+s)-2\right]\rho^{(q_2+s-1)}=0$$

che può essere riscritta come

$$\sum_{q=0}^{\infty}\left\{c_q[(q+s)(q+s-1)-l(l+1)]-c_{q-1}[2\lambda_{n,l}(q+s-1)-2]\right\}\rho^{(q+s-2)}=0$$

Definisco $c_{(-1)} = 0$.

Ogni termine della somma deve essere nullo.

Caso $q = 0$ Questo implica che

$$s(s-1) - l(l+1) = 0 \quad ; \quad s = l + 1 \;\; o \;\; s = -l$$

La soluzione $s = -l$ non rispetta $\chi_{n,l}(0) = 0$ quindi è scartata.

Inserendo $s = l + 1$ nell'espressione generale si ha che

$$c_q[q(q + 2l + 1)] = c_{q-1} 2[\lambda_{n,l}(q + l) - 1]$$

da cui

$$c_q = \frac{2[\lambda_{n,l}(q + l) - 1]}{q(q + 2l + 1)} c_{q-1}$$

che permette di costruire tutti i c_q partendo da c_0.

La serie infinita diverge.

Per $q \gg l$ e $q \gg 1$ l'equazione diventa

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \simeq \frac{2\lambda_{n,l}}{q}$$

Considero lo sviluppo in serie di $e^{2\lambda\rho}$

$$e^{2\lambda\rho} = \sum_{q=0}^{\infty} d_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda)^q}{q!}\rho^q$$

Il rapporto tra due termini consecutivi della serie è

$$\frac{d_q}{d_{q-1}} = \frac{2\lambda}{q}$$

come quello della serie originale.

Asintoticamente la soluzione trovata si comporta come $e^{2\lambda\rho}$. Questo non è fisicamente accettabile.

La serie deve essere troncata.

È sufficiente che un c_q sia nullo perchè quelli successivi lo siano.

Deve esistere un numero intero n tale che

$$\lambda_{n,l}(n+l) - 1 = 0 \;\; ; \;\; \lambda_{n,l} = \frac{1}{n+l}$$

$n \geq 1$ poichè $c_0 \neq 0$ per definizione (l può anche essere $= 0$).

Dalla definizione di $\lambda_{n,l}$

$$E_{n,l} = \frac{-E_I}{(n+l)^2} \;\; ; \;\; n = 1, 2, 3, 4, \cdots$$

energia quantizzata.

Inserendo il valore di $\lambda_{n,l}$ nella formula di ricorrenza si ha

$$c_q = \frac{-2(n-q)}{q(q+2l+1)(n+l)} c_{q-1}$$

Funzione d'onda radiale

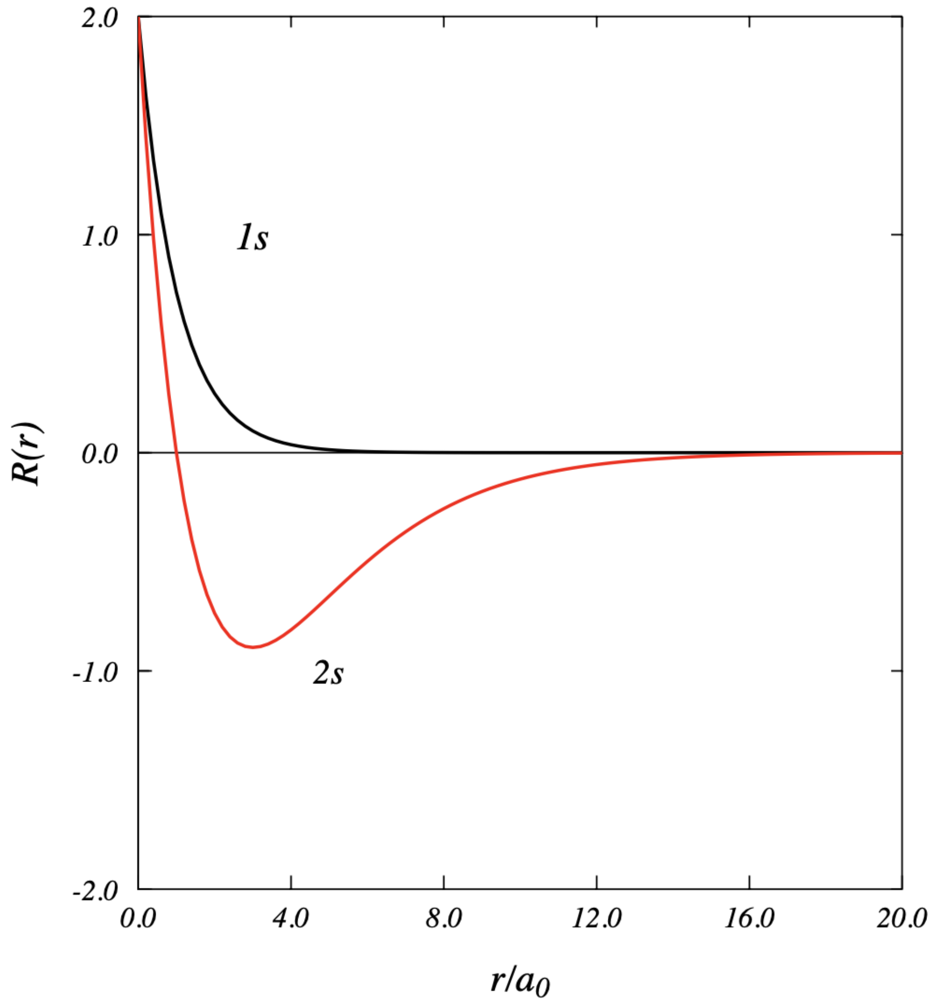
$$R_{n,l}(r) = \frac{u_{n,l}}{r} = \frac{1}{r}\chi_{n,l}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\lambda_{n,l}\frac{r}{a_0}} = \frac{1}{r}\sum_{q=0}^{n} c_q \left(\frac{r}{a_0}\right)^{(l+q+1)} e^{-\lambda_{n,l}\frac{r}{a_0}}$$

C'è una costante di normalizzazione che viene fissata imponendo

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_{n,l}(r)|^2 = 1$$

$$R_{n=1,l=0}(r) = \frac{2}{(a_0)^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$R_{n=2,l=0}(r) = \frac{2}{(a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$


2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
1s
2s
R(r)
0.0
4.0
8.0
12.0
16.0
20.0
r/a0

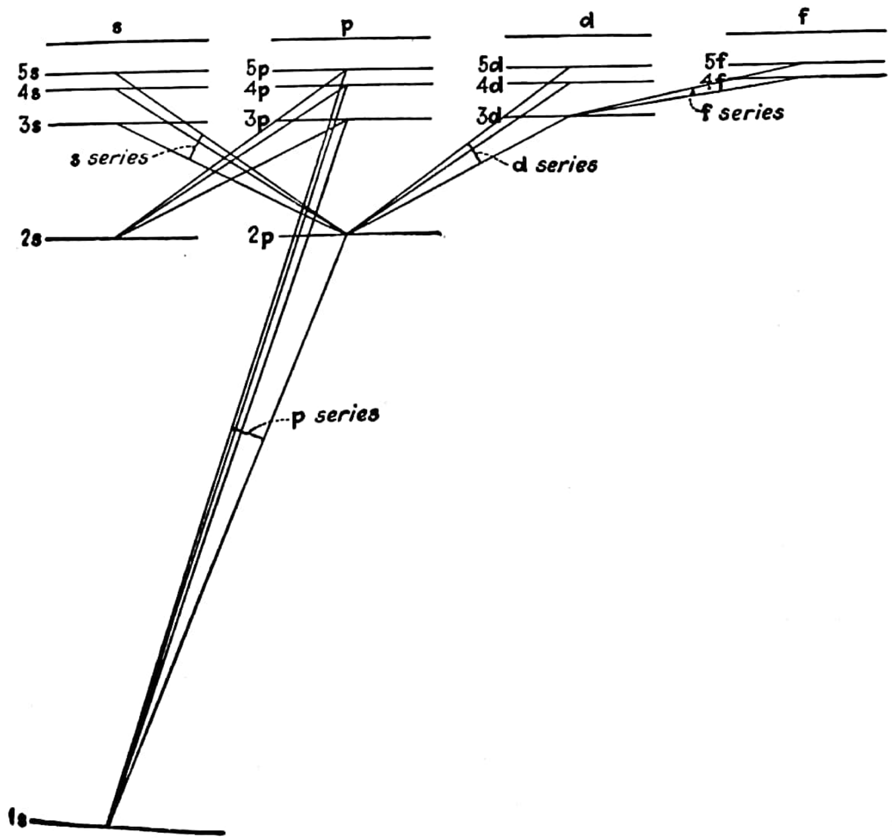


FIG. 5.4.1. Energy levels and allowed transitions and series in hydrogen.

expanded in series of functions with many values of n and l, but only t

$$E_{n,l} = \frac{-E_I}{(n+l)^2}$$

Degenerazione essenziale $2l+1$ data da m.

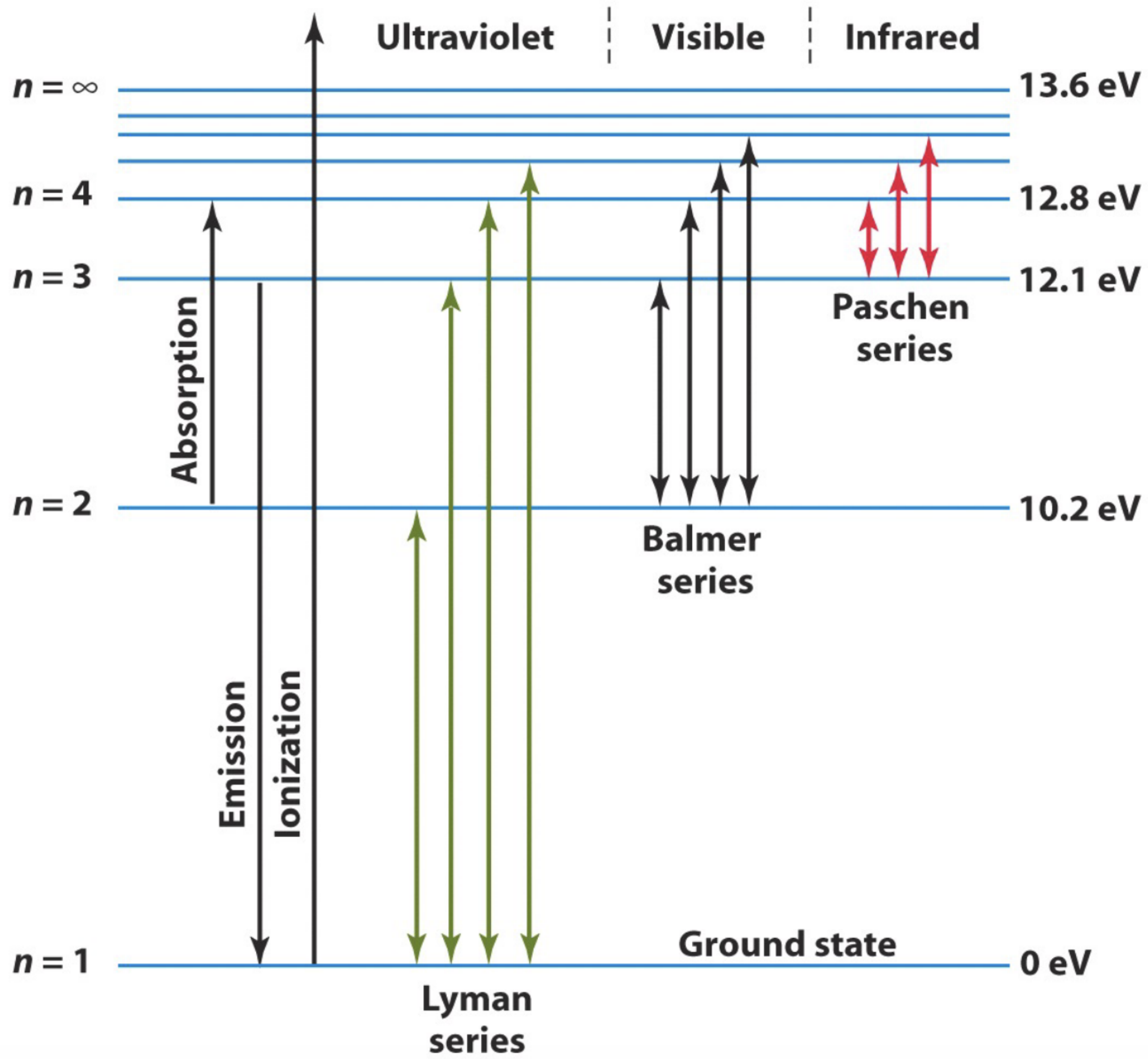
Degenerazione accidentale: lo stesso valore può essere ottenuto cambiando n e l. $n' + l' = n + l$.

l	=	0	1	2	3	4	5
		s	p	d	f	g	h

K shell n+l=1

L shell n+l=2

M shell n+l=3



Ultraviolet
Visible
Infrared
$n = \infty$
$n = 4$
$n = 3$
$n = 2$
$n = 1$
13.6 eV
12.8 eV
12.1 eV
10.2 eV
0 eV
Absorption
Emission
Ionization
Paschen series
Balmer series
Lyman series
Ground state

Situazione dell'atomo di idrogeno da migliorare

- Relatività, Equazione di Dirac.
- Teoria dei campi - Lamb shift.
- Correzione per lo spin del nucleo, campo magnetico.

- Isotopi dell'idrogeno: deuterio e trizio.
- Muonio, $\mu \simeq 200$ volte la massa dell'elettrone.
- Positronio.
- Atomi ionizzati.
- Atomi con carica effettiva (alcalini).