Meccanica quantistica in tre dimensioni

Equazione di Schrödinger in coordinate sferiche

L'atomo di Idrogeno

Momento angolare

Spin

Equazione di Schrödinger in coordinate sferiche

La generalizzazione dell'equazione di Schrödinger da una dimensione a tre dimensioni:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi;$$

L'operatore hamiltoniano H è ottenuto dalla energia "classica"

$$\frac{1}{2} m v^2 + V = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

Secondo la rappresentazione quantistica della quantità di moto

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \qquad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z},$$

Quindi:

$$\vec{p} = p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k} \rightarrow \vec{p} = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}\right),$$

Che si può scrivere anche come:

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla, \qquad \text{dove} \qquad \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}\right)$$

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\frac{1}{2m}\vec{p}\cdot\vec{p} + V\right)\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi,$$

Dove $\nabla^2 = \nabla\cdot\nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ È il Laplaciano in coordinate cartesiane

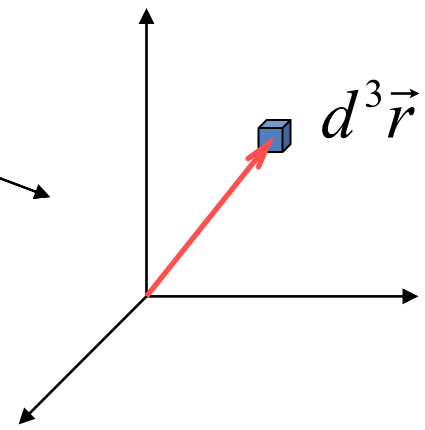
Ed in 3-dimensioni:

$$V(x,t) \to V(\vec{r},t) = V(x,y,z,t),$$

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi(x,y,z,t),$$

(2) La probabilità di trovare la particella in un volume infinitesimo **d³r**,

$$d^3\vec{r} = dxdydz, \quad \text{è} \quad \left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2 d^3\vec{r}.$$



(3) Per la condizione di normalizzazione:

$$\int \left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2 d^3\vec{r} = 1.$$

(4) Se il potenziale è indipendente dal tempo, l’equazione di Schoredinger diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi,$$

Con un set di stati stazionari come segue:

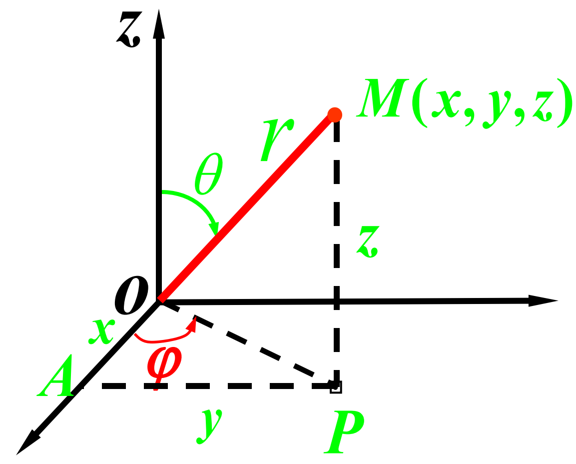
$$\Psi_n(\vec{r},t) = \psi_n(\vec{r})e^{-iE_n t/\hbar}.$$

La soluzione generale dell’equazione di Schroedinger (time-dependent) è

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n \Psi_n(\vec{r},t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r})e^{-iE_n t/\hbar}.$$

4.1.1 Separazione delle Variabili

(1) Coordinate Sferiche



Coordinate cartesiane (x, y, z)

Coordinate sferiche (r, θ, ϕ)

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi, \\ y = r\sin\theta\sin\phi, \\ z = r\cos\theta. \end{cases}$$

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi,$$

In coordinate sferiche il laplaciano prende questa forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

L'equazione di Schrodinger in coordinate cartesiane

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+V\psi=E\psi$$

In coordinate sferiche

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right)\right]+V\psi=E\psi$$

Cerchiamo di rappresentare le soluzioni separando r da θ e Φ

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$$

Sostituendo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]+VRY=ERY$$

Dividendo per RY e moltiplicando per $-2mr^2/\hbar^2$

$$\left[\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{Y\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Y\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\big(V(r)-E\big)=0$$

$$\underline{\left[\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\big(V(r)-E\big)\right]}=-\underline{\left[\frac{1}{Y\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Y\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]}$$

Il termine a sinistra dipende solo da **r**, mentre quello a destra dipende solo da θ e φ; quindi devono essere uguali ad una costante che è nella forma **l(l+1)**:

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

$$V=V(r)$$

Spherically symmetric potential

$$\left[\frac{1}{Y\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Y\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]=-l(l+1).$$

La parte angolare

Soluzione di Y : Prendiamo la parte angolare:

$$\left[\frac{1}{Y\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Y\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]=-l(l+1).$$

Moltiplicando l'equazione per **Ysin²θ**, diventa:

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=-l(l+1)\sin^2\theta Y.$$

Separiamo le variabili:

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

$$\left\{\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right]+l(l+1)\sin^2\theta\right\}+\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=0.$$

Il primo termine è una funzione solo di θ, e la seconda è una funzione solo di Φ, quindi anche in questo caso devono essere uguali a costanti .
Chiamiamo la costante di separazione m^2:

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right]+l(l+1)\sin^2\theta=m^2;$$

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2.$$

(1) L'equazione Φ è facile da risolvere:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2\Phi\Rightarrow\Phi(\phi)=e^{im\phi}.$$

Ora quando Φ avanza di 2π, siamo nello stesso punto dello spazio, possiamo porre:

$$\Phi(2\pi + \phi) = \Phi(\phi).$$

Cioè,

$$e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} \Rightarrow e^{i2\pi m} = 1$$

Quindi m deve essere un **intero:**

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots$$

(2) L'equazione θ non è semplice.

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left[l(l+1)\sin^2\theta - m^2\right]\Theta = 0.$$

Pongo : $x = \cos\theta$

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} - 2x\frac{d\Theta}{d\theta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]\Theta = 0.$$

Equazione associata di *l-esimo* ordine di Legendre

Le cui soluzioni sono:

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(x) = AP_l^m(\cos\theta),$$

dove $\boldsymbol{P^m{}_l}$ è la funzione associata di Legendre, definita da:

$$P_l^m(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_l(x),$$

e $P_l(x)$ è il polinomo *l-esimo di* Legendre definito:

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l (x^2-1)^l,$$

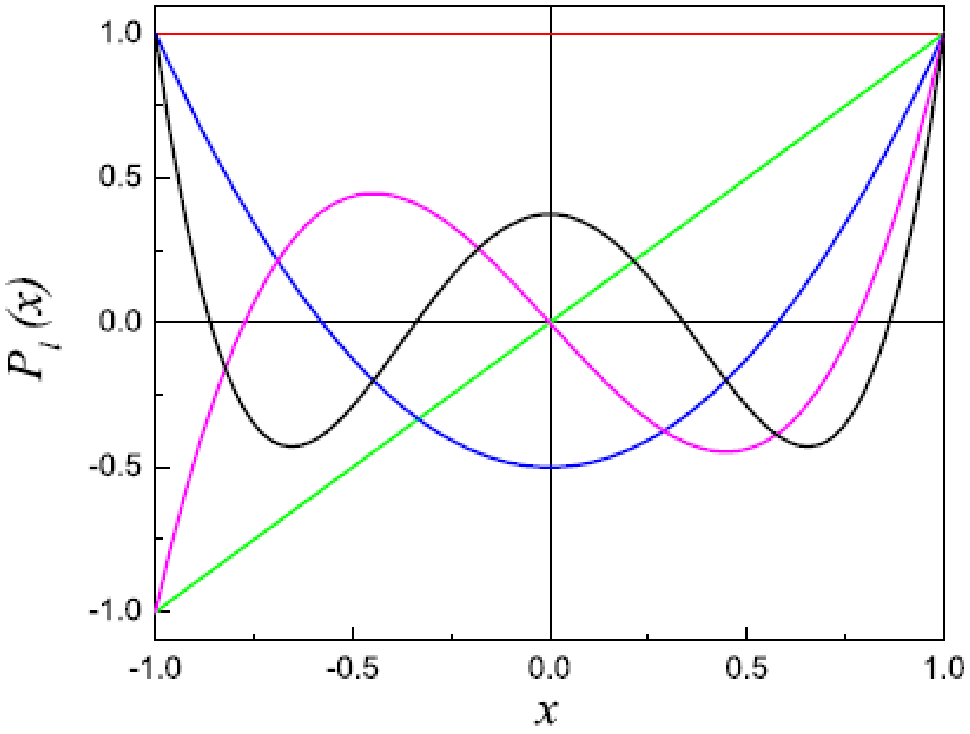
$$P_0(x) = 1,$$

$$P_1(x) = x,$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1),$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3-3x),$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3)$$



❖ $P_l(x)$ è un polinomio (di grado l) in x ed è pari o dispari a seconda della parità di *l*.

(2) Ora, il volume in coordinate sferiche:

$$d^3 r = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi,$$

Quindi la condizione di normalizzazione:

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \int |R|^2 r^2 dr \cdot \int |Y|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

Si normalizzano R and Y separatamente:

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1, \qquad \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1,$$

dove *R* viene determinato da ***V(r)*** e Y può essere ottenuto.

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

Le funzioni angolari normalizzate sono dette **armoniche sferiche:**

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \varepsilon\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}e^{im\phi}P_l^m(\cos\theta),$$

where
$$\varepsilon = \begin{cases} (-1)^m, & \text{for } m \geq 0, \\ 1, & \text{for } m \leq 0. \end{cases}$$

La parte radiale

Per ogni potenziale sferico, *Y(θ,Φ)* è indipendente; quindi *V(r)* influisce solo sulla parte radiale della funzione d'onda *R(r)*:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\big(V(r)-E\big)R=l(l+1)R.$$

Semplifichiamo cambiando variabile:

$$u(r)=rR(r),$$

Così che:

$$R=\frac{u}{r},\qquad \frac{dR}{dr}=\frac{1}{r^2}\left(\frac{du}{dr}r-u\right),\qquad \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)=r\frac{d^2u}{dr^2},$$

Per cui:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+\left[V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=Eu.$$

E' identica alla equazione di Schrödinger monodimensionale; ma il potenziale effettivo è:

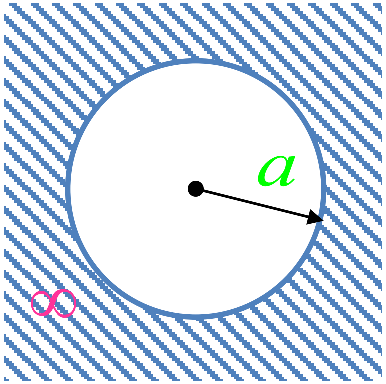
$$V_{eff}=V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2},$$

Contiene un pezzo in più, il termine centrifugo. $\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr=1, \Longrightarrow \int_0^\infty |u|^2 dr=1.$$

Il pozzo sferico infinito:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{if } r < a, \\ \infty, & \text{if } r > a. \end{cases}$$



Troviamo le funzioni d'onda e le energie.

1. Fuori dal pozzo, la funzione d'onda è zero : *u(r,r=a or r>a)=0*.

2. Dentro il pozzo, l'equazione radiale è:

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2\right)u, \quad \text{dove} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

(1) Il caso $l=0$ è facile:

$$\frac{d^2u}{dr^2} = -k^2u \Rightarrow u(r) = A\sin(kr) + B\cos(kr).$$

La soluzione è: $$R(r) = A\frac{\sin(kr)}{r} + B\frac{\cos(kr)}{r}.$$

Come r → 0 il secondo termine "esplode" quindi prendiamo B=0

$$\Rightarrow \quad R(r) = A\frac{\sin(kr)}{r}$$

Le condizioni a contorno richiedono che:

$$R(a) = A\frac{\sin(ka)}{r} = 0 \Rightarrow \sin(ka) = 0 \quad \Rightarrow \quad ka = n\pi,\ n = 1,2,3,\cdots$$

$$k_n = \frac{n\pi}{a},\ n = 1,2,3,\cdots$$

Quindi le energie permesse sono le seguenti:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad E_{n0} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad (n = 1,2,3,\cdots),$$

Che sono le stesse per una particella in una scatola monodimensionale

La condizione di normalizzazione:

$$\int_0^\infty |u|^2 dr = 1, \qquad \text{Porta:} \qquad A = \sqrt{\frac{2}{a}}; \quad \Rightarrow \quad R_n(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{\sin(k_n r)}{r}$$

Parte angolare (*l=0,m=0*)

$$Y_0^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} P_0^0(\cos\theta) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \qquad k_n = \frac{n\pi}{a}$$

Concludiamo: $$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_n(r) Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$\psi_{n00} = R_n Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \frac{\sin(n\pi r/a)}{r}$$

Gli stati stazionari sono determinati dai tre numeri quantici n, l e m: ψ_{nlm}. L'energia, comunque, dipende solo da n e l: E_{nl}.

(2) l è un intero:

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) u.$$

La soluzione generale della equazione sopra è:

$$u(r) = A \cdot r j_l(kr) + B \cdot r n_l(kr),$$

dove $j_l(kr)$ è la funzione sferica di *Bessel* di ordine l e $n_l(kr)$ è la funzione sferica di *Neumann* di ordine l. Definite come segue:

$$j_l(x) \equiv (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x},$$

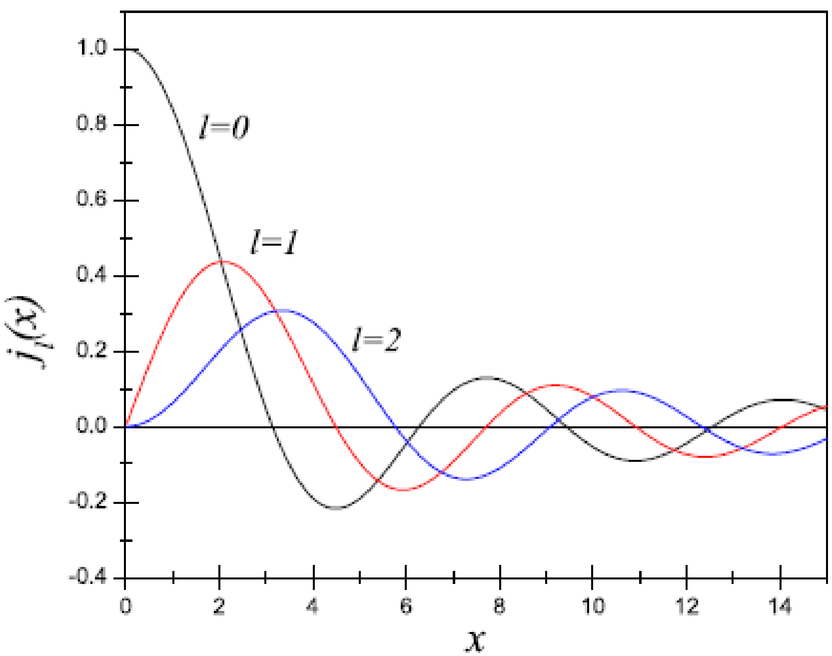
$$n_l(x) \equiv -(-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x},$$

Funzione sferica di *Bessel* :

$$j_l(x) \equiv (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x},$$

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x},$$

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}, \cdots$$

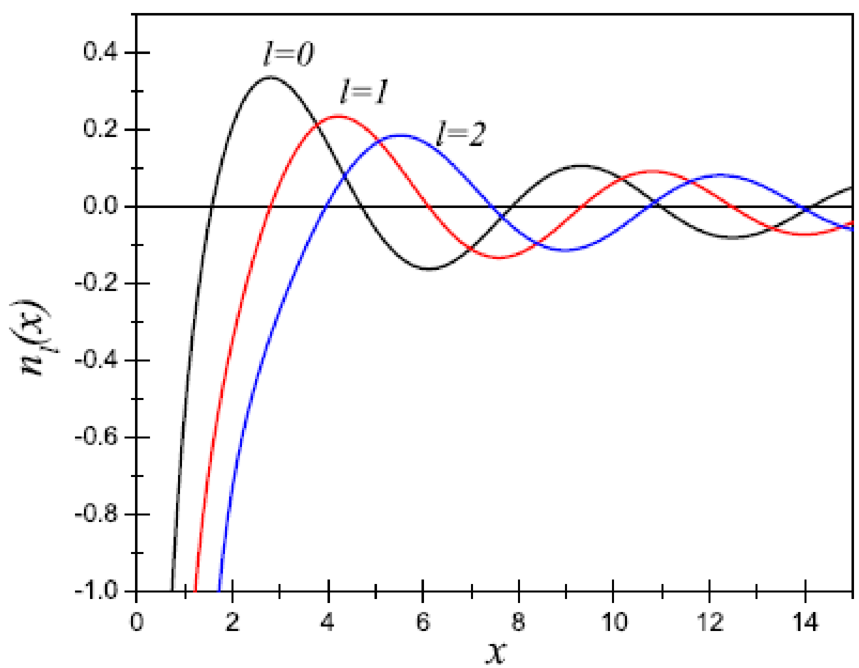


Funzione sferica di *Neumann*:

$$n_l(x) \equiv -(-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x},$$

$$n_0(x) = -\frac{\cos x}{x},$$

$$n_1(x) = \frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}, \cdots$$



Per $x \rightarrow 0$, *Le funzioni di Neumann* esplodono:

$$\lim_{x\to 0} n_l(x) = -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \to \infty.$$

Quindi dalla soluzione: $u(r) = A \cdot rj_l(kr) + B \cdot rn_l(kr),$

Dobbiamo porre B=0,

$$u(r) = A \cdot rj_l(kr) \Rightarrow R(r) = A \cdot j_l(kr).$$

Le condizioni a contorno richiedono *R(a)=0*.
Evidentemente k deve essere scelto in modo che sia:

$$j_l(ka) = 0;$$

quindi (*ka*) è uno zero delle funzioni di Bessel (che sono oscillatorie).

$$j_l(\beta_{nl}) = 0,$$

Quindi si ha:

$$k = \frac{1}{a}\beta_{nl},$$

dove β_{nl} è lo zero n-esimo della funzione sferica di ordine l di Bessel.
Le energie di conseguenze saranno:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\beta_{nl}^2, \qquad (n = 1,2,3,\cdots),$$

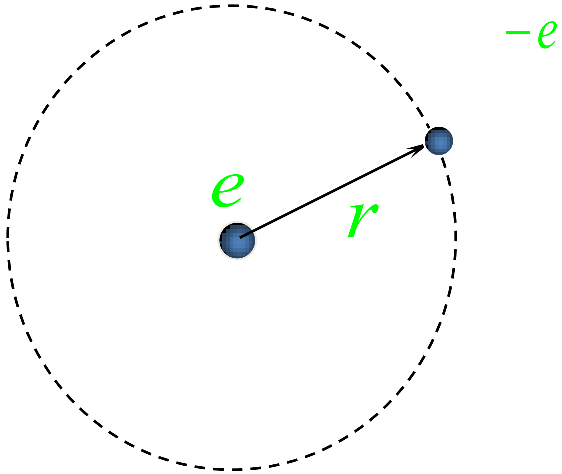
E le funzioni d'onda :

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi) = A_{nl}j_l(\frac{\beta_{nl}}{a}r)Y_l^m(\theta,\phi),$$

Con la costante A_{nl} determinata dalla normalizzazione.
Ogni livello energetico è degenere di $(2l+1)$→ valori di m per ogni valora di l.

L’atomo di idrogeno

L’atomo di idrogeno consiste di un protone con carica e e di un elettrone leggero con carica $-e$



Legge di Coulomb:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}.$$

Quindi l’equazione radiale di Schroedinger è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = Eu.$$

La funzione d'onda radiale

1. Soluzione radiale :

L'equazione radiale per l'atomo di idrogeno è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+\left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=Eu. \qquad (E<0)$$

Semplificando:

Poichè *E<0, lasciamo:*

$$\kappa\equiv\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}.$$

Dividendo per E, abbiamo:

$$\frac{d^2u}{d(\kappa r)^2}=\left[1-\frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa}\frac{1}{(\kappa r)}+\frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2}\right]u.$$

$$\rho \equiv \kappa r, \quad \text{and} \quad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa}$$

Così che:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u.$$

Soluzioni asintotiche della equazione:

$a)\quad \rho \to \infty$

In questo caso, il termine costante in parentesi domina:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = u.$$

Soluzione generale è:

$$u = Ae^{-\rho} + Be^{\rho},$$

Il secondo termine $e^{\rho} \to \infty$ esplode per $\rho \to \infty$ Quindi B=0

$$\Rightarrow \quad u(\rho >> 1) \approx Ae^{-\rho}, \quad \text{Per grandi } \rho.$$

$b) \quad \rho \to 0$

In questo caso, il termine *centrifugo* domina; quindi:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2}u$$

La soluzione generale è:

$$u = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l},$$

$$\frac{du}{d\rho} = C(l+1)\rho^{l} - Dl\rho^{-(l+1)}$$

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = Cl(l+1)\rho^{l-1} + Dl(l+1)\rho^{-(l+2)}$$

Per $\rho \to 0$, il termine ρ^{-l} esplode, quindi $D=0$. Così

$$\Rightarrow \qquad u(\rho << 1) \approx C\rho^{l+1}, \quad \text{for small } \rho .$$

Introduciamo una nuova funzione $v(\rho)$ per semplificare la soluzione:

Cerchiamo di eliminare il comportamento asintotico introducendo una nuova funzione $v(\rho)$:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho),$$

Così che $v(\rho)$ possa essere più semplice di $u(\rho)$. Quindi:

$$\frac{du}{d\rho} = (l+1)\rho^{l} e^{-\rho} v(\rho) - \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho) + \rho^{l+1} e^{-\rho} \frac{dv}{d\rho}$$

$$= \rho^{l} e^{-\rho} \left[(l+1-\rho) v + \rho \frac{dv}{d\rho} \right]$$

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho}\left[\left(-2l-2+\rho+\frac{l(l+1)}{\rho}\right)+2(l+1-\rho)\frac{dv}{d\rho}+\rho\frac{d^2v}{d\rho^2}\right]$$

Nei termini di $v(\rho)$, quindi, l'equazione radiale di $u(\rho)$ diventa

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[1-\frac{\rho_0}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u$$

$$\rho\frac{d^2v}{d\rho^2}+2(l+1-\rho)\frac{dv}{d\rho}+[\rho_0-2(l+1)]v=0.$$

Questa equazione si risolve con una serie di potenze:

Assumiamo che la soluzione, $v(\rho)$, possa essere espressa come serie di potenze di ρ:

$$v(\rho)=\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j.$$

Ora sostituiamo $v(\rho)$ nell'equazione e cerchiamo di determinare i coefficient della serie, c_1,c_2,c_3, … . Differenziando:

$$\frac{dv}{d\rho}=\frac{d}{d\rho}\left(\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j\right)=\sum_{j=0}^{\infty}c_j j\rho^{j-1}=\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j.$$

Differenziamo ancora,

$$\frac{d^2v}{d\rho^2}=\sum_{j=0}^{\infty}j(j+1)c_{j+1}\rho^{j-1}.$$

Inserendolo nella equazione:

$$\rho\frac{d^2v}{d\rho^2}+2(l+1-\rho)\frac{dv}{d\rho}+[\rho_0-2(l+1)]v=0.$$

$$\rho\sum_{j=0}^{\infty}j(j+1)c_{j+1}\rho^{j-1}+2(l+1-\rho)\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j+[\rho_0-2(l+1)]\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j=0$$

Prendendo i singoli termini abbiamo:

$$j\left(j+1\right)c_{j+1}+2(l+1)\left(j+1\right)c_{j+1}-2jc_{j}+\left[\rho_{0}-2(l+1)\right]c_{j}=0,$$

Che diventa:

$$c_{j+1}=\frac{2\left(j+l+1\right)-\rho_{0}}{\left(j+1\right)(j+2l+2)}c_{j}.$$

Questa formula di ricorrenza determina i coefficienti e quindi la funzione $v(\rho)$: Partiamo con c_0 ed otteniamo c_1; rimettendolo dentro otteniamo c_2, e così via.

Almeno, dopo che c_0 viene fissato per normalizzazione si ottiene la soluzione di $v(\rho)$ e $u(\rho)$.

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j .$$

2. Energies of the solutions:

Se j è molto grande, quindi $j \to \infty$, la formula diventa:

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j \cong \frac{2j}{(j+1)j} c_j = \frac{2}{j+1} c_j .$$

Quindi

$$c_j \cong \frac{2}{j} c_{j-1} \cong \frac{2}{j} \frac{2}{j-1} c_{j-2} \Rightarrow c_j \cong \frac{2^j}{j!} c_0 ,$$

Quindi:

$$v(\rho)=\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j \cong c_0\sum_{j=0}^{\infty}\frac{2^j}{j!}\rho^j = c_0e^{2\rho},$$

E quindi:

$$u(\rho)=\rho^{l+1}e^{-\rho}c_0e^{2\rho} = c_0\rho^{l+1}e^{\rho},$$

Che esplode per $\rho\rightarrow\infty$ e non è permesso perché la soluzione non sarebbe normalizzata. Perchè soddisfi la condizione di normalizzazione, la serie deve terminare. Ci deve essere un intero massimo, j_{max}, tale per cui

$$c_{j_{\max}+1}=0.$$

Da cui dalla formula di ricorrenza:

$$c_{j+1}=\frac{2(j+l+1)-\rho_0}{(j+1)(j+2l+2)}c_j,$$

Otteniamo:

$$c_{j_{\max}+1} = \frac{2\left(j_{\max}+l+1\right)-\rho_0}{(j+1)(j+2l+2)}c_j$$

$$\Rightarrow \qquad 2\left(j_{\max}+l+1\right)-\rho_0 = 0.$$

Se chiamiamo $n \equiv j_{\max}+l+1$, che è il numero quantico principale:

$$\rho_0 = 2n.$$

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \qquad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa}$$

$$\Rightarrow \qquad E = -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2\rho_0^2}$$

Quindi le energie permesse sono:

$$E_n = -\left[\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\right]\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n^2}E_1, \qquad n = 1,2,3\cdots$$

Questa è la formula di ***Bohr***

Di conseguenza:

$$\rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa} = 2n \quad \Rightarrow \quad \kappa = \left(\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\right)\frac{1}{n} = \frac{1}{an},$$

dove

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529\times 10^{-10}\,m$$ Raggio di Bohr.

Le soluzioni generali dell'atomo di idrogeno :

Le funzioni d'onda spaziali dell'idrogeno sono segnate dai tre numeri quantici (*n,l, and m*):

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta,\phi),$$

dove $$R_{nl}(r) = \frac{u}{r} = \frac{1}{r}\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho) = \frac{1}{r}\rho^{l+1} e^{-\rho} \sum_{j=0}^{j_{\max}} c_j \rho^j,$$

e $v(\rho)$ è un polinomio di grado $j_{max} = n\text{-}l\text{-}1$ in ρ, I cui coefficienti sono determinati dalla formula di ricorrenza:

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} c_j. \qquad \rho = \frac{r}{an}.$$

(1) The ground state:

Lo stato fondamentale (lo stato di più bassa energia) è il caso di $n=1$;

$$E_1 = -\left[\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\right] = -13.6\, eV.$$

Quindi l'energia di legame dell'idrogeno (la quantità di energia che bisogna dare all'elettrone nello stato fondamentale per ionizzare l'atomo) *è 13.6 eV*.

Poichè $n=1=j_{max}+l+1$, il numero quantico del momento angolare l e m sono uguali a zero

$$\psi_{100}(r,\theta,\phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta,\phi).$$

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r}\rho^{l+1} e^{-\rho} \sum_{j=0}^{j_{\max}} c_j \rho^j \Rightarrow R_{10}(r) = \frac{1}{r}\rho e^{-\rho} c_0 \qquad \rho = \frac{r}{an} = \frac{r}{a}$$

$$\Rightarrow \quad R_{10}(r) = \frac{c_0}{a} e^{-r/a}$$

Normalizzando R_{10}

$$\int_0^\infty |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{|c_0|^2}{a^2}\int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr = \frac{|c_0|^2}{a^2}\frac{a^3}{4} = |c_0|^2 \frac{a}{4} = 1,$$

Abbiamo
$$c_0 = \frac{2}{\sqrt{a}}.$$

$$\Rightarrow \quad R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-r/a} = 2a^{-\frac{3}{2}} e^{-r/a}$$

$Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$, e lo stato fondamentale dell'idrogeno è:

$$\psi_{100}(r,\theta,\phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}.$$

Then, finally, the normalized hydrogen wave function are

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = N_{nl} \cdot e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na} \right)^{l} L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na) \cdot Y_l^m(\theta,\phi)$$

Notice that whereas the wave functions depend on all three quantum numbers, the energies are determined by n alone. This is a peculiarity of the Coulomb potential; generally, the energies depend also on l.

The wave functions are mutually orthogonal

$$\int \psi^*_{nlm} \psi_{n'l'm'} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Visualizing the hydrogen wave functions is not easy. See book!