

V. ALCUNI SISTEMI SEMPLICI

In questo capitolo vengono presi in considerazione alcuni sistemi semplici per i quali è possibile seguire fino in fondo la strategia proposta nel paragrafo IV.3 per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger. Naturalmente per la maggior parte si tratta di casi ideali, cui si possono ricondurre i casi concreti con opportune semplificazioni. Vengono dapprima studiati alcuni esempi di problemi monodimensionali, sia con spettro discreto che con spettro continuo della hamiltoniana. Successivamente vengono discussi anche problemi tridimensionali, con particolare riferimento al moto in un campo di forze centrali. In ogni caso la ricerca delle autofunzioni e degli autovalori della hamiltoniana comporta tecniche di risoluzione di un'equazione differenziale che sono richiamate nell'Appendice B. Gli esempi proposti, oltre a permettere una familiarizzazione con queste tecniche, forniscono lo spunto per sottolineare alcuni effetti fisici strettamente collegati con la descrizione quantistica.

V.1. Salto di potenziale: coefficienti di riflessione e di trasmissione

Si consideri un fascio di particelle di energia E che si muove parallelamente all'asse x . Nella regione $x < 0$ le particelle sono libere, mentre per $x > 0$ esiste un potenziale costante: $V(x) = V_0$ (fig. 1.1). L'equazione agli autovalori per la hamiltoniana, corrispondente all'equazione di Schrödinger degli stati stazionari, risulta perciò:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} = E u(x), & x < 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + V_0 u(x) = E u(x), & x > 0. \end{cases} \quad (1.1)$$

Secondo la strategia proposta nel paragrafo IV.3, occorre cercare soluzioni $u(x) \in$

$\mathcal{C}^2(\mathbb{R})$, imponendo la continuità della funzione e della sua derivata nel punto $x = 0$ in cui il potenziale presenta una discontinuità.

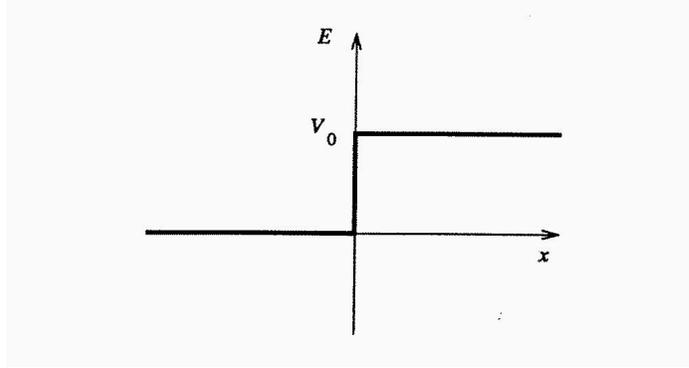


Fig. 1.1. Salto di potenziale.

Si riconosce subito che queste condizioni impediscono soluzioni per $E < 0$, cioè per energie inferiori al minimo dell'energia potenziale. Infatti, riscrivendo la (1.1) nella forma

$$\begin{cases} \frac{d^2 u}{dx^2} - \mu^2 u(x) = 0, & x < 0, \\ \frac{d^2 u}{dx^2} - \mu'^2 u(x) = 0, & x > 0, \end{cases} \quad (1.2)$$

dove

$$\mu^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}, \quad \mu'^2 = \frac{2m(V_0 + |E|)}{\hbar^2}, \quad (1.3)$$

dalla teoria delle equazioni differenziali ordinarie, lineari e a coefficienti costanti si ottiene:

$$u(x) = \begin{cases} a_1 e^{-\mu x} + a_2 e^{+\mu x}, & x < 0, \\ b_1 e^{-\mu' x} + b_2 e^{+\mu' x}, & x > 0. \end{cases} \quad (1.4)$$

Se si vuole che la funzione non diverga per $|x| \rightarrow \infty$, si deve imporre $a_1 = b_2 = 0$. Inoltre la continuità della funzione e della sua derivata in $x = 0$ implica simultaneamente $a_2 = b_1$ e $\mu a_2 = -\mu' b_1$. Perciò non si possono ammettere soluzioni per energie inferiori al minimo dell'energia potenziale. Questo risultato, in accordo con la teoria classica, è di validità generale, indipendente dalla forma del potenziale.

Per $E > 0$ conviene distinguere i due casi: $E > V_0$ e $E < V_0$.

Per $E > V_0$ la (1.1) diventa

$$\begin{cases} \frac{d^2 u}{dx^2} + k^2 u(x) = 0, & x < 0, \\ \frac{d^2 u}{dx^2} + k'^2 u(x) = 0, & x > 0, \end{cases} \quad (1.5)$$

dove

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k'^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}. \quad (1.6)$$

Ricorrendo ancora alla teoria delle equazioni differenziali ordinarie, lineari e a coefficienti costanti, si ottiene una soluzione del tipo

$$u(x) = \begin{cases} A e^{+ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0, \\ C e^{+ik'x} + D e^{-ik'x}, & x > 0. \end{cases} \quad (1.7)$$

Il fascio di particelle incidenti corrisponde a un flusso di particelle, j_i , che si muovono lungo l'asse x con velocità $v = \hbar k/m$. Ciò comporta che il contributo al flusso portato dall'onda piana incidente, e^{ikx} , per $x < 0$ sia uguale a $\hbar k/m$. Perciò, siccome risulta

$$\begin{aligned} j_i &= -\frac{i\hbar}{2m} \left(A^* e^{-ikx} \frac{d}{dx} A e^{ikx} - A e^{ikx} \frac{d}{dx} A^* e^{-ikx} \right) \\ &= \frac{\hbar k}{m} |A|^2, \end{aligned} \quad (1.8)$$

si deve porre $A = 1$. Inoltre, se si vuole avere solo un contributo di onde progressive per $x > 0$, si deve anche imporre $D = 0$. Quindi la soluzione (1.7) diventa

$$u(x) = \begin{cases} e^{+ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0, \\ C e^{+ik'x}, & x > 0. \end{cases} \quad (1.9)$$

I coefficienti B e C sono fissati dalla condizione di continuità della $u(x)$ e della sua derivata in $x = 0$,

$$\begin{aligned} 1 + B &= C, \\ k(1 - B) &= k' C, \end{aligned} \quad (1.10)$$

cioè

$$B = \frac{k - k'}{k + k'}, \quad C = \frac{2k}{k + k'}. \quad (1.11)$$

Classicamente, nella condizione $E > V_0$, il fascio di particelle proseguirebbe lungo l'asse x indisturbato dalla presenza della barriera di potenziale. Invece nel caso quantistico la barriera di potenziale provoca una *riflessione*. Il flusso riflesso è

$$j_r = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2, \quad (1.12)$$

in cui $|B|^2$ rappresenta la densità di particelle riflesse con la stessa velocità $v = \hbar k/m$ di quelle incidenti. Se si definisce il *coefficiente di riflessione* R come la frazione di particelle che vengono riflesse elasticamente dalla barriera di potenziale, cioè come il rapporto tra il modulo del flusso riflesso j_r e quello incidente j_i , risulta

$$R = |B|^2. \quad (1.13)$$

Similmente si può calcolare il flusso di particelle che hanno oltrepassato la barriera di potenziale, cioè il flusso trasmesso,

$$j_t = \frac{\hbar k'}{m} |C|^2. \quad (1.14)$$

Il *coefficiente di trasmissione* T è definito dal rapporto tra il flusso trasmesso j_t e quello incidente j_i :

$$T = |C|^2 \frac{k'}{k}. \quad (1.15)$$

Sostituendo i valori di B e di C si verifica la relazione

$$R + T = 1, \quad (1.16)$$

che è una diretta conseguenza dell'equazione di continuità, rispettata imponendo le condizioni (1.10) alla soluzione in $x = 0$.

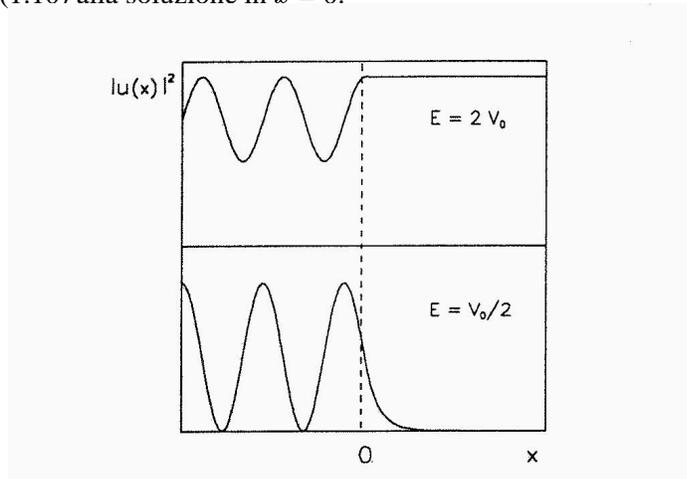


Fig. 1.2. Distribuzione di probabilità per le particelle incidenti lungo l'asse x in presenza di un salto di potenziale V_0 in $x = 0$.

Per $E < V_0$ la (1.1) può scriversi

Coefficienti di riflessione e di trasmissione

$$\begin{cases} \frac{d^2 u}{dx^2} + k^2 u(x) = 0, & x < 0, \\ \frac{d^2 u}{dx^2} - \kappa^2 u(x) = 0, & x > 0, \end{cases} \quad (1.17)$$

dove

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}. \quad (1.18)$$

La soluzione generale è del tipo

$$u(x) = \begin{cases} A e^{+ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0, \\ C e^{\kappa x} + D e^{-\kappa x}, & x > 0. \end{cases} \quad (1.19)$$

D'altra parte, per un flusso unitario di particelle incidenti lungo l'asse x si deve ancora imporre $A = 1$. Inoltre, per evitare che la soluzione diverga per $x \rightarrow \infty$, si deve anche porre $C = 0$. Perciò la soluzione diventa

$$u(x) = \begin{cases} e^{+ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0, \\ D e^{-\kappa x}, & x > 0, \end{cases} \quad (1.20)$$

con i coefficienti B e D che vengono fissati dalla condizione di continuità della $u(x)$ e della sua derivata:

$$B = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, \quad D = \frac{2k}{k + i\kappa}. \quad (1.21)$$

In questo caso, $|B| = 1$ e quindi il flusso riflesso coincide con quello incidente, come nel caso classico, in cui per $E < V_0$ le particelle urtano elasticamente la barriera di potenziale in $x = 0$ e rimbalzano. Invece, contrariamente al caso classico, in meccanica quantistica esiste una probabilità non nulla di trovare particelle in $x > 0$. Tale probabilità decresce esponenzialmente con il cammino percorso nella regione in cui $V(x) \neq 0$ e dipende dal coefficiente D . Siccome $|D|^2 = 4E/V_0$, solo nel limite $V_0 \rightarrow \infty$ si ritrova la situazione classica corrispondente a $D = 0$ (fig. 1.2).

Esercizio 1.1

Interpretare alla luce del principio di indeterminazione il risultato $D \neq 0$ nella (1.21).

V.2. Barriera di potenziale simmetrica

Un fascio di particelle di energia E incide su di una barriera di potenziale $V(x)$, efficace nella sola regione $-a \leq x \leq a$ dell'asse reale x . Il fascio proviene da una sorgente molto lontana e si muove nello stesso verso dell'asse x . Si suppone che il potenziale sia una funzione pari di x :

$$V(x) = V(-x). \quad (2.1)$$

Si vogliono determinare le ampiezze dell'onda riflessa e dell'onda diffusa in avanti per effetto del potenziale.

La condizione (2.1) ha l'importante conseguenza che la hamiltoniana H commuta con l'operatore di parità P ,

$$[H, P] = 0, \quad (2.2)$$

per cui ad ogni energia E ci sono due soluzioni dell'equazione di Schrödinger, una a parità positiva,

$$u_+(x) = u_+(-x), \quad (2.3)$$

e una a parità negativa,

$$u_-(x) = -u_-(-x). \quad (2.4)$$

Le due soluzioni sono linearmente indipendenti; la soluzione generale è una combinazione lineare delle due.

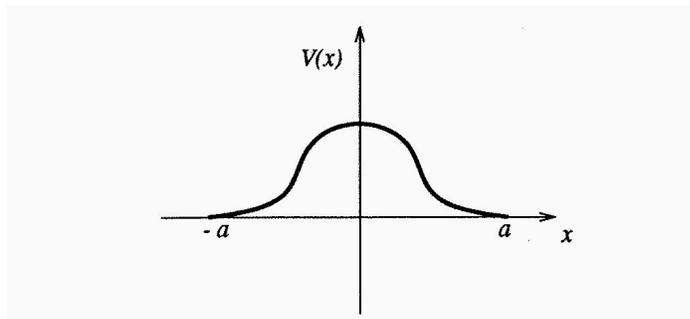


Fig. 2.1. Barriera di potenziale simmetrica.

Barriera di potenziale simmetrica

Per risolvere l'equazione di Schrödinger conviene considerare separatamente le tre regioni (fig. 2.1),

$$\begin{aligned} \text{I :} & \quad x < -a, \\ \text{II :} & \quad -a < x < a, \\ \text{III :} & \quad x > a, \end{aligned}$$

all'interno delle quali l'equazione è regolare e la soluzione rientra nella classe delle funzioni $\in C^2(\mathbb{R})$. Imponendo la continuità della funzione e della sua derivata nei punti di discontinuità del potenziale, si raccordano le soluzioni nelle tre regioni e si soddisfa l'equazione di continuità per la soluzione completa su tutto l'intervallo di definizione della x .

Le funzioni u_{\pm} che risolvono il problema nella regione II sono ricavabili esplicitamente solo dopo che sia reso esplicito $V(x)$. Nella regione I e nella regione III la soluzione è di tipo onda piana: occorre però tenere presente che, per le condizioni del problema, nella regione I è possibile sia l'onda progressiva incidente (che qui si assume di ampiezza unitaria), sia l'onda regressiva riflessa; invece nella regione III c'è solo l'onda progressiva trasmessa. Pertanto la soluzione più generale ha la seguente struttura:

$$u(x) = \begin{cases} e^{ikx} + B e^{-ikx}, & -\infty < x < -a, \\ c_1 u_+(x) + c_2 u_-(x), & -a < x < a, \\ D e^{ikx}, & a < x < +\infty. \end{cases} \quad (2.5)$$

Si definiscano le derivate logaritmiche in $x = a$:

$$L_{\pm} = a u'_{\pm}(a) / u_{\pm}(a), \quad (2.6)$$

dove in generale

$$\begin{aligned} u'_+(x) &= -u'_+(-x), \\ u'_-(x) &= u'_-(-x). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Le derivate (2.6) sono adimensionali e non dipendono dalla normalizzazione di u_{\pm} .

La continuità della funzione e della sua derivata in $x = \pm a$ impone le quattro seguenti relazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} e^{-ika} + B e^{ika} &= c_1 u_+(a) - c_2 u_-(a), \\ ik(e^{-ika} - B e^{ika}) &= -c_1 u'_+(a) + c_2 u'_-(a), \\ D e^{ika} &= c_1 u_+(a) + c_2 u_-(a), \\ ik D e^{ika} &= c_1 u'_+(a) + c_2 u'_-(a). \end{aligned} \right. \quad (2.8)$$

La soluzione del sistema (2.8) permette di ricavare i quattro coefficienti c_1 , c_2 , B e D . Qui basta determinare i coefficienti B e D . Sottraendo membro a membro la

quarta equazione dalla seconda, si trova $2c_1u'_+(a)$; sommando membro a membro la prima e la terza di queste equazioni, si ricava $2c_1u_+(a)$. Facendone poi il rapporto, risulta

$$L_+ = ika \frac{-e^{-ika} + (B + D)e^{ika}}{e^{-ika} + (B + D)e^{ika}}. \quad (2.9)$$

In modo simile, invertendo somma e differenza, si ha

$$L_- = ika \frac{e^{-ika} + (D - B)e^{ika}}{-e^{-ika} + (D - B)e^{ika}}. \quad (2.10)$$

Le (2.9) e (2.10) permettono di ricavare i coefficienti B e D in funzione delle derivate logaritmiche L_{\pm} :

$$B = -\frac{1}{2}e^{-2ika} \left[\frac{L_+ + ika}{L_+ - ika} + \frac{L_- + ika}{L_- - ika} \right], \quad (2.11)$$

$$D = -\frac{1}{2}e^{-2ika} \left[\frac{L_+ + ika}{L_+ - ika} - \frac{L_- + ika}{L_- - ika} \right]. \quad (2.12)$$

I moduli quadrati di B e D rappresentano il flusso riflesso e trasmesso, rispettivamente. Si ha

$$R \equiv |B|^2 = \frac{(L_+L_- + k^2a^2)^2}{(L_+L_- + k^2a^2)^2 + k^2a^2(L_+ - L_-)^2}, \quad (2.13)$$

$$T \equiv |D|^2 = \frac{k^2a^2(L_+ - L_-)^2}{(L_+L_- + k^2a^2)^2 + k^2a^2(L_+ - L_-)^2}. \quad (2.14)$$

Esercizio 2.1

Verificare che i coefficienti di riflessione e di trasmissione delle (2.13) e (2.14) soddisfano alla relazione

$$R + T = 1, \quad (2.15)$$

in accordo col fatto che R rappresenta la frazione di fascio riflesso e T la frazione di fascio trasmesso.

La conoscenza esplicita di R e T è possibile specificando $V(x)$ e quindi L_{\pm} . Si assuma, per esempio,

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{per } |x| \leq a, \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \quad (2.16)$$

Sia inoltre

Barriera di potenziale simmetrica

$$\frac{2m}{\hbar^2}V_0 = k_0^2. \quad (2.17)$$

Allora, nella regione II all'interno della barriera di potenziale, l'equazione di Schrödinger risulta

$$\frac{d^2u}{dx^2} + (k^2 - k_0^2)u = 0, \quad (2.18)$$

dove

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (2.19)$$

A seconda che sia $k < k_0$ oppure $k > k_0$ ci sono dunque soluzioni diverse.

Si consideri dapprima $k < k_0$, cioè

$$E < V_0. \quad (2.20)$$

Posto

$$\kappa^2 = k_0^2 - k^2 > 0, \quad (2.21)$$

l'equazione di Schrödinger,

$$\frac{d^2u}{dx^2} - \kappa^2u = 0, \quad (2.22)$$

ammette soluzioni pari,

$$u_+(x) = \cosh \kappa x, \quad (2.23)$$

e soluzioni dispari,

$$u_-(x) = \sinh \kappa x. \quad (2.24)$$

Di conseguenza:

$$L_+ = \kappa a \tanh \kappa a, \quad L_- = \kappa a \coth \kappa a,$$

$$L_+L_- = (\kappa a)^2, \quad L_+ - L_- = -\frac{2\kappa a}{\sinh 2\kappa a}.$$

Perciò il coefficiente di trasmissione T della (2.14) diventa

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_0^2}{2k\kappa}\right)^2 \sinh^2 2\kappa a}, \quad (2.25)$$

mentre è $R = 1 - T$. Questo risultato contrasta con quanto avviene in meccanica classica, dove per $E < V_0$ si avrebbe $T = 0$. In meccanica quantistica invece si ottiene $T = 0$ solo nel limite $\kappa a \rightarrow \infty$. Per $\kappa a \gg 1$ la (2.25) si può approssimare

$$T \simeq 16 \frac{E}{V_0} e^{-G}, \quad (2.26)$$

dove il coefficiente G dello smorzamento esponenziale è dato da

$$G \equiv 4\kappa a = 4a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}, \quad (2.27)$$

e a una fissata energia E risulta tanto maggiore quanto più alta e più larga è la barriera di potenziale. Il fatto che in generale il fascio di particelle sia in grado di trapassare la barriera è di natura quantistica: esso è noto come *effetto tunnel* e trova la sua origine matematica nella condizione di continuità della funzione e della sua derivata ¹.

Esercizio 2.2

Per un potenziale $V = V(x)$, nell'equazione (2.22) risulta

$$\kappa^2 = \kappa^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]. \quad (2.28)$$

Mostrare che in questo caso il coefficiente G dello smorzamento esponenziale del coefficiente di trasmissione risulta dal difetto di energia, integrato sul cammino percorso dalle particelle nell'attraversare la barriera di potenziale ²:

$$G = 2 \int_{-a}^a dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]}. \quad (2.29)$$

¹ Una conferma clamorosa dell'effetto tunnel fu l'ottimo accordo ottenuto da George Gamow (1904–1968) con le leggi del decadimento radioattivo dei nuclei atomici per emissione di particelle α : le particelle α , supposte preesistenti all'interno del nucleo, emergono per effetto tunnel attraversando la barriera di potenziale che classicamente le tratterrebbe all'interno del nucleo e che deriva dal bilancio tra la forte attrazione di origine nucleare e la repulsione coulombiana tra le cariche dei protoni.

G. Gamow: *Zur Quantentheorie des Atomkernes [Teoria quantistica del nucleo atomico]*, Zeitschrift für Physik **51** (1928) 204–212.

² Questo è quanto viene fatto nell'*approssimazione di Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB)* per stimare lo smorzamento del fascio trasmesso, provocato dal potenziale $V(x)$.

Gregor Wentzel (1898–1978): *Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik [Una generalizzazione delle condizioni quantiche per le traiettorie della meccanica ondulatoria]*, Zeitschrift für Physik **38** (1926) 518–529.

Léon Nicolas Brillouin (1889–1979): *La mécanique ondulatoire de Schrödinger; une méthode générale de résolution par approximations successives [La meccanica ondulatoria di Schrödinger; un metodo generale di risoluzione per approssimazioni successive]*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Parigi) **183** (1926) 24–26.

Hendrik Antoon Kramers (1894–1952): *Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung [Meccanica ondulatoria e quantizzazione secondo numeri seminteri]*, Zeitschrift für Physik **39** (1926) 828–840.

Barriera di potenziale simmetrica

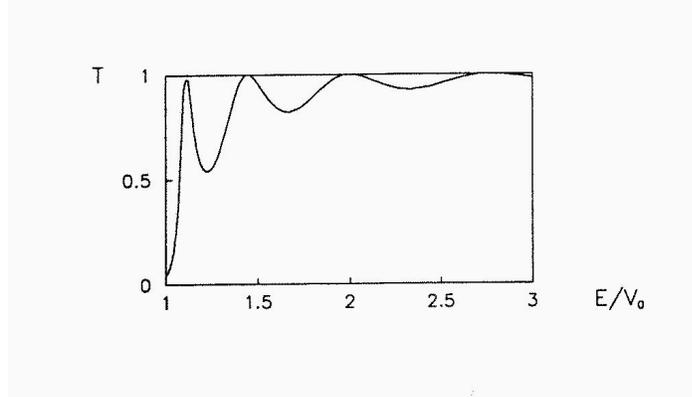


Fig. 2.2. Coefficiente di trasmissione T in funzione di E/V_0 .

Esercizio 2.3

Scrivere l'espressione della funzione d'onda per il fascio trasmesso in approssimazione WKB.

Si consideri ora il caso $k > k_0$, cioè

$$E > V_0. \quad (2.30)$$

Posto

$$K^2 = k^2 - k_0^2 = -\kappa^2 > 0, \quad (2.31)$$

l'equazione di Schrödinger,

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + K^2 u = 0, \quad (2.32)$$

ammette soluzioni pari,

$$u_+(x) = \cos Kx, \quad (2.33)$$

e soluzioni dispari,

$$u_-(x) = \sin Kx. \quad (2.34)$$

Pertanto si ottiene ora

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_0^2}{2kK}\right)^2 \sin^2 2Ka}. \quad (2.35)$$

Il coefficiente di trasmissione non è uno, come ci si aspetterebbe classicamente. Il massimo $T = 1$ viene raggiunto solo per $2Ka = n\pi$ ($n = 1, 2, \dots$), cioè quando la

lunghezza d'onda delle particelle è sintonizzata alla larghezza della barriera. Tra un massimo di T e il successivo si presenta un minimo in prossimità di $2Ka = (n + \frac{1}{2})\pi$, la cui altezza è tanto più vicina al valore 1 quanto minore nella (2.35) è il fattore

$$\left(\frac{k_0^2}{2kK}\right)^2 = \frac{V_0^2}{4E} \frac{1}{E - V_0},$$

cioè quanto maggiore è l'energia in eccesso sulla barriera. In fig. 2.2 è riportato il caso per $2k_0a = 3\pi$.

Si osservi che le due soluzioni (2.25) e (2.35), ottenute rispettivamente per $E < V_0$ e $E > V_0$, si raccordano con continuità per $E = V_0$. In questo caso, $T = 1/(1 + k_0^2a^2)$, $R = k_0^2a^2/(1 + k_0^2a^2)$.

V.3. Buca di potenziale rettangolare

Si consideri la buca di potenziale:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x| < a, \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \quad (3.1)$$

Ha interesse studiare le soluzioni per $E < 0$, in quanto per $E > 0$ ci si riconduce facilmente al caso del paragrafo precedente. Le soluzioni per $E < 0$ rappresentano classicamente stati legati nella buca di potenziale; in meccanica quantistica devono essere descritti da funzioni $\in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Scegliendo

$$\frac{2mV_0}{\hbar^2} = k_0^2, \quad (3.2)$$

$$-\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2, \quad (3.3)$$

$$k_0^2 - k^2 = K^2, \quad (3.4)$$

si ottiene l'equazione di Schrödinger:

$$\begin{cases} \frac{d^2u}{dx^2} + K^2u = 0, & |x| < a, \\ \frac{d^2u}{dx^2} - k^2u = 0, & |x| > a. \end{cases} \quad (3.5)$$

Per $|x| < a$ le soluzioni sono del tipo $\cos Kx$ e $\sin Kx$, a seconda della parità. Per $|x| > a$ si hanno soluzioni del tipo $e^{\pm kx}$; ma per $x < -a$ è accettabile solo e^{kx} e per $x > a$ solo e^{-kx} . Utilizzando la continuità della funzione in $x = \pm a$ si ricavano le soluzioni pari,

Buca di potenziale rettangolare

$$u_+(x) = \begin{cases} A_+ \cos Kx, & 0 \leq x \leq a, \\ A_+ \cos Ka e^{k(a-x)}, & x > a, \end{cases} \quad (3.6)$$

e le soluzioni dispari,

$$u_-(x) = \begin{cases} A_- \sin Kx, & 0 \leq x \leq a, \\ A_- \sin Ka e^{k(a-x)}, & x > a. \end{cases} \quad (3.7)$$

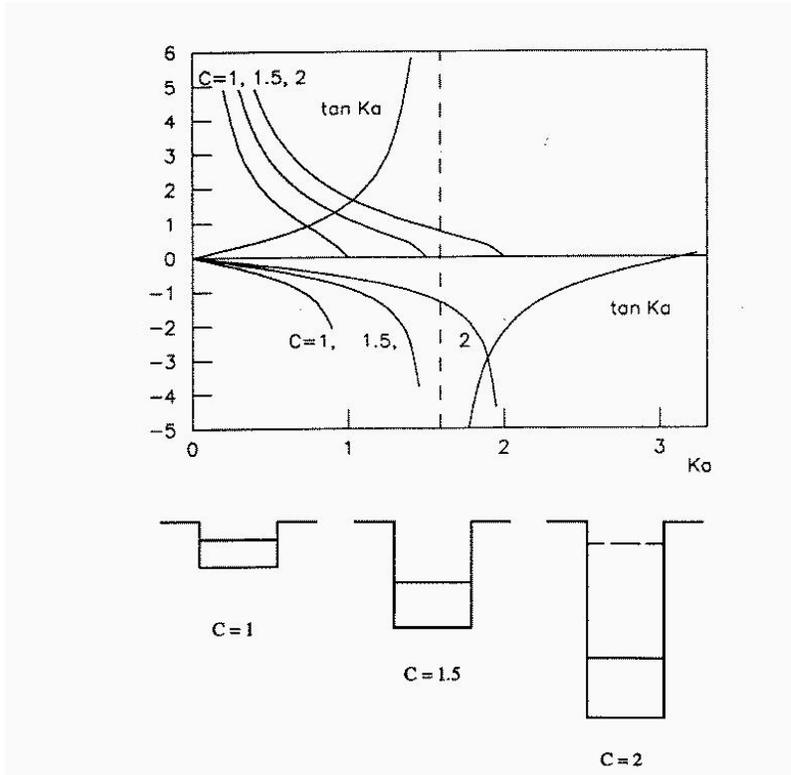


Fig. 3.1. Soluzione grafica per gli autovalori d'energia in una buca di potenziale rettangolare in funzione del parametro $C = k_0 a$ legato alla profondità della buca.

I coefficienti A_{\pm} si ottengono imponendo la normalizzazione delle funzioni:

$$A_+^{-2} = \frac{1}{K} [Ka + \sin Ka \cos Ka] + \frac{1}{k} \cos^2 Ka, \quad (3.8)$$

$$A_-^{-2} = \frac{1}{K} [Ka - \sin Ka \cos Ka] + \frac{1}{k} \sin^2 Ka. \quad (3.9)$$

La continuità della derivata in $x = a$ aggiunge un'altra condizione. Per la funzione pari deve essere

$$-K \sin Ka = -k \cos Ka,$$

cioè

$$\tan K a = \frac{k}{K}, \quad (3.10)$$

e per la funzione dispari

$$K \cos K a = -k \sin K a,$$

cioè

$$\cot K a = -\frac{k}{K}. \quad (3.11)$$

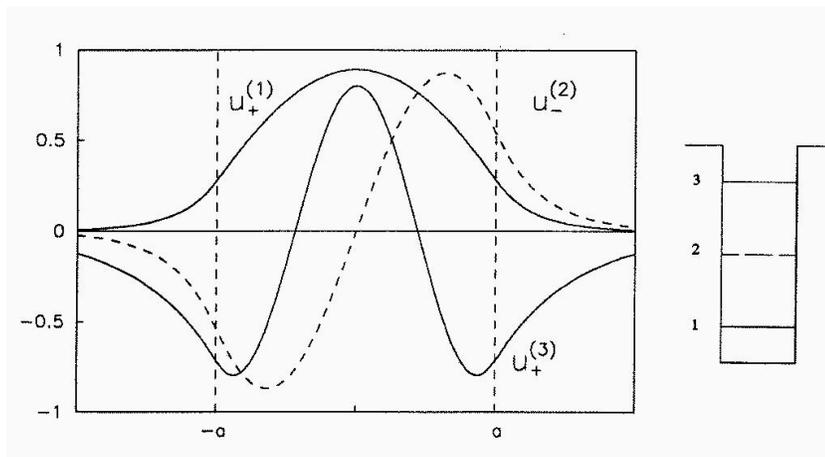


Fig. 3.2. Autofunzioni della buca di potenziale rettangolare per $C = k_0 a = 4$.

Le condizioni (3.10) e (3.11) determinano i valori di energia accettabili nel risolvere l'equazione (3.5), cioè gli autovalori della hamiltoniana. Posto

$$k_0 a = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} a \equiv C, \quad (3.12)$$

le (3.10) e (3.11) si scrivono, rispettivamente:

$$\tan K a = \frac{\sqrt{C^2 - (K a)^2}}{K a}, \quad (3.13)$$

$$\tan K a = -\frac{K a}{\sqrt{C^2 - (K a)^2}}. \quad (3.14)$$

Fissato il potenziale, e quindi C , le (3.13) e (3.14) forniscono i valori di Ka e quindi dell'energia:

$$E = V_0 \left[\left(\frac{Ka}{C} \right)^2 - 1 \right]. \quad (3.15)$$

La soluzione può essere ottenuta per via grafica cercando le intersezioni tra la tangente al primo membro delle (3.13) e (3.14) e la funzione al secondo membro. L'intersezione in qualche caso non è possibile, in dipendenza del parametro C : per esempio, come risulta dalla fig. 3.1, occorre avere $C = 2$ perché compaia la prima soluzione a parità dispari. Al crescere della profondità della buca, aumenta il numero di soluzioni possibili, con un'alternanza di soluzioni pari e soluzioni dispari al crescere dell'energia. Con l'energia aumenta anche il numero di *nodi* della funzione d'onda, cioè degli zeri, e quindi aumentano le oscillazioni all'interno della buca (fig. 3.2), in accordo con teoremi generali della matematica delle equazioni agli autovalori³.

Si osservi che la continuità della funzione e della sua derivata in $x = a$ ha la conseguenza di permettere una probabilità di presenza della particella non nulla per $|x| > a$ (fig. 3.2). Ciò è in accordo col principio di indeterminazione, in quanto localizzare la particella entro la regione $|x| \leq a$ impone che l'impulso abbia un'indeterminazione e, viceversa, se l'impulso è definito con estrema precisione, non ha senso pensare al rimbalzo della particella per urto elastico contro la parete della buca di potenziale posta esattamente in $x = \pm a$.

V.4. Oscillatore armonico lineare

Un esempio monodimensionale importante è quello dell'oscillatore armonico lineare, che classicamente comporta il moto della particella di massa m e impulso p intorno all'origine dell'asse x , lungo il quale è vincolata a muoversi con oscillazioni di frequenza $\nu = \omega/2\pi$. La hamiltoniana dell'oscillatore armonico lineare è

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (4.1)$$

Per risolvere l'equazione agli autovalori per H si pongano

$$\alpha^4 = \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2}, \quad (4.2)$$

$$\epsilon = \frac{2mE}{\alpha^2 \hbar^2} = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad (4.3)$$

³ La relazione tra nodi delle autofunzioni e corrispondenti autovalori è discussa al paragrafo VI.6 del testo di R. Courant e D. Hilbert: *Methoden der mathematischen Physik*, J. Springer, Berlino, 1931, vol. 1, pp. 392–397 (trad. inglese: *Methods of Mathematical Physics*, Interscience Publ. Inc., New York, 1953, vol. 1, pp. 451–455).

e si introduca la variabile adimensionale

$$\xi = \alpha x. \quad (4.4)$$

L'equazione agli autovalori per H si scrive dunque nella forma seguente:

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2) \right] u(\xi) = 0. \quad (4.5)$$

Questa è un'equazione differenziale, regolare per tutti i valori di ξ al finito; essa però presenta un punto di singolarità essenziale ⁴ per $\xi \rightarrow \pm\infty$, nel quale occorre regolarizzare la soluzione $u(\xi)$, se la si vuole $\in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ in accordo con i requisiti quantistici. Delle due possibili soluzioni per $\xi \rightarrow \pm\infty$, cioè $u(\xi) \sim e^{\pm\xi^2/2}$, occorre dunque scegliere

$$u(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}, \quad \xi \rightarrow \pm\infty. \quad (4.6)$$

A questo punto la soluzione per ξ finiti si può ricavare in termini di uno sviluppo in serie di potenze,

$$u(\xi) = H(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad (4.7)$$

$$H(\xi) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r \xi^r. \quad (4.8)$$

Sostituendo la (4.7) nella (4.5), si ottiene l'equazione per $H(\xi)$:

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\epsilon - 1)H(\xi) = 0. \quad (4.9)$$

Utilizzando lo sviluppo (4.8) e uguagliando i coefficienti delle potenze uguali di ξ , si ricava una relazione di ricorrenza per i coefficienti a_r :

$$(r+2)(r+1)a_{r+2} = (2r+1-\epsilon)a_r \quad (r=0, 1, 2, \dots). \quad (4.10)$$

Si vede dunque che, come prevedibile, ci sono due tipi di soluzione, pari o dispari, a seconda che si assegni arbitrariamente a_0 oppure a_1 : i coefficienti a_r , con r rispettivamente pari o dispari, seguono poi dalla (4.10).

Per evitare che lo sviluppo in serie (4.8) abbia un comportamento di tipo e^{ξ^2} , che fa divergere la $u(\xi)$ per $\xi \rightarrow \pm\infty$, occorre interrompere la relazione di ricorrenza (4.10) per un certo valore di r , $r = n$, in modo che la serie si tronchi a un polinomio di grado n . Ciò è possibile se nella (4.10) risulta

$$\epsilon = 2n + 1. \quad (4.11)$$

⁴ Per la definizione di singolarità essenziale, si veda all'Appendice B.

Per la (4.3) questa è una condizione sull'energia E (fig. 4.1):

$$E \equiv E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}). \quad (4.12)$$

La condizione $u \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ impone dunque la discretizzazione dello spettro di H , con autovalori E_n dati dalla (4.12). Le corrispondenti autofunzioni sono

$$u_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad (4.13)$$

dove N_n è un fattore di normalizzazione.

Esercizio 4.1

Si confronti il risultato (4.12) con quello dell'Esercizio II.5.2.

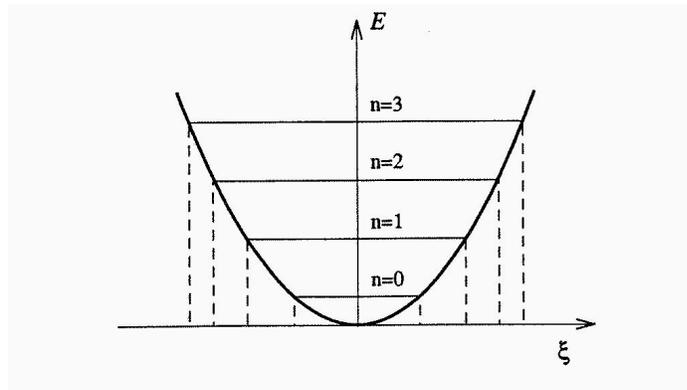


Fig. 4.1. Lo spettro dell'oscillatore armonico lineare.

Le funzioni $H_n(\xi)$ che compaiono nella (4.13) sono i *polinomi di Hermite*, definiti dalla relazione

$$H_n(\xi) = (-)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (4.14)$$

Esplicitamente si ha

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\xi)^{n-4} + \dots \quad (4.15)$$

I polinomi di Hermite di grado più basso sono riportati in Tab. 1.

Corrispondentemente si ottengono le funzioni dei primi livelli dello spettro energetico dell'oscillatore armonico lineare quali riportati in fig. 4.2. Si osservino l'alternanza di autofunzioni pari e dispari e il numero di nodi della funzione d'onda, individuato dal valore di n .

Tab. 1. Polinomi di Hermite di grado più basso.

$H_0(x) = 1$
$H_1(x) = 2x$
$H_2(x) = 4x^2 - 2$
$H_3(x) = 8x^3 - 12x$
$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$

I polinomi di Hermite soddisfano a due utili relazioni,

$$H'_n = 2n H_{n-1}, \quad (4.16)$$

$$H_{n+1} = 2\xi H_n - 2n H_{n-1}, \quad (4.17)$$

mediante le quali si può verificare il seguente risultato:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_m(\xi) H_n(\xi) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}. \quad (4.18)$$

Grazie alla (4.18) si ottiene la normalizzazione N_n delle autofunzioni (4.13), cioè

$$N_n = \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right]^{1/2} = \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2}. \quad (4.19)$$

Nella (4.12) n assume i valori $n = 0, 1, 2, \dots$ e quindi l'autovalore nullo per l'energia non è consentito. L'autovalore più basso $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$ viene indicato come *energia di punto zero*. Ad esso corrisponde un'autofunzione che, per la (4.13), ha un andamento gaussiano: pertanto, in accordo con le considerazioni fatte al paragrafo IV.7, lo stato fondamentale descrive una situazione di minima indeterminazione. L'indeterminazione Δx della posizione della particella nel suo stato fondamentale è pari a: $\Delta x = \Delta\xi/\alpha = 1/(\sqrt{2}\alpha)$. Pertanto l'indeterminazione dell'impulso è $\Delta p = \hbar/(2\Delta x) = \hbar\alpha/\sqrt{2}$, cui corrisponde un'energia cinetica media $\langle T \rangle = (\Delta p)^2/(2m) = \frac{1}{4} \hbar\omega$. Per il teorema del viriale applicato all'oscillatore armonico lineare (cfr. Esercizio IV.10.3), deve essere $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ e quindi l'energia media nello stato fondamentale è proprio pari all'energia di punto zero: $E = \frac{1}{2} \hbar\omega$. Ciò spiega il motivo per cui non è possibile l'autovalore nullo, cui corrisponderebbe la particella ferma nell'origine ($\Delta x = \Delta p = 0$).

Nella fig. 4.2 è anche riportata la densità di probabilità di presenza $|u_n|^2$, confrontata con la linea tratteggiata che indica la distribuzione di probabilità classica

Oscillatore armonico lineare

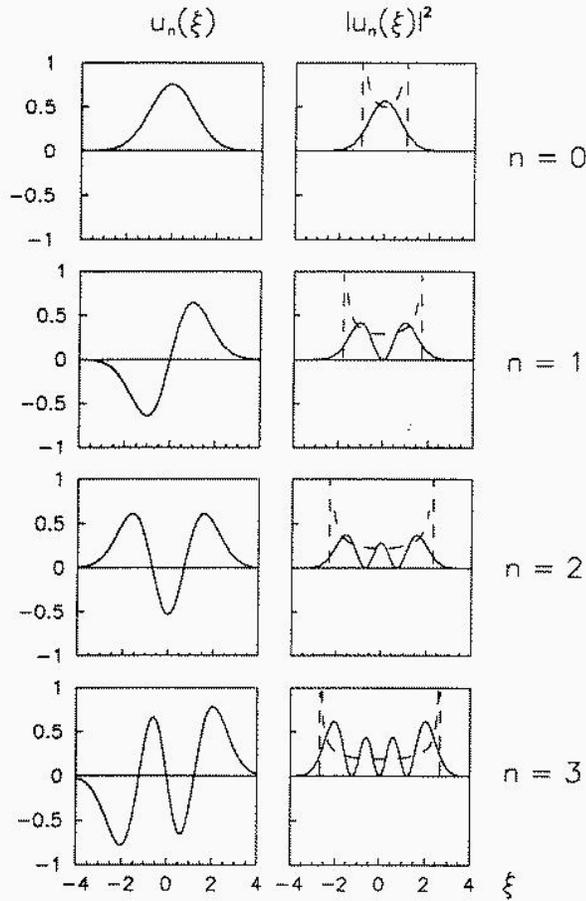


Fig. 4.2. Le prime quattro autofunzioni dell'oscillatore armonico lineare: in tratteggio l'andamento della distribuzione di probabilità classica.

$P_c(x)$. La probabilità classica di trovare la particella nell'elemento dx è proporzionale al tempo che la particella spende nell'elemento dx , cioè $dt = dx/v$. Perciò

$$P_c(x)dx \sim \frac{dx}{v} = \frac{1}{\omega} \frac{dx}{\sqrt{x_{max}^2 - x^2}}, \quad (4.20)$$

dove x_{max}^2 è il punto di massima elongazione, che viene fissato dall'energia totale:

$$\begin{aligned} \xi_{max}^2 &= \alpha^2 x_{max}^2 \\ &= \alpha^2 \frac{2E}{m\omega^2} = \frac{2E}{\hbar\omega} = \epsilon. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Tale probabilità viene sempre meglio approssimata dalla soluzione quantistica al crescere del numero quantico n (fig. 4.3), cioè quando, al crescere dell'energia di eccitazione, la spaziatura dei livelli diventa sempre meno apprezzabile rispetto all'ammontare degli autovalori. In tal caso la discretizzazione dei livelli energetici

introdotta dalla descrizione quantistica finisce per diventare trascurabile di fronte ai grandi valori di energia coinvolti e quindi lo spettro tende ad approssimare la situazione classica di valori continui di energia. Questa è appunto la situazione prevista dal principio di corrispondenza.

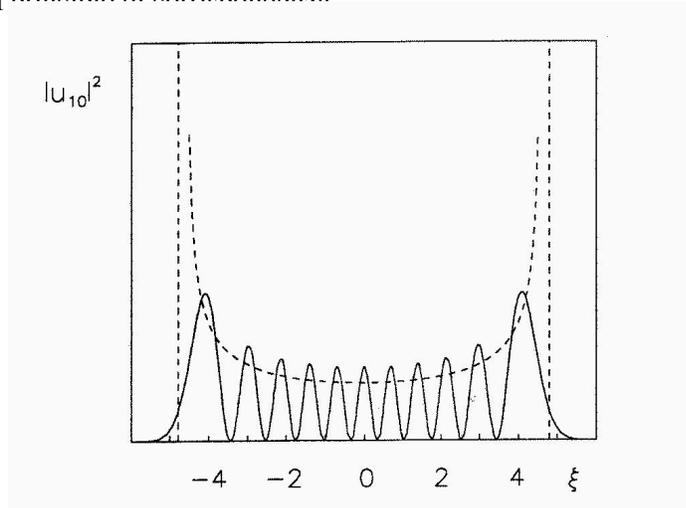


Fig. 4.3. Distribuzione di probabilità classica e quantistica per lo stato $n = 10$ dell'oscillatore armonico lineare.

Esercizio 4.2

Si scriva l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana dell'oscillatore armonico lineare nella rappresentazione degli impulsi e se ne trovino le soluzioni.

Esercizio 4.3

Mostrare che l'energia di un oscillatore armonico lineare, dotato di carica elettrica q e sottoposto a un campo elettrico uniforme \mathbf{E} diretto come l'asse x , è:

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{q^2|\mathbf{E}|^2}{2m\omega^2}.$$

[Suggerimento: nel risolvere l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana $H = p^2/(2m) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + q|\mathbf{E}|x$, si esegua il seguente cambiamento di variabile: $x \rightarrow x - q|\mathbf{E}|/(m\omega^2)$.]

V.5. Moto in campo di forze centrali

Lo studio del moto di una particella nello spazio a tre dimensioni è in generale complicato dal fatto che nella hamiltoniana quantistica l'energia cinetica è tradotta da

un operatore che nello spazio delle posizioni contiene il laplaciano. Di conseguenza, l'equazione agli autovalori diventa un'equazione differenziale alle derivate parziali (di secondo ordine) nelle variabili x, y, z . Molti problemi fisici però implicano un potenziale dipendente solo dalla distanza r da un punto fisso, corrispondente a un campo di forze centrali. In tal caso la hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (5.1)$$

commuta con L^2, L_z e P :

$$[H, L^2] = [H, L_z] = [H, P] = 0. \quad (5.2)$$

Ciò si può riconoscere facilmente se si riscrive in coordinate polari il laplaciano associato a p^2 (cfr. Esercizio III.7.2, eq. (III.7.21)):

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Nella parentesi graffa della (5.3) compare l'operatore L^2 , come espresso nell'equazione (IV.2.39), per cui

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} L^2. \quad (5.4)$$

Pertanto la hamiltoniana (5.1) può risciversi (cfr. Esercizio I.1.14)

$$H = T_r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r), \quad (5.5)$$

dove l'operatore

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (5.6)$$

può interpretarsi come l'operatore di energia cinetica per il moto radiale.

Allora le autofunzioni di H devono essere anche simultaneamente autofunzioni di L^2, L_z e P . Perciò conviene cercare le soluzioni dell'equazione agli autovalori per H ,

$$Hu(\mathbf{r}) = Eu(\mathbf{r}), \quad (5.7)$$

in coordinate polari e nella forma a *variabili separate*,

$$u(\mathbf{r}) = f(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.8)$$

con la parte angolare data dalle armoniche sferiche, autofunzioni di L^2 , L_z e P . Infatti, tenendo conto della (5.1), la parte angolare della hamiltoniana è dovuta solo alla presenza di L^2 che compare nel laplaciano (5.4). Sostituendo quindi la (5.8) nella (5.7), facendo agire L^2 sull'armonica sferica e dividendo per $Y_{lm}(\theta, \phi)$, si ottiene

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right\} f(r) = E f(r), \quad (5.9)$$

cioè

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} f(r) = 0. \quad (5.10)$$

La (5.10) è l'equazione per la parte radiale $f(r)$ dell'autofunzione (5.8) e non può essere risolta senza conoscere $V(r)$: si osservi però già fin d'ora che $f(r)$ dovrà dipendere dal numero quantico l che interviene nella (5.10) attraverso il termine che conserva la memoria della parte angolare del laplaciano (secondo addendo nella (5.5)); tale termine viene spesso indicato come *termine centrifugo*, perché classicamente costituisce il contributo di energia centrifuga quando r rappresenta la distanza relativa in un problema a due corpi.

Talvolta può essere conveniente eliminare la derivata prima nella (5.10). Ciò si realizza con la seguente sostituzione di funzione

$$r f(r) = R(r). \quad (5.11)$$

Infatti si ottiene

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R(r) = 0. \quad (5.12)$$

La (5.12) ha l'aspetto di un'equazione agli autovalori per la hamiltoniana di un sistema monodimensionale, pur di considerare un potenziale efficace $V'(r)$, ottenuto aggiungendo al potenziale originale $V(r)$ il termine centrifugo,

$$V'(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (5.13)$$

Per risolvere la (5.12) occorre tenere però presente che $f(0)$ deve essere regolare e quindi, per la (5.11), occorre che sia:

$$R(0) = 0. \quad (5.14)$$

V.6. Moto libero in tre dimensioni

Una semplice, ma significativa applicazione delle considerazioni del paragrafo precedente è data dal caso in cui $V(r) = 0$, cioè il moto avvenga liberamente in tre dimensioni con valore di l fissato. Posto, al solito,

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \geq 0 \quad (6.1)$$

e introdotta la variabile adimensionale

$$\rho = kr, \quad (6.2)$$

l'equazione (5.10) per la $f(\rho)$ diventa

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \right\} f(\rho) = 0, \quad (6.3)$$

che è riconoscibile come equazione di Bessel ⁵. Ci sono due tipi di soluzione della (6.3), a seconda del comportamento regolare o non nell'origine. Le funzioni di Bessel sferiche,

$$j_l(\rho) = (-)^l \rho^l \left(\frac{d}{\rho d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho}, \quad (6.4)$$

hanno comportamento regolare; le funzioni di Neumann sferiche,

$$\eta_l(\rho) = (-)^{l+1} \rho^l \left(\frac{d}{\rho d\rho} \right)^l \frac{\cos \rho}{\rho}, \quad (6.5)$$

sono irregolari nell'origine.

Per la (5.14) qui si vuole una $f(\rho)$ regolare nell'origine, per cui la soluzione particolare della (6.3) è una funzione di Bessel sferica $j_l(\rho)$, cui corrisponde un'autofunzione in tre dimensioni, ottenuta secondo la (5.8) moltiplicando $j_l(\rho)$ per la corrispondente armonica sferica $Y_{lm}(\theta, \phi)$:

$$u_{lm}(\mathbf{r}) = j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (6.6)$$

Per ogni valore preassegnato del numero quantico orbitale l , che determina l'autovalore del quadrato del momento angolare, L^2 , esistono dunque $2l + 1$ autofunzioni caratterizzate dal numero quantico azimutale m associato alla terza componente del momento angolare, L_z . Tenendo anche presente la proprietà (IV.2.51) delle armoniche sferiche, si vede che le funzioni (6.6) hanno parità pari o dispari a seconda del valore di l .

⁵ Cfr. Esempio B.2.

Il caso particolare della particella libera potrebbe essere studiato facilmente anche in coordinate cartesiane. Allora la soluzione si potrebbe ottenere immediatamente per separazione delle variabili x, y, z , con il risultato:

$$u(\mathbf{r}) = u(x, y, z) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (6.7)$$

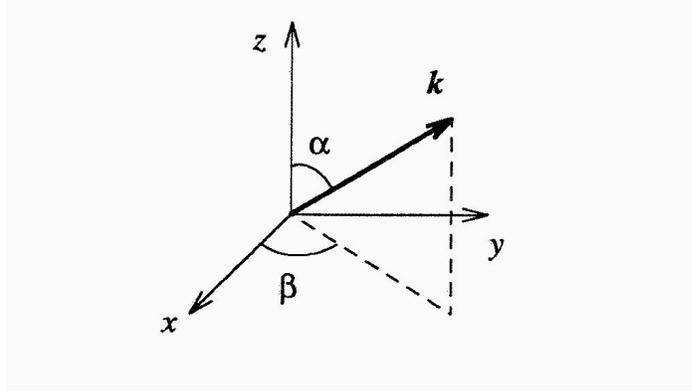


Fig. 6.1.

In questo caso però la soluzione *non* è anche autofunzione di L^2, L_z, P : è piuttosto una combinazione lineare delle soluzioni u_{lm} trovate in coordinate polari. Infatti per l'onda piana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ vale in generale il seguente sviluppo⁶:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\alpha, \beta), \quad (6.8)$$

dove α, β sono gli angoli polari del vettore \mathbf{k} (fig. 6.1). Si vede dunque che l'onda piana è una combinazione lineare di soluzioni del moto libero, $j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \phi)$, a fissato valore del momento angolare L^2 e della sua terza componente L_z .

La soluzione in coordinate cartesiane è facile da ottenerci, ma non tiene conto delle proprietà di simmetria (5.3) del problema.

V.7. Oscillatore armonico tridimensionale

Il potenziale $V(r)$ sia quello dovuto a una molla elastica in tre dimensioni:

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2. \quad (7.1)$$

⁶ Lo sviluppo dell'onda piana in termini di armoniche sferiche è dovuto a Lord Rayleigh che lo dimostrò al § 334 del suo libro.

J.W. Strutt (Baron Rayleigh): *The Theory of Sound*, MacMillan, Londra, vol. I, 1877, vol. II, 1878; ed. americana, Dover Publ., New York, 1945.

Se si pone

$$b^2 = \frac{\hbar}{m\omega}, \quad (7.2)$$

$$\epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad (7.3)$$

e si introduce la variabile adimensionale

$$\xi = \frac{r}{b}, \quad (7.4)$$

l'equazione (5.12) si riscrive:

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2) - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \right] R(\xi) = 0. \quad (7.5)$$

Questa equazione ha un punto singolare (essenziale) per $\xi \rightarrow +\infty$ e un punto di singolarità fuchsiana ⁷ per $\xi \rightarrow 0$. Nel primo caso la soluzione si comporta per grandi ξ come $e^{\pm\xi^2/2}$, ma per avere una funzione $\in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ occorre scegliere:

$$R(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}, \quad \xi \rightarrow +\infty. \quad (7.6)$$

Per $\xi \rightarrow 0$ si può porre

$$R(\xi) \sim \xi^\gamma, \quad \xi \rightarrow 0 \quad (7.7)$$

e, sostituendo nella (7.5), si ottiene l'equazione determinante (cfr. eq. (B.17)):

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l + 1),$$

cioè

$$\gamma = \begin{cases} l + 1, \\ -l. \end{cases} \quad (7.8)$$

Per garantire la regolarità della funzione d'onda all'origine, equazione (5.14), occorre scegliere la soluzione $\gamma = l + 1$. Pertanto nei punti regolari della (7.5) la soluzione va cercata nella forma

$$R(\xi) = e^{-\xi^2/2} \xi^{l+1} W(\xi), \quad (7.9)$$

o anche, ponendo

$$z = \xi^2, \quad (7.10)$$

⁷ Per la definizione di singolarità fuchsiana, si veda all'Appendice B.

$$2s = l + 1, \quad (7.11)$$

nella forma

$$R(z) = e^{-z/2} z^s W(z). \quad (7.12)$$

Con queste posizioni la (7.5) diventa un'equazione regolare per $W(z)$:

$$\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (c - z) \frac{d}{dz} - a \right] W(z) = 0, \quad (7.13)$$

dove

$$a = -\left(\frac{1}{4}\epsilon - s - \frac{1}{4} \right), \quad (7.14)$$

$$c = 2s + \frac{1}{2}. \quad (7.15)$$

Procedendo mediante uno sviluppo in serie di potenze per la funzione $W(z)$,

$$W(z) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r z^r, \quad (7.16)$$

la (7.13) fornisce una relazione di ricorrenza per i coefficienti a_r dello sviluppo in serie:

$$(r + 1)(r + c)a_{r+1} = (r + a)a_r. \quad (7.17)$$

Se non si tronca la serie (7.16), $W(z)$ diventa del tipo e^z , con conseguente divergenza all'infinito nella (7.9). D'altra parte per troncatura la serie basta interrompere la relazione di ricorrenza (7.17): ciò si realizza per

$$a = -n \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (7.18)$$

Questa è una condizione per gli autovalori di energia:

$$\frac{1}{4}\epsilon - s - \frac{1}{4} = n,$$

cioè

$$E = \hbar\omega \left(N + \frac{3}{2} \right), \quad (7.19)$$

con

$$N = 2n + l. \quad (7.20)$$

In corrispondenza del numero N sono possibili varie combinazioni per la coppia costituita dal *numero quantico radiale* n e dal *numero quantico orbitale* l : esiste

dunque degenerazione nei livelli dello spettro, secondo la Tab. 2, in cui sono riportati i numeri quantici (n, l) che descrivono i primi livelli. A questa degenerazione si deve aggiungere quella proveniente dai $2l + 1$ valori del *numero quantico azimutale* (o *magnetico*) m , una volta fissato il valore del numero quantico orbitale l . In Tab. 2 le lettere che indicano i primi quattro valori di l sono le iniziali delle denominazioni inglesi di alcune serie di righe dello spettro dei metalli alcalini, che ragioni storiche inducono a conservare anche nel caso dell'oscillatore armonico ($s = 0 = \textit{sharp}$, $p = 1 = \textit{principal}$, $d = 2 = \textit{diffuse}$, $f = 3 = \textit{fundamental}$). Per $l > 4$ si prosegue con le successive lettere dell'alfabeto ($g = 4, h = 5, \dots$).

Tab. 2. Numeri quantici dei primi livelli dell'oscillatore armonico tridimensionale.

N	$(n l)$
0	$0s$
1	$0p$
2	$1s, 0d$
3	$1p, 0f$
4	$2s, 1d, 0g$
5	$2p, 1f, 0h$

Per la costruzione delle autofunzioni si può procedere con la relazione di ricorrenza (7.17) a partire da un arbitrario a_0 che viene successivamente fissato con la normalizzazione. Alternativamente si può riconoscere, sulla base della teoria generale delle equazioni differenziali ordinarie, che l'equazione (7.13) è del tipo (B.59) che ha per soluzione la funzione ipergeometrica confluyente:

$$F(z) \equiv F(a, c; z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (a < 0). \quad (7.21)$$

Se $a = -n$ con n intero non negativo, la serie (7.21) si tronca a un polinomio,

$$F(-n, c; z) = 1 - \frac{n}{c} z + \frac{n(n-1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots + (-1)^n \frac{(c-1)!}{(c+n-1)!} z^n, \quad (7.22)$$

che può anche risciversi

$$F(-n, c; z) = \Gamma(c)n! \sum_{s=0}^n (-1)^s z^s \left[s! \Gamma(c+s)(n-s)! \right]^{-1}. \quad (7.23)$$

Nella (7.23) si è introdotta la funzione speciale $\Gamma(c)$ che generalizza il fattoriale al caso di argomento non intero e le cui proprietà più utili qui sono date dalle (B.50)–(B.52).

Tab. 3. Funzioni d'onda radiali dell'oscillatore armonico tridimensionale.

$$(n l) \equiv f_{nl}(r)$$

$$f_{nl} = [2n! \Gamma(n + l + \frac{3}{2}) b^{-3}]^{1/2} \left(\frac{r}{b}\right)^l \sum_{s=0}^n (-)^s \left(\frac{r^2}{b^2}\right)^s [s! \Gamma(l + s + \frac{3}{2})(n - s)!]^{-1} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0s = 2\pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0p = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{5}{2}} r \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0d = \frac{4}{\sqrt{15}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{7}{2}} r^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0f = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{105}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{9}{2}} r^3 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$1s = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{3}{2}} \left(3 - 2 \frac{r^2}{b^2}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$1p = \frac{2}{\sqrt{15}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{5}{2}} r \left(5 - 2 \frac{r^2}{b^2}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$1d = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{105}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{7}{2}} r^2 \left(7 - 2 \frac{r^2}{b^2}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$2s = \frac{2\sqrt{10}}{\sqrt{3}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{4} - \frac{r^2}{b^2} + \frac{1}{5} \frac{r^4}{b^4}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$2p = \frac{\sqrt{35}}{\sqrt{3}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{5}{2}} r \left(1 - \frac{4}{5} \frac{r^2}{b^2} + \frac{4}{35} \frac{r^4}{b^4}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$2d = \frac{\sqrt{42}}{\sqrt{5}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{7}{2}} r^2 \left(1 - \frac{4}{7} \frac{r^2}{b^2} + \frac{4}{63} \frac{r^4}{b^4}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$3s = \frac{\sqrt{35}}{2} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{3}{2}} \left(1 - 2 \frac{r^2}{b^2} + \frac{4}{5} \frac{r^4}{b^4} - \frac{8}{105} \frac{r^6}{b^6}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$3p = \sqrt{\frac{35}{2}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{5}{2}} r \left(1 - \frac{6}{5} \frac{r^2}{b^2} + \frac{12}{35} \frac{r^4}{b^4} - \frac{8}{315} \frac{r^6}{b^6}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$3d = \frac{\sqrt{77}}{\sqrt{5}} \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{7}{2}} r^2 \left(1 - \frac{6}{7} \frac{r^2}{b^2} + \frac{4}{21} \frac{r^4}{b^4} - \frac{8}{693} \frac{r^6}{b^6}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{b^2}\right)$$

Facendo uso della funzione ipergeometrica confluyente (7.21) e pretendendo che le autofunzioni siano a quadrato sommabile, occorre troncare la serie in accordo con la (7.18). Ciò significa che la soluzione della (7.13) si deve assumere nella forma (7.23), cioè

$$W(z) = F(-n, l + \frac{3}{2}; z). \quad (7.24)$$

Pertanto la (7.9) diventa

Atomo idrogenoide

$$R(\xi) \equiv R_{nl}(\xi) = N_{nl} \xi^{l+1} e^{-\xi^2/2} L_n^{l+1/2}(\xi^2), \quad (7.25)$$

dove si è definito il *polinomio di Laguerre*

$$L_n^\alpha(x) = \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{n! \Gamma(\alpha + 1)} F(-n, \alpha + 1; x). \quad (7.26)$$

Il polinomio di Laguerre può essere ottenuto anche dalla relazione:

$$L_n^\alpha(x) = \frac{e^x x^{-\alpha}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \left(e^{-x} x^{n+\alpha} \right). \quad (7.27)$$

Nella (7.25) il coefficiente N_{nl} è il coefficiente di normalizzazione per l'intera funzione radiale $f_{nl}(r) = R_{nl}(r)/r$:

$$N_{nl} = \left[\frac{2n!}{b^3 \Gamma(n + l + \frac{3}{2})} \right]^{1/2}. \quad (7.28)$$

Per la sua determinazione viene in aiuto l'integrale

$$\int_0^\infty dx x^{2(k+1)} e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \Gamma(k + \frac{3}{2}) \alpha^{-k-3/2}, \quad (7.29)$$

il cui uso ripetuto è necessario nell'integrale di normalizzazione.

Nella Tab. 3 sono date esplicitamente le prime autofunzioni radiali. Il numero quantico radiale n individua il numero degli zeri (esclusa l'origine), in quanto n è l'esponente massimo del polinomio in z cui è stata ridotta la funzione ipergeometrica confluyente.

V.8. Atomo idrogenoide

Si consideri il potenziale $V(r)$ pari a quello originato per attrazione coulombiana di una carica elettrica $-e$ da parte di una carica elettrica Ze posta nell'origine del sistema di riferimento ⁸:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (8.1)$$

Se si pone

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad (8.2)$$

⁸ Si adottano le unità di misura del sistema di Gauss (cfr. Tab. D.1 e Tab. D.2), per cui è $e^2/\hbar c \simeq 1/137$.

$$E_0 = \frac{e^2}{a}, \quad (8.3)$$

$$\epsilon = \frac{E}{E_0}, \quad (8.4)$$

e si introduce la variabile adimensionale

$$\rho = \frac{r}{a}, \quad (8.5)$$

l'equazione (5.12) diventa:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + 2\epsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0. \quad (8.6)$$

La risoluzione di questa equazione dipende dal segno di ϵ . Infatti nel caso del potenziale coulombiano (8.1) si possono avere stati legati per $\epsilon < 0$ e stati non legati per $\epsilon > 0$. Corrispondentemente, le autofunzioni appartenenti ad autovalori negativi di energia sono autofunzioni proprie $\in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, mentre quelle appartenenti ad autovalori positivi sono autofunzioni improprie.

Si consideri dunque dapprima il caso

$$\epsilon < 0 \quad (8.7)$$

e si ponga

$$\beta^2 = -2\epsilon > 0. \quad (8.8)$$

Per $\rho \rightarrow \infty$ la (8.6) possiede un punto di singolarità essenziale, nel quale il comportamento della funzione $R(\rho)$ è del tipo $e^{\pm\beta\rho}$. Però solo l'andamento asintotico

$$R(\rho) \sim e^{-\beta\rho}, \quad \rho \rightarrow +\infty, \quad (8.9)$$

è accettabile, se si vuole una soluzione che sia $\in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$.

La (8.6) ha nell'origine un punto di singolarità fuchsiana come quello che si è incontrato per l'oscillatore armonico tridimensionale. Dunque occorre avere

$$R(\rho) \sim \rho^\gamma, \quad \rho \rightarrow 0, \quad (8.10)$$

con γ che, da un punto di vista matematico, può assumere i valori (7.8). Anche qui però si vuole soddisfare la (5.14) e quindi si può accettare solo il valore $\gamma = l + 1$. Pertanto la soluzione della (8.6) per $\epsilon < 0$ va cercata nella forma

$$R(\rho) = e^{-\beta\rho} \rho^{l+1} L(\rho), \quad (8.11)$$

dove la funzione $L(\rho)$ soddisfa all'equazione

Tab. 4. Funzioni d'onda radiali dell'atomo di idrogeno.

$(n l) \equiv f_{nl}(\rho), \quad \rho = r/a$	
$1s = 2e^{-\rho}$	$= 2a^{-3/2}e^{-r/a}$
$2s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{1}{2}\rho\right)e^{-\rho/2}$	$= \frac{1}{\sqrt{2}}a^{-3/2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{r}{a}\right)e^{-r/2a}$
$2p = \frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\rho/2}$	$= \frac{1}{2\sqrt{6}}a^{-5/2}r e^{-r/2a}$
$3s = \frac{2}{3\sqrt{3}}\left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right)e^{-\rho/3}$	$= \frac{2}{3\sqrt{3}}a^{-3/2}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{r}{a} + \frac{2}{27}\frac{r^2}{a^2}\right)e^{-r/3a}$
$3p = \frac{8}{27\sqrt{6}}\rho\left(1 - \frac{1}{6}\rho\right)e^{-\rho/3}$	$= \frac{8}{27\sqrt{6}}a^{-5/2}r\left(1 - \frac{1}{6}\frac{r}{a}\right)e^{-r/3a}$
$3d = \frac{4}{81\sqrt{30}}\rho^2 e^{-\rho/3}$	$= \frac{4}{81\sqrt{30}}a^{-7/2}r^2 e^{-r/3a}$
$4s = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{3}{4}\rho + \frac{1}{8}\rho^2 - \frac{1}{192}\rho^3\right)e^{-\rho/4}$	$= \frac{1}{4}a^{-3/2}\left(1 - \frac{3}{4}\frac{r}{a} + \frac{1}{8}\frac{r^2}{a^2} - \frac{1}{192}\frac{r^3}{a^3}\right)e^{-r/4a}$
$4p = \frac{5}{16\sqrt{15}}\rho\left(1 - \frac{1}{4}\rho + \frac{1}{80}\rho^2\right)e^{-\rho/4}$	$= \frac{5}{16\sqrt{15}}a^{-5/2}r\left(1 - \frac{1}{4}\frac{r}{a} + \frac{1}{80}\frac{r^2}{a^2}\right)e^{-r/4a}$
$4d = \frac{1}{64\sqrt{5}}\rho^2\left(1 - \frac{1}{12}\rho\right)e^{-\rho/4}$	$= \frac{1}{64\sqrt{5}}a^{-7/2}r^2\left(1 - \frac{1}{12}\frac{r}{a}\right)e^{-r/4a}$
$4f = \frac{1}{768\sqrt{35}}\rho^3 e^{-\rho/4}$	$= \frac{1}{768\sqrt{35}}a^{-9/2}r^3 e^{-r/4a}$

$$L''(\rho) + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - \beta\right)L'(\rho) - 2\frac{\beta(l+1) - Z}{\rho}L(\rho) = 0, \quad (8.12)$$

che si ottiene dalla (8.6) sostituendovi la (8.11). Nella (8.12) occorre escludere $\rho = 0$ e il punto all'infinito, in quanto la funzione $L(\rho)$ va cercata nei punti in cui la (8.6) è regolare. Dunque, ponendo

$$x = 2\beta\rho, \quad (8.13)$$

la (8.12) si riscrive:

$$\left[x \frac{d^2}{dx^2} + (2l+2-x) \frac{d}{dx} - \left(l+1 - \frac{Z}{\beta}\right)\right]L(x) = 0. \quad (8.14)$$

La (8.14) è dello stesso tipo della (B.59) e ammette come soluzione la funzione ipergeometrica confluyente. Affinché l'autofunzione sia $\in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ occorre troncare la serie imponendo la condizione

$$l+1 - \frac{Z}{\beta} = -n_r, \quad (8.15)$$

dove n_r , *numero quantico radiale*, è un intero non negativo. La (8.15) è la condizione che determina anche gli autovalori di energia per $\epsilon < 0$:

$$\epsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (8.16)$$

cioè

$$E = -Z^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (8.17)$$

dove

$$n = n_r + l + 1 \quad (8.18)$$

è il *numero quantico principale*. Il livello fondamentale si ha per $n = 1$ ($n_r = l = 0$) e i livelli eccitati successivi si ottengono al crescere di n , con addensamento dei valori di energia verso il valore di energia nullo. Siccome $n = 1, 2, \dots$ e $n_r = 0, 1, 2, \dots$, risulta:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (8.19)$$

Inoltre $|m| \leq l$. Pertanto, scelto n , il livello corrispondente è degenere, escluso lo stato fondamentale. L'ordine di degenerazione è dato da

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (8.20)$$

Se ci si riferisce all'atomo di idrogeno ($Z = 1$), la (8.17) diventa

$$E = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2}, \quad (8.21)$$

dove si è utilizzata la distanza a definita nella (8.2): essa dà una misura della distanza media tra elettrone e protone nell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale e coincide con il *raggio di Bohr*,

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529\ 177\ 249(24) \times 10^{-10} \text{ m}. \quad (8.22)$$

La quantità

$$\frac{1}{2}E_0 = \frac{me^4}{2\hbar^2} = hcR_\infty = 13.605\ 698\ 20(81) \text{ eV} \quad (8.23)$$

è, a meno del segno, il valore dell'energia dello stato fondamentale: è cioè l'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno e viene detta *energia di Rydberg* perché coinvolge la costante di Rydberg (cfr. eq. (II.5.18)),

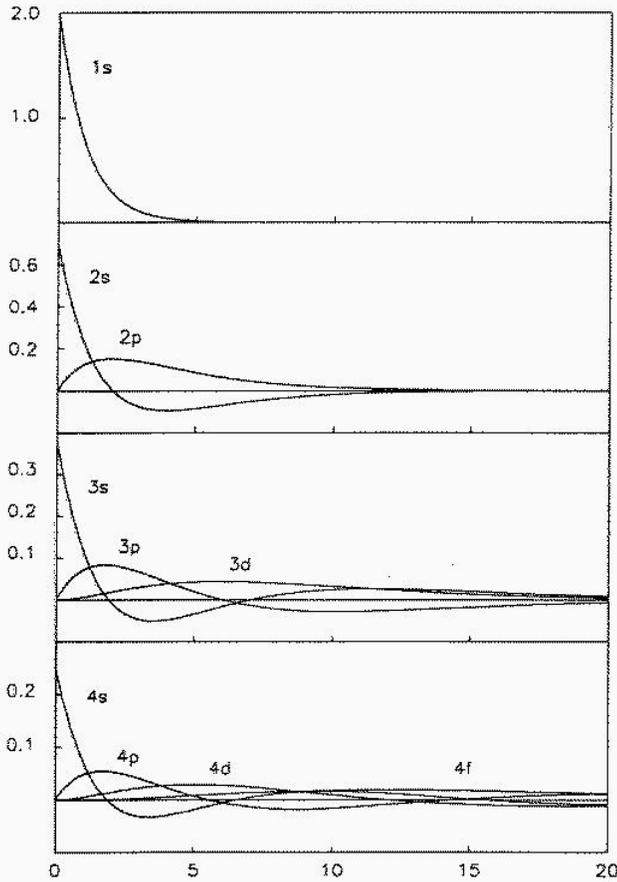


Fig. 8.1. Funzioni d'onda radiali $f_{nl}(r)$ per alcuni stati dell'atomo di idrogeno in funzione di r/a .

$$R_\infty = \frac{E_0}{2hc} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}. \quad (8.24)$$

Esercizio 8.1

Inserendo i valori numerici delle costanti che compaiono nella (8.24), verificare il valore della costante di Rydberg (II.4.2).

La forma dello spettro discreto (8.21) coincide con la (II.4.7), da cui segue immediatamente la formula di Balmer (II.4.1). Infatti si ha:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &\equiv E_1 - E_2 \\ &= hcR_\infty \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \end{aligned} \quad (8.25)$$

Per quanto riguarda le autofunzioni proprie, la loro parte radiale $f(r) = R(r)/r$ è ottenibile dalla (8.11) in termini di ipergeometrica confluyente,

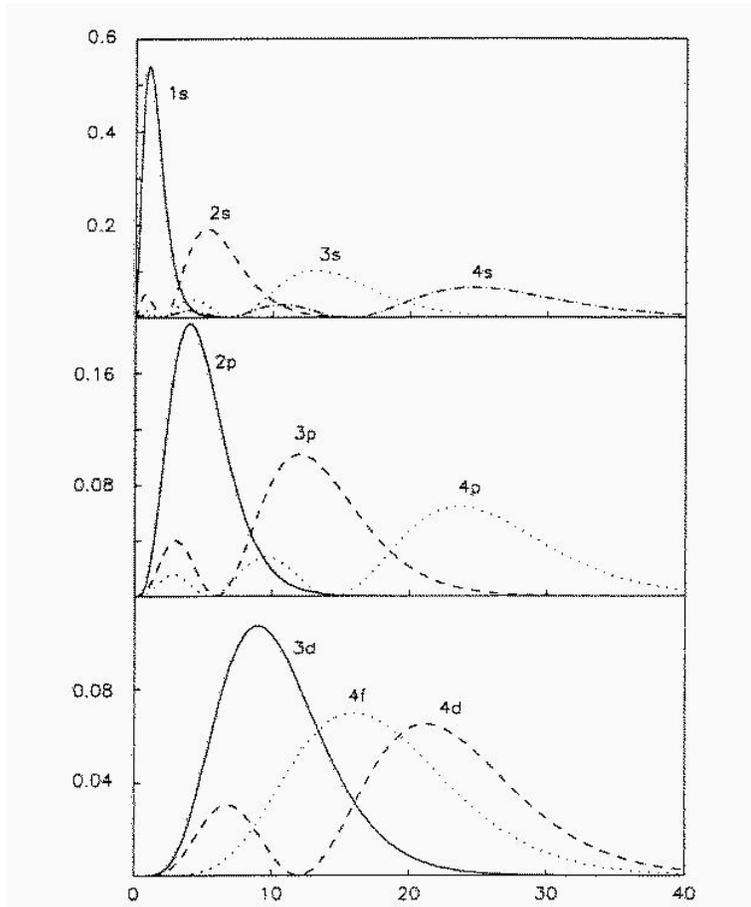


Fig. 8.2. Distribuzione radiale di probabilità, $P_{nl}(r) = r^2 |f_{nl}(r)|^2$, per l'elettrone in alcuni stati dell'atomo d'idrogeno in funzione di r/a .

$$f_{nl}(\rho) = N_{nl} \left(\frac{2Z\rho}{n} \right)^l F(-n+l+1, 2l+2; 2Z\rho/n) e^{-Z\rho/n}, \quad (8.26)$$

dove il coefficiente di normalizzazione risulta

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!} \left[\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{n} \right)^{3/2}. \quad (8.27)$$

Come per l'oscillatore armonico lineare, anche qui il numero quantico radiale n_r , che per la (8.15) tronca la serie ipergeometrica confluyente a un polinomio di grado n_r in ρ , determina il numero di nodi dell'autofunzione radiale (esclusa l'origine).

Le prime autofunzioni radiali per l'atomo di idrogeno ($Z = 1$) (fig. 8.1) sono date in Tab. 4 per le coppie di numeri quantici (n, l) . Le funzioni per l'atomo idrogenoide ($Z \neq 1$) si ottengono da queste con la sostituzione $\rho \rightarrow Z\rho$.

Si ottiene la distribuzione radiale di probabilità facendo il modulo quadrato della $f_{nl}(r)$,

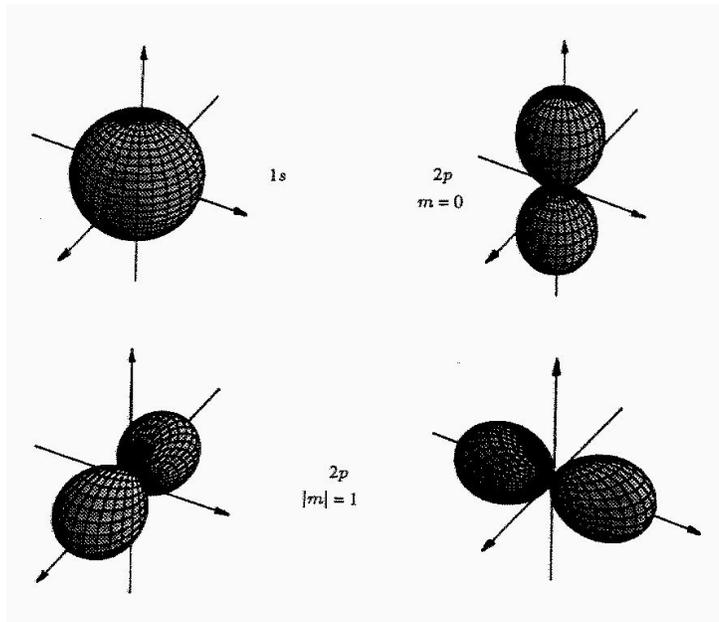


Fig. 8.3. Distribuzione spaziale di probabilità per gli stati 1s e 2p dell'elettrone nell'atomo di idroge:

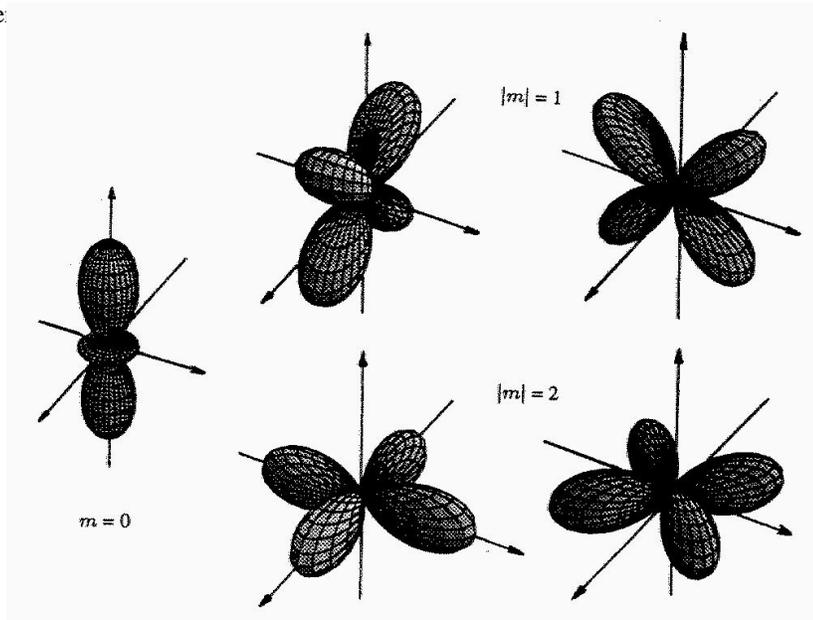


Fig. 8.4. Distribuzione spaziale di probabilità per gli stati 3d dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

$$P_{nl}(r) = r^2 |f_{nl}(r)|^2.$$

Essa rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone dell'orbitale (nl) a distanza r dal centro del nucleo atomico. In fig. 8.2, relativa all'atomo di idrogeno,

si osserva che l'andamento di questa densità di probabilità in parte giustifica l'idea di orbita descritta dall'elettrone nel suo moto intorno al nucleo, come ipotizzata nel modello di Bohr: i massimi associati alla distribuzione relativa ai vari livelli energetici individuano la distanza media più probabile, pari all'incirca al raggio della corrispondente orbita di Bohr.

Per ottenere la distribuzione di probabilità nello spazio tridimensionale, si deve coinvolgere anche la parte angolare dell'autofunzione. La configurazione nello spazio di questa probabilità fornisce una rappresentazione pittorica della nuvola elettronica che circonda l'atomo e fornisce utili indicazioni sulla possibilità di stabilire legami covalenti tra atomi diversi⁹. Nel calcolo esplicito è conveniente utilizzare le autofunzioni reali, ottenute come combinazione lineare delle autofunzioni $f_{nl}Y_{lm} \equiv u_{nlm}$, cioè u_{nl0} e

$$u_{nlm}^{(1)} = \frac{i}{\sqrt{2}}[u_{nl|m|} + u_{nl-|m|}],$$

$$u_{nlm}^{(2)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}[u_{nl|m|} - u_{nl-|m|}].$$

Nelle fig. 8.3 e 8.4 sono riportate le distribuzioni spaziali, a fissato ρ , relative agli orbitali $1s$, $2p$ e $3d$.

Si consideri ora il caso

$$\epsilon > 0 \quad (8.28)$$

e si ponga

$$k^2 = 2\epsilon > 0. \quad (8.29)$$

In questo caso, per $\rho \rightarrow \infty$ nella (8.6), il comportamento della $R(\rho)$ è del tipo

$$R(\rho) \sim Ae^{ik\rho} + Be^{-ik\rho}, \quad \rho \rightarrow \infty, \quad (8.30)$$

con A e B coefficienti complessi. L'andamento oscillatorio della (8.30) dimostra che ora si ha a che fare con autofunzioni improprie $\notin \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$.

Per $\rho \rightarrow 0$ l'andamento è ancora del tipo (8.10) con $\gamma = l + 1$. Perciò le soluzioni si possono cercare nei punti regolari mediante uno sviluppo in serie,

$$R(\rho) = e^{\pm ik\rho} \rho^{l+1} \sum_{s=0}^{\infty} a_s \rho^s, \quad (8.31)$$

che, inserito nella (8.6), fornisce una relazione di ricorrenza per i coefficienti:

⁹ H.E. White: *Pictorial Representations of the Electron Cloud for Hydrogen-Like Atoms [Rappresentazioni pittoriche della nuvola elettronica per atomi di tipo idrogenoide]*, Physical Review **37** (1931) 1416–1424.

$$[(s+l+2)(s+l+1) - l(l+1)]a_{s+1} = 2[ik(s+l+1) - Z]a_s. \quad (8.32)$$

La presenza dell'unità immaginaria nella (8.32) non permette di troncare la serie ipergeometrica confluyente che compare nell'autofunzione impropria (8.31). Per grandi s si ha

$$a_{s+1} \sim \frac{2ik}{s+l+2}a_s \sim \frac{(2ik)^{s+1}}{(s+l+2)!}a_0. \quad (8.33)$$

Perciò la serie ipergeometrica confluyente converge sempre e la (8.31) diventa

$$R(\rho) = e^{\pm ik\rho} \rho^{l+1} F(l+1 \pm Z/ik, 2l+2; \mp 2ik\rho). \quad (8.34)$$

Non esiste alcuna limitazione sul valore di k : di conseguenza ogni valore positivo di energia è accettabile e lo spettro in questa regione è continuo, in accordo col fatto che le autofunzioni corrispondenti sono improprie. Si noti che queste soluzioni sono sovrapposizione di onde progressive ($e^{+ik\rho}$) e regressive ($e^{-ik\rho}$), distorte però rispetto all'onda piana, in virtù del fatto che c 'è il potenziale coulombiano che diffonde l'elettrone non legato.

Esercizio 8.2

Utilizzando le funzioni dell'atomo idrogenoide, valutare l'integrale

$$\langle r^k \rangle \equiv \int dr r^{2+k} |f_{nl}(r)|^2, \quad (8.35)$$

verificando i seguenti risultati:

$$k = 1 : \quad \langle r \rangle = \frac{a}{2Z} [3n^2 - l(l+1)], \quad (8.36)$$

$$k = 2 : \quad \langle r^2 \rangle = \frac{a^2 n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \quad (8.37)$$

$$k = -1 : \quad \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{an^2}, \quad (8.38)$$

$$k = -2 : \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{a^2 n^3 (l + \frac{1}{2})}, \quad (8.39)$$

$$k = -3 : \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \left(\frac{Z^3}{a^3} \right) [l(l+1)(l + \frac{1}{2})n^3]^{-1}. \quad (8.40)$$

Alcuni sistemi semplici

Esercizio 8.3

Calcolare il valor medio dell'energia potenziale sullo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Utilizzando il teorema del viriale calcolare quindi il valor medio dell'energia cinetica.

Esercizio 8.4

Valutare le modifiche da apportare allo spettro dell'atomo di idrogeno se si considera l'atomo muonico corrispondente, nel quale cioè l'elettrone è sostituito da un mesone μ^- , la cui carica è uguale a quella dell'elettrone, ma la cui massa è 207 volte maggiore.