

Questa parte delle lezioni segue il libro Cohen-Tannoudjim, Diu, Laloë, Quantum Mechanics.

1 Atomo di Idrogeno (campi centrali)

Questo capitolo discute il caso di una particella in un potenziale sferico o, equivalentemente, di due particelle interagenti con un potenziale dipendente solo dalla loro distanza relativa. In questo caso infatti il problema si semplifica nel problema di una particella con massa ridotta in un potenziale sferico.

1.1 Ripasso del caso classico

Nel caso di un potenziale centrale, la forza è diretta verso l'origine

$$\mathbf{F} = -\nabla V(r) = -\frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

e conseguentemente il momento angolare,

$$\mathcal{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

calcolato sempre rispetto alla origine è costante. Essendo nullo il momento della forza,

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt} = 0.$$

Il momento angolare è quindi una costante del moto e la traiettoria della particella è confinata nel piano ortogonale ad \mathcal{L} . Se separiamo la velocità nella sua componente radiale v_r e nella sua componente tangenziale \mathbf{v}_t abbiamo che

$$v_r = \frac{dr}{dt} \quad |\mathbf{r} \times \mathbf{v}| = r|\mathbf{v}_t|$$

Il modulo di \mathcal{L} è dunque

$$|\mathcal{L}| = |\mathbf{r} \times \mu\mathbf{v}| = \mu r |\mathbf{v}_t|$$

e l'energia totale del sistema può essere scritta come

$$E = \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}^2 + V(r) = \frac{1}{2}\mu \left(v_r^2 + \frac{\mathcal{L}^2}{\mu^2 r^2} + V(r) \right)$$

e definendo $p_r = \mu v_r$

$$E = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathcal{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathcal{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

Poiche' $|\mathcal{L}|$ e' una costante del moto e il potenziale V e' solo funzione di r , e' come se avessimo, una volta fissato \mathcal{L} , un problema unidimensionale di una particella che si muove in un potenziale radiale efficace

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\mathcal{L}^2}{2\mu r^2}$$

per $r \geq 0$ e $V_{eff}(r) = \infty$ per $r < 0$.

1.2 Caso Quantistico

Dobbiamo risolvere l' equazione agli autovalori $H\psi = E\psi$, che nella rappresentazione $|\mathbf{r}\rangle$ e' scrivibile come

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

Scegliendo coordinate sferiche

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

Questa espressione mostra che

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{L}^2 + V(r)$$

e dunque l' equazione agli autovalori da risolvere e'

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

1.3 Separazione della variabili

Guardiamo le proprieta' di commutazione dei vari operatori con H . Tutte e tre le componenti di \mathbf{L} commutano con \mathbf{L}^2 e con tutti gli operatori radiali. Quindi sono tutte costanti del moto.

$$[H, \mathbf{L}] = 0$$

Naturalmente anche $[H, \mathbf{L}^2] = 0$. Possiamo scegliere come set di operatori che commutano H , \mathbf{L}^2 e L_z . Dobbiamo quindi risolvere il set di equazioni

$$H\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \tag{1}$$

$$\mathbf{L}^2\psi(r, \theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2\psi(r, \theta, \phi) \tag{2}$$

$$L_z\psi(r, \theta, \phi) = m\hbar\psi(r, \theta, \phi) \tag{3}$$

Avendo gia' studiato le autofunzioni di \mathbf{L}^2 e L_z , possiamo concludere che

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

1.4 L' equazione per $R(r)$

Sostituendo $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ nella equazione agli autovalori di H troviamo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) + V(r) \right] R_{k,l}(r) = E_{k,l} R_{k,l}(r)$$

dove abbiamo indicato con $E_{k,l}$ l' autovalore corrispondente alla soluzione k -esima all' interno del sottospazio (l, m) .

Con un cambio di variabili

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} u_{k,l}$$

l' equazione si semplifica

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) + V(r) \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l} u_{k,l}(r)$$

cioe' esattamente un problema unidimensionale di una particella in un potenziale efficace. Se leggiamo le posizioni negative come un potenziale infinito, ne consegue che $u_{k,l}(0) = 0$, per continuita'.

1.5 L' atomo di idrogeno: separazione variabili CM

Nel caso dell' atomo di idrogeno, $V(r) = -e^2/r$ e dunque l' equazione per $u_{k,l}$ diviene

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

con la condizione $u_{k,l}(0) = 0$. Trasformiamo l' equazione in forma adimensionale utilizzando come scala di lunghezze

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

e come scala di energie

$$E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \quad \text{cosi che } a_0 E_I = \frac{e^2}{2}$$

,

riscrivendo l' equazione precedente come

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{a_0^2}{a_0^2} \frac{1}{E_I} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{l(l+1)}{a_0^2} \frac{1}{E_I} - \frac{e^2}{r} \frac{a_0}{a_0} \frac{1}{E_I} \right] u_{k,l}(r) = \frac{E_{k,l}}{E_I} u_{k,l}(r)$$

Definendo $\rho = r/a_0$ e $\lambda_{k,l} = \sqrt{-E_{k,l}/E_I}$ l' equazione diventa

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

Per risolvere l'equazione agli autovalori espandiamo $u_{k,l}$ in potenze di ρ . Per ρ grande, il termine dominante e'

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

le cui soluzioni sono $e^{\pm\lambda_{k,l}\rho}$. Questo suggerisce di cambiare variabile e scrivere

$$u_{k,l}(\rho) = e^{-\lambda_{k,l}\rho} y_{k,l}(\rho)$$

(notate che abbiamo solo cambiato variabile. La soluzione $e^{+\lambda_{k,l}\rho}$ la ritroveremo ancora). Abbiamo cosi

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

con la condizione $y_{k,l}(0) = 0$. Espandiamo la funzione $y_{k,l}(\rho)$ come

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

con $c_0 \neq 0$. Affinche' $y_{k,l}(0) = 0$, s e' strettamente positivo. Calcolando derivate prima e seconda

$$\frac{d}{d\rho} y_{k,l}(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} (s+q) c_q \rho^{s+q-1}$$

$$\frac{d^2}{d\rho^2} y_{k,l}(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} (s+q)(s+q-1) c_q \rho^{s+q-2}$$

Then

$$\sum_{q=0}^{\infty} (s+q)(s+q-1) c_q \rho^{s+q-2} - 2\lambda_{k,l} \sum_{q=0}^{\infty} (s+q) c_q \rho^{s+q-1} + 2 \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^{s+q-1} - l(l+1) \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^{s+q-2} = 0$$

Ora dobbiamo imporre che, potenza per potenza, la somma dei coefficienti si annulli. Il termine piu' basso e' ρ^{s-2} , che implica che

$$[-l(l+1) + s(s-1)]c_0 = 0 \quad s^2 - 1 - l(l+1) = 0$$

che ammette come soluzioni

$$s_{\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4l^2 + 4l}}{2} \quad s_{\pm} = \frac{1 \pm (1 + 2l)}{2} \quad s_+ = l + 1 \quad s_- = -l$$

Solo la soluzione $s = l + 1$ e' consistente con $y_{k,l}(0) = 0$.

Imponendo che i coefficienti del termine generico siano a somma nulla, isolando il termine in potenza $s + q_0 - 2$, con q_0 generico, troviamo che il primo e quarto termine contribuiscono con $q = q_0$ mentre il secondo e terzo con il termine $q = q_0 - 1$ ed abbiamo così

$$(s+q_0)(s+q_0-1)c_{q_0}\rho^{s+q_0-2} - 2\lambda_{k,l}(s+q_0-1)c_{q_0-1}\rho^{s+q_0-1-1} + 2c_{q_0-1}\rho^{s+q_0-1-1} - l(l+1)c_{q_0}\rho^{s+q_0-2} = 0$$

da cui troviamo la seguente relazione di ricorrenza

$$[(s+q)(s+q-1) - l(l+1)]c_q = [2\lambda(s+q-1) - 2]c_{q-1}$$

e sostituendo $s = l + 1$

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

e svolgendo il prodotto a sinistra

$$[(l+1+q)(l+q) - l^2 - l] = l^2 + lq + l + q + ql + q^2 - l^2 - l = 2lq + q^2 + q$$

troviamo

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

Fissato c_0 si può dunque trovare c_1 e da c_1 si può trovare c_2 e così via. Poiché c_q/c_{q-1} tende a zero per $q \rightarrow \infty$, la serie è convergente per tutti i valori di ρ .

Richiediamo ora che il comportamento asintotico abbia un significato fisico accettabile. Questo determinerà i valori possibili di $\lambda_{l,k}$. Notiamo che sono possibili 2 casi: (i) la serie è finita. Cioè per qualche q , $c_q = 0$. Da quel momento in poi, tutti i c_q successivi per ricorrenza sono nulli. (ii) la serie è infinita. Allora avremo che

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \sim \frac{2\lambda_{k,l}}{q}.$$

Ma questa è proprio il comportamento a grandi q della funzione $e^{2\rho\lambda_{l,k,l}}$, se sviluppata in potenze di ρ . Se la serie è dunque infinita, a grandi q si comporta come un esponenziale e, una volta passati da y a u , come $e^{\rho\lambda_{l,k,l}}$. Dunque questa possibilità va scartata. Resta solo la possibilità (i) come soluzione fisicamente valida. Le possibili soluzioni sono dunque date da tutti i valori interi di $q \geq 1$ per i quali $(q+l)\lambda_{l,k} - 1 = 0$, e dunque indicando per comodità la soluzione k -esima come quella in cui il più alto q è k .

$$\lambda_{l,k} = \frac{1}{k+l}$$

da cui troviamo immediatamente che le energie negative sono quantizzate e date da

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

Dunque, ricapitolando, le autofunzioni $R_{k,l}$ sono

$$R_{k,l} = \frac{1}{\rho} u_{k,l} = \frac{1}{\rho} e^{-\frac{\rho}{k+l}} y_{k,l} = \frac{1}{\rho} e^{-\frac{\rho}{k+l}} \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \rho^q$$

$$R_{k,l} = e^{-\frac{\rho}{k+l}} \rho^l \sum_{q=0}^{k-1} c_q \rho^q$$

Con un po' di algebra si trova che

$$c_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0$$

La funzione d'onda radiale e' dunque composta da un polinomio in ρ in potenze da l a $l+k-1$, moltiplicato per una esponenziale decrescente. Solo negli stati con $l=0$ $|R_{k,l}|^2$ e non nulla nell' origine (la posizione del protone).

Le tre autofunzioni radiali con energia minore sono

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

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

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

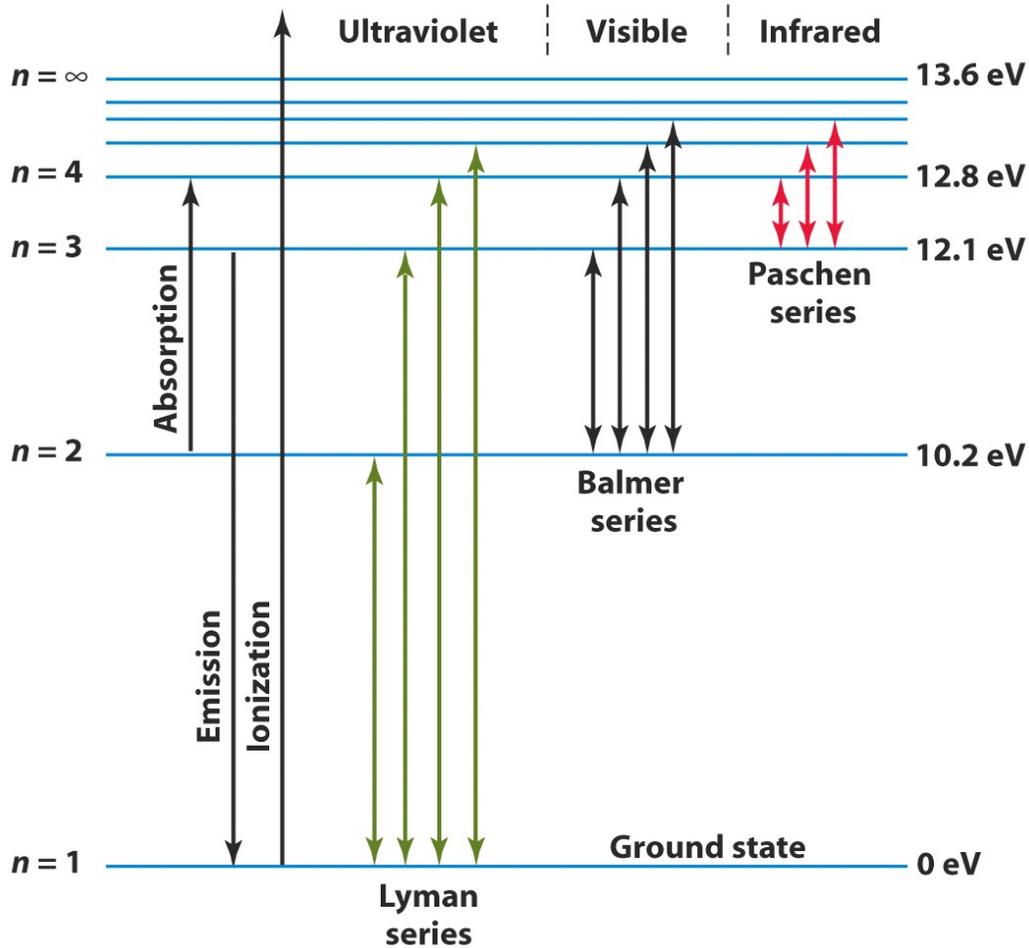
Queste funzioni radiali vanno poi moltiplicate per le possibili $2l+1$ armoniche sferiche $Y_l^m(\theta, \phi)$.

Poiche' l' energia dipende dalla somma $k+l$, possiamo anche scegliere di indicizzare le autofunzioni con i numeri n, l, m dove $n = k+l$. n viene chiamato *numero quantico principale*. In questa maniera n definisce l' energia $E_n = -E_I/n^2$ ed individua la cosi detta *shell* elettronica. Storicamente le shell vengono anche indicate con lettere maiuscole K -shell ($n=0$), L -shell ($n=1$), M -shell ($n=2$). Naturalmente $0 < l < n-1$, e l ed m individuano il sottospazio degenero. I differenti valori di l individuano le *sub-shells*. Ogni sub-shell e' caratterizzata da $2l+1$ stati distinti dal valore di m . Sempre per motivi storici, le sub-shell vengono caratterizzate da lettere minuscole: s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$) etcetera.

Per calcolare la degenerazione D_n del livello n -esimo consideriamo che $l=0, n-1$ e ciascun livello di l ha associati $2l+1$ valori di m dunque (senza considerare lo spin)

$$D_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + 2 \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

1.6 Spettro dell' atomo di Idrogeno



1.7 Come appaiono le autofunzioni

La figura che segue mostra l' andamento angolare e radiale delle funzioni d' onda dell' atomo di idrogeno. Ricordando che le funzioni d' onda sono normalizzate

$$\int |R_{n,l}|^2 |Y_l^m|^2 r^2 dr d\omega = 1$$

e facile convincersi che la densita' di probabilita' $P(r)$ di trovare l' elettrone tra r ed $r + dr$ va scritta come $r^2 |R_{n,l}|^2$.

Se ora guardiamo il caso piu' semplice di $k = 1$ e dunque $l = n - 1$

$$R_{1,l} = c_0 e^{-\frac{\rho}{k+l}} \rho^l$$

$P_n(r)$ e' dunque proporzionale a

$$P_n(r) = \left| e^{-\frac{r}{(l+1)a_0}} \left(\frac{r}{a_0} \right)^l \right|^2 \frac{r^2}{a_0} = e^{-\frac{2r}{na_0}} \left(\frac{r}{a_0} \right)^{2n}$$

Calcolando la derivata prima troviamo che il massimo di $P(r)$ e' a r_n , con

$$r_n = n^2 a_0$$

Se ricordiamo ora il modello di Bohr, discusso nelle prime lezioni, notiamo le differenze tra modello e predizioni della meccanica quantistica. La particella non e' vincolata su orbite precise, ma ha effettivamente una probabilita' di trovarsi a varie distanze che dipendono dal numero quantico principale al quadrato. Il momento angolare e' quantizzato come ipotizzato da Bohr.

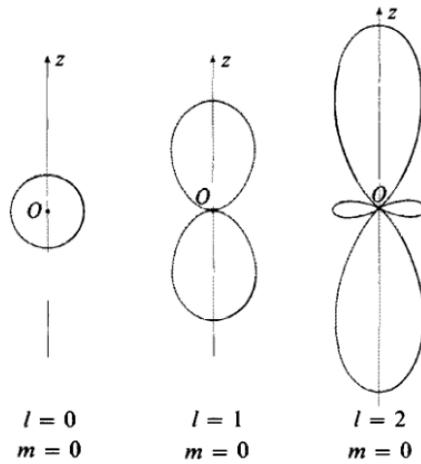


FIGURE 5

Angular dependence, $Y_l^m(\theta, \varphi)$, of some stationary wave functions of the hydrogen atom, corresponding to well-defined values of l and m . For each direction of polar angles θ, φ , the value of $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ is recorded; a surface of revolution about the Oz axis is thus obtained. When $l = 0$, this surface is a sphere centered at O ; it becomes more complicated for higher values of l .

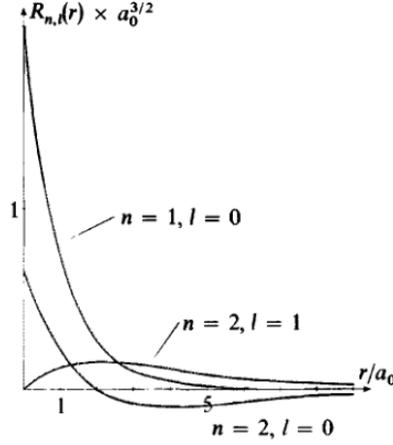


FIGURE 6
Radial dependence $R_{n,l}(r)$ of wave functions associated with the first few levels of the hydrogen atom. When $r \rightarrow 0$, $R_{n,l}(r)$ behaves like r^l ; only the s states (for which $l = 0$) have a non-zero position probability at the origin.

2 L' oscillatore armonico tridimensionale rivisitato (un esercizio svolto)

Per un oscillatore armonico, l' Hamiltoniana e'

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{R}^2$$

Essendo un campo centrale, possiamo scegliere di risolvere il problema anche nel CSCO formato da H, \mathbf{L}^2 ed L_z .

L' equazione radiale che deve soddisfare la funzione $R_{k,l}$ e'

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

dove questa volta $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. Se passiamo a $u_{k,l}(r) = rR_{k,l}(r)$ e misuriamo l' energia in unita' di $\hbar^2/2m$, cioe' $\epsilon_{k,l} = 2mE_{k,l}/\hbar^2$, e chiamando $\beta = \sqrt{m\omega^2/\hbar}$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \beta^4 r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \epsilon_{k,l} \right] u_{k,l}(r) = 0$$

sempre con la condizione $u_{k,l}(0) = 0$. Per grandi valori di r , l' equazione precedente diviene

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \beta^4 r^2 \right] u_{k,l}(r) \approx 0$$

Quindi a grandi valori $u_{k,l}(r) \sim e^{\pm\beta^2 r^2/2}$. La soluzione con il segno positivo non e' fisicamente accettabile. Facciamo quindi un cambio di variabile

$$u_{k,l}(r) = e^{-\beta^2 r^2/2} y_{k,l}(r)$$

La nuova variabile deve soddisfare $y_{k,l}(0) = 0$ e

$$\frac{d^2}{dr^2}y_{k,l} - 2\beta^2 r \frac{d}{dr}y_{k,l} + \left[\epsilon_{k,l} - \beta^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] y_{k,l} = 0$$

Ora cerchiamo una soluzione polinomiale per $y_{k,l}$

$$y_{k,l}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} a_q \rho^q$$

con a_0 non nullo. Sostituendo nell' equazione differenziale troviamo che il termine con ordine piu' basso e' r^{s-2} , il cui coefficiente deve soddisfare

$$[s(s-1) - l(l+1)] a_0 = 0$$

cioe'

$$s = l + 1$$

. Il termine successivo scala come r^{s-1} il cui coefficiente deve soddisfare

$$[s(s+1) - l(l+1)] a_1 = 0$$

Poiche' gia' s e' fissato, ne consegue che $a_1 = 0$. Il termine generale e' r^{q+s}

$$[(q+s+2)(q+s+1) - l(l+1)] a_{q+2} + [\epsilon_{k,l} - \beta^2 - 2\beta^2(q+s)] a_q = 0$$

e sostituendo $s = l + 1$, $(q+s+2)(q+s+1) - l(l+1)$ diviene $(q+l+3)(q+l+2) - l(l+1) = q^2 + lq + 2q + lq + l^2 + 2l + 3q + 3l + 6 - l^2 - l = q^2 + 2lq + 5q + 4l + 6$ che possiamo riscrivere come $(q+2)(q+2l+3)$ visto che $(q+2)(q+2l+3) = q^2 + 2lq + 3q + 2q + 4l + 6$

$$[(q+2)(q+2l+3)] a_{q+2} + [\epsilon_{k,l} - \beta^2 - 2\beta^2(q+l+1)] a_q =$$

$$[(q+2)(q+2l+3)] a_{q+2} + [\epsilon_{k,l} - \beta^2(2q+2l+3)] a_q = 0$$

Troviamo cosi' che tutti gli a_q con q dispari sono nulli, mentre i pari sono proporzionali ad a_0 . Se esiste un $\epsilon_{k,l}$ tale che $[\epsilon_{k,l} - \beta^2(2q+2l+3)] = 0$ per qualche q allora la serie e' finita. Se invece questo non si realizza la serie andra' avanti all' infinito. In questo caso la serie tende per grandi r a

$$\frac{a_{q+2}}{a_q} \sim \frac{2\beta^2}{q}$$

cioe' lo stesso andamento della funzione $e^{\beta^2 r^2}$. Questo genererebbe una funzione d' onda non normalizzabile. Quindi le uniche soluzioni sono date dai k interi che soddisfano

$$\epsilon_{k,l} = \beta^2(2k+2l+3) = 2\beta^2 \left(k + l + \frac{3}{2} \right)$$

o corrispondentemente, indicando con la somma $n = k + l$

$$E_{k,l} = \hbar\omega \left(k + l + \frac{3}{2} \right) = E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right)$$

Dunque, abbiamo per i primi valori di n , ricordando che k deve essere pari

$$\begin{aligned} n = 0 & \quad l = 0 \\ n = 1 & \quad l = 1 \\ n = 2 & \quad l = 0, 2 \\ n = 3 & \quad l = 3 \\ n = 4 & \quad l = 0, 2, 4 \end{aligned}$$

(4)

Le funzioni d' onda sono (con $k = n - l$)

$$\phi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l} Y_l^m(\theta, \phi)$$

I livelli energetici sono adesso indicizzati non da n_x, n_y ed n_z ma da n, l e m

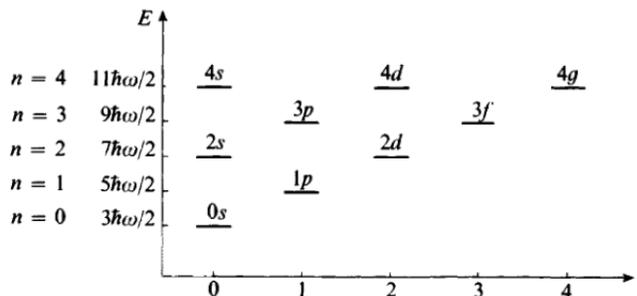


FIGURE 1

Lowest energy levels of the three-dimensional harmonic oscillator. When n is even, l can take on $\frac{n}{2} + 1$ values: $l = n, n - 2, \dots, 0$. When n is odd, l can take on $\frac{n+1}{2}$ values: $l = n, n - 2, \dots, 1$.

With the possible values of m ($-l \leq m \leq l$) taken into account, the degree of degeneracy of the level E_n is $\frac{(n+1)(n+2)}{2}$.