Alcuni Casi dell'Equazione di Schrödinger

1 Introduzione

Partendo dall'equazione di Schrödinger stazionaria con potenziale (reale) $V(x)$, $x \in \mathbb{R}$,

$$-\Delta\psi + V(x)\psi(x) = k^2\psi(x), \tag{1.1}$$

dove $E = k^2$ è l'energia e $V(x) = V(r)$, $r = |x|$ con $x \in \mathbb{R}$, applicchiamo la separazione in coordinate sferiche $\psi(x) = R(r)X(\varphi, \theta)$ e arriviamo all'equazione di Beltrami

$$\frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial X}{\partial\varphi}\right) + \frac{1}{\sin^2\varphi}\frac{\partial^2 X}{\partial\theta^2} = -CX(\varphi, \theta), \tag{1.2}$$

dove C è un'opportuna costante, e l'equazione

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[-\frac{C}{r^2} + k^2 - V(r)\right]R(r) = 0. \tag{1.3}$$

Le solutioni della (1.2) sono le funzioni sferiche $Y_l^m(\theta, \varphi)$, dove $C = l(l+1)$ $(l = 0, 1, 2, \cdots)$ e $m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l$, e le loro combinazioni lineari. Quindi per la funzione $R(r)$ abbiamo l'equazione differenziale

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - V(r)\right]R(r) = 0, \tag{1.4}$$

dove $l = 0, 1, 2, \cdots$. Noi imporremo le seguenti due condizioni al contorno alle soluzioni della (1.4):

$$\begin{cases} R(r) = O(r^l), & r \to 0^+ \\ \displaystyle\int_0^\infty r|R(r)|^2\,dr < +\infty. \end{cases} \tag{1.5}$$

2 L'oscillatore Armonico

In tal caso

$$V(r) = \frac{1}{2}\gamma r^2, \tag{2.1}$$

dove $\gamma > 0$ è una costante. Ponendo $\gamma = 2$ e $R(r) = e^{-r^2/2}\phi(r)$, la (1.4) si riduce all'equazione differenziale

$$\phi''(r) + \left(\frac{2}{r} - 2r\right)\phi'(r) + \left(k^2 - 3 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\phi(r) = 0. \tag{2.2}$$

Sostituendo la serie di potenze

$$\phi(r) = r^\alpha \sum_{s=0}^{\infty} c_s r^s, \tag{2.3}$$

dove α è un parametro da stabilire, troviamo

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left[\{(\alpha+s)(\alpha+s-1) + 2(\alpha+s) - l(l+1)\}c_s \right.$$
$$\left. + \{(k^2-3) - 2(\alpha+s-2)\}c_{s-2}\right] r^{\alpha+s-2} = 0,$$

dove $c_{-1} = c_{-2} = 0$. Supponendo che il coefficiente di $r^{\alpha-2}$ sia diverso da zero, si trova

$$\alpha(\alpha-1) + 2\alpha - l(l+1) = 0,$$

e quindi $\alpha = l$ oppure $\alpha = -(l+1)$. La condizione al contorno (1.5) se $r \to 0^+$ implica che $\alpha = l$. In tal caso $c_1 = 0$ e

$$s(s+2l+1)c_s + \{(k^2-3) - 2(s+l-2)\}c_{s-2} = 0. \tag{2.4}$$

Dunque $c_1 = c_3 = c_5 = \cdots = 0$ e

$$c_s = \frac{2(s+l-2) - (k^2-3)}{s(s+2l+1)} c_{s-2},$$

dove $s = 2, 4, 6, \cdots$. Il rapporto $c_s r^2/c_{s-2} \sim (2r^2/s)$ se $s \to +\infty$. Quindi scegliamo k^2 tale che $c_s =$ per qualche $s = 2, 4, 6, \cdots$, cioè

$$k^2 = 2(s+l-2) + 3, \qquad s = 2, 4, 6, \cdots .$$

Quindi abbiamo trovato gli autovalori e le autofunzioni

$$\begin{cases} k^2_{l,n} = 2n+3, & n = l, l+1, \cdots, \ l = 0, 1, 2, \cdots, \\ \psi_{l,n}(r,\theta,\varphi) = e^{-r^2/2}\phi_{l,n}(r) Y_l^m(\theta,\varphi), & m = -l, -l+1, \cdots, l, \end{cases} \tag{2.5}$$

dove $\phi_{l,n}(r) = r^l v_{l,n}(r)$ e $v_{l,n}(r)$ è un polinomio in r^2 di grado $n-l$. Quel polinomio soddisfa l'equazione

$$r^2 v''(r) + 2r(l+1-r^2)v'(r) + 2(n-l)r^2 v(r) = 0.$$

Ponendo $t = r^2$ e $w(t) = v(r)$ otteniamo l'equazione differenziale

$$tw''(t) + (l + \frac{3}{2} - t)w'(t) + \frac{1}{2}(n-l)w(t) = 0, \tag{2.6}$$

dove $w(t)$ è un polinomio in t di grado $n-l$.

Potremmo studiare l'oscillatore armonico in una maniera completamente diversa. Siccome $V(r) = r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, l'equazione di Schrödinger è anche separabile in coordinate Cartesiane. Infatti, scrivendo $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$ otteniamo le tre equazioni

$$\begin{cases} X''(x) + (k_x^2 - x^2)X(x) = 0, \\ Y''(y) + (k_y^2 - y^2)Y(y) = 0, \\ Z''(z) + (k_z^2 - z^2)Z(z) = 0, \end{cases} \tag{2.7}$$

dove $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Studiamo ora una delle equazioni in una variabile. Ponendo $X(x) = e^{-x^2/2}\phi(x)$, l'equazione $X''(x) + (k_x^2 - x^2)X(x) = 0$ si riduce all'equazione

$$\phi''(x) - 2x\phi'(x) + (k_x^2 - 1)\phi(x) = 0. \tag{2.8}$$

Sostituendo $\phi(x) = x^\alpha \sum_{s=0}^\infty c_s x^s$, otteniamo

$$\sum_{s=0}^\infty \left[(\alpha+s)(\alpha+s-1)c_s + \{(k_x^2-1) - 2(\alpha+s-2)\}c_{s-2}\right] x^{\alpha+s-2} = 0, \tag{2.9}$$

dove $c_{-1} = c_{-2} = 0$. Scegliendo $\alpha = 0$, troviamo $c_1 = c_3 = c_5 = \cdots = 0$ e

$$\frac{c_s}{c_{s-2}} = \frac{2(s-2) - (k_x^2 - 1)}{s(s-1)}, \qquad s = 2, 4, 6, \cdots,$$

risultando in polinomi in x di grado $n = 0, 2, 4, \cdots$ se $k_x^2 = 2n+1$. Scegliendo $\alpha = 1$, troviamo $c_1 = c_3 = c_5 = \cdots = 0$ e

$$\frac{c_s}{c_{s-2}} = \frac{2(s-1) - (k_x^2 - 1)}{s(s+1)}, \qquad s = 2, 4, 6, \cdots,$$

risultando in polinomi in x di grado $n = 1, 3, 5, \cdots$ se $k_x^2 = 2n+1$. Insieme troviamo le seguenti soluzioni $X_n(x) = \phi_n(x)e^{-x^2/2}$, dove $\phi_n(x)$ ùn polinomio di grado $n = 0, 1, 2, 3, 4, \cdots$ e $k_x^2 = 2n+1$. Raccogliendo X, Y e Z risulta

$$\begin{cases} k^2 = 2n+3, & n = 0, 1, 2, 3, \cdots, \\ \psi(x,y,z) = e^{-(x^2+y^2+z^2)/2}\phi_{n_1}(x)\phi_{n_2}(y)\phi_{n_3}(z), \end{cases} \tag{2.10}$$

dove $n = n_1 + n_2 + n_3$.

Torniamo ai polinomi trovati.

I polinomi $\phi_n(x)$ soddisfano l'equazione $\phi_n''(x) - 2x\phi_n'(x) + 2n\phi_n(x)$ ($n = 0, 1, 2, \cdots$). Queste equazioni si possono riscrivere nella forma

$$-\frac{d}{dx}\left(e^{-x^2}\phi_n'\right) = 2n\, e^{-x^2}\phi_n(x), \tag{2.11}$$

e quindi

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x)\phi_m(x)e^{-x^2}\, dx = N_n\delta_{n,m}. \tag{2.12}$$

Questi polinomi sono proporzionali ai polinomi di Hermite

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2}\left(\frac{d}{dx}\right)^n (e^{-x^2}).$$

I polinomi $w_m(t)$ ($m = n - l$) soddisfano l'equazione differenziale $tw_m''(t) + (l + \frac{3}{2} - t)w_m'(t) + \frac{1}{2}mw_m(t) = 0$. Questa equazione si può mettere nella forma

$$-\frac{d}{dt}\left(t^{l+(3/2)}e^{-t}w_m'\right) = \frac{1}{2}m\, t^{l+(1/2)}e^{-t}w_m(t), \tag{2.13}$$

e quindi

$$\int_0^{\infty} w_m(t)w_n(t)t^{l+(1/2)}e^{-t}\, dt = N_m\delta_{m,n}. \tag{2.14}$$

Questi polinomi sono proporzionali ai polinomi di Laguerre $L_m^\alpha(t)$, dove $\alpha = l + \frac{1}{2}$.

3 L'atomo d'idrogeno

In tal caso $V(r) = -e^2/r$, dove e è la carica dell'elettrone. Per convenienza consideriamo $V(r) = -2/r$ per energia $E = k^2$ negativa. Ponendo $E = -\kappa^2$ per $\kappa > 0$, l'equazione di Schrödinger ha la seguente forma:

$$R''(r) + \left(-\kappa^2 + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R(r) = 0, \tag{3.1}$$

dove $l = 0, 1, 2, \cdots$. Sostituendo $R(r) = e^{-\kappa r}w(r)$ otteniamo

$$w''(r) - 2\kappa w'(r) + \left(\frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)w(r) = 0. \tag{3.2}$$

In tal caso

$$\sum_{s=0}^{\infty} [\{(\alpha+s)(\alpha+s-1)-l(l+1)\}c_s + 2\{1-\kappa(\alpha+s-1)\}c_{s-1}]\, r^{\alpha+s-2} = 0. \tag{3.3}$$

Scegliamo $\alpha = l+1$ (escludendo $\alpha = -l$). Otteniamo

$$\frac{c_s}{c_{s-1}} = \frac{2[\kappa(s+l)-1]}{s(s+2l+1)}, \qquad s = 1, 2, 3, \cdots . \tag{3.4}$$

Se $\kappa = 1/n$ per $n = l+1, l+2, \cdots$, risulta $c_{n-l} = c_{n+1-l} = \cdots = 0$; dunque $w(r) = r^{l+1}v(r)$, dove $v(r)$ è un polinomio in r di grado $n-l-1$. In altre parole,

$$\begin{cases} \kappa_n^2 = \dfrac{1}{n^2}, & n = l+1, l+2, \cdots , \\ \psi(x) = r^{l+1}e^{-r/n}\, v_{l,n-l-1}(r) Y_l^m(\theta, \varphi), & m = -l, -l+1, \cdots , l. \end{cases} \tag{3.5}$$

Ponendo $w(r) = r^{l+1}v(r)$, $\kappa = (1/n)$, $t = 2r/n$ e $\tilde{v}(t) = v(r)$, otteniamo

$$t\tilde{v}''(t) + (2l+2-t)\tilde{v}'(t) + (n-l-1)\tilde{v}(t) = 0. \tag{3.6}$$

Quest'equazione è l'equazione differenziale per i polinomi di Laguerre (con peso $t^{2l+1}e^{-t}$ in $\mathbb{R}^+$).