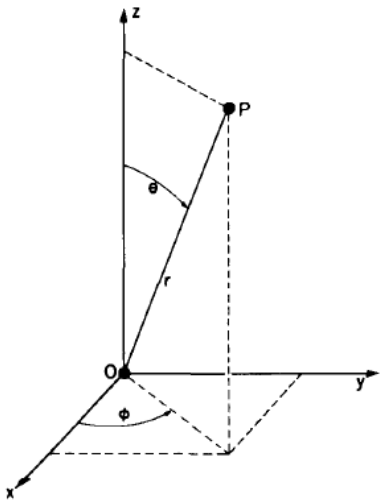
RISOLUZIONE DELL'EQUAZIONE DI SCHRODINGER PER L'ATOMO DI IDROGENO

L'equazione di Schrodinger in coordinate cartesiane per una particella di massa m_p soggetta ad un potenziale colombiano $V = -\dfrac{e^2}{r}$ si scrive :

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

trasformiamo l'equazione in coordinate sferiche ricordando che:



$$\begin{array}{lll} x = r\cos\phi\, sen\vartheta & & 0 \le r < \infty \\ y = r sen\phi\, sen\vartheta & \text{con} & 0 \le \vartheta \le \pi \\ z = r\cos\vartheta & & 0 \le \phi < 2\pi \end{array}$$

e che

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos\phi\, sen\vartheta\,\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\phi\cos\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\frac{1}{r}\frac{sen\phi}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = sen\phi\, sen\vartheta\,\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}sen\phi\cos\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\vartheta\,\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}sen\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_p}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_p}\frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{sen^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right)+V\psi = E\psi$$

Per risolvere quest'equazione differenziale iniziamo considerando una soluzione $\psi(r,\vartheta,\phi) = R(r)F(\vartheta)G(\phi)$ dove le funzioni R, F, G sono funzioni ad una sola variabile.
Sostituendo $\psi(r,\vartheta,\phi) = R(r)F(\vartheta)G(\phi)$ l'equazione differenziale alle derivate parziali si trasforma in tre ordinarie equazioni differenziali una in $R(r)$, l'altra in $G(\phi)$ e l'ultima in $F(\vartheta)$.
Sostituendo

$$-\frac{\hbar^2}{2m_p}\frac{FG}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_p}\frac{1}{r^2}\left(\frac{GR}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\frac{FR}{sen^2\vartheta}\frac{\partial^2 G}{\partial\phi^2}\right)+VFGR=EFGR$$

$$-\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-\left(\frac{1}{Fsen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{Gsen^2\vartheta}\frac{\partial^2 G}{\partial\phi^2}\right)=\frac{2m_p r^2}{\hbar^2}(E-V)$$

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m_p r^2}{\hbar^2}(E-V)=\left(\frac{1}{Fsen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{Gsen^2\vartheta}\frac{\partial^2 G}{\partial\phi^2}\right)$$

Otteniamo così due equazioni

$$\left(\frac{1}{Fsen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{Gsen^2\vartheta}\frac{\partial^2 G}{\partial\phi^2}\right)=-\lambda$$

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m_p r^2}{\hbar^2}(E-V)=\lambda$$

La prima equazione si può a sua volta scomporre in

$$\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\left(\lambda-\frac{\mu}{sen^2\vartheta}\right)F=0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial\phi^2}+\mu G=0$$

Abbiamo così ottenuto tre equazioni differenziali nelle tre variabili ϕ,ϑ,r

$$\frac{\partial^2 G}{\partial\phi^2}+\mu G=0$$

$$\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\left(\lambda-\frac{\mu}{sen^2\vartheta}\right)F=0$$

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m_p r^2}{\hbar^2}(E-V)=\lambda$$

QUANTIZZAZIONE DELLA COMPONENTE Z DEL MOMENTO ANGOLARE, NUMERO QUANTICO M

Ricordiamo che l'operatore momento angolare $L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial y}\right)$, in coordinate polari si scrive $L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$

Una soluzione dell'equazione

$\frac{\partial^2 G}{\partial\phi^2} + \mu G = 0$ con ϕ appartenente all'intervallo $(0,2\pi)$

può scriversi nella forma

$G = A_m e^{im\phi}$, dovendo essere $G(0) = G(2\pi)$

$m = 0,\pm1,\pm2,\ldots$

$\hbar m = \hbar\sqrt{\mu}$ è l'autovalore dell'operatore momento angolare L_z.

Il coefficiente $A_m = \frac{1}{2\pi}$ è scelto in modo da soddisfare la condizione di normalizzazione

$\int_0^{2\pi} G^*(\phi)G(\phi)d\phi = 1$

INTEGRAZIONE PER SERIE DI UN'EQUAZIONE DIFFERENZIALE LINEARE NELL'INTORNO DI UN PUNTO REGOLARE

Consideriamo l'equazione differenziale

$y'' + p(x)y' + q(x)y = 0$

con $p(x)$ e $q(x)$ analitiche in un intorno di $x = 0$.

Sviluppando in serie di potenze

$$p(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$$

$$q(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x^n$$

e considerando una soluzione della forma $y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n$; $y'(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n x^{n-1}$;

$$y''(x) = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)c_n x^{n-2}$$

sostituendo nell'equazione differenziale

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)c_n x^{n-2} + \sum_{r=0}^{\infty} a_r x^r \sum_{n=1}^{\infty} n c_n x^{n-1} + \sum_{r=0}^{\infty} b_r x^r \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(n+2)c_{n+2} x^n + \sum_{r=0}^{\infty} a_r x^r \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)c_{n+1} x^n + \sum_{r=0}^{\infty} b_r x^r \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0$$

consideriamo il termine

$$\sum_{r=0}^{\infty} a_r x^r \sum_{n=0}^{\infty}(n+1)c_{n+1}x^n = (a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots)(c_1 + 2c_2 x + 3c_3 x^2 + \dots) =$$

$$a_0 c_1 + a_0 2c_2 x + a_0 3c_3 x^2 + \dots + a_1 x c_1 + a_1 x^2 2c_2 + a_1 x^3 3c_3 + \dots + a_2 x^2 c_1 + a_2 x^3 2c_2 + a_2 x^4 3c_3$$

raggruppando i termini fino a x^2 otteniamo

$$\sum_{r=0}^{\infty} a_r x^r \sum_{n=0}^{\infty}(n+1)c_{n+1}x^n = a_0 c_1 + (a_0 2c_2 + a_1 c_1)x + (a_0 3c_3 + a_1 2c_2 + a_2 c_1)x^2 + \dots =$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{n} a_k (n+1-k)c_{n+1-k}x^n$$

analogamente

$$\sum_{r=0}^{\infty} b_r x^r \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{n} b_k c_{n-k} x^n$$

pertanto possiamo scrivere

$$\sum_{n=0}^{\infty}(n+1)(n+2)c_{n+2}x^n + \sum_{r=0}^{\infty} a_r x^r \sum_{n=0}^{\infty}(n+1)c_{n+1}x^n + \sum_{r=0}^{\infty} b_r x^r \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}(n+1)(n+2)c_{n+2}x^n + \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{n} a_k (n+1-k)c_{n+1-k}x^n + \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{n} b_k c_{n-k} x^n = 0$$

per il principio di identità delle serie deve essere

$$(n+1)(n+2)c_{n+2} + \sum_{k=0}^{n} a_k (n+1-k)c_{n+1-k} + \sum_{k=0}^{n} b_k c_{n-k} = 0$$

Una volta fissati i coefficienti c_0 e c_1 per ricorrenza è possibile determinare tutti i coefficienti della serie.

QUANTIZZAZIONE DEL MOMENTO ANGOLARE, NUMERO QUANTICO L

Consideriamo ora l'equazione differenziale

$$\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\left(\lambda-\frac{\mu}{sen^2\vartheta}\right)F=0$$

Se poniamo $\mu = m^2$ e facciamo la sostituzione di variabile $\xi = \cos\vartheta$ otteniamo

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\Theta}{d\xi}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta=0$$ o anche

$$\frac{d^2\Theta}{d\xi}-\frac{2\xi}{1-\xi^2}\frac{d\Theta}{d\xi}+\left(\frac{\lambda}{1-\xi^2}-\frac{m^2}{(1-\xi^2)(1+\xi^2)}\right)\Theta=0$$

a questo punto cerchiamo una soluzione della forma

$$\Theta(\xi)=(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}f(\xi)$$

sostituendo si ottiene

$$(1-\xi^2)\frac{d^2f}{d\xi^2}-2(|m|+1)\xi\frac{df}{d\xi}+\left[\lambda-|m|(|m|+1)\right]f=0$$

E' conveniente risolvere quest'equazione per serie in un intorno di $\xi = 0$. Ponendo $f(\xi)=\sum_{s=0}^{\infty}c_s\xi^s$

$$f'(\xi)=\sum_{s=1}^{\infty}sc_s\xi^{s-1}$$

$$f''(\xi)=\sum_{s=2}^{\infty}s(s-1)c_s\xi^{s-2}$$

sostituendo nell'equazione di partenza

$$(1-\xi^2)\sum_{s=2}^{\infty}s(s-1)c_s\xi^{s-2}-2(|m|+1)\xi\sum_{s=1}^{\infty}sc_s\xi^{s-1}+\left[\lambda-|m|(|m|+1)\right]\sum_{s=0}^{\infty}c_s\xi^s=0$$

$$\sum_{s=2}^{\infty}s(s-1)c_s\xi^{s-2}-\sum_{s=2}^{\infty}s(s-1)c_s\xi^s-2(|m|+1)\sum_{s=1}^{\infty}sc_s\xi^s+\left[\lambda-|m|(|m|+1)\right]\sum_{s=0}^{\infty}c_s\xi^s=0$$

$$\sum_{s=0}^{\infty}(s+2)(s+1)c_{s+2}\xi^s-\sum_{s=0}^{\infty}s(s-1)c_s\xi^s-2(|m|+1)\sum_{s=0}^{\infty}sc_s\xi^s+\left[\lambda-|m|(|m|+1)\right]\sum_{s=0}^{\infty}c_s\xi^s=0$$

da cui si ricava

$$(s+2)(s+1)c_{s+2}-s(s-1)c_s-2(|m|+1)sc_s+\left[\lambda-|m|(|m|+1)\right]c_s=0$$

e quindi la relazione di ricorrenza

$$c_{s+2}=\frac{(s+|m|)|)(s+|m)|+1)-\lambda}{(s+2)(s+1)}c_s.$$

Assegnati ad arbitrio c_0 e c_1 possiamo calcolare tutti gli altri coefficienti ed ottenere l'espressione esplicita per $f(\xi)$. La scelta di $c_0 \neq 0$ e $c_1 = 0$ porta ad una soluzione di tipo pari, la scelta $c_0 = 0$ e $c_1 \neq 0$ porta invece ad una sluzione di tipo dispari. Poiché la variabile $\xi = \cos\vartheta$ appartiene all'intervallo chiuso $[0,1]$ affinché la soluzione sia ammissibile la serie deve avere raggio di convergenza maggiore di 1.

Ma poiché $\lim_{s\to\infty}\left|\frac{c_s}{c_{s+2}}\right|=\lim_{s\to\infty}\left|\frac{(s+2)(s+1)}{(s+|m)|)(s+|m)|+1)-\lambda}\right|=1$ nessuna soluzione è accettata.

Supponiamo invece che $\lambda = n(n+1)$ con n intero e $n \geq m$ allora tutti i coefficienti c_{s+2} c_{s+4} ...
saranno nulli quando $s = n - |m|$. Se $n - |m|$ è pari una soluzione dell'equazione considerata sarà una funzione pari di grado $n - |m|$, gli unici coefficienti non nulli sono c_0 c_2 ... $c_{n-|m|}$ mentre per ovvie ragioni di convergenza si sceglierà $c_1 = c_3 = c_5 \ldots = 0$.
Se $n - |m|$ è dispari una soluzione dell'equazione considerata sarà una funzione dispari di grado $n - |m|$, gli unici coefficienti non nulli sono c_1 c_3 ... $c_{n-|m|}$ mentre per ovvie ragioni di convergenza si sceglierà $c_0 = c_2 = c_4 \ldots = 0$.
Per $|m| = 0$ le funzioni $f(\xi) = P_n^{m=0}(\xi)$ sono detti polinomi di Legendre.
Tali polinomi soddisfano come dimostrato l'equazione differenziale $(1-x^2)y''-2xy'+n(n+1)y = 0$
Sono definiti dalla formula

$$P_n(x) = \frac{(2n-1)(2n-3)\ldots 1}{n!}\left\{x^n - \frac{n(n-1)}{2(2n-1)}x^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2\cdot 4(2n-1)(2n-3)}x^{n-4} - \ldots\right\}$$

o anche mediante la formula di Rodrigues $P_n(x) = \frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{dx^n}\left(x^2-1\right)^n$.
Riportiamo di seguito i primi polinomi di Legendre

$$P_0(x) = 1$$
$$P_1(x) = x$$
$$P_2(x) = \frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)$$
$$P_3(x) = \frac{1}{2}\left(5x^3 - 3x\right)$$
$$P_4(x) = \frac{1}{8}\left(35x^4 - 30x^2 + 3\right)$$
$$P_5(x) = \frac{1}{8}\left(63x^5 - 70x^3 + 15x\right)$$

I polinomi di Legendre sono ortogonali nell'intervallo $-1 < x < 1$ cioè valgono le relazioni

$$\int_{-1}^{1} P_m(x)P_n(x)dx = 0 \quad per \quad n \neq m$$

$$\int_{-1}^{1} \left(P_n(x)\right)^2 dx = \frac{2}{2n+1}$$

Dimostriamo di seguito per completezza l'ortogonalità dei polinomi di Legendre
se $P_m(x)$ e $P_n(x)$ soddisfano l'equazione di Legendre,

$$(1-x^2)P_m''-2xP_m'+m(m+1)P_m = 0$$
$$(1-x^2)P_n''-2xP_n'+n(n+1)P_n = 0$$

moltiplicando la prima equazione per $P_n(x)$, la seconda per $P_m(x)$ e sottraendo troviamo

$$(1-x^2)(P_nP_m''-P_mP_n'') - 2x(P_nP_m'-P_mP_n') = [n(n+1) - m(m+1)]P_mP_n$$

che si può scrivere

$$(1-x^2)\frac{d}{dx}(P_nP_m'-P_mP_n')-2x(P_nP_m'-P_mP_n')=[n(n+1)-m(m+1)]P_mP_n$$

$$\frac{d}{dx}\{(1-x^2)(P_nP_m'-P_mP_n')\}=[n(n+1)-m(m+1)]P_mP_n$$

Integrando abbiamo

$$[n(n+1)-m(m+1)]\int_{-1}^{1}P_m(x)P_n(x)dx=(1-x^2)(P_nP_m'-P_mP_n')\Big|_{-1}^{1}=0$$

infine essendo $n\neq m$

$$\int_{-1}^{1}P_m(x)P_n(x)dx=0$$

L'equazione differenziale

$$(1-x^2)y''-2xy'+\left[n(n+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]y=0$$ o analogamente

$$\frac{d^2\Theta}{d\xi}-\frac{2\xi}{1-\xi^2}\frac{d\Theta}{d\xi}+\left(\frac{\lambda}{1-\xi^2}-\frac{m^2}{(1-\xi^2)(1+\xi^2)}\right)\Theta=0$$

è detta equazione differenziale di Legendre associata.

Una soluzione dell'equazione di Legendre associata è della forma

$$P_n^m(x)=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^m}{dx^m}P_n(x)$$

Anche per i polinomi di Legendre associati valgono le relazioni di ortogonalità

$$\int_{-1}^{1}P_n^m(x)P_{n'}^m(x)dx=0\quad per\quad n\neq n'$$

$$\int_{-1}^{1}\left(P_n^m(x)\right)^2dx=\frac{2(n+m)!}{(2n+1)(n-m)!}$$

Ponendo ora

$\Theta(\xi)_n^m=\sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!}}P_n^m$ otteniamo una serie di funzioni ortonormali per l'equazione differenziale cercata.

Ricordiamo l'equazione differenziale di partenza

$$\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)+\left(\lambda-\frac{\mu}{sen^2\vartheta}\right)F=0$$

$$\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial Y_m^l}{\partial\vartheta}\right)+\left(l(l+1)+\frac{1}{sen^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)Y_m^l=0$$

$$-\left(\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{sen^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)Y_m^l=l(l+1)Y_m^l$$

con

$$Y_m^l=G(\phi)F(\vartheta)$$

Vogliamo ora dimostrare che $-\hbar^2\left(\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{sen^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$ è l'operatore L^2 , e rappresenta il modulo quadro del momento angolare.

Gli autovalori $\hbar\sqrt{l(l+1)}$

con $l=|m|,|m|+1,\ldots,$ e $m=0,\pm1,\pm2\ldots$ rappresentano i possibili valori del momento angolare L .

Ricordiamo che l'operatore momento angolare

$$L_x=yp_z-zp_y=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)=-i\hbar\left(-sen\phi\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\cot\vartheta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right),$$

$$L_y=zp_x-xp_z=-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)=-i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\cot\vartheta sen\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right),$$

$$L_z=xp_y-yp_x=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial y}\right)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi},$$

facendo uso degli operatori a scala $L_\pm=L_x\pm iL_y=-i\hbar e^{\pm i\phi}\left(\pm i\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$

tenendo conto che $L^2=L_z{}^2+\frac{1}{2}\left(L_+L_-+L_-L_+\right)$ ne consegue che

$$L^2=-\hbar^2\left(\frac{1}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(sen\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{sen^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right).$$

QUANTIZZAZIONE DELL'ENERGIA, NUMERO QUANTICO N

Consideriamo infine l'equazione differenziale

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m_p r^2}{\hbar^2}\left(E-V\right)=\lambda$$

osservando che

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(rR\right)$$

scriviamo

$$\frac{r}{R}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(rR\right)+\frac{2m_p r^2}{\hbar^2}\left(E-V\right)=\lambda$$

$$\frac{r\partial^2}{\partial r^2}\left(rR\right)+\frac{2m_p Rr^2}{\hbar^2}\left(E-V-\frac{\lambda\hbar^2}{2m_p r^2}\right)=0$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(rR\right)+\frac{2m_p R}{\hbar^2}\left(E-V-\frac{\lambda\hbar^2}{2m_p r^2}\right)=0$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(rR\right)+\frac{2m_p R}{\hbar^2}\left(E-V-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_p r^2}\right)=0$$

poniamo ora

$$R(r)=\frac{y(r)}{r}$$

sostituendo

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}y+\frac{2m_p y}{\hbar^2 r}\left(E+\frac{Ze^2}{r}-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_p r^2}\right)=0$$

e ancora

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}y+\frac{2m_p y}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_p r^2}\right)=0$$

consideriamo ora il caso in cui $E<0$, cioè il caso discreto in cui l'elettrone risulta legato al nucleo.
Introduciamo la variabile k così definita

$$k=\frac{\sqrt{2m_p E}}{\hbar}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}y+\frac{2m_p Ey}{\hbar^2}\left(-1+\frac{Ze^2}{Er}-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Em_p r^2}\right)=0$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}y+k^2\left(-1+\frac{Ze^2}{Er}-\frac{l(l+1)}{k^2 r^2}\right)y=0$$

Introduciamo la variabile $\rho=2kr$

$$\frac{4\partial^2}{\partial\rho^2}y+\left(-1+\frac{2kZe^2}{E\rho}-\frac{4l(l+1)}{\rho^2}\right)y=0$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}y+\left(-\frac{1}{4}+\frac{kZe^2}{2E\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)y=0$$

Infine se $\zeta = \dfrac{kZe^2}{2E}$

Si ottiene l'equazione

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \rho^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\zeta}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) y = 0$$

poniamo ora

$$y = \rho^{l+1} e^{-\frac{1}{2}\rho} v(\rho)$$

sostituendo otteniamo l'equazione

$$\rho v'' + (2l + 2 - \rho)v' - (l + 1 - \xi)v = 0$$

Per risolvere qust'ultima equazione occorrre introdurre i polinomi di Laguerre e i polinomi di La guerre associati.

Consideriamo l'equazione differenziale

$$xy'' + (m + 1 - x)y' + (n - m)y = 0$$

e cerchiamo una soluzione dello sviluppo in serie

$$y = \sum_{s=0}^{\infty} a_s x^s$$

$$y' = \sum_{s=1}^{\infty} s a_s x^{s-1}$$

$$y'' = \sum_{s=2}^{\infty} s(s-1) a_s x^{s-2}$$

sostituendo nell'equazione di partenza

$$\sum_{s=2}^{\infty} s(s-1) a_s x^{s-1} + (m+1) \sum_{s=1}^{\infty} s a_s x^{s-1} - \sum_{s=1}^{\infty} s a_s x^s + (n-m) \sum_{s=0}^{\infty} a_s x^s = 0$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} s(s+1) a_{s+1} x^s + (m+1) \sum_{s=0}^{\infty} (s+1) a_{s+1} x^s - \sum_{s=1}^{\infty} s a_s x^s + (n-m) \sum_{s=0}^{\infty} a_s x^s = 0$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} s(s+1) a_{s+1} x^s + (m+1) \sum_{s=0}^{\infty} (s+1) a_{s+1} x^s - \sum_{s=0}^{\infty} s a_s x^s + (n-m) \sum_{s=0}^{\infty} a_s x^s = 0$$

da cui si ricava

$$a_{s+1}(s+1)(s+m+1) + a_s(n-m-s) = 0$$

e quindi la relazione di ricorrenza

$$a_{s+1} = a_s \frac{(m+s-n)}{(s+1)(s+m+1)}$$

nel caso particolare in cui $m = 0$ i polinomi caratteristici sono detti polinomi di Laguerre.

Calcoliamo i primi tre polinomi di La guerre la relazione di ricorrenza si scrive $a_{s+1} = a_s \dfrac{(s-n)}{(s+1)^2}$

Per $n=1$ e $a_0 = 1$ (la scelta di $a_0 = 1$ è arbitraria e definisce i polinomi a meno di una costante moltiplicativa irrilevante data la linearità dell'equazione differenziale)

$$a_1 = a_0 \frac{(-n)}{1} = -a_0 = -1$$

$$a_2 = 0$$

$$\vdots$$

Per $n=2$

$$a_1 = a_0 \frac{(-n)}{1} = -2a_0 = -2$$

$$a_2 = a_1 \frac{(1-n)}{2^2} = -a_1 \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$$

$$a_3 = 0$$

$$\vdots$$

Per $n=3$

$$a_1 = a_0 \frac{(-n)}{1} = -3a_0 = -3$$

$$a_2 = a_1 \frac{(1-n)}{2^2} = -a_1 \frac{2}{4} = -a_1 \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$a_3 = a_2 \frac{(2-n)}{3^2} = -a_2 \frac{1}{9} = -\frac{1}{6}$$

$$a_4 = 0$$

$$\vdots$$

$$L_1 = 1 - x$$

$$L_2 = 1 - 2x + \frac{x^2}{2} = \frac{1}{2}(2 - 4x + x^2)$$

$$L_3 = 1 - 3x + \frac{3x^2}{2} - \frac{1x^3}{6} = \frac{1}{6}(6 - 18x + 9x^2 - x^3)$$

Si noti che $L_n(x)$ è un polinomio di grado n.

Il coefficiente moltiplicativo per convenzione viene considerato unitario e i polinomi diventano

$$L_1 = 1 - x$$

$$L_2 = 2 - 4x + x^2$$

$$L_3 = 6 - 18x + 9x^2 - x^3$$

I polinomi di Laguerre possono essere scritti nella forma $L_n(x) = e^x \dfrac{d^n}{dx^n}(x^n e^{-x})$.

Nel caso $m \neq 0$ i polinomi $L_n^m(x)$ sono detti polinomi di Laguerre associati possono essere scritti nella forma $L_n^m(x) = \frac{d^m}{dx^m} L_n(x)$.

Per $m > n$

$L_n^m(x) = 0$

inoltre vale la seguente proprietà

$$\int_0^\infty x^m e^{-x} L_n^m(x) L_p^m(x) dx = 0 \quad \text{per} \quad p \neq n$$

$$\int_0^\infty x^m e^{-x} (L_n^m(x))^2 dx = \frac{(n!)^3}{(n-m)!}$$

Proviamo di seguito l'ortogonalità dei polinomi di Laguerre:

siano $L_p^m(x)$ e $L_q^m(x)$ due polinomi di Laguerre associati tali polinomi soddisfano le equazioni differenziali, pertanto valgono le relazioni

$$xL_p^m(x)'' + (m+1-x)L_p^m(x)' + (p-m)L_p^m(x) = 0$$

$$xL_q^m(x)'' + (m+1-x)L_q^m(x)' + (q-m)L_q^m(x) = 0$$

moltiplicando le due equazioni rispettivamente per $L_q^m(x)$ e $L_p^m(x)$ e sottraendo membro a membro

$$xL_p^m(x)'' L_q^m(x) + (m+1-x)L_p^m(x)' L_q^m(x) + (p-m)L_p^m(x)L_q^m(x) = 0$$

$$xL_q^m(x)'' L_p^m(x) + (m+1-x)L_q^m(x)' L_p^m(x) + (q-m)L_q^m(x)L_p^m(x) = 0$$

$$x(L_p^m(x)'' L_q^m(x) - L_q^m(x)'' L_p^m(x)) + (m+1-x)(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_p^m(x)' L_q^m(x)) = (q-p)L_p^m(x)L_q^m(x)$$

cioè

$$\frac{d}{dx}(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x)) + \frac{(m+1-x)}{x}(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_p^m(x)' L_q^m(x)) = \frac{(q-p)}{x} L_p^m(x)L_q^m(x)$$

osserviamo ora che

$$\exp\left[\int \frac{m+1-x}{x} dx\right] = \exp[(m+1)\ln x - x] = \exp[\ln x^{m+1} - x] = x^{m+1}e^{-x}$$

moltiplicando le equazioni per $x^{m+1}e^{-x}$

$$x^{m+1}e^{-x} \frac{d}{dx}(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x)) + x^m e^{-x}(m+1-x)(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_p^m(x)' L_q^m(x)) =$$

$$= x^m e^{-x}(q-p)L_p^m(x)L_q^m(x)$$

$$\frac{d}{dx}\left[x^{m+1}e^{-x}(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x))\right] - (L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x))\frac{d}{dx}\exp\left[\int \frac{m+1-x}{x} dx\right] +$$

$$+ x^m e^{-x}(m+1-x)(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_p^m(x)' L_q^m(x)) = x^m e^{-x}(q-p)L_p^m(x)L_q^m(x)$$

$$\frac{d}{dx}\left[x^{m+1}e^{-x}(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x))\right] - (L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x))\exp\left[\int \frac{m+1-x}{x} dx\right]\frac{(m+1-x)}{x} +$$

$$+ x^m e^{-x}(m+1-x)(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_p^m(x)' L_q^m(x)) = x^m e^{-x}(q-p)L_p^m(x)L_q^m(x)$$

$$\frac{d}{dx}\left[x^{m+1}e^{-x}(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x))\right] - (L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_q^m(x)' L_p^m(x))x^{m+1}e^{-x} \frac{(m+1-x)}{x} +$$

$$+ x^m e^{-x}(m+1-x)(L_p^m(x)' L_q^m(x) - L_p^m(x)' L_q^m(x)) = x^m e^{-x}(q-p)L_p^m(x)L_q^m(x)$$

da cui

$$\frac{d}{dx}\left[x^{m+1}e^{-x}(L_p^m(x)'L_q^m(x)-L_q^m(x)'L_p^m(x))\right]=x^m e^{-x}(q-p)L_p^m(x)L_q^m(x)$$

sicchè integrando tra 0 e ∞

$$x^{m+1}e^{-x}(L_p^m(x)'L_q^m(x)-L_q^m(x)'L_p^m(x))\Big|_0^\infty=(q-p)\int_0^\infty x^m e^{-x}L_p^m(x)L_q^m(x)dx$$

pertanto se $q\neq p$

$$\int_0^\infty x^m e^{-x}L_p^m(x)L_q^m(x)dx=0$$

che dimostra il risultato richiesto.