

Indice

11 Metodi Variazionali.	3
11.1 Principio Variazionale.	3
11.1.1 Limiti inferiori.	6
11.2 Parametrizzazioni lineari.	7
11.3 Esempi elementari.	9
11.3.1 Oscillatore armonico.	9
11.3.2 Elio: trattazione elementare.	10
11.4 Teorema del viriale.	13
11.5 Oscillatore anarmonico.	15
11.5.1 Stima dell'errore.	19
11.5.2 Limite semiclassico.	20
11.6 Stato fondamentale dell'elio.	21
11.6.1 Stati eccitati.	31
11.7 Metodo variazionale e teoria delle perturbazioni.	32
11.7.1 Polarizzabilità e costante dielettrica dell'elio.	34
11.8 Alcune indicazioni bibliografiche.	36
Appendici e Complementi	37
11.A Stima degli errori.	37
11.B Metodo delle differenze finite.	38
11.C Programma numerico per l'oscillatore anarmonico.	41
11.D Appendice per l'atomo di He.	44

Capitolo 11

Metodi Variazionali.

11.1 Principio Variazionale.

Uno dei problemi principali in Meccanica Quantistica è quello di trovare gli autovalori e gli autostati corrispondenti alle soluzioni stazionarie dell'equazione di Schrödinger

$$H\psi = E\psi \quad (11.1)$$

È possibile formulare il problema in termini di un principio variazionale e questo permette di ottenere delle tecniche di soluzione molto efficienti.

Il problema (11.1) è un problema lineare agli autovalori in uno spazio di Hilbert infinito dimensionale, per capire da dove ha origine il principio variazionale facciamo l'esempio di un problema agli autovalori in uno spazio finito-dimensionale:

$$A_{ij}x_j = \lambda x_i \quad (11.2)$$

dove A è una matrice hermitiana $n \times n$.

Ad ogni matrice hermitiana è associata una forma quadratica

$$Q(x) = A_{ij}x_i^*x_j$$

ed è immediato verificare che l'autovalore più piccolo della matrice A corrisponde al minimo assunto dalla forma quadratica Q sulla sfera unitaria, cioè sui vettori di norma uno. In effetti sia X un vettore, unitario, con componenti (x_1, \dots, x_n) e sia e_i la base di autovettori, normalizzati e ortogonali, dell'operatore A . Dal teorema spettrale

$$A = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \lambda_i \langle e_i| \quad \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n \quad (11.3)$$

si ha:

$$Q(X) = \langle X|A|X \rangle = \sum_{i=1}^n |\langle X|e_i\rangle|^2 \lambda_i \geq \lambda_1 \sum_{i=1}^n |\langle X|e_i\rangle|^2 = \lambda_1 \langle X|X \rangle = \lambda_1 \quad (11.4)$$

Il vettore unitario $|X\rangle$ corrispondente al minimo è proprio $|e_1\rangle$. Per trovare λ_2 cerchiamo il minimo della forma quadratica tra i vettori Y perpendicolari al primo autovettore trovato, e_1 . Si ha, usando che $\langle e_1|Y \rangle = 0$

$$Q(Y) = \langle Y|A|Y \rangle = \sum_{i=2}^n |\langle Y|e_i\rangle|^2 \lambda_i \geq \lambda_2 \quad (11.5)$$

il minimo valore viene assunto per $|Y\rangle = |e_2\rangle$ e così via.

NOTA. Per *cercare* il minimo della forma quadratica Q corrispondente all'autovalore k -esimo dobbiamo restringerci al sottospazio perpendicolare alla varietà V_{k-1} generata dai primi $k-1$ autovettori, ma una volta trovato il punto stazionario, cioè l'autovalore λ_k e l'autovettore $|e_k\rangle$ il valore di Q in questo punto è stazionario per *qualunque* variazione, anche comprendente i primi $k-1$ autovettori. In altre parole

$$\delta Q(\psi)|_{|\psi\rangle=|e_k\rangle} = 0 \quad (11.6)$$

Infatti, una qualunque variazione $\delta|\psi\rangle$ è della forma

$$|\delta\psi\rangle = \sum_k c_k |e_k\rangle \quad c_k \text{ infinitesimi}$$

quindi

$$\delta Q(\psi)|_{|\psi\rangle=|e_k\rangle} = \frac{\langle e_k | Q \sum_\alpha c_\alpha |e_\alpha\rangle + \lambda_k}{1 + \langle e_k | \sum_\alpha c_\alpha |e_\alpha\rangle} - \lambda_k \simeq \langle e_k | Q \sum_\alpha c_\alpha |e_\alpha\rangle - \lambda_k \langle e_k | \sum_\alpha c_\alpha |e_\alpha\rangle = 0$$

Nell'ultimo passaggio si è sfruttato il fatto che $|e_k\rangle$ è un autostato di Q .

In uno spazio di Hilbert infinito dimensionale, se l'operatore H è autoaggiunto ed ammette una decomposizione spettrale

$$H = \sum_i |e_i\rangle E_i \langle e_i| \quad (11.7)$$

il risultato è identico.

Mostriamo ora il viceversa, cioè che il minimo della forma quadratica costruita tramite l'Hamiltoniana corrisponde ad una soluzione dell'equazione di Schrödinger. Sia $|\psi\rangle$ uno stato qualunque, il valor medio dell'energia su questo stato è

$$Q(\psi) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Il minimo di Q è il minimo di H sulla sfera unitaria nello spazio di Hilbert. Sia $|\bar{\psi}\rangle$ l'autovettore corrispondente al minimo di Q e chiamiamo E il valore del minimo:

$$E = Q(\bar{\psi}) = \frac{\langle \bar{\psi} | H | \bar{\psi} \rangle}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} \quad (11.8)$$

Il minimo di Q è un punto stazionario, cioè Q non deve cambiare, al primo ordine, per trasformazioni $|\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$. Quindi:

$$\delta Q = \frac{\langle \delta\psi | H | \bar{\psi} \rangle}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} - \frac{\langle \bar{\psi} | H | \bar{\psi} \rangle}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} \frac{\langle \delta\psi | \bar{\psi} \rangle}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} = \frac{1}{\langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle} [\langle \delta\psi | H | \bar{\psi} \rangle - E \langle \delta\psi | \bar{\psi} \rangle] = 0$$

poichè questa uguaglianza deve valere per trasformazioni arbitrarie, il minimo $|\bar{\psi}\rangle$ deve soddisfare a

$$H|\bar{\psi}\rangle = E|\bar{\psi}\rangle \quad (11.9)$$

cioè proprio l'equazione di Schrödinger. Il valore del minimo, E , è proprio l'autovalore.

Una formulazione equivalente di questo procedimento è la seguente. È noto che un minimo soggetto ad un vincolo può essere trovato introducendo un moltiplicatore di Lagrange per il vincolo, in questo caso il principio variazionale si scrive:

$$\min Q'(\psi) = [\langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda(\langle \psi | \psi \rangle - 1)] \quad (11.10)$$

La variazione di Q' deve annullarsi per variazioni di ψ e di λ

$$\delta_\psi Q' = \langle \delta\psi | (H - \lambda) | \psi \rangle = 0 \quad \delta_\lambda Q' = \delta\lambda(\langle \psi | \psi \rangle - 1) = 0$$

la seconda relazione esprime appunto il vincolo, la prima, dovendo essere valida per variazioni arbitrarie, impone

$$H\psi = \lambda\psi \quad (11.11)$$

che è appunto l'equazione di Schrödinger. Moltiplicando per $\langle\psi|$ la (11.11) si ottiene il valore del moltiplicatore, $\lambda = \langle\psi|H|\psi\rangle$, cioè proprio l'energia dello stato fondamentale. Trovato il primo autostato, $|\psi_1\rangle$, si trova il minimo di Q sullo spazio perpendicolare a $|\psi_1\rangle$ e si trova il primo livello eccitato, e così di seguito, esattamente come nel caso finito dimensionale.

La formulazioni (11.8) e (11.10) sono quindi equivalenti ma nella prima il significato fisico è più diretto: si minimizza il valore dell'energia.

Vediamo ora perchè questa formulazione variazionale fornisce un pratico strumento per lo studio dell'equazione di Schrödinger. Consideriamo una funzione, uno stato in generale, dipendente da un certo insieme di parametri α : $|\Phi(\alpha)\rangle$, che supponiamo per semplicità normalizzato. Se calcoliamo il valor medio dell'Hamiltoniana su questo stato otterremo una funzione di α :

$$E(\alpha) = \langle\Phi(\alpha)|H|\Phi(\alpha)\rangle \quad (11.12)$$

Il principio variazionale ci assicura che comunque scegliamo lo stato e comunque scegliamo i parametri avremo $E(\alpha) \geq E_1$. Ma allora minimizzando la funzione $E(\alpha)$ rispetto ai parametri otterremo una stima per eccesso dell'energia dello stato fondamentale

$$\min E(\alpha) \geq E_1 \quad (11.13)$$

Il punto è che la minimizzazione della funzione $E(\alpha)$ è un problema *algebrico*, si tratta di risolvere il sistema di equazioni

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0 \quad (11.14)$$

abbiamo così approssimato un problema differenziale con un problema algebrico, normalmente più semplice. Se avremo cura, o fortuna, nello scegliere il tipo di stato $|\Phi\rangle$ otterremo non solo una maggiorazione di E_1 ma anche una stima attendibile.

Supponiamo di avere trovato la soluzione del problema algebrico (11.14), cioè di aver trovato i valori $\bar{\alpha}_i$ che soddisfano le equazioni (11.14), in corrispondenza avremo uno stato $|\bar{\Phi}\rangle = |\Phi(\bar{\alpha})\rangle$ che è la nostra approssimazione allo stato fondamentale.

Questa procedura ha un “bonus” che rende il metodo molto efficace soprattutto per il calcolo dei livelli energetici. Normalmente, a meno di casi fortunati, lo stato trovato non coinciderà esattamente con lo stato fondamentale vero, $|\psi_1\rangle$, del problema:

$$|\bar{\Phi}\rangle = |\psi_1\rangle + |\delta\psi_1\rangle$$

se l'approssimazione è buona $|\delta\psi_1\rangle$ sarà “piccolo”¹. Ma $|\psi_1\rangle$, benchè incognito, è uno stato stazionario di H , quindi

$$\langle\psi_1|H|\delta\psi_1\rangle = 0$$

perciò:

$$E(\bar{\alpha}) = \langle\bar{\Phi}|H|\bar{\Phi}\rangle = E_1 + 2\langle\psi_1|H|\delta\psi_1\rangle + \langle\delta\psi_1|H|\delta\psi_1\rangle = E_1 + \langle\delta\psi_1|H|\delta\psi_1\rangle \quad (11.15)$$

quindi l'errore commesso sugli autovalori è quadratico, ci si aspetta perciò che il risultato sia molto buono.

Il problema fondamentale a questo punto è la scelta dello stato Φ e la scelta dei parametri. Non ci sono ricette universali valide per ogni problema, occorre caso per caso farsi guidare dalla fisica del problema e, cosa non secondaria, dalla fattibilità della soluzione del problema algebrico (11.14). Le linee guida generali possono essere dettate dal rispetto delle simmetrie del problema originario, dall'introduzione di parametri che possano descrivere le diverse scale presenti, dalla possibilità di valutare in modo efficiente il valore di $E(\alpha)$ al variare dei parametri.

¹Ad esempio nel senso di L^2

11.1.1 Limiti inferiori.

Il metodo variazionale fornisce dei limiti superiori agli autovalori E_i dell'Hamiltoniana, ma è possibile formulare anche delle stime inferiori che permettono di stimare la precisione dei risultati.

Un metodo, che qui presentiamo in forma molto semplice, è stato sviluppato da Wienstein e MacDonald, [Weinstein, MacDonald]. Consideriamo lo scarto quadratico medio dell'Hamiltoniana su uno stato:

$$\sigma = \langle H\psi | H\psi \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle^2 \equiv D_\psi - \mathcal{E}_\psi^2 \quad (11.16)$$

Si ha $\sigma \geq 0$. Infatti chiamando E_k gli autovalori esatti dell'Hamiltoniana H e sviluppando lo stato generico in autostati ortonormali di H

$$\psi = \sum_k a_k |e_k\rangle \quad H |e_k\rangle = E_k |e_k\rangle \quad k = 0, 1, \dots$$

segue

$$\mathcal{E}_\psi = \sum_k E_k |a_k|^2 \quad D_\psi = \sum_k |a_k|^2 E_k^2 \quad \sum_k |a_k|^2 = 1 \quad (11.17a)$$

$$\sigma = \sum_k |a_k|^2 E_k^2 - 2\mathcal{E} \sum_k E_k |a_k|^2 + \mathcal{E}^2 \sum_k |a_k|^2 = \sum_k |a_k|^2 (E_k - \mathcal{E})^2 \geq 0 \quad (11.17b)$$

Fra i vari valori di E_k sia E_j quello più vicino ad \mathcal{E}_ψ , per cui cioè

$$(E_j - \mathcal{E}_\psi)^2 \leq (E_k - \mathcal{E}_\psi)^2 \quad \forall k$$

Segue:

$$\sigma \geq (E_j - \mathcal{E}_\psi)^2 \sum_k |a_k|^2 = (E_j - \mathcal{E}_\psi)^2 \quad (11.18)$$

Considerando separatamente le due possibilità $\mathcal{E}_\psi \leq E_j$, $\mathcal{E}_\psi \geq E_j$ si ricava immediatamente

$$\mathcal{E}_\psi - \sqrt{\sigma} \leq E_j \leq \mathcal{E}_\psi + \sqrt{\sigma} \quad (11.19)$$

Quindi una volta calcolato \mathcal{E}_ψ , si trova almeno un autovalore nell'intervallo (11.19). La (11.19) è naturalmente ovvia se si interpretano i fattori $|a_k|^2$ come una distribuzione di probabilità per i valori E_k : nella (11.19) c'è scritto che all'interno dello scarto quadratico medio cade almeno un elemento dell'insieme di cui si fa la media. Se la stima è accurata possiamo avere una identificazione fra il valore stimato, \mathcal{E}_ψ e l'autovalore cercato, e quindi σ è una stima dell'errore.

Un metodo spesso più efficiente è dovuto a Temple [Temple]. Consideriamo per semplicità i limiti all'energia dello stato fondamentale del sistema. Siano E_0, E_1, \dots gli autovalori esatti di H . Si ha la relazione

$$\langle (H - E_0)\psi | (H - E_1)\psi \rangle \geq 0 \quad \forall \psi \quad (11.20)$$

Infatti sviluppando ψ sull'insieme completo di autostati dell'Hamiltoniana, $|e_0\rangle, |e_1\rangle, \dots$, $|\psi\rangle = \sum_k a_k |e_k\rangle$ si ha

$$\begin{aligned} \langle (H - E_0)\psi | (H - E_1)\psi \rangle &= \left[\sum_{k \neq 0} a_k^* (E_k - E_0) \langle e_k | \right] \left[\sum_{j \neq 1} a_j (E_j - E_1) |e_j\rangle \right] = \\ &= \sum_{k \geq 2} |a_k|^2 (E_k - E_0)(E_k - E_1) \geq 0 \end{aligned}$$

Usando la notazione (11.17a), dalla (11.20) discende, per stati normalizzati:

$$E_0 \geq \mathcal{E}_\psi - \frac{\sigma}{E_1 - \mathcal{E}_\psi} \quad (11.21)$$

Per usare la relazione (??) occorre avere una stima di E_1 , che può essere ottenuta dallo stesso metodo variazionale. Intal caso il secondo termine nella (11.21) può essere assunto come stima dell'errore. La stima è poco efficace se $E_1 \sim E_0$.

La trattazione può essere estesa a tutti gli stati ottenendo, vedi ad esempio ref.[Delves]:

$$E_j \geq \mathcal{E}_\psi - \frac{\sigma}{E_{j+1} - \mathcal{E}_\psi} \quad (11.22)$$

che, al solito, è utilizzabile per stime abbastanza accurate.

Il problema pratico nell'uso delle stime (11.19), (11.22) è il calcolo di D , che di solito è molto più complicato del calcolo di H . Comunque l'uso di queste stime permette di fornire una stima a priori dell'errore che si compie con la procedura variazionale. Alcuni esempi saranno dati nel seguito. Procedure più accurate, ad esempio applicate al calcolo dello stato fondamentale dell'Elio, si possono trovare nelle referenze [Kinoshita, Pekeris].

11.2 Parametrizzazioni lineari.

Nella pratica il metodo variazionale viene usato scegliendo un insieme di base di funzioni dipendenti eventualmente da uno o più parametri di scala. Il procedimento di minimizzazione fisserà questi parametri e nello stesso tempo i coefficienti delle combinazioni lineari delle funzioni di base che concorrono a fare gli autostati. In questo paragrafo ci occuperemo solo del secondo di questi problemi, quello lineare.

L'insieme delle funzioni scelte, linearmente indipendenti, forma evidentemente uno spazio lineare che può essere visto come un sottinsieme dell'intero spazio di Hilbert. Quindi dal punto di vista algebrico considerare un insieme di n funzioni significa "troncare" lo spazio di Hilbert e considerare al suo posto un sottospazio finito dimensionale, l'equazione di Schrödinger diventa allora un'equazione matriciale.

Per essere concreti supponiamo di voler risolvere un'equazione di Schrödinger del tipo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (11.23)$$

Tutto quello che diremo vale praticamente senza cambiamenti in un caso generico.

Scegliamo un qualunque set di funzioni linearmente indipendenti, $\varphi_i(x)$, $i = 1 \dots n$, non necessariamente ortogonali. Scegliamo ora il nostro stato come combinazione lineare delle funzioni scelte:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i(x) \quad (11.24)$$

I parametri variazionali sono in questo caso proprio i coefficienti c_i . L'energia calcolata sullo stato Φ è

$$Q(c) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (11.25)$$

e la condizione di stazionarietà porta, come già visto, all'equazione di Schrödinger

$$0 = \delta Q = \frac{\langle \delta \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} - \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \frac{\langle \delta \Phi | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \Rightarrow H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad E \equiv Q(\Phi) \quad (11.26)$$

Posto

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle \quad N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

moltiplicando la (11.26) per $\langle \varphi_i |$ si ottiene

$$H_{ij}c_j = EN_{ij}c_j \quad (11.27)$$

Se la base scelta è ortonormale si ha $N_{ij} = \delta_{ij}$ ma possiamo considerare il caso generico senza difficoltà aggiuntive. La (11.27) è esattamente l'equazione di Schrödinger “proiettata” sul sottospazio lineare generato dalla base scelta.

Nota. Per essere precisi la forma quadratica $Q(\Phi)$ è un funzionale di Φ e Φ^* . Nell'effettuare le variazioni si possono prendere come variabili indipendenti la parte reale e la parte immaginaria di Φ , oppure Φ e Φ^* . Nel derivare la (11.26) noi abbiamo usato la variazione di Φ^* , infatti abbiamo scritto $\langle \delta\Phi |$ che in rappresentazione di Schrödinger è appunto $\delta\Phi^*$. Lasciamo al lettore verificare che effettuando la variazione rispetto a Φ si ottiene il complesso coniugato dell'equazione (11.26).

Possiamo risolvere il problema lineare (11.27) e trovare l'autovalore più basso, E_1 , che rappresenterà appunto la stima variazionale dell'autovalore esatto, \mathcal{E}_1 , del problema originario, per essere esatti una stima per eccesso.

Avremo in generale n autovalori E_i e corrispondentemente n autovettori $|\tilde{\psi}_i\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_i c_i \varphi_i \quad H|\tilde{\psi}_i\rangle = E_i|\tilde{\psi}_i\rangle \quad (11.28)$$

I vettori $|\tilde{\psi}_i\rangle$ essendo autostati appartenenti ad autovalori diversi, in generale, sono ortogonali fra loro, questo indipendentemente dalla ortogonalità della base.

Una cosa a priori non ovvia è che, ad esempio, il secondo autovalore fornirà anch'esso una stima in eccesso per \mathcal{E}_2 e così via.²

Consideriamo in effetti un qualunque stato $\tilde{\Phi}$ ortogonale allo stato fondamentale vero, $|\psi_1\rangle$. $\tilde{\Phi}$ si può sviluppare in termini degli autostati ψ_i con $i \geq 2$. Si ha quindi

$$\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{i=2} \mathcal{E}_i |\langle \tilde{\Phi} | \psi_i \rangle|^2 \geq \mathcal{E}_2 \sum_{i=2} |\langle \tilde{\Phi} | \psi_i \rangle|^2 = \mathcal{E}_2 \quad (11.29)$$

Consideriamo ora una combinazione lineare dei primi due autostati approssimati $|\tilde{\psi}_1\rangle, |\tilde{\psi}_2\rangle$

$$|\tilde{\Phi}\rangle = x|\tilde{\psi}_1\rangle + y|\tilde{\psi}_2\rangle$$

Possiamo sempre scegliere i due parametri x, y in modo che questi siano ortogonali a $|\psi_1\rangle$: se imponiamo la norma unitaria a $|\tilde{\Phi}\rangle$ abbiamo due equazioni per le nostre due incognite:

$$\langle \psi_1 | \tilde{\Phi} \rangle = x\langle \psi_1 | \tilde{\psi}_1 \rangle + y\langle \psi_1 | \tilde{\psi}_2 \rangle = 0 \quad x^2 + y^2 = 1$$

Quindi possiamo usare le equazioni (11.28) e (11.29) per scrivere

$$\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle = E_1 x^2 + E_2 y^2 = E_2 - x^2(E_2 - E_1) \geq \mathcal{E}_2 \quad \Rightarrow \quad E_2 \geq \mathcal{E}_2$$

L'ultima disuguaglianza discende dal fatto che $E_2 - E_1 \geq 0$. Allo stesso modo, sempre per la parte discreta dello spettro, si può procedere per gli altri livelli.

Alcune osservazioni:

- È sempre possibile allargare la base di funzioni (11.24), e poichè possiamo sempre completare una base in uno spazio di Hilbert possiamo, purchè n sia abbastanza grande, approssimare di principio con precisione arbitraria la soluzione del problema. Per n finito avremo in ogni caso una stima per eccesso del risultato, quanto questa stima sia buona dipende molto dalla scelta della base. Uno dei criteri che si possono usare è verificare che, entro la precisione desiderata, l'allargamento della base non migliora il risultato.

²Qui stiamo considerando lo spettro discreto di H , in presenza di uno spettro continuo evidentemente il discorso cessa di valere.

- La rapidità della convergenza del metodo può essere spesso migliorata da una scelta oculata dei vettori di base $\varphi_i(x)$, dettata da motivi di simmetria o dalla fisica del problema.

Un utile esempio di questo modo di procedere è la costruzione del metodo delle *differenze finite*. Il lettore interessato può trovare una breve discussione dell'argomento nel complemento 11.B.

11.3 Esempi elementari.

11.3.1 Oscillatore armonico.

Consideriamo un oscillatore armonico in diverse approssimazioni. L'Hamiltoniana è (poniamo $\hbar = 1, m = 1$):

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 \quad (11.30)$$

Sappiamo che per lo stato fondamentale:

$$E_0 = \frac{1}{2} \omega \quad \psi_0 = \left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \omega x^2} \quad (11.31)$$

Oscillatore armonico: 1

Supponiamo di essere “fortunati” e di provare una soluzione del tipo

$$\varphi = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \alpha x^2} \quad (11.32)$$

Il coefficiente davanti all'esponenziale è scelto in modo da avere una funzione normalizzata. Il parametro variazionale è α . Il valor medio di H sullo stato (11.32) è

$$E(\alpha) = \frac{\alpha}{4} + \frac{\omega^2}{4\alpha} \quad (11.33)$$

Per ottenere questo risultato si possono effettuare le integrazioni del caso o osservare che la (11.32) è la funzione d'onda fondamentale per un oscillatore armonico di frequenza α . In un oscillatore armonico la media dell'energia cinetica e potenziale sono uguali su uno stato stazionario (e valgono la metà dell'energia), quindi

$$\langle \frac{p^2}{2} \rangle_\alpha = \frac{1}{4} \alpha \quad \langle \frac{\alpha^2 x^2}{2} \rangle_\alpha = \frac{1}{4} \alpha \quad \Rightarrow \quad \langle \frac{x^2}{2} \rangle_\alpha = \frac{1}{4\alpha}$$

Il minimo in α della stima $E(\alpha)$ si ottiene effettuando la derivata rispetto ad α :

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = 0 \quad \Rightarrow \quad 1 - \frac{\omega^2}{\alpha^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \omega$$

e sostituendo nella espressione di E

$$E(\alpha)|_{\alpha=\omega} = \frac{\omega}{4} + \frac{1}{4} \frac{\omega^2}{\omega} = \frac{\omega}{2} \quad (11.34)$$

che è il risultato *esatto*.

Oscillatore armonico: 2

Supponiamo ora di non essere così fortunati e di considerare una funzione di prova del tipo

$$\varphi = \sqrt{\alpha} e^{-\alpha|x|} \quad (11.35)$$

Sfruttando la parità della funzione possiamo scrivere

$$E(\alpha) = 2 \int_0^\infty \varphi^* H \varphi = \alpha \int_0^\infty dx \left\{ \left(\frac{d}{dx} e^{-\alpha x} \right)^2 + \omega^2 x^2 e^{-2\alpha x} \right\} = \frac{1}{2} \left(\alpha^2 + 2\omega^2 \frac{1}{4\alpha^2} \right)$$

$E(\alpha)$ ha un minimo per $\alpha^2 = \omega/\sqrt{2}$ e per tale valore

$$E_{min} = \frac{\omega}{\sqrt{2}} \simeq 0.707\omega > \frac{\omega}{2}$$

come si vede in questo caso l'errore è di circa il 40%.

Oscillatore armonico: 3

Proviamo a migliorare la stima precedente con

$$\varphi = (1 + \beta x^2) e^{-\alpha|x|}$$

Poniamo $\omega = 1$ per semplificare le espressioni. Si ha

$$\frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{2(\alpha^4 + 2\alpha^8) - 4\alpha^2(-3 + \alpha^4)\beta + (45 + 2\alpha^4)\beta^2}{8\alpha^6 + 8\alpha^4\beta + 12\alpha^2\beta^2}$$

In questo caso il minimo può essere trovato in forma numerica, risulta

$$\alpha = -0.0523 \quad \beta = 0.73 \quad E_{min} = 0.64$$

che è un miglioramento rispetto alla stima precedente.

Notiamo che le funzioni (11.35) hanno derivata seconda discontinua: la forma utilizzata per il calcolo di $E(\alpha)$ è quella corretta. Sarebbe sbagliato usare la simmetria del problema e scrivere per la parte cinetica un'espressione del tipo

$$\int_0^\infty \varphi^* \frac{d^2}{dx^2} \varphi$$

Integrando per parti ci si convince facilmente che questa espressione dà origine a dei termini di bordo aggiuntivi rispetto a $E(\alpha)$. In altre parole l'Hamiltoniana non è autoaggiunta nella base (11.35), ma la minimizzazione della forma quadratica approssima lo stesso, in L^2 , la soluzione del problema.

11.3.2 Elio: trattazione elementare.

Abbiamo già trattato dal punto di vista perturbativo il livello fondamentale dell'elio. In unità atomiche

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = 2Ry \simeq 27.2 \text{ eV}$$

l'Hamiltoniana è data da

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (11.36)$$

La funzione d'onda idrogenoide che abbiamo usato nel calcolo perturbativo era

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr} \quad (11.37)$$

ed avevamo ottenuto

$$E_{pert} = Z^2 - \frac{5}{8}Z \quad (11.38)$$

Se vogliamo usare la tecnica variazionale dobbiamo scegliere una base di funzioni.

Una prima idea può derivare dalla fisica del problema. In prima approssimazione possiamo pensare che ogni elettrone veda la carica nucleare, Z , parzialmente schermata dall'altro elettrone, è quindi naturale pensare di usare come funzioni variazionali delle funzioni tipo idrogenoide ma con una carica effettiva, Z_1 , arbitraria e usare questa proprio come parametro variazionale. Usiamo quindi come funzione di prova:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \varphi(r_1)\varphi(r_2) \quad \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_1^{3/2} e^{-Z_1 r} \quad (11.39)$$

Il calcolo del valor medio di H su questa funzione è molto semplice: è la funzione d'onda idrogenoide di un atomo con carica Z_1 , ora ricordiamo che in un atomo idrogenoide vale³ la seguente relazione fra energia cinetica K e potenziale U :

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \langle U \rangle = -E \quad (11.40)$$

Quindi

$$\left\langle \frac{p_1^2}{2} \right\rangle = \frac{Z_1^2}{2} \quad (11.41a)$$

$$\left\langle -\frac{Z_1}{r} \right\rangle = -2\frac{Z_1^2}{2} \Rightarrow \left\langle -\frac{Z}{r} \right\rangle = -ZZ_1 \quad (11.41b)$$

$$\langle H_1 \rangle = \frac{Z_1^2}{2} - ZZ_1 \Rightarrow \langle H_1 + H_2 \rangle = Z_1^2 - 2ZZ_1 \quad (11.41c)$$

Il calcolo del termine di repulsione coulombiana fra i due elettroni è identico a quello effettuato nella teoria perturbativa, pur di sostituire Z con Z_1 :

$$\langle H_{12} \rangle = \frac{5}{8} Z_1$$

Quindi

$$\langle H \rangle = E(Z_1) = Z_1^2 - 2ZZ_1 + \frac{5}{8}Z_1 = Z_1^2 - 2Z_1 \left(Z - \frac{5}{16} \right) \quad (11.42)$$

troviamo il minimo di $E(Z_1)$ al variare di Z_1 e la corrispondente stima per l'energia dello stato fondamentale: il minimo della (11.42) si ha per $Z_1 = Z - 5/16$ e sostituendo si ricava

$$\frac{dE}{dZ_1} = 0 \Rightarrow Z_1 = Z - \frac{5}{16} \quad \langle H \rangle_{min} = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \quad (11.43)$$

Sperimentalmente il dato direttamente accessibile è l'energia di ionizzazione: una volta estratto un elettrone quello restante ha energia $E_0 = -Z^2/2$ e l'energia di ionizzazione è appunto

$$J(Z) = E_0 - E \quad (11.44)$$

³È un caso particolare del teorema del viriale che verrà trattato fra poco, ad ogni modo è una relazione nota dallo studio dell'atomo di idrogeno.

Per la stima perturbativa e quella variazionale si ha rispettivamente

$$J_{pert}(Z) = \left(\frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z\right) \text{ a.u.} = \left(Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) \text{ Ry} \quad (11.45)$$

$$J_{var}(Z) = \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - \frac{Z^2}{2} = \left(\frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256}\right) \text{ a.u.} = \left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128}\right) \text{ Ry}$$

Abbiamo riportato il valore in Ry, ricordando che 1 a.u. = 2 Ry. Riportiamo nella tabella 11.1 i risultati ottenuti confrontati con quelli sperimentali. Come si vede c'è un discreto

	H^-	He	Li^+	Be^{++}
J_{pert}	-0.25	1.5	5.25	11.
J_{var}	-0.055	1.695	5.445	11.195
J_{exp}	+0.055	1.807	5.560	11.312

Tabella 11.1: Valori approssimati, in Rydberg di alcuni potenziali di ionizzazione.

miglioramento rispetto al calcolo perturbativo. È da notare come la differenza $J_{exp} - J_{var}$ sia praticamente costante in Z . Sia l'approccio perturbativo che quello variazionale, a quest'ordine, non rendono conto dell'esistenza di uno ione H^- stabile.

Discussione

Il risultato ottenuto con la semplice tecnica variazionale precedente ha una interessante interpretazione fisica.

Le funzioni che abbiamo usato sono autofunzioni di un sistema idrogenoide con carica Z_1 , cioè sono le autofunzioni dell'Hamiltoniana separabile:

$$H_{Z_1} = \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{Z_1}{r_2} \quad (11.46)$$

Quando si fa teoria perturbativa c'è una certa arbitrarietà nel dividere l'Hamiltoniana in Hamiltoniana imperturbata H_0 e perturbazione H_I , l'unico vero requisito è che H_0 sia esattamente risolubile, altrimenti è impossibile effettuare i calcoli.

Ora immaginiamo di riscrivere l'Hamiltoniana del sistema aggiungendo e sottraendo l'interazione fittizia di carica Z_1

$$H = \left[\frac{1}{2}p_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{Z_1}{r_2}\right] + \left[\frac{1}{r_{12}} + \frac{Z_1 - Z}{r_1} + \frac{Z_1 - Z}{r_2}\right] \equiv H_{Z_1} + V_{Z_1} \quad (11.47)$$

Per ora Z_1 è arbitrario. Se facessimo teoria perturbativa al primo ordine con questa Hamiltoniana, avremmo per l'energia dello stato fondamentale

$$E(Z_1) = \langle \psi | H_{Z_1} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{Z_1} | \psi \rangle \quad (11.48)$$

$|\psi\rangle$ è lo stato di due elettroni idrogenoidi in un nucleo di carica Z_1 .

Nel nostro caso dal principio variazionale abbiamo ottenuto un valore ottimale per Z_1 , $\bar{Z}_1 = Z - 5/16$ ed il corrispondente valore per l'energia, v. eq.(11.43), $E(\bar{Z}_1) = -\bar{Z}_1^2$, ma questo è proprio l'autovalore dell'Hamiltoniana (11.46), quindi confrontando con la teoria perturbativa, eq.(11.46), segue che per questo particolare valore di Z_1 la correzione perturbativa deve essere nulla. In altre parole fra tutte le possibili decomposizioni per la teoria perturbativa il metodo variazionale "sceglie" quella per cui la correzione al primo ordine per l'autovalore è nulla. Quest'affermazione sarà generalizzata nel prossimo paragrafo a tutti i *potenziali omogenei* nelle coordinate.

È facile verificare esplicitamente quanto affermato. Se usiamo le formule (11.41) otteniamo

$$\langle \psi | V_{Z_1} | \psi \rangle = \frac{5}{8}Z_1 + 2 \cdot (Z_1 - Z)Z_1 = 2Z_1(Z_1 - Z + \frac{5}{16})$$

che si annulla appunto per $Z_1 = Z - 5/16$.

Dal punto di vista fisico il risultato ottenuto può essere letto in due modi diversi

- 1) Ogni elettrone “vede” una carica effettiva schermata, Z_1 .
- 2) La scala caratteristica delle funzioni d’onda cambia. Ricordiamo che in un problema idrogenoide il raggio caratteristico è a_B/Z quindi cambiare carica è lo stesso che cambiare scala. In effetti è proprio in *questa forma* che la carica effettiva interviene. Un esponenziale

$$\psi_{1s} \sim e^{-Z_1 r}$$

indica appunto che la scala caratteristica è $1/Z_1$, lasciare libero di variare Z_1 si può utilmente interpretare come lasciare al problema decidere, tramite il principio variazionale, qual’è la scala ottimale. Il vantaggio di questa interpretazione è che è facilmente generalizzabile ad altri problemi. La cattiva notizia è che in un problema con molte scale presenti contemporaneamente ci si aspetta che il metodo variazionale richieda molti parametri.

Se il lettore riconsidera il caso dell’oscillatore armonico si accorgerà che trovare il parametro α in una funzione di prova $e^{-\alpha x^2/2}$ corrispondeva appunto a trovare la scala ottimale del problema.

Il problema del calcolo dell’energia di ionizzazione dell’elio verrà trattato nel seguito in modo molto più dettagliato. Nell’appendice 11.A è riportato come esempio il calcolo del limite inferiore all’energia dell’elio ricavabile usando la tecnica variazionale di questo paragrafo.

11.4 Teorema del viriale.

Il teorema del viriale stabilisce una relazione fra il valor medio dell’energia cinetica e quello dell’energia potenziale su stati *stazionari*, per potenziali omogenei, ed è un’estensione alla meccanica quantistica dell’analoga affermazione in meccanica classica, in cui il valor medio nel tempo fa le veci del valor medio sullo stato stazionario.

Ci sono molte dimostrazioni di questo teorema, e ne vedremo alcune nel seguito: una dimostrazione istruttiva usa il principio variazionale.

Un potenziale è omogeneo di grado ν se $V(kx) = k^\nu V(x)$. Abbiamo indicato con x l’insieme di tutte le variabili posizione del problema.

Consideriamo un qualunque stato descritto da una funzione d’onda $\varphi(x)$, avremo:

$$N = \int d^D x \varphi^*(x) \varphi(x) \quad (11.49a)$$

$$\langle \varphi | T | \varphi \rangle = \frac{1}{N} \int d^D x \varphi^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \varphi(x) \quad (11.49b)$$

$$\langle \varphi | V | \varphi \rangle = \frac{1}{N} \int d^D x \varphi^*(x) V(x) \varphi(x) \quad (11.49c)$$

Consideriamo ora un altro stato, $\varphi_k(x)$ ottenuto dal precedente riscalando di un fattore k le variabili x :

$$\varphi_k(x) = \varphi(kx)$$

calcolando i valori medi precedenti su questo stato tramite un cambiamento di variabile $x = x'/k$ si ha immediatamente

$$\langle T \rangle_k = k^2 \langle \varphi | T | \varphi \rangle \quad \langle V \rangle_k = k^{-\nu} \langle \varphi | V | \varphi \rangle \quad (11.50)$$

Questo implica che il valor medio dell'Hamiltoniana sullo stato $\varphi(kx)$ vale

$$E(k) = k^2 \langle \varphi | T | \varphi \rangle + k^{-\nu} \langle \varphi | V | \varphi \rangle \quad (11.51)$$

Supponiamo ora che $\varphi(x)$ sia proprio la funzione d'onda di uno stato stazionario. Sappiamo che H deve essere stazionaria su questo stato, quindi $\langle H \rangle$ deve avere variazione nulla al primo ordine per qualunque variazione della funzione d'onda, in particolare per una variazione $x \rightarrow kx$, in altre parole deve essere

$$\left. \frac{d}{dk} E(k) \right|_{k=1} = 0$$

cioè

$$2 \langle \varphi | T | \varphi \rangle = \nu \langle \varphi | V | \varphi \rangle \quad (11.52)$$

Considerando le variazioni nel sottospazio ortogonale allo stato fondamentale il teorema si estende a qualunque stato stazionario.

La formula (11.52) è il *teorema del viriale*. Usando $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ si ha anche

$$\langle \varphi | T | \varphi \rangle = \frac{\nu}{\nu+2} E \quad \langle \varphi | V | \varphi \rangle = \frac{2}{\nu+2} E \quad (11.53)$$

Queste formule possono in particolare essere applicate ai potenziali Coulombiani, in cui $\nu = -1$ ed all'oscillatore armonico, $\nu = 2$.

Lasciamo al lettore la semplice generalizzazione dei risultati ad un potenziale V scrivibile come somma di potenziali omogenei di grado ν_k :

$$2 \langle \varphi | T | \varphi \rangle = \sum_k \nu_k \langle \varphi | V_k | \varphi \rangle \quad (11.54)$$

Nota. Dimostriamo quanto visto nel paragrafo precedente. Se V è omogeneo significa, ad esempio, che in una dimensione è della forma x^ν . Il fattore che determina la scala del problema è appunto la costante davanti a x^ν , in generale il coefficiente moltiplicativo di V . Possiamo separare da V una parte che associamo all'energia cinetica T per costruire un'Hamiltoniana risolubile:

$$V_0 k^{\nu+2} + V - V_0 k^{\nu+2}$$

questo corrisponde nel caso Coulombiano ($\nu = -1$) ad un potenziale proporzionale a Z_1 , per un oscillatore armonico ad un termine $\frac{1}{2} \omega^2 x^2$, dove $\sqrt{\omega}$ è il parametro che determina la scala. etc. In uno stato con scala k scelto fra gli autostati di H_0 , di scala k appunto,

$$E(k) = k^2 \langle T \rangle + k^{-\nu} \langle V \rangle$$

e si ha un minimo per

$$k^{\nu+2} = \frac{\nu}{2} \frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle} \quad (11.55)$$

dove i valori medi indicano gli elementi di matrice sugli stati con scala $k = 1$. Nella separazione fra Hamiltoniana di base ed interazione si ha

$$H = [T + V_0 k^{\nu+2}] + [V - V_0 k^{\nu+2}]$$

Il valor medio della parte perturbativa, sul minimo, vale, essendo anche V_0 una funzione omogenea di grado ν ed usando la (11.55):

$$\delta E_{pert} = k^{-\nu} \langle V \rangle - \langle V_0 \rangle k^2 = k^{-\nu} \left[\langle V \rangle - \langle V_0 \rangle \frac{\nu}{2} \frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle} \right]$$

ma nella teoria con scala 1 possiamo applicare il teorema del viriale alla stessa H_0 , per cui, dalla (11.53)

$$\langle V_0 \rangle = \frac{2}{\nu} \langle T \rangle$$

per cui $\delta E_{pert} = 0$.

11.5 Oscillatore anarmonico.

Il punto che vogliamo studiare con l'esempio esplicito dell'oscillatore anarmonico è l'unione fra la parametrizzazione lineare studiata nei paragrafi precedenti e la scelta della scala del problema.

L'Hamiltoniana del problema, in unità $\hbar = 1$, è⁴

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx^2} + \frac{\mu^2}{2} x^2 + \frac{g}{2} x^4 \quad (11.56)$$

Accanto all'operatore (11.56) possiamo considerare

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx^2} - \frac{\mu^2}{2} x^2 + \frac{g}{2} x^4 \quad (11.57)$$

Il potenziale corrispondente a questo operatore ha due minimi, per $x = \pm\mu/\sqrt{2}$ quindi la situazione di minima energia nel caso classico corrisponde ad una situazione non simmetrica rispetto all'operazione di inversione $x \rightarrow -x$. In Meccanica Quantistica sappiamo che l'Hamiltoniana (11.57) commuta con la parità, quindi lo stato fondamentale deve avere parità definita, non potendo avere nodi si tratta di uno stato simmetrico, quindi quantisticamente deve essere $\langle x \rangle = 0$. Come vedremo in dettaglio nel prossimo capitolo la possibilità quantistica di attraversare la barriera che separa i due minimi classici permette questa situazione. Questa hamiltoniana può essere presa come modello per lo studio di sistemi in cui sono possibili due stati stabili classici, come ad esempio succede nella molecola NH_3 . Questa molecola ha la forma di un tetraedro. l'atomo di azoto può passare da una parte all'altra rispetto al piano formato dai tre atomi di idrogeno e le due configurazioni sono classicamente distinte. Cominciamo dal caso $+\mu^2$.

Secondo le idee sviluppate nei paragrafi precedenti prendiamo come funzioni di base le stesse funzioni di un oscillatore armonico ma riscalate per un fattore α :

$$\varphi_n(x) = \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right]^{1/2} H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2 / 2} \quad (11.58)$$

H_n sono i polinomi di Hermite. Le funzioni (11.58) sono un insieme ortonormale, in pratica le autofunzioni di un oscillatore di frequenza α^2 . Supponiamo di considerare una base finita composta dai primi N elementi: tenendo conto della parità i primi N interi pari per gli stati pari ed i primi N interi dispari per gli stati dispari.

Gli elementi di matrice non nulli degli operatori che compongono l'Hamiltoniana sono facili da calcolare, sono quelli già visti nel calcolo della teoria delle perturbazioni dello stesso sistema e possono, ad esempio essere calcolati, su un oscillatore di frequenza α^2 , tramite la decomposizione in operatori di creazione e distruzione

$$\begin{aligned} (p^2)_{n,n} &= \frac{1}{2} \alpha^2 (2n+1) & (p^2)_{n,n+2} &= -\frac{1}{2} \alpha^2 \sqrt{(n+1)(n+2)} \\ (x^2)_{nn} &= \frac{1}{2\alpha^2} (2n+1) & (x^2)_{n,n+2} &= \frac{1}{2\alpha^2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \\ (x^4)_{nn} &= \frac{3}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) & (x^4)_{n,n+2} &= \frac{1}{4\alpha^4} (4n+6) \sqrt{(n+1)(n+2)} \\ (x^4)_{n,n+4} &= \frac{1}{4\alpha^4} \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)} \end{aligned} \quad (11.59)$$

⁴Effettuando il cambiamento di variabili $x = \lambda \xi$, $\lambda = |\mu|^{-1/2}$, il lettore può facilmente convincersi che il problema si riduce a quello con $\mu = 1$ e per gli autovalori si ha

$$E(\mu, g) = \mu E(1, g\mu^{-3})$$

quindi ci si potrebbe limitare a studiare il caso $|\mu| = 1$. Preferiamo usare la forma risondante (11.56) per non creare confusioni.

Gli altri elementi di matrice non nulli, $(p^2)_{n+2,n}$, $(x^2)_{n+2,n}$, $(x^4)_{n+2,n}$, $(x^2)_{n+4,n}$ si ottengono dai precedenti prendendo il complesso coniugato.

Una stima degli autovalori del sistema (11.56) si ottiene allora dal sistema lineare $N \times N$

$$H_{ij}c_j = Ec_j \quad (11.60)$$

Esistono in ogni linguaggio di programmazione delle routines molto efficienti per trovare autovettori ed autovalori, nel paragrafo 11.C è fornito un esempio scritto in MatLab. Qui ci concentreremo sui risultati e sulla fisica del problema, rimandando al paragrafo 11.C una breve discussione di alcuni aspetti numerici. Il punto fondamentale è: *Come scegliere la scala α ?*

La prima osservazione che possiamo fare è che, essendo per $n \rightarrow \infty$ le (11.58) un insieme completo, qualunque scelta dovrebbe andare bene.

Scegliamo ad esempio $\alpha = 1$. Posto $\mu^2 = 1$, la risoluzione numerica dell'equazione (11.60) dà, al variare del numero di elementi di base:

V = 1*(1/2 x^2) + 10*(1/2 x^4)			
2*E_0/10	2*E_20/1000	2*E_38/1000	base
0.245355528977			N= 10 alpha= 1.000 n_min= 0
0.244918685281	2.195371047917	43.840863925327	N= 20 alpha= 1.000 n_min= 0
0.244917407253	0.565782255693	6.303156501515	N= 40 alpha= 1.000 n_min= 0
0.244917407212	0.316259331069	2.723821857284	N= 60 alpha= 1.000 n_min= 0
0.244917407209	0.267450378105	1.576240610010	N= 80 alpha= 1.000 n_min= 0
0.244917407208	0.266495202786	1.074357868341	N= 100 alpha= 1.000 n_min= 0
0.244917407215	0.266487457903	0.821590674698	N= 120 alpha= 1.000 n_min= 0
0.244917407216	0.266487427950	0.689072848803	N= 140 alpha= 1.000 n_min= 0

Come si vede la convergenza è ragionevole per lo stato fondamentale ma non ottimale per gli stati eccitati. Che la situazione non sia ottimale lo possiamo verificare anche in questo modo: sugli stati stazionari *deve valere il teorema del viriale*, quindi gli stati ottenuti sono ragionevoli se è verificata la relazione (11.54) che in questo caso si scrive:

$$0 = K_{vir} = 2\langle\varphi|p^2|\varphi\rangle - (2\langle\varphi|\mu^2x^2|\varphi\rangle + 4\langle\varphi|gx^4|\varphi\rangle) \quad (11.61)$$

La situazione è riportata in fig.11.1. Per i primi 20 livelli circa la situazione è soddisfacente ma per i livelli alti il coefficiente K_{vir} raggiunge valori di circa 10^5 (notare la legenda riportata in figura), situazione chiaramente inaccettabile. Si nota che in pratica i primi 20 livelli hanno un viriale accettabile, dopo di che si ha un brusco decadimento dell'accuratezza del risultato. La scala $\alpha = 1$ sembra "ragionevole" per i primi livelli ma irragionevole per quelli alti: bisogna ottimizzare il valore di α se si vuole avere una stima dello spettro. Il valore per lo stato fondamentale sembra abbastanza stabile, comunque provando un valore non molto ragionevole come $\alpha = 0.1$, si troverebbe $E_0/5 \simeq 1.091$, cioè anche il valore dell'energia dello stato fondamentale dipende da α .

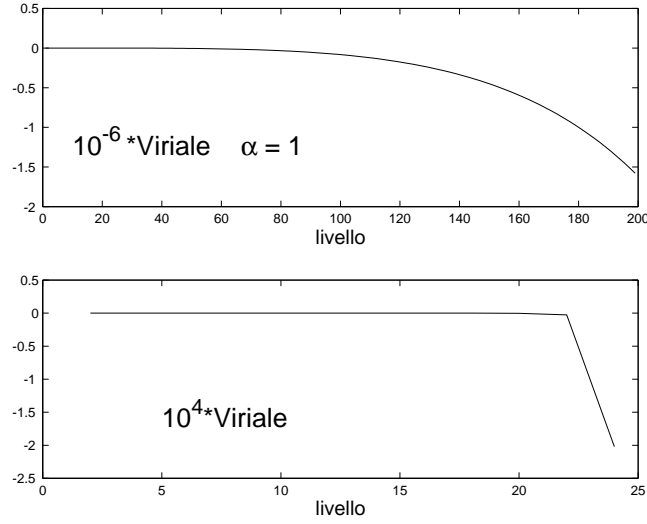
Per capire il problema notiamo che, come conseguenza della forma a potenza delle interazioni, se chiamiamo T, V_2, V_4 le matrici (11.59) per $\alpha = 1$, la dipendenza da α è facilmente isolabile nella matrice Hamiltoniana:

$$H = \alpha^2 T + \frac{1}{\alpha^2} V_2 + \frac{1}{\alpha^4} V_4 \quad (11.62)$$

Poichè la matrice dipende da α gli autostati, $|\Phi_k(\alpha)\rangle$ dipendono da α . Per eseguire una procedura variazionale su α dovremmo calcolare l'energia sullo stato:

$$E_k(\alpha) = \langle\Phi_k|H|\Phi_k\rangle \quad (11.63)$$

Il problema è che le funzioni E_k sono diverse sui vari stati, quindi, la procedura variazionale può essere applicata ad uno stato alla volta: se ad esempio ci interessa il fondamentale, minimizziamo la (11.63) per questo stato, disinteressandoci del valore assunto dagli altri

Figura 11.1: Viriale per $\alpha = 1$, fissato.

autovalori. Ripetiamo poi il procedimento per E_1 e via di seguito. Questa non è una procedura molto pratica, anche se sarà proprio quello che faremo per l'elio, in cui però saremo esplicitamente interessati alla sola energia dello stato fondamentale. Nel caso generale non ci sono alternative ovvie a questa situazione.

Nel caso relativamente semplice che stiamo studiando si può proporre una soluzione più efficiente. Gli stati di prova che stiamo usando sono gli autostati di una Hamiltoniana H_0 , l'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico con frequenza α^2 . Scegliere un "buon" α significa scegliere degli stati che già all'ordine 0 siano delle ragionevoli approssimazioni degli stati esatti, come si farebbe in teoria perturbativa. Se uno stato di prova $|\varphi_k(\alpha)\rangle$ è approssimativamente stazionario deve soddisfare il teorema del viriale, o, il che è lo stesso, il valor medio dell'Hamiltoniana deve essere stazionario per cambiamenti di α . La prima opzione è dunque di scegliere α in modo che, a seconda della parità dello stato,

$$\frac{d}{d\alpha} \langle \varphi_0(\alpha) | H | \varphi_0(\alpha) \rangle = 0 \quad \frac{d}{d\alpha} \langle \varphi_1(\alpha) | H | \varphi_1(\alpha) \rangle = 0 \quad (11.64)$$

ottimizzando cioè α sullo stato fondamentale del sistema imperturbato, o sul primo eccitato per gli stati dispari.

Una giustificazione semi-intuitiva per questa scelta è la seguente: Nel caso $\mu^2 > 0$, per ogni stato di prova, $|(n, \alpha)\rangle$, si ha, come si verifica facilmente

$$\langle n+1 | H | n+1 \rangle > \langle n | H | n \rangle$$

cioè si ha uno stretto ordinamento degli elementi di matrice diagonali dell'Hamiltoniana. È naturale cercare di minimizzare il più piccolo fra questi valori. Copiando gli elementi di matrice (11.59) i vincoli (11.64) si scrivono, nei due casi:

$$\alpha^6 - \mu^2 \alpha^2 - 3g = 0 \quad \alpha^6 - \mu^2 \alpha^2 - 5g = 0 \quad (11.65)$$

Sono delle equazioni cubiche per α^2 , possiamo trovarne una radice reale positiva, che esiste sempre per $g > 0$, e prenderne la radice quadrata. I risultati migliorano visibilmente, presentiamo un esempio per gli stati pari:

$$V = 1*(1/2 x^2) + 10*(1/2 x^4)$$

2*E_0/10	2*E_20/1000	2*E_38/1000	base
0.244917414796			N= 10 alpha= 1.793 n_min= 0
0.244917407212	0.299163077637	4.275220568944	N= 20 alpha= 1.793 n_min= 0
0.244917407212	0.266487428904	0.775211251430	N= 40 alpha= 1.793 n_min= 0
0.244917407212	0.266487427865	0.615623574398	N= 60 alpha= 1.793 n_min= 0
0.244917407211	0.266487427865	0.615577264638	N= 80 alpha= 1.793 n_min= 0
0.244917407213	0.266487427865	0.615577264599	N= 100 alpha= 1.793 n_min= 0
0.244917407214	0.266487427865	0.615577264599	N= 120 alpha= 1.793 n_min= 0
0.244917407214	0.266487427865	0.615577264599	N= 140 alpha= 1.793 n_min= 0

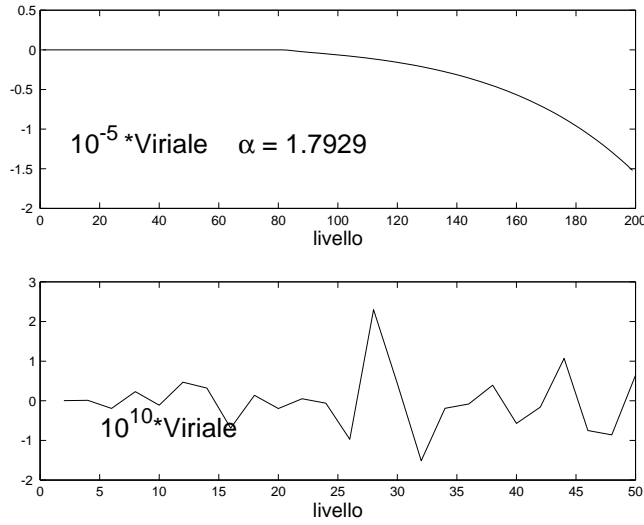


Figura 11.2: Viriale per α calcolato sullo stato fondamentale.

Dalla figura 11.2 appare che ora il risultato è molto buono per i primi 50 livelli, questo corrisponde a 25 elementi della base scelta (i livelli in gioco sono quelli pari, quindi con una base di 140 elementi si arriva al livello 280).

La situazione cambia se il termine quadratico nell'Hamiltoniana ha segno negativo: in questo caso i valori medi di H sugli stati di prova non sono più ordinati, ma c'è una cancellazione fra il termine cinetico e quello potenziale. Una strada possibile è quella di considerare lo stesso numero dello stato di prova come elemento da ottimizzare, e considerare cioè le equazioni

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} \langle n | H | n \rangle &= \alpha^2 - \frac{\mu^2}{\alpha^2} + \frac{3g}{\alpha^4} \left(n + \frac{1}{2} \right) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial \alpha} \langle n | H | n \rangle &= (2n + 1) \left(\alpha + \frac{\mu^2}{\alpha^3} \right) - \frac{3g}{\alpha^5} (2n^2 + 2n + 1) \end{aligned}$$

eliminando n

$$\alpha^{12} - \mu^2 \alpha^8 + \frac{9}{8} g = 0 \quad (11.66)$$

In questo caso la situazione ritorna stabile e si ha un comportamento simile a quello già visto, lasciamo al lettore l'esercizio di verificare questa affermazione.

Vogliamo invece seguire un'altra strada: i problemi chiaramente vengono dai termini con grande n , quindi la cosa ragionevole è trovare l'equazione per α ottimizzando sullo stato con n più grande a disposizione. Per n qualunque la (11.65) diventa, a seconda del

segno del termine quadratico:

$$(2n+1)(\alpha \mp \frac{\mu^2}{\alpha^3}) - \frac{3g}{\alpha^5}(2n^2 + 2n + 1) = 0 \quad (11.67)$$

Per α scegliamo la soluzione di questa equazione per lo stato più alto a disposizione.

In questo modo la stabilità migliora drasticamente:

$V = 1*(1/2 x^2) + 10*(1/2 x^4)$				
$2*E_0/10$	$2*E_{20}/1000$	$2*E_{38}/1000$	base	
0.244917407215			N= 10	alpha= 2.923 n_min= 20
0.244917407212	0.266487438975	0.716038982773	N= 20	alpha= 3.271 n_min= 40
0.244917407212	0.266487427865	0.615577264599	N= 40	alpha= 3.666 n_min= 80
0.244917407212	0.266487427865	0.615577264599	N= 60	alpha= 3.920 n_min= 120
0.244917407212	0.266487427865	0.615577264599	N= 80	alpha= 4.112 n_min= 160
0.244917407212	0.266487427865	0.615577264599	N= 100	alpha= 4.267 n_min= 200
0.244917407212	0.266487427865	0.615577264599	N= 120	alpha= 4.398 n_min= 240
0.244917407212	0.266487427865	0.615577264599	N= 140	alpha= 4.512 n_min= 280

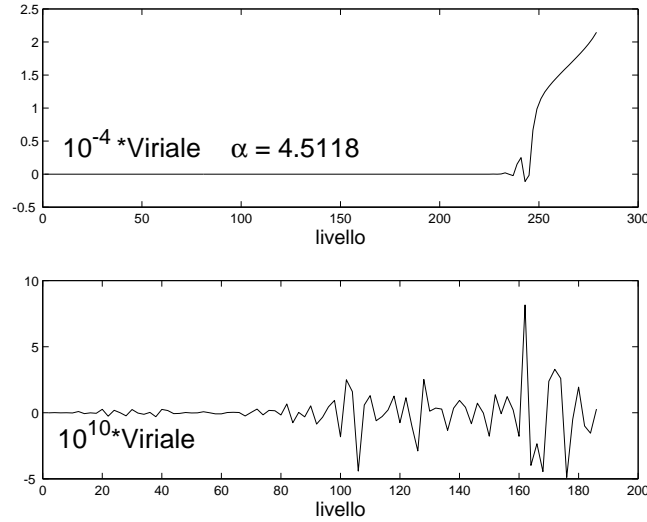


Figura 11.3: Viriale per α calcolato sullo stato di energia più alta.

Si ha cioè praticamente tutto lo spettro, esclusi naturalmente i livelli che corrispondono a elementi di matrice “sul bordo” della matrice H . Nel caso in esame i livelli fino circa 200 sono completamente stabili. La situazione è analoga nel caso di potenziale $-\mu^2 x^2$.

11.5.1 Stima dell'errore.

Ina conferma dei risultati si ha valutando l'errore con il metodo di Temple, vedi eq.(11.22). In questo caso il calcolo dello scarto quadratico dell'Hamiltoniana è abbastanza semplice. Infatti sulla base scelta gli elementi di matrice di H al massimo cambiano di 4 il numero di occupazione, quindi, a parità definita, si ha al massimo un cambiamento di 2 sull'ordine dello stato di base. Supponiamo di avere calcolato le matrici, gli autovalori e gli autostati per N elementi di base (cioè fino al livello $2N$). Un dato autostato sarà rappresentato da un vettore Y a N componenti.

Allarghiamo la base a $N + 2$ possiamo ricalcolare la matrice H , che ora è una matrice $(N + 2) \times (N + 2)$, e costruire il vettore $\tilde{Y} = (Y, 0, 0)$, aggiungendo 2 zeri nelle ultime

componenti: questo vettore coincide con Y nel sottospazio $N \times N$. Si ha ora:

$$\langle H\tilde{Y} | H\tilde{Y} \rangle = \sum_1^{N+2} \left(H_{ij} \tilde{Y}_j \right) \left(H_{ik} \tilde{Y}_k \right)$$

Questa espressione è esatta perchè a partire dal vettore Y ad N componenti possono essere coinvolti nel prodotto solo gli stati con $j \leq N + 2$, compresi nella somma precedente.

Il risultato per l'errore *assoluto* sugli autovalori è riportato in figura 11.4 nel caso in cui la scala α sia determinata dal valore più alto di n , come discusso nel paragrafo precedente. Come si vede l'errore sul risultato è minore di 10^{-13} sulla gran parte dello spettro, confermando la stabilità delle tabelle precedenti.

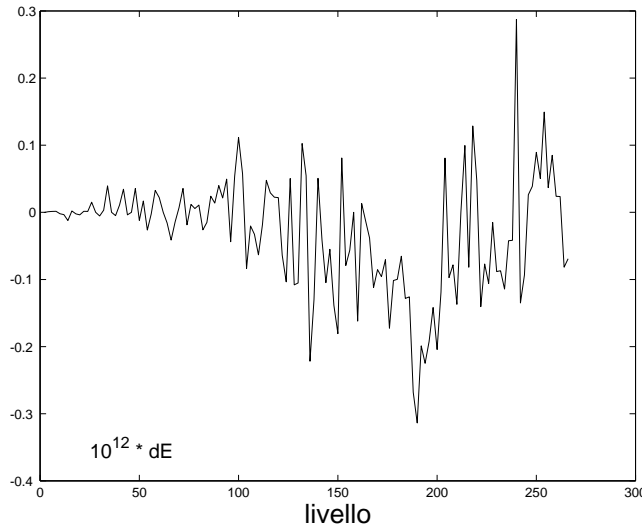


Figura 11.4: Viriale per α calcolato sullo stato di energia più alta.

11.5.2 Limite semiclassico.

La “filosofia” dietro all’approccio precedentemente sviluppato è che per ogni stato se si vuole trovare l’Hamiltoniana di oscillatore armonico che meglio approssima il sistema la scelta conveniente è minimizzare il valor medio dell’Hamiltoniana sullo stato, considerando la frequenza dell’oscillatore come parametro da ottimizzare.

Proviamo ad applicare questo criterio a stati con $n \gg 1$. Dagli elementi di matrice (11.59) si ha, per un oscillatore di prova con frequenza ω :

$$E_n(\omega) = \langle n | H | n \rangle = \frac{2n+1}{4} \left(\omega + \frac{\mu^2}{\omega} \right) + \frac{3}{8} g \frac{1}{\omega^2} (2n^2 + 2n + 1) \quad (11.68)$$

La frequenza ottimale si ottiene annullando la derivata rispetto ad ω di $E_n(\omega)$ e questo dà l’equazione

$$\mu^2 \omega (1 + 2n) - \omega^3 (1 + 2n) + 3g(1 + 2n + 2n^2) = 0 \quad (11.69)$$

Se siamo interessati a stati con $n \gg 1$, vediamo che la cancellazione del termine in n^2 nella (11.69) implica che ω deve crescere con n , quindi, tenendo solo il termine dominante nella (11.69)

$$-2n\omega^3 + 6gn^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \omega \sim (3gn)^{1/3} \quad (11.70)$$

Sostituendo questo valore nella (11.68), e conservando solo i termini dominanti in n , troviamo come stima per E_n :

$$E_n \simeq \omega \left[\frac{3}{4} g \frac{n^2}{\omega^3} + \frac{n}{2} \right] = \frac{3}{4} \omega n = \frac{3}{4} (3g)^{1/3} n^{4/3} \simeq 1.08 g^{1/3} n^{4/3} \quad (11.71)$$

All'espressione (11.71) hanno contribuito il termine cinetico ed il termine in x^4 dell'Hamiltoniana, questo corrisponde al fatto intuitivo che per stati a grande energia, classicamente, il termine in x^4 è dominante.

Secondo la vecchia teoria dei quanti la regola di quantizzazione di Bohr Sommerfeld per questo sistema dovrebbe dare per i livelli di energia:

$$2 \int_{-a}^a dx \sqrt{2E - \mu^2 x^2 - g x^4} = 2\pi n \quad (11.72)$$

$\pm a$ sono i punti di inversione classica, in cui si annulla l'espressione sotto radice, cioè l'impulso del sistema. Se prevalgono i grandi valori di x , possiamo trascurare il termine in x^2 e i punti di inversione sono

$$a = \pm \left(\frac{2E}{g} \right)^{1/4}$$

Scrivendo $x = az$, l'integrale (11.72) si riscrive

$$2\pi n = 2 \left(\frac{2E}{g} \right)^{1/4} \sqrt{2E} \int_{-1}^1 dz \sqrt{1 - z^4} = 2^{7/4} g^{-1/4} E^{3/4} \cdot K$$

dove

$$K = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/4)}{4 \Gamma(7/4)} \sim 1.748$$

$$E \simeq 2^{-7/3} \left(\frac{2\pi}{K} \right)^{4/3} g^{1/3} n^{4/3} \sim 1.09 g^{1/3} n^{4/3} \quad (11.73)$$

Se confrontiamo la (11.73) con la (11.71) possiamo verificare che la procedura usata non solo dà il corretto andamento⁵ con n, g ma anche una stima ragionevole del fattore numerico: in altre parole uno stato con grande n è ben approssimato da un oscillatore armonico.

Il fatto che la stima (11.71) sia, leggermente, inferiore al valore "esatto" (11.73) non deve preoccupare: la (11.71) non è una stima variazionale, ricordiamo che per farlo avremmo bisogno di almeno tutti i livelli fino all'ennesimo. Nel caso variazionale la stima avrebbe dovuto essere per eccesso.

11.6 Stato fondamentale dell'elio.

Il calcolo dell'energia dello stato fondamentale dell'elio ha avuto storicamente una certa importanza. È un sistema che non è completamente integrabile: non esistono cioè a livello classico coordinate canoniche globali del tipo azione-angolo, questo rende impossibile trattare il sistema tramite le regole di quantizzazione alla Bohr-Sommerfeld, a meno di non ricorrere alla teoria perturbativa⁶.

I tentativi di usare metodi perturbativi all'interno della vecchia teoria dei quanti per risolvere il problema non avevano portato ad una spiegazione dello spettro ed erano in disaccordo con i dati sperimentali. La non separabilità classica si riflette nel fatto che

⁵Corretto nel senso che dimostreremo nel prossimo capitolo che per $n \rightarrow \infty$ l'approssimazione semiclassica è corretta

⁶Discuteremo questo problema nel capitolo dedicato all'approssimazione semiclassica.

l'equazione di Schrödinger non è a variabili separabili, ma è pur sempre un'equazione differenziale che può essere trattata con metodi numerici e in particolare variazionali.

In questo paragrafo illustreremo la procedura seguita nello studio di questo problema. Nel testo cercheremo di concentrare i risultati e le idee principali rimandando alcuni calcoli espliciti ed un concreto esempio di programma numerico in fondo al paragrafo. La presentazione di questo problema ha lo scopo di illustrare in un esempio realistico la profondità e la precisione dei metodi normalmente usati in Meccanica Quantistica. Normalmente questo tipo di trattazione non trova spazio in un testo elementare ma pensiamo che oggi, avendo gli studenti a disposizione diversi strumenti di calcolo, sia opportuno trasmettere l'idea che la Meccanica Quantistica è un potente strumento per capire la realtà.

L'idea di base di questo approccio risale agli articoli di Hylleras e ai lavori di Bethe citati in bibliografia. Lo studente che voglia approfondire l'argomento troverà in questi lavori un'ampia bibliografia ed una esposizione chiara e sotto molti aspetti illuminante delle varie questioni trattate. Il motivo per cui trattiamo in dettaglio il problema invece di rimandare semplicemente agli articoli originali è quello di fornire allo studente alle prime armi degli esempi espliciti di calcolo di alcune quantità ed un semplice programma numerico che possa implementare il metodo variazionale.

Dati sperimentali.

I valori sperimentali del potenziale di ionizzazione (l'energia necessaria per estrarre uno dei due elettroni dallo stato fondamentale) sono riportati in tabella 11.2. Le unità di misura sono cm^{-1} , come normalmente fatto in misure spettroscopiche, il fattore di conversione è

$$E(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{hc} E$$

In particolare

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm}^{-1} &= 1.23984244(15) \cdot 10^{-4} \text{ eV} \\ 1 \text{ Ry} &= 109737.3156 \text{ cm}^{-1} \quad 1 \text{ a.u.} = 2 \text{ Ry} = 219474.6313 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

H^-	He	Li^+	Be^{++}
6100 ± 100	198310.82 ± 0.15	610079 ± 25	1241225 ± 100

Tabella 11.2: Potenziali di ionizzazione per l'elio ed alcuni ioni. Le quantità sono espresse in cm^{-1} .

Hamiltoniana.

L'Hamiltoniana del sistema, in unità atomiche è

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (11.74)$$

r_1, r_2 indicano le distanze degli elettroni dal nucleo, r_{12} la loro distanza relativa. Gli autostati di questo sistema sono descritti da funzioni d'onda orbitali $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ a cui bisogna associare delle variabili di spin. Come vedremo nello studio del principio di Pauli il fatto che i due elettroni siano particelle identiche si traduce in un requisito di simmetria per le funzioni ψ : a seconda che lo spin totale sia 0 o 1, la funzione d'onda orbitale deve essere simmetrica o antisimmetrica. Noi ci limiteremo allo studio dello stato simmetrico orbitale, che corrisponde effettivamente allo stato fondamentale del sistema, in cui $S = 0$, il cosiddetto *paraelio*. Le configurazioni antisimmetriche orbitali, corrispondenti a spin totale 1,

sono dette di *ortoelio*. Il significato e le implicazioni di questa suddivisione saranno ampiamente discusse in un capitolo successivo. Per i nostri scopi immediati tutto ciò si riduce a dire che stiamo cercando le soluzioni al problema di Schrödinger *simmetriche* nelle due variabili:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (11.75)$$

È naturale cercare la soluzione relativa allo stato fondamentale come una soluzione con momento angolare totale nullo, e questo coincide con l'osservazione sperimentale che non c'è degenerazione sul livello fondamentale.

Il metodo variazionale applicato a questo problema significa cercare il punto stazionario del funzionale

$$Q = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \left[\frac{1}{2} (\nabla_1 \psi)^2 + \frac{1}{2} (\nabla_2 \psi)^2 + \psi^2 \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \quad (11.76)$$

sulla sfera unitaria nello spazio di Hilbert:

$$\delta \frac{\langle \psi | Q | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (11.77)$$

Possiamo sempre scegliere le fasi in modo che lo stato fondamentale sia descritto da una funzione d'onda reale, quindi ci limitiamo a scrivere la (11.76) per funzioni reali.

La funzione ψ nella (11.76) è una funzione di 6 variabili, vediamo ora come la scelta di uno stato a simmetria sferica riduce a 3 il numero di variabili indipendenti.

Consideriamo un triangolo che ha come vertici i due elettroni ed il nucleo. Un triangolo è fissato una volta noti i 3 lati, in questo caso r_1, r_2, r_{12} . La funzione d'onda dipenderà quindi da queste tre variabili e da quelle angolari necessarie a determinare l'orientazione di questo triangolo nello spazio, ma se studiamo il problema a simmetria sferica la ψ non deve dipendere dall'orientazione del triangolo quindi deve essere $\psi = \psi(r_1, r_2, r_{12})$. Ricordiamo che una rotazione globale del triangolo equivale ad una rotazione del sistema di riferimento, se la funzione d'onda è a simmetria sferica deve essere invariante sotto questa rotazione: è questo il contenuto del discorso appena fatto.

Dal punto di vista analitico possiamo pensare di passare dalle coordinate $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ alle nuove variabili in questo modo: consideriamo un sistema di riferimento con origine nel nucleo, usiamo due angoli, ad esempio l'angolo polare θ_2 e l'angolo azimutale φ_2 del secondo elettrone per fissare l'asse z del nostro sistema di riferimento. Usiamo poi l'angolo azimutale φ_1 del primo elettrone in questo sistema di riferimento in modo che il piano xz contenga i due elettroni.

Come variabili indipendenti usiamo delle combinazioni simmetriche e antisimmetriche delle variabili r_1, r_2, r_{12}

$$s = r_1 + r_2 \quad t = r_1 - r_2 \quad u = r_{12} \quad (11.78)$$

Le variabili s, u sono simmetriche per scambio, la t antisimmetrica. Scambiando i due elettroni la funzione d'onda deve essere simmetrica, quindi deve essere una funzione *pari* di t . In tutti gli integrali potremo perciò limitarci alla regione $t \geq 0$ pur di moltiplicare per 2 il risultato.

I limiti di variabilità di s, t, u , così ristretti, discendono immediatamente dalla disuguaglianza triangolare sui lati di un triangolo:

$$0 \leq t \leq u \leq s < \infty \quad (11.79)$$

Si tratta ora di effettuare esplicitamente il cambiamento di variabili ed esprimere il nostro funzionale Q in termini di s, t, u . Bisogna scrivere lo Jacobiano delle trasformazione ed esprimere i prodotti di gradiente in queste variabili.

Il calcolo è piuttosto noioso, benchè elementare, ed è riportato in appendice, il risultato è, sottintendendo di integrare sulle variabili da cui non dipende ψ , cioè gli angoli:

$$d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 2\pi^2 u(s^2 - t^2) ds dt du \quad (11.80)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | Q | \psi \rangle = & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u(s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \right] + \right. \\ & \left. + 2 \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[s(u^2 - t^2) \frac{\partial \psi}{\partial s} + t(s^2 - u^2) \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] - [4Zsu - s^2 + t^2] \psi^2 \right\} \quad (11.81) \end{aligned}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int u(s^2 - t^2) \psi^2$$

Procedura variazionale.

Il criterio per scegliere le funzioni di prova è guidato dalle considerazioni esposte nei paragrafi precedenti. Supponiamo di avere scelto un certo insieme di funzioni di base $\varphi_i(s, t, u)$, converrà avere a disposizione un parametro che permetta di ottimizzare la “scala” del problema, quindi considerare un insieme del tipo

$$\tilde{\varphi}_i = k^6 \varphi_i(ks, kt, ku)$$

il coefficiente k^6 è del tutto arbitrario ed è stato inserito per rendere più trasparente un cambiamento di variabili che effettueremo in seguito. Poniamo quindi

$$\psi = \sum_i c_i \tilde{\varphi}_i(ks, kt, kt)$$

Se sostituiamo questa espressione nella (11.81) e cambiamo variabile $s' = ks, t' = kt, u' = ku$ otteniamo

$$\langle \psi | Q | \psi \rangle = k^2 \mathcal{M} - k \mathcal{L} \quad \langle \psi | \psi \rangle = \mathcal{N} \quad (11.82)$$

dove abbiamo posto, per brevità di notazione

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \equiv \int \\ \mathcal{M} = & \int u(s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u} \right)^2 \right] \\ & + 2 \frac{\partial \varphi}{\partial u} \left[s(u^2 - t^2) \frac{\partial \varphi}{\partial s} + t(s^2 - u^2) \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] \\ \mathcal{L} = & \int [4Zsu - s^2 + t^2] \varphi^2 \quad \mathcal{N} = \int u(s^2 - t^2) \varphi^2 \quad (11.83) \end{aligned}$$

Nelle (11.83) abbiamo di nuovo chiamato le variabili riscalate s, t, u ; le funzioni φ dipende da queste variabili ed il parametro k è stato fattorizzato come appare nella (11.82):

$$\varphi = \sum_i c_i \varphi_i(s, t, u) \quad (11.84)$$

Le forme quadratiche $\mathcal{M}, \mathcal{L}, \mathcal{N}$ sulla base (11.84) assumono la forma di matrici simmetriche

$$\mathcal{M} = M_{ij} c_i c_j \quad \mathcal{L} = L_{ij} c_i c_j \quad \mathcal{N} = N_{ij} c_i c_j$$

dove, ad esempio

$$L_{ij} = \int [4Zsu - s^2 + t^2] \frac{1}{2} (\varphi_i \varphi_j + \varphi_j \varphi_i)$$

Nota Abbiamo scritto la formula precedente esplicitamente simmetrizzata, anche se non ce n'era bisogno in questo caso, per sottolineare il fatto che le forme quadratiche determinano delle matrici simmetriche M, L, N . Nel caso il lettore volesse ripetere i calcoli che seguono, tenga conto di questo fatto.

La richiesta di stazionarietà rispetto a c_i e k implicano rispettivamente

$$k^2 M_{ij} c_j - k L_{ij} c_j = E N_{ij} c_j \quad E = \frac{k^2 \mathcal{M} - k \mathcal{L}}{\mathcal{N}} \quad (11.85)$$

$$2k \mathcal{M} - \mathcal{L} = 0 \quad k = \frac{\mathcal{L}}{2\mathcal{M}} \quad (11.86)$$

Come si vede gli autovalori E della (11.85) ed il valore di k nella (11.86) non dipendono dalla normalizzazione assoluta dello stato φ , come deve essere. Notiamo che gli autovalori E della (11.85) dipendono da k che a sua volta è fissato, noti i coefficienti c_i , dalla (11.86). Il modo più semplice per risolvere il sistema (11.85), (11.86) è quello iterativo:

- 1) Si sceglie un valore iniziale per k , ad esempio quello suggerito dal calcolo elementare fatto nei paragrafi precedenti.
- 2) Per questo valore di k si trovano gli autovalori E nella (11.85).
- 3) Si fa variare k , $k \rightarrow k + dk$ e si vede se l'energia corrispondente al nuovo valore cresce o diminuisce, nel secondo caso si accetta il nuovo valore di k e si ricomincia, altrimenti si prova a far variare k in un intervallo più piccolo. se ad ogni passo dimezziamo dk è chiaro che abbiamo una convergenza piuttosto rapida.

Sottolineiamo che la scelta di introdurre il parametro k è puramente strumentale: si vuole ottenere una convergenza con un numero relativamente piccolo di funzioni φ_i .

Funzioni di prova.

Abbiamo visto nei paragrafi precedenti che un risultato non disprezzabile si ottiene da funzioni del tipo

$$\psi \propto e^{-Z_1(r_1+r_2)}$$

è abbastanza naturale allora provare con variazioni sul tema, cioè

$$\tilde{\varphi} = P(ks, kt, ku) e^{-ks/2} \quad s = r_1 + r_2 \quad P = \text{polinomio}$$

Il fattore $1/2$ nell'esponente è stato introdotto per effettuare più facilmente gli integrali che definiscono le matrici M, L, N . Come abbiamo visto il parametro k viene riassorbito da un cambiamento di variabili, quindi ci basta definire una base di funzioni non riscalata. Prendiamo come base

$$\varphi_{ijk}(s, t, u) = s^i t^{2j} u^k e^{-\frac{s}{2}} \quad (11.87)$$

La simmetria rispetto a $t \rightarrow -t$ (scambio dei due elettroni) impone che solo le potenze pari di t possano comparire.

Scegliamo la maniera più semplice di far variare le potenze di s, t, u : prendiamo tutte le potenze possibili al di sotto di un certo grado fissato a priori. Siano md_s, md_t, md_u i massimi esponenti che vogliamo far comparire nella base (11.87), avremo in tutto $n = (md_s + 1)(md_t + 1)(md_u + 1)$ monomi indipendenti. Il $+1$ deriva dal fatto che anche s^0 , ad esempio, va contato.

Se il lettore è confuso dalla presenza di un indice triplo nella (11.87) può, ad esempio, codificare i vari monomi attraverso

$$I = i + (md_s + 1) \cdot j + (md_s + 1) \cdot (md_t + 1) \cdot k + 1$$

al variare di i, j, k nell'intervallo prescritto, l'indice I varia da 1 ad n , avremo così delle normali matrici $n \times n$.

L'ultima cosa che resta da fare è calcolare gli elementi di matrice M_{ij}, L_{ij}, N_{ij} . L'integrale più generale che compare in questo calcolo, vista la forma delle funzioni di base è

$$A(\alpha, \beta, \gamma) = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt s^\alpha t^\beta u^\gamma e^{-s} \quad (11.88)$$

con α, β, γ numeri interi. Si ha facilmente

$$A(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{(2 + \alpha + \beta + \gamma)!}{(1 + \beta)(2 + \beta + \gamma)}$$

Si tratta ora solo di mettere assieme i vari pezzi di informazione e ricostruire le matrici M, L, N . La forma di queste matrici non è particolarmente interessante, i risultati del calcolo sono riportati in appendice. Il lettore che lo voglia rifare può utilmente utilizzare qualche software di manipolazione algebrica.

Esempi con piccole basi.

Prima di presentare i risultati proponiamo al lettore un paio di esempi analitici che permettono di seguire la logica del calcolo.

Cominciamo dal caso più semplice, prendiamo un solo polinomio, costante, che corrisponde a $md_s = md_t = md_u = 0$. Dovremmo riottenere il risultato già noto in termini di un singolo esponenziale. Per una base unidimensionale le forme quadratiche e le matrici coincidono, cioè $\mathcal{M} = M$ etc. Posto $\varphi = e^{-s/2}$ si ha:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 = 8 \\ \mathcal{L} &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt [4Zsu - s^2 + t^2] \varphi^2 = 32Z - 10 \\ \mathcal{N} &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \varphi^2 = 32 \end{aligned}$$

L'energia ed il fattore k sono dati allora da

$$k = \frac{\mathcal{L}}{2\mathcal{M}} = 2Z - \frac{10}{16} = 2\left(Z - \frac{5}{16}\right) \quad (11.89)$$

$$E = \frac{k^2 \mathcal{M} - k \mathcal{L}}{\mathcal{N}} = -\frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{L}^2}{4\mathcal{M}} = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \quad (11.90)$$

che coincide con il risultato (11.43).

In realtà il risultato (11.43) ha validità un pò più generale. Consideriamo una funzione che dipende solo da s , le forme quadratiche $\mathcal{M}, \mathcal{L}, \mathcal{N}$ si scrivono immediatamente

$$\mathcal{M} = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 = \int_0^\infty ds \frac{4}{15} s^5 (\varphi')^2 \quad (11.91)$$

$$\mathcal{L} = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt [4Zsu - s^2 + t^2] \varphi^2 = \int_0^\infty ds s^4 \left[\frac{5}{12} + \frac{4}{3}Z \right] \varphi^2 \quad (11.92)$$

$$\mathcal{N} = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \varphi^2 = \int_0^\infty ds \frac{4}{15} s^5 (\varphi)^2 \quad (11.93)$$

Se effettuiamo una variazione, integrando per parti per fattorizzare $\delta\varphi$ si ha

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{M} &= -\frac{4}{15} \int ds \delta\varphi \cdot \frac{d}{ds} (s^5 \varphi') \\ \delta\mathcal{L} &= \int ds \delta\varphi \cdot s^4 \left[\frac{5}{12} + \frac{4}{3}Z \right] \varphi \\ \delta\mathcal{N} &= \int ds \delta\varphi \cdot \frac{4}{15} s^5 \varphi \end{aligned}$$

La solita condizione di stazionarietà impone l'equazione agli autovalori

$$-\frac{4}{15} \frac{d}{ds} (s^5 \varphi') - s^4 \left[\frac{5}{12} + \frac{4}{3} Z \right] \varphi = E \frac{4}{15} s^5 \varphi$$

cioè

$$\varphi'' + \frac{5}{s} \varphi' + \left(E + \frac{5}{s} Z - \frac{25}{16} \frac{1}{s} \right) \varphi = 0$$

Per sostituzione si verifica che la soluzione precedente, $\varphi = \exp(-(Z - 5/16)s)$ è un autostato con autovalore dato dalla (11.90). Questo autostato non ha nodi quindi l'autovalore trovato è il più basso. Questo dimostra che la soluzione descritta dalle (11.89), (11.90) è la migliore possibile fra tutte le fusioni che dipendono solo da $s = r_1 + r_2$.

Vediamo ora in dettaglio cosa succede nel caso immediatamente più complicato, per funzioni di prova, ad esempio, del tipo

$$\varphi_i = \{e^{-s/2}, ue^{-s/2}\} \quad (11.94)$$

Anche qui il calcolo delle marici, 2×2 è abbastanza semplice e si ottiene, per $Z = 2$

$$M = \begin{pmatrix} 8 & 25 \\ 25 & 128 \end{pmatrix} \quad L = \begin{pmatrix} 54 & 208 \\ 208 & 1012 \end{pmatrix} \quad N = \begin{pmatrix} 32 & 140 \\ 140 & 768 \end{pmatrix}$$

Per determinare gli autovalori del sistema lineare (11.86) basta imporre

$$\det(k^2 M - kL - EN) = 0$$

che è un'equazione di secondo grado in E con soluzione minore:

$$E = \frac{-1952k + 405k^2 - 2\sqrt{6}k\sqrt{11245 - 6168k + 1664k^2}}{1244} \quad (11.95)$$

per determinare la soluzione occorre trovare il minimo in k di questa espressione, e, con questo valore, considerare autovalori ed autovettori. Numericamente si trova

$$k_{min} = 3.69937 \quad E(k_{min}) = -2.89112 \quad J = .8911 = 1.782 \text{ Ry} \\ \psi = (1 + 0.0989ku)e^{-ks/2}$$

Il valore di E e J sono da confrontare con $-(Z - 5/16)^2 = -2.84766$, $J = 0.8477$. Come si vede si è avuto un certo miglioramento, circa il 5% per il potenziale di ionizzazione e l'accordo con il dato sperimentale, vedi Tab. 11.2 comincia a diventare ragionevole.

È inutile provare polinomi di grado 1 in s , già sappiamo che la pura funzione esponenziale è la migliore possibile, comunque il lettore può verificare la cosa considerando la base $\varphi_i = \{e^{-s/2}, se^{-s/2}\}$. Troverà che l'autostato coincide con il primo elemento della base. Lasciamo come esercizio per il lettore il caso di un polinomio di grado 1 in t^2 .

Citiamo ancora un risultato che può essere usato per avere un'idea analitica delle cose. Si può provare una base a 3 parametri, con un polinomio lineare in t^2 e u , si ottiene dal formalismo precedente considerando $md_s = 0$, $md_t = 1$, $md_u = 1$ e considerando solo le sottomatrici 3×3 che coinvolgono i polinomi lineari. L'equazione caratteristica per E ora è di terzo grado. La soluzione numerica del problema di minimo fornisce

$$k = 3.63 \quad E = -2.9024 \quad J = 1.8048 \text{ Ry}$$

come si vede il potenziale di ionizzazione è già preciso all'uno per mille. L'autostato risultante, non normalizzato, è

$$\psi = (1 + 0.0099 \cdot k^2 t^2 + 0.08 \cdot ku)e^{-ks/2} \quad (11.96)$$

Risultati.

Le espressioni riportate in appendice per gli elementi di matrice M_{ij} , L_{ij} , N_{ij} permettono di scrivere facilmente un programma numerico che calcoli l'energia dello stato fondamentale e la funzione d'onda.

In appendice è riportato come esempio un programma scritto in MatLab, ma il lettore può facilmente scriverne uno equivalente in un qualunque linguaggio di programmazione. Il programma non è assolutamente ottimizzato e non è fatto alcun controllo sull'accuratezza numerica, è scritto solo a scopo illustrativo.

I risultati, ad esempio per una base di 120 elementi, sono riprodotti di seguito. Vediamo come il fattore di scala k "evolva" dal valore iniziale, che è il valore già visto $k = 2(Z - 5/16)$. Vediamo che per cambiamenti $\delta k \sim 10^{-3}$ l'autovalore dell'energia cambia meno di 10^{-6} : è un riflesso della stazionarietà del minimo, come già visto.

Il risultato per il potenziale di ionizzazione è

$$J = 1.807448 \text{ Ry} \quad (11.97)$$

coincidente con quello noto dalla letteratura sull'argomento in una parte su un milione.

Il risultato è in buon accordo col valore sperimentale, buono ma non a sufficienza.

```

      Z = 2      Livello: 1      1s^2
deg(s) = 3 deg(t) = 4 deg(u) = 5 DIM = 120
num_max_iterazioni = 50 toll. dE = 1.0e-10 dk = 1.0e-06
k_in = 3.3750 dk = 0.6750 E_in = -2.9037230 a.u.

      LOOP per k
E = -2.903724 k = 4.05 iter = 5
E = -2.903724 k = 4.047363 iter = 10

Ris.: E = -2.903724 a.u. J= 1.807448 Ry = 198344.51 cm^-1
      k = 4.047363
ord. 0: E0 = -2.847656 a.u. J0= 1.695312 Ry = 186039.04 cm^-1

Correz. non radiative: dJ_massa = -27.18 ; dJ_Pol = -4.78
J_NR = J + dJ_massa + dJ_Pol = 198312.55
Correzioni radiative: dJ_rad = -1.90
J_calc = J_NR + dJ_rad = 198310.64 J_exp = 198310.67

```

Trasformando per comodità di confronto le energie misurate da Ry in cm^{-1} , dividendo perciò per hc , si ha, per l'elio:

$$J = 198344.51 \text{ cm}^{-1} \quad J_{exp} = 198310.67 \quad (11.98)$$

L'errore sperimentale, non riportato, è meno di 10^{-3} cm^{-1} . Come si vede il risultato ottenuto non è compatibile con quello sperimentale. Non solo, il metodo variazionale fornisce un limite superiore all'energia di legame e quindi un limite *inferiore* per il potenziale di ionizzazione, anche questo in contraddizione con il risultato (11.98). La differenza fra valore teorico e sperimentale è dell'ordine di $\Delta J/J \sim 10^{-4}$, significa che a quest'ordine di precisione dobbiamo tenere conto di qualche altro effetto che abbiamo trascurato. Il più importante è di natura puramente cinematica ed è dovuto alla massa finita del nucleo.

Correzioni di massa.

Il risultato che abbiamo ottenuto è il valore approssimato per lo stato fondamentale di due elettroni che si muovono in interazione elettrostatica nel campo di un nucleo fisso.

Ricordiamo brevemente come questo risultato vada corretto per la massa finita del nucleo. Nel sistema del centro di massa dell'atomo

$$\mathbf{P}_N + \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i = 0 \quad (11.99)$$

quindi l'energia cinetica del sistema si scrive, indicando con M la massa del nucleo e con m la massa degli elettroni:

$$\frac{1}{2M} \mathbf{p}_N^2 + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i^2 = \frac{1}{2M} \left(\sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i \right)^2 + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i^2 = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{M} \sum_{i < j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j \quad (11.100)$$

Dove

$$\mu = \frac{mM}{m + M} \quad (11.101)$$

è la massa ridotta elettrone nucleo. Il lettore può trovare una dimostrazione tramite trasformazioni canoniche della (11.100) nel capitolo 8, nell'appendice 11.D una terza dimostrazione basata direttamente su un cambio di variabili per l'equazione di Schrödinger.

Nel caso di un sistema di due elettroni quindi, l'Hamiltoniana effettiva del sistema ha la forma:

$$H = \frac{1}{2\mu} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + V + \frac{1}{M} \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 \quad (11.102)$$

Rispetto al caso di un centro fisso ci sono due correzioni

- La massa ridotta ha preso il posto della massa dell'elettrone. Abbiamo fatto tutti i calcoli precedenti in unità atomiche, la massa interveniva appunto nella definizione di unità atomica, essendo $1a.u. \propto m$. Quindi per tener conto di questa correzione basta semplicemente moltiplicare il risultato precedente per $\frac{\mu}{m}$. Anche l'energia dello stato fondamentale dell'elio ionizzato va calcolata in termini della massa ridotta, è proprio il caso di un atomo idrogenoide, quindi entrambi i termini che vanno a comporre il potenziale di ionizzazione hanno la stessa correzione, che si può scrivere nella forma:

$$\Delta_1 E_0 = \left(\frac{\mu}{m} - 1 \right) E_0 \quad \Delta_1 J = \left(\frac{\mu}{m} - 1 \right) J \quad (11.103)$$

notiamo che $\mu/m - 1 \sim -m/M < 0$ quindi la correzione tende ad abbassare il potenziale di ionizzazione, cioè va nella direzione giusta.

- La seconda correzione prende il nome di *polarizzazione di massa*. È una piccola correzione, essendo proporzionale a m/M , quindi possiamo trattarla in teoria delle perturbazioni ed il suo contributo è

$$\Delta_2 E_0 = \frac{m}{M} \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \psi | \frac{1}{m} \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | \psi \rangle \equiv \frac{m}{M} \frac{1}{\mathcal{N}} \mathcal{K} \quad (11.104)$$

abbiamo fattorizzato un termine adimensionale, quindi il valor medio può essere nelle usuali unità atomiche, la correzione di massa su questo termine sarebbe al secondo ordine in $1/M$ e la possiamo trascurare.

La polarizzazione di massa non darebbe contributo in caso di funzioni fattorizzate, del tipo $f(r_1)f(r_2)$: l'elemento di matrice di ogni impulso sarebbe fattorizzato e quindi nullo, ad esempio per parità.

Il contributo di polarizzazione di massa, integrando per parti, si scrive

$$\frac{m}{M} \frac{1}{\mathcal{N}} \int (\nabla_1 \psi) \cdot \nabla_2 \psi \quad (11.105)$$

dove \mathcal{N} è la forma quadratica già definita e relativa alla norma dello stato. Anche questa nuova forma quadratica può essere espressa intermini delle coordinate s, t, u , diamo il risultato

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(\varphi) = & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \\ & \left\{ (s^2 + t^2 - 2u^2) \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u} \right)^2 \right] u - (s^2 - t^2) u \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u} \right)^2 - \right. \\ & \left. - 2 \frac{\partial \varphi}{\partial u} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial s} s(u^2 - t^2) + \frac{\partial \varphi}{\partial t} t(s^2 - u^2) \right] \right\} \end{aligned}$$

I corrispondenti elementi di matrice K_{ij} sono riportati in appendice. I risultati delle correzioni appena discusse sono riportati in fondo alla precedente stampa dei risultati:

$$\Delta_1 J = -27.18 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta_2 J = -4.78 \text{ cm}^{-1}$$

queste correzioni, aggiunte al risultato precedente portano il totale a

$$J' = J + \Delta_1 J + \Delta_2 J = 198312.55 \text{ cm}^{-1} \quad J_{exp} = 198310.67$$

Come si vede sussiste ancora una piccola discrepanza, $\Delta J/J \sim 10^{-6}$, ma in un certo senso l'approssimazione è fin troppo buona. Infatti nel calcolo abbiamo trascurato le correzioni relativistiche, analoghe alle correzioni di struttura fine dell'atomo di idrogeno. A priori ci si aspettano delle correzioni percentuali per l'energia dell'ordine di $(Z\alpha)^2 \sim 10^{-4}$, invece il risultato sembra essere corretto fino a una parte su 10^5 .

In effetti quello che succede è che per lo stato fondamentale le correzioni di struttura fine si cancellano quasi esattamente fra loro, dando un contributo di un ordine di grandezza più piccolo di quello aspettato. Il contributo dominante per la correzione di energia è quello dovuto al Lamb shift. Il calcolo, piuttosto complesso, dei due contributi porta ad uno spostamento aggiuntivo di -1.90 cm^{-1} sul potenziale di ionizzazione.

Con questa correzione

$$J' = J + \Delta_1 J + \Delta_2 J + \Delta_{rel} = 198310.65 \text{ cm}^{-1} \quad J_{exp} = 198310.67$$

e l'accordo è eccellente. Lo studente può verificare che l'accordo è stabile prendendo una base più ampia di stati.

Il programma presentato in appendice funziona per Z qualunque, ma i confronti sperimentali sono inseriti solo per $Z < 4$, in caso si vogliano i risultati per $Z > 4$ occorre cambiare le opportune istruzioni.

I risultati, fino al Be^{++} sono, inserendo la piccola correzione relativistica⁷ indicata:

	H^-	He	Li^+	Be^{++}
J_{exp}	6100 ± 100	198310.669 ± 0.001	610079 ± 1	$1241242. \pm 5$
J	6082.99	198310.65	610076.03	1241247.06
δJ_{rel}	-0.31	-1.90	8.86	75.00

⁷La correzione per il Be^{++} è solo una stima, lo studente può trovare in letteratura il valore esatto.

11.6.1 Stati eccitati.

Dovrebbe essere chiaro al lettore che l'insieme di funzioni di base scelto, (11.87), è poco adatto a studiare gli stati eccitati. Ci si aspetta, ad esempio, che per una coppia di elettroni nella configurazione $1s2s$, cioè un elettrone in uno stato idrogenoide $1s$ e l'altro nello stato $2s$, l'andamento esponenziale della funzione d'onda sia diverso, cioè del tipo⁸

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim [e^{-k_a r_1 - k_b r_2} + e^{-k_b r_1 - k_a r_2}]$$

È vero che scrivendo $k_{a,b} = k_1 \pm \delta k$, queste funzioni possono essere generate come sviluppi in serie di un singolo esponenziale e polinomi in r , e quindi, in linea di principio, approssimabili con funzioni del tipo (11.87), ma, essendo k_a, k_b legati alle scale caratteristiche dell'atomo, ci si aspetta che $\delta k r \sim 1$ e quindi occorrerebbero molti termini per avere una approssimazione ragionevole.

Comunque fatta questa premessa possiamo sempre controllare quanto gli autovalori, successivi al fondamentale, delle forme quadratiche generate nel paragrafo precedente, approssimano i valori delle energie degli stati eccitati.

Come ampiamente spiegato nei paragrafi precedenti si pone di nuovo il problema della scelta della scala. Abbiamo due possibilità:

- 1) Calcoliamo nel modo spiegato l'energia del fondamentale, ottimizzando perciò il valore di k per ottenere proprio questo livello. L'Hamiltoniana effettiva $n \times n$ ha comunque altri autovalori e possiamo confrontarli con le energie degli stati eccitati.
- 2) Possiamo, per ogni livello, ottimizzare il k per ottenere quel particolare livello. Ad esempio per il primo stato eccitato possiamo trovare k facendo in modo che il secondo autovalore della matrice sia minimo. In questo caso otterremo un k diverso dal precedente e energie corrispondentemente diverse.

Come esempio usando la solita ottimizzazione sullo stato fondamentale dell'elio si ottengono le differenze di energie riportate nella prima colonna della tabella 11.6.1. Per i primi livelli l'accordo con i dati non è pessimo, ma migliora se si adotta la seconda procedura, cioè per ogni livello si trova il valore di k dettato dal principio variazionale per quel livello. I risultati sono riportati nell'ultima colonna: l'accordo è migliorato, tenendo conto che non si è considerata la struttura fine sui livelli eccitati l'accordo può ritenersi soddisfacente. Ripetiamo: ogni numero riportato nella terza colonna è il risultato di un diverso "run" del programma. La mancanza del risultato per il livello $5s$ è dovuta ad una instabilità numeri-

ΔE	k - fond.	dati sper.	k diverso \forall stato
$1s2s - 1s^2$	166417.98	166277.54	166279.9
$1s3s - 1s^2$	186777.82	184864.93	185034.3
$1s4s - 1s^2$	205186.81	190940.33	193669.47
$1s5s - 1s^2$	233674.63	193663.61	*

ca del programma: per l'elio se il numero di vettori di base supera circa 150, l'algoritmo per trovare gli autovalori diventa instabile. Anche questa instabilità è dovuta alla "cattiva scelta" delle funzioni d'onda.

Infine una annotazione sulle dimensioni della base di funzioni. Uno stato di tipo $1sns$ fattorizzato ha uno zero di ordine n sulla parte radiale della funzione d'onda di uno dei due elettroni, e ci si aspetta una struttura analoga per gli stati non fattorizzati. Nelle funzioni di prova gli zeri sono dovuti alla parte polinomiale, e, per coprire almeno il caso fattorizzato, ognuna delle due variabili r_1, r_2 , deve poter comparire fino alla potenza n , quindi genericamente i valori md_s, md_t, md_u definiti dopo la formula (11.87) sono dell'ordine di n e

⁸Stiamo sempre considerando funzioni d'onda simmetriche, che come vedremo nello studio della struttura atomica, corrispondono a stati con spin totale nullo.

quindi la base deve crescere come $(n+1)^3$. Questo è uno dei motivi per cui con una base di 120-140 elementi è problematico ottenere già il quinto livello eccitato.

11.7 Metodo variazionale e teoria delle perturbazioni.

Il metodo variazionale “puro” può non essere conveniente nel caso si vogliano calcolare le dipendenze dei risultati da alcuni parametri, tipicamente campi esterni.

Ad esempio supponiamo di voler calcolare la polarizzabilità di un atomo, nello stato fondamentale. Sappiamo che in campo elettrico il livello energetico dello stato fondamentale, che supponiamo per semplicità con $L = 0$, è

$$E = E_0 - \frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2 \quad (11.106)$$

In principio possiamo calcolare l'energia dell'atomo in campo elettrico esterno \mathcal{E} col metodo variazionale per diversi valori del campo ed estrarre il coefficiente del termine quadratico in \mathcal{E} .

Questo metodo, oltre ad essere discretamente inefficiente, presenta dei problemi difficilmente risolvibili: per poter distinguere il termine in \mathcal{E}^2 dai dati, il suo contributo deve essere maggiore dell'errore insito nel metodo variazionale (che spesso non è facile da stimare) quindi \mathcal{E} deve essere abbastanza grande, ma allora non abbiamo sotto controllo i termini di ordine superiore in \mathcal{E} nella (11.106).

In realtà la soluzione è molto più semplice: i coefficienti come la polarizzabilità sono per definizione le risposte a piccole variazioni di campi esterni, quindi la teoria perturbativa è l'ideale per questo tipo di calcoli.

Se l'effetto è al primo ordine nel campo esterno non ci sono problemi: si calcola lo stato fondamentale $|\psi_0\rangle$ del sistema col metodo variazionale. La variazione al primo ordine dell'energia è

$$E_1 = \langle\psi_0|H_I|\psi_0\rangle \quad (11.107)$$

e questo calcolo non presenta particolari difficoltà.

Il problema è nella correzione al secondo ordine, vedi eq.(10.15), in cui occorre fare una somma su infiniti stati intermedi:

$$E_2 = \sum_n' \langle\psi_0|V|n\rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n|V|\psi_0\rangle \quad (11.108)$$

La soluzione sta nel capire che la stessa teoria perturbativa può essere usata nel metodo variazionale.

Supponiamo di conoscere $|\psi_0\rangle$ e la prima correzione E_1 all'energia. Siccome il principio variazionale vale ordine per ordine nel parametro di sviluppo, e siccome già conosciamo E_0, E_1 , dobbiamo minimizzare fino al secondo ordine, cioè sviluppare fino al secondo ordine l'espressione

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|(H_0 + H_I)|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (11.109)$$

Scriviamo lo stato ed il funzionale in forma di sviluppo perturbativo:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \dots \quad E[\psi] = E_0[\psi] + E_1[\psi] + E_2[\psi] + \dots$$

all'ordine 0 la (11.109) dà il principio di minimo per ψ_0

$$\min \frac{\langle\psi_0|(H_0|\psi_0\rangle}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle}$$

che supponiamo risolto con soluzione ψ_0 , lo stato imperturbato. La (11.109) non dipende dalla normalizzazione, scegliamo $\langle\psi_0|\psi_0\rangle = 1$ per semplificare le formule seguenti. Al

primo ordine si ha

$$E_1[\psi] = 2\langle\psi_0|H_0|\psi_1\rangle + \langle\psi_0|H_I|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|H_0|\psi_0\rangle(-2\langle\psi_0|\psi_1\rangle) = \langle\psi_0|H_I|\psi_0\rangle \quad (11.110)$$

Quindi il primo ordine è un funzionale costante, che è proprio il valore perturbativo della correzione al primo ordine dell'energia. Al secondo ordine la maggior parte dei contributi si cancellano, usando $H|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$. Li scriviamo tutti per chiarezza:

$$\begin{aligned} E_2[\psi] &= 2\langle\psi_0|H_0|\psi_2\rangle + \langle\psi_1|H_0|\psi_1\rangle + 2\langle\psi_0|H_I|\psi_1\rangle \\ &\quad (-2\langle\psi_0|\psi_1\rangle)(\langle\psi_0|H_I|\psi_0\rangle + 2\langle\psi_0|H_0|\psi_1\rangle) \\ &\quad \langle\psi_0|H_0|\psi_0\rangle [4\langle\psi_0|\psi_1\rangle^2 - 2\langle\psi_0|\psi_2\rangle - \langle\psi_1|\psi_1\rangle] \end{aligned}$$

Semplificando:

$$E_2[\psi] = 2\langle\psi_0|H_I|\psi_1\rangle + \langle\psi_1|H_0|\psi_1\rangle - E_0\langle\psi_1|\psi_1\rangle - 2E_1\langle\psi_0|\psi_1\rangle \quad (11.111)$$

È semplice verificare che imponendo la stazionarietà a E_2 per piccole variazioni di ψ_1 si ottiene effettivamente l'usuale equazione perturbativa, eq.(10.8):

$$2H_I|\psi_0\rangle + 2H_0|\psi_1\rangle - 2E_0|\psi_1\rangle - 2E_1|\psi_0\rangle = 0 \quad (11.112)$$

Per variazioni generiche di ψ_1 , E_2 ha un modo zero, cioè una direzione nello spazio di Hilbert in cui al variare di ψ_1 resta costante: le componenti di ψ_1 lungo ψ_0 non cambiano E_2 , questo in accordo con la teoria perturbativa standard, in cui si impone $\langle\psi_1|\psi_0\rangle = 0$. Possiamo imporre questa condizione anche a E_2 in modo da avere un minimo e non un semplice punto stazionario.

Il grosso vantaggio della espressione (11.111) è quella di poter valutare il minimo usando degli stati di prova, come si fa normalmente nel metodo variazionale: la stima di $E_2[\psi]$ sarà un limite superiore al valore vero della correzione dell'energia al secondo ordine dello stato, $E_2 \equiv E_2[\psi]_{min}$.

Il caso più interessante è quello in cui $E_1 = 0$. Normalmente questa circostanza è dovuta a fattori di simmetria, è quindi facile selezionare stati ψ_1 perpendicolari a ψ_0 : basta scegliere stati con una simmetria diversa.

Consideriamo in particolare il caso di una particella sottoposta ad una perturbazione $V(\mathbf{x})$. Conviene fattorizzare da ψ_1 una parte proporzionale a ψ_0 , scrivendo

$$\psi_1 = \varphi\psi_0 \quad (11.113)$$

In questo modo, assumendo per semplicità funzioni d'onda reali:

$$\langle\psi_1|H_0|\psi_1\rangle - E_0\langle\psi_1|\psi_1\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi\psi_0 [\psi_0 \nabla^2 \varphi + 2\nabla\varphi \nabla\psi_0]$$

Integrando per parti

$$\int \varphi \nabla\varphi 2\psi_0 \nabla\psi_0 = \int \varphi \nabla\varphi \nabla\psi_0^2 = - \int \psi_0^2 [\nabla\varphi \nabla\varphi + \varphi \nabla^2 \varphi]$$

e quindi:

$$\langle\psi_1|H_0|\psi_1\rangle - E_0\langle\psi_1|\psi_1\rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_0^2 (\nabla\varphi)^2$$

Per la variazione di energia si ha

$$E_2 = \int \psi_0^2 \left[2V\varphi - 2E_1\varphi + \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla\varphi)^2 \right] \quad (11.114)$$

Per più particelle, analogamente:

$$E_2 = \int \psi_0^2 \left[2V\varphi - 2E_1\varphi + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla\varphi)_i^2 \right] \quad (11.115)$$

Atomo di idrogeno.

Consideriamo come esempio il caso della polarizzabilità dell'atomo di idrogeno. Conosciamo il risultato esatto $E_2 = -9/4$, $\alpha = 9/2$ In unità atomiche $V = -\mathcal{E}z$, $\psi_0 = 1/\sqrt{\pi}e^{-r}$, $E_1 = 0$. Per ragioni di simmetria è naturale usare funzioni di prova del tipo

$$\psi_1 = \mathcal{E}\beta z\psi_0$$

β è il parametro variazionale. In questo modo, fra l'altro, ψ_1 ha parità diversa da ψ_0 e quindi è automaticamente ortogonale allo stato imperturbato. La (11.114) dà:

$$E_2 = \mathcal{E}^2 \left[-2\beta \langle \psi_0 | z^2 | \psi_0 \rangle + \frac{1}{2}\beta^2 \right] = \mathcal{E}^2 \left[-\frac{2\beta}{3} \langle \psi_0 | r^2 | \psi_0 \rangle + \frac{1}{2}\beta^2 \right] = \mathcal{E}^2 \left[-2\beta + \frac{1}{2}\beta^2 \right]$$

Il minimo di questa espressione è per $\beta = 2$, nel qual caso

$$E_2 = -2\mathcal{E}^2 > -\frac{9}{4} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 4 < \frac{9}{2}$$

Si ha una discreta approssimazione del valore esatto $\alpha = 9/2$. Possiamo allargare lo spazio delle funzioni di prova. Ad esempio per

$$\varphi = \mathcal{E}z[\beta_0 + \beta_1 r]$$

si ha

$$\begin{aligned} E_2 &= \mathcal{E}^2 \left\{ -2\langle z^2(\beta_0 + \beta_1 r) \rangle + \frac{1}{2} \left\langle \left[(\beta_0 + \beta_1 r)^2 + \beta_1^2 z^2 + 2\beta_1 \frac{z^2}{r}(\beta_0 + \beta_1 r) \right] \right\rangle \right\} = \\ &= \mathcal{E}^2 \left\{ \frac{1}{2}\beta_0^2 + \frac{4}{3}\beta_0\beta_1 \langle r \rangle + \left(\beta_1^2 - \frac{2}{3}\beta_0\right) \langle r^2 \rangle - \frac{2}{3}\beta_1 \langle r^3 \rangle \right\} \\ &= \mathcal{E}^2 \left[\frac{\beta_0^2}{2} + 2\beta_0(\beta_1 - 1) + \beta_1(3\beta_1 - 5) \right] \end{aligned} \quad (11.116)$$

Questa espressione ha un minimo per $\beta_1 = 1/2$, $\beta_0 = 1$, e la corrispondente energia vale

$$E_2 = -\frac{9}{4} \quad (11.117)$$

che è il risultato esatto. La cosa non deve sorprendere se si ricorda il metodo usato per il calcolo della polarizzabilità nel paragrafo (10.D).

11.7.1 Polarizzabilità e costante dielettrica dell'elio.

Per l'elio possiamo adottare la stessa procedura vista per l'idrogeno. L'interazione di dipolo per gli elettroni si scrive, in unità atomiche,

$$V = -\mathcal{E}(z_1 + z_2) \quad (11.118)$$

e la (11.115) diventa

$$E_2 = \int \psi_0^2 \left[2\mathcal{E}(z_1 + z_2)\varphi + \frac{1}{2}(\nabla_1 \varphi)^2 + \frac{1}{2}(\nabla_2 \varphi)^2 \right] \quad (11.119)$$

In prima approssimazione poniamo

$$\varphi = \mathcal{E}\beta(z_1 + z_2) \quad (11.120)$$

e quindi

$$\frac{E_2}{\mathcal{E}^2} = \int \psi_0^2 [-2\beta(z_1 + z_2)^2 + \beta^2] \quad (11.121)$$

Come funzione d'onda per lo stato fondamentale possiamo considerare quella ottenuta nel modo più semplice dal metodo variazionale, la eq.(11.39):

$$\psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\pi} Z_1^3 e^{-Z_1(r_1+r_2)} \quad Z_1 = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} \quad (11.122)$$

Il calcolo è identico a quello dell'idrogeno, e si ha:

$$\frac{E_2}{\mathcal{E}^2} = \left[-\frac{4}{3} \frac{3}{Z_1^2} \beta + \beta^2 \right]$$

Il minimo è per $\beta = 2/Z_1^2$ e fornisce la stima

$$\frac{E_2}{\mathcal{E}^2} = -\frac{4}{Z_1^4} \simeq -0.49 \quad (11.123)$$

Il risultato (11.123) è ovvio: se consideriamo l'espressione (11.121) vediamo che il minimo in β si ha per

$$\beta = \langle (z_1 + z_2)^2 \rangle \quad \rightarrow \quad \frac{E_2}{\mathcal{E}^2} = -[\langle (z_1 + z_2)^2 \rangle]^2 \quad (11.124)$$

Per funzioni fattorizzate il valor medio dei termini misti è nullo e quindi, usando la simmetria fra i due elettroni:

$$\frac{E_2}{\mathcal{E}^2} = -(2\langle z_1^2 \rangle)^2 = -4(\langle z_1^2 \rangle)^2 \quad (11.125)$$

Rispetto alle funzioni d'onda dell'idrogeno la scala, per l'elio, è data dalla carica effettiva Z_1 e quindi segue

$$\langle z_1^2 \rangle = \frac{1}{Z_1^2} \quad \frac{E_2}{\mathcal{E}^2} = -\frac{4}{Z_1^4}$$

che è il risultato (11.123).

In generale, usando le variabili (11.78) e la simmetria fra i due elettroni

$$\begin{aligned} \langle (z_1 + z_2)^2 \rangle &= \frac{1}{3} \langle (r_1^2 + r_2^2) \rangle + \frac{2}{3} \langle (x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2) \rangle = \\ &= \frac{1}{3} \langle (r_1^2 + r_2^2) \rangle + \frac{1}{3} \langle (r_1^2 + r_2^2 - (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2) \rangle = \frac{1}{3} \langle (s^2 + t^2 - u^2) \rangle \end{aligned}$$

Ricordando il cambiamento di variabili dato dalle (11.80) e seguenti:

$$\begin{aligned} \frac{E_2}{\mathcal{E}^2} &= -\frac{1}{9} \left(\frac{A}{N} \right)^2 \\ N &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \psi_0^2 \\ A &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \psi_0^2 \cdot (s^2 + t^2 - u^2) \end{aligned} \quad (11.126)$$

Ad esempio usando la base semplificata (11.96) si ha, effettuando gli integrali elementari

$$\frac{E_2}{\mathcal{E}^2} = -0.544683$$

che è un miglioramento rispetto al risultato (11.123).

Sperimentalmente si ha

$$\frac{E_2}{\mathcal{E}^2} \simeq -0.74 \quad (11.127)$$

Si può migliorare l'ansatz (11.120) e, soprattutto, si può usare una funzione più realistica per lo stato fondamentale, migliorando nettamente il risultato.

Concludiamo questo argomento con una osservazione numerica che può essere utile. In un gas la polarizzazione è direttamente connessa alla costante dielettrica dalla relazione

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha n \equiv 1 + 8\pi n \frac{\alpha}{2} \quad (11.128)$$

n è il numero di particelle per unità di volume, quindi se si usano unità atomiche

$$n \rightarrow na_B^3 \quad 8\pi na_B^3 = 8\pi \frac{N_A a_B^3}{\text{Vol. mol.}} = 1.006 \cdot 10^{-4}$$

quindi con ottima approssimazione $\varepsilon - 1$ dà $10^{-4}\alpha/2$, ovvero il coefficiente di \mathcal{E}^2 nell'energia, in unità atomiche. Ad esempio per l'elio

$$\varepsilon = 1.000074$$

11.8 Alcune indicazioni bibliografiche.

Il metodo variazionale è trattato in tutti i testi di Meccanica Quantistica, ad esempio [Landau3, Messiah]. Una trattazione semplice ed istruttiva si trova in [Pauling]. Un esempio di calcolo per l'oscillatore anarmonico, a cui è parzialmente ispirato il testo, si trova in [Balsa].

Per una trattazione più approfondita, soprattutto per quanto riguarda il problema dell'elio, il lettore può consultare il testo di Bethe e Salpeter [Bethe]. Molto di quanto abbiamo riportato sull'elio si trova in questa referencia. Sotto molti punti di vista questo testo è fondamentale e lo consigliamo caldamente al lettore che voglia approfondire alcuni aspetti di questo corso.

La prima applicazione del metodo variazionale all'elio si trova in [Hylleraas]. I progressi successivi sono discussi nel testo di Bethe. In particolare Kinoshita usa una variante del metodo di Temple[Temple] per valutare un limite inferiore alle stime variazionali.

Lavori più recenti, come quelli di Pekeris[Pekeris] e quello di Bürgers et. al [Bürgers] usano variabili leggermente diverse da quelle di Hylleraas ottenendo un netto miglioramento nella precisione e, soprattutto, riescono a calcolare i livelli molto eccitati dell'atomo di elio.

Appendici e Complementi

11.A Stima degli errori.

Come esempio di stima, molto grossolana, dei limiti inferiori sull'energia consideriamo il caso della trattazione elementare dell'elio data nel paragrafo 11.3.2. La funzione d'onda variazionale è, vedi (11.39):

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \varphi(r_1)\varphi(r_2) \quad \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_1^{3/2} e^{-Z_1 r} \quad (11.129)$$

Vogliamo calcolare

$$\sigma = \langle H\psi | H\psi \rangle - E^2 = \langle H_0\psi | H_0\psi \rangle + 2\langle H_0\psi | H_{12}\psi \rangle + \langle H_{12}\psi | H_{12}\psi \rangle - E^2 \quad (11.130)$$

Sappiamo già che, sul minimo

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \quad Z_1 = Z - \frac{5}{16} \quad (11.131)$$

In coordinate polari si calcola subito:

$$H_0\psi = \left[-Z_1^2 + (Z_1 - Z) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \psi \quad H_{12}\psi = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi \quad (11.132)$$

Dalle (11.129) segue

$$\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle = Z_1 \quad \left\langle \frac{1}{r_1^2} \right\rangle = 2 Z_1^2$$

e quindi

$$\begin{aligned} \langle H_0\psi | H_0\psi \rangle &= Z_1^4 - 2(Z_1 - Z) Z_1^2 \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right\rangle + (Z_1 - Z)^2 \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^2 \right\rangle \\ &= Z_1^4 - 4(Z_1 - Z) Z_1^2 \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle + 2(Z_1 - Z)^2 \left\langle \frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_1 r_2} \right\rangle = \\ &= Z_1^2 [6Z^2 - 8ZZ_1 + 3Z_1^2] \end{aligned} \quad (11.133)$$

Per il secondo termine nella (11.130) si ha:

$$\langle H_{12}\psi | H_0\psi \rangle = -Z_1^2 \langle H_{12} \rangle + 2(Z_1 - Z) \int \psi \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \frac{1}{r_1} \psi = -\frac{5}{8} Z_1^3 + 2(Z_1 - Z) I$$

L'integrale si calcola in trasformata di Fourier (si veda l'analogo calcolo perturbativo):

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{Z_1}{2} \cdot (2Z_1) \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 e^{-|\mathbf{x}_1|} e^{-|\mathbf{x}_2|} \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \frac{1}{|\mathbf{x}_1|} \\ &= \frac{1}{(4\pi)^2} Z_1^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{8\pi}{(k^2 + 1)^2} \frac{4\pi}{k^2} \frac{4\pi}{k^2 + 1} = \frac{2^9 \pi^4 Z_1^2}{2^7 \pi^5} \int_0^\infty dk \frac{1}{(k^2 + 1)^3} = \\ &= \frac{4Z_1^2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{1}{(k^2 + 1)^3} = \frac{3}{4} Z_1^2 \end{aligned}$$

Da cui

$$\langle H_{12}\psi | H_0\psi \rangle = \frac{1}{8} Z_1^2 (7Z_1 - 12Z) \quad (11.134)$$

Utilizzando la trasformata di Fourier⁹

$$\mathcal{F}\left(\frac{1}{r^2}\right) = \frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{k}|} = \frac{2\pi^2}{|\mathbf{k}|}$$

il terzo termine nella (11.130) si scrive

$$\begin{aligned} \langle H_{12}\psi | H_{12}\psi \rangle &= \int \psi \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2} \psi = \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{Z_1}{2} \cdot (2Z_1) \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 e^{-|\mathbf{x}_1|} e^{-|\mathbf{x}_2|} \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^2} \\ &= \frac{1}{(4\pi)^2} Z_1^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{8\pi}{(k^2 + 1)^2} \frac{2\pi^2}{|\mathbf{k}|} \frac{8\pi}{(k^2 + 1)^2} = 4Z_1^2 \int_0^\infty dk \frac{k}{(k^2 + 1)^4} = \frac{2}{3} Z_1^2 \end{aligned}$$

Sommando i vari termini ed inserendo i valori numerici:

$$\sigma = \frac{121}{98304} (5 - 16Z)^2 = 0.897 \text{ a.u.}^2 \quad \sqrt{\sigma} \simeq 0.95 \text{ a.u.} \quad (11.135)$$

poichè $E \simeq 2.9 \text{ a.u.}$ il limite inferiore che si ricava sull'energia dello stato fondamentale dalla relazione (11.19):

$$\mathcal{E} - \sqrt{\sigma} \leq E_j \leq \mathcal{E} + \sqrt{\sigma}$$

è piuttosto debole.

11.B Metodo delle differenze finite.

Negli primi esempi visti nel testo abbiamo sempre fatto uso di una sola funzione di prova, vediamo in quest'appendice come la "macchina" dell'algebra lineare entra in gioco.

Discretizzazione.

Il primo esempio che vogliamo trattare è un metodo che ha il vantaggio di essere semplice e flessibile, e spesso dà una buona approssimazione per problemi unidimensionali.

Consideriamo di nuovo il problema differenziale

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \psi + V(x)\psi = E\psi \quad (11.136)$$

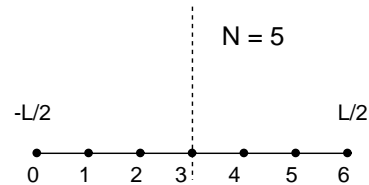
C'è un metodo molto brutale per risolvere approssimativamente la (11.136). Stiamo cercando soluzioni stazionarie, quindi ci aspettiamo che ψ decresca esponenzialmente all'infinito. Possiamo allora pensare di approssimare l'equazione limitandoci ad un intervallo finito, diciamo $[-L, L]$. Se il problema iniziale era già definito su un intervallo finito questo passo lo possiamo saltare.

Possiamo ora pensare di risolvere la (11.136)

per punti: discretizziamo il nostro intervallo in $N + 1$ intervalli di lunghezza a . Avremo una successione di punti equispaziati $x_0, x_1, \dots, x_N, x_{N+1}$. I punti x_0, x_{N+1} coincidono con gli estremi dell'intervallo ed in questi punti imponiamo la condizione al contorno approssimata $\psi(x_0) = \psi(x_{N+1}) = 0$. le nostre incognite sono i valori $\psi_i \equiv \psi(x_i)$

nei punti *interni*.

Come è chiaro dalla figura il segmento è diviso in $N + 1$ intervalli di lunghezza $a =$



⁹È semplicemente l'inversa della trasformata di un campo Coulombiano.

$L/(N+1)$. Se l'intervallo da considerare è $[0, L]$, come ad esempio per la parte radiale delle equazioni di Schrödinger, basta prendere i punti con coordinate $x_k = ka$, $k = 1 \dots N$. Se si vuole invece un intervallo simmetrico, $[-L/2, L/2]$ e si vuole che lo zero sia uno dei punti della griglia occorre considerare N dispari. I punti della griglia hanno coordinate $x_k = -L/2 + ka$.

Possiamo sostituire la derivata seconda con la sua versione discretizzata¹⁰ ed il potenziale con il valore assunto nei punti x_i , otteniamo

$$-\frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{2a^2} + V_i\psi_i = E\psi_i \quad (11.137)$$

Abbiamo allora una equazione matriciale $N \times N$

$$\frac{1}{2a^2}\Delta_{ij}\psi_j + V_i\psi_i = E\psi_i \quad (11.138)$$

Δ_{ij} è una matrice diagonale con 2 sulla diagonale principale e -1 sulle diagonale adiacenti a questa:

$$\Delta = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & & \\ -1 & 2 & -1 & & \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \\ & & & \ddots & \\ & & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (11.139)$$

Notiamo che Δ è una matrice autoaggiunta ed ha questa forma nella prima e nell'ultima riga in virtù delle condizioni al contorno scelte.

Possiamo risolvere l'equazione (11.138) e trovare una approssimazione per gli autovallori. Il lettore può fare qualche esperimento usando ad esempio l'equazione per un oscillatore armonico o anarmonico. Le poche righe di programma seguente risolvono entrambi i casi. Il risultato non è eccelso ma il lavoro è veramente minimo.

```
function harmonic_oscl
N = 501;
L = 20; a = L/(N+1);
e = ones(N,1);
x = a*(1:N)' - L/2;
D = 1/a^2*spdiags([-e 2*e -e],-1:1,N,N);
% Osc. armonico
V_vect = 0.5*x.^2;
V = spdiags(V_vect,0,N,N);

H = 1/(2)*D + V;
E = eig(H);
E= sort(E);
fprintf(' Osc. armonico  E_0 = : %12.9f\n',E(1))
% Osc. anarmonico
g = 10;
V_vect = 0.5*x.^2 + g/2 * x.^4;
V = spdiags(V_vect,0,N,N);

H = 1/(2)*D + V;
E = eig(H);
E= sort(E);
fprintf(' Osc. anarmonico, g=10  2*E_0/10 = : %12.9f\n',2*E(1)/10)
```

¹⁰La discretizzazione della derivata seconda usa le relazioni: $f(x \pm a) = f(x) \pm af'(x) + \frac{1}{2}f''(x)a^2$. Sommandole si ottiene l'espressione (11.137).

Un punto da sottolineare è la necessità di avere una griglia abbastanza fitta per avere un risultato ragionevole. La necessità dell'indipendenza da L complica anche un pò le cose. Il vantaggio è che comunque sia complicato il potenziale il programma è sempre lo stesso.

Vediamo ora come dal principio variazionale si può ottenere una forma analoga alla (11.138) ma che fornisce, discendendo da un principio variazionale, un limite rigoroso al risultato e, sfruttando la completezza dello spazio di Hilbert, assicura che infittendo la griglia di punti si ha convergenza alla soluzione esatta.

Consideriamo a questo scopo delle funzioni continue a tratti, che hanno la forma di un triangolo isoscele di lato $2a$, altezza 1 e centrate sui punti della griglia. Analiticamente

$$f_i(x) = \begin{cases} 0 & x \leq x_{i-1} \\ \frac{x - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \equiv \frac{1}{a}(x - x_{i-1}) & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ \frac{x_{i+1} - x}{x_{i+1} - x_i} \equiv \frac{1}{a}(x_{i+1} - x) & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0 & x \geq x_{i+1} \end{cases} \quad (11.140)$$

Possiamo prendere le funzioni f_i come funzioni di base e su queste costruire la tecnica variazionale. La quantità da minimizzare è, al solito¹¹,

$$Q = \int dx \frac{1}{2} (\nabla \psi)^2 + V(x) \psi^2 - E \psi^2 \quad (11.141)$$

Prendiamo come funzioni di prova

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i f_i(x)$$

è facile calcolare il termine derivativo nella (11.141) e ricavare

$$Q(c) = \sum_{ij} \left[\frac{1}{2a} \Delta_{ij} c_i c_j + V_{ij} c_i c_j - E N_{ij} c_i c_j \right] \quad (11.142)$$

$$V_{ij} = \int dx V(x) f_i f_j \quad N_{ij} = \int dx f_i f_j$$

dove Δ è proprio la matrice (11.139). Notiamo che il coefficiente davanti a questa matrice è $1/a$ non $1/a^2$. La base non è ortonormale e per questo motivo $N_{ij} \neq \delta_{ij}$. Si trova subito, calcolando gli integrali $\int f_i(x) f_j(x)$

$$\mathcal{N} = aN \quad N = \begin{pmatrix} 2/3 & 1/6 & 0 & & \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 & 0 & \\ 0 & 1/6 & 2/3 & 1/6 & \\ & & & \ddots & \\ & & & & 1/6 & 2/3 & 1/6 \\ & & & & & 1/6 & 2/3 \end{pmatrix} \quad (11.143)$$

L'equazione di minimo $\partial Q / \partial c_i = 0$ dà

$$\frac{1}{2a} \Delta_{ij} c_j + V_{ij} c_j = E N_{ij} c_j \quad (11.144)$$

Possiamo trovare autovalori ed autovettori senza particolari problemi. La base f_i è ovviamente densa nell'intervallo considerato per $n \rightarrow \infty$, quindi al crescere di n abbiamo

¹¹Stiamo definendo il punto stazionario tramite il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Consideriamo il caso di funzioni reali per semplicità.

una successione decrescente di stime per l'autovalore E_1 e siamo sicuri che questa successione converge al valore esatto. Nel caso di intervallo infinito in realtà dobbiamo anche controllare che si raggiunge un limite allargando l'intervallo.

Questo metodo è particolarmente adatto al calcolo numerico perchè le matrici V_{ij} , N_{ij} , Δ_{ij} sono matrici sparse, in pratica la maggior parte degli elementi è nullo. Infatti le funzioni f_i il cui indice differisce per più di 1 hanno supporto distinto, quindi tutti gli integrali nella (11.144) sono nulli eccetto quelli che si riferiscono agli elementi di matrice sulla diagonale principale e sulle due diagonalì adiacenti, esattamente come Δ_{ij} . È possibile allora trattare matrici molto grandi senza troppa difficoltà.

Questo metodo si può generalizzare a più di una dimensione, i semplici prendono il posto dei triangoli, è il metodo delle *differenze finite* ed è uno dei più potenti per risolvere numericamente le equazioni differenziali.

Un vantaggio non trascurabile del metodo è che gli stessi elementi di matrice V_{ij} possono essere calcolati numericamente, ad esempio usando la formula dei trapezi:

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = (x_2 - x_1) \left(\frac{1}{2} f_1 + \frac{1}{2} f_2 \right) \quad (11.145)$$

La grossa semplificazione che si ha in questo caso è che negli elementi di matrice fuori diagonale per V :

$$V_{i-1,i} = \int dx f_{i-1} V(x) f_i(x) \simeq 0$$

l'integrando si annulla ad entrambi gli estremi, quindi gli elementi di matrice fuori diagonale possono essere considerati nulli. Quelli sulla diagonale, applicando sempre la (11.145) danno semplicemente

$$V_{ii} = aV(x_i)$$

quindi la matrice V è diagonale $V_{ij} = aV^D$. In conclusione usando il metodo dei trapezi e dividendo per a entrambi i membri della (11.144), l'equazione di minimo diventa quasi identica all'equazione (11.137):

$$\frac{1}{2a^2} \Delta_{ij} c_j + V_{ij}^D c_j = E N_{ij} c_j \quad (11.146)$$

L'unico posto in cui compare a è nel fattore $1/a^2$, come nella (11.137). L'aggiunta di poche al programma precedente lo trasforma in un metodo variazionale:

```
N = spdiags([1./6*e 2./3*e 1./6*e],-1:1,N,N);
E = eig(full(N\H));
E= sort(E);
fprintf(' Osc. anarmonico, g=10  2*E_0/10 = : %12.9f\n',2*E(1)/10)
```

11.C Programma numerico per l'oscillatore anarmonico.

```
function studiox4()

g=10;
C2 = 1;
% C2 = -50; g = 1;    % potenziale instabile nell'origine

max_base = 200; % scegliere un multiplo di 20

parita = 0; % scelta fra stati pari e dispari
parita = rem(parita,2);

%--- opzioni per la scelta della scala ----
stat_fond = 0; % se si vuole minimizzare sul fond. -> stat_fond = 1
```

```

alpha_fixed = 0;      % se si vuole fissare il valore di alpha ;
valore_di_riferimento = 1; % valore a cui viene fissato alpha
opzione = 0;          % se si vuole lo stato n variazionalmente per  $\mu^2 < 0$ 
% -----
N = 2*max_base+1;
[p2in,x2in,x4in] = matrici(N);
%--- Scelta degli autovalori da stampare ---
E_stampa = [1,11,20];
scala = [1/10,1/1000,1/1000];
% -----
fprintf('\t\t V = %2d*(1/2 x^2) + %2d*(1/2 x^4)',C2,g);
fprintf('\n\n');
if parita == 0
    fprintf('      2*E_20/10          2*E_20/1000          2*E_38/1000 ');
else
    fprintf('      2*E_1/10          2*E_21/1000          2*E_39/1000 ');
end
fprintf('          base\n\n');

tic
for base = [10,20:20:max_base]

    ind= (1+parita:2:2*base+parita);
    nmin = parita + (1-stat_fond)*floor(base)*2;
    %----- scelta della scala -----
    if alpha_fixed == 0
        [alpha,n_eff] = scegli_alpha(C2,g,nmin,opzione);
    else
        alpha = valore_di_riferimento;
        n_eff = 0;
    end
    % -----
    p2 = p2in(ind,ind);
    x2 = x2in(ind,ind);
    x4 = x4in(ind,ind);

    p2 = (alpha^2)*p2;
    x2 = (1./alpha^2)*x2;
    x4 = (1./alpha^4)*x4;

    H = p2+ C2*x2+ g*x4;
    % ----- Procedura di diagonalizzazione -----
    [Y,E_out] = eig(full(H),'nobalance');
    [E,ind] = sort(diag(E_out));
    E = E';
    % -----
    istampa = 1;
    for k=E_stampa
        if k <= base
            fprintf(' %15.12f ',E(k)*scala(istampa));
            istampa = istampa+1;
        else
            fprintf(' ');
        end
    end
    fprintf('      N = %3d alpha= %5.3f n_min= %3d\n',base,alpha,n_eff);
    end
    tempo = toc;
    % Togliere i commenti se si vogliono stampare alcuni elementi diagonali
    %fprintf('\n\n');
    % dH = diag(H);
    % istampa = 1;
    % for k=E_stampa
    %     if k <= base
    %         fprintf(' %15.12f ',dH(k)*scala(istampa));
    %         istampa = istampa+1;
    %     else
    %         fprintf(' ');
    %     end
    % end
    % fprintf('      N = %3d\n',base);

    fprintf('\n tempo esecuzione: %d sec \n',tempo);

    %----- Calcolo del viriale -----
    N = length(E);
    for j=1:N
        Y1 = Y(:,ind(j));
        L2 = Y1'*p2*Y1;
        V2 = C2*Y1'*x2*Y1;

```

```

V4 = g*Y1'*x4*Y1;
viriale(j) = (2*L2 - 4*V4 - 2*V2);
end

figura_viriale(viriale,parita,alpha);
%--- Stima errore col metodo di Temple
Y1 = Y(:,1);
stima_Temple(Y,E,max_base,C2,g,alpha)

%=====
function stima_Temple(Y,E,max_base,C2,g,alpha)
parita = 0;
aug_base = 2; % aumento della base
base = max_base+aug_base;
N = 2*base+1;
[p2in,x2in,x4in] = matrici(N);
ind= (1+parita:2:2*base+parita);

p2 = p2in(ind,ind); p2 = (alpha^2)*p2;
x2 = x2in(ind,ind); x2 = (1./alpha^2)*x2;
x4 = x4in(ind,ind); x4 = (1./alpha^4)*x4;
H = p2+ C2*x2+ g*x4;

Y = [Y;zeros(aug_base,max_base)];
HY = H*Y;

H2_non_ord = diag(HY'*HY);
H2 = sort(H2_non_ord);
H2 = H2(1:length(E))';
E2 = E.^2;
sigma2 = H2 - E2;
sigma = sqrt(sigma2);
num_plot = 1:floor((2*max_base)/3);
denE = diff(E); denE = [denE,E(length(E))];
err = (sigma2)./denE;
figure
plot(2*num_plot,10^12*real(err(num_plot))./E(num_plot))
xlabel('livello','fontsize',20);
xlab = str2num(get(gca,'XTickLabel'));
ylab = str2num(get(gca,'YTickLabel'));
text(0.5*(xlab(1)+xlab(2)),0.5*(ylab(1)+ylab(2)),'10^{12} * dE','fontsize',15);

%=====
function figura_viriale(viriale,parita,alpha)
figure
virialplot = viriale;
N = length(virialplot);
pt = parita+2*(1:N) - 1;

mxv = max(abs(virialplot));
ev = floor(log(mxv)/log(10)); numev = mxv/10^(ev);
yplot = virialplot/10^(ev);

subplot (2,1,1), plot(pt,yplot);
xlabel('livello','fontsize',15);
ytext = min(yplot) + 0.25*(max(yplot)-min(yplot));
vshift = min(yplot);
text(10,ytext,['10^{',num2str(-ev),'}*Viriale',' \alpha = ',num2str(alpha)],'fontsize',20);
% ----- secondo plot sui primi N/2 lementi della base ----
virialplot = viriale(1:floor(2*N/3));
N = length(virialplot); pt = parita+2*(1:N);

mxv = max(abs(virialplot));
ev = floor(log(mxv)/log(10)); numev = mxv/10^(ev);
yplot = virialplot/10^(ev);

subplot (2,1,2), plot(pt,yplot);
ytext = min(yplot) + 0.25*(max(yplot)-min(yplot));
text(5,ytext,['10^{',num2str(-ev),'}*Viriale'],'fontsize',20);
xlabel('livello','fontsize',15);
return
%=====
function alpha = trova_radice(coff)
pol = coff;
rad = roots(pol);
ind_rad = find(rad-conj(rad)==0);
rad = rad(ind_rad);
rad = -sort(-rad);
ind_rad = find(rad > 0);
alpha = rad(ind_rad(1));

```

```

return
%=====
function [alpha,n_eff] = scegli_alpha(C2,g,nmin,opzione)
coff = zeros(1,4);
if C2 < 0 & opzione == 1
coff(1) = 1;
coff(2) = -abs(C2);
coff(3) = 0;
coff(4) = 9./8*g;
alpha = trova_radice(coff);
alpha = alpha^(1./4); % 1'equazione e' in alpha^4
n_eff = -( (alpha^6-alpha^2*abs(C2))/(3.*g)-1./2 );
else
coff(1) = 2*nmin+1;
coff(3) = -C2*coff(1);
coff(4) = -3*g*(2*nmin^2+coff(1));
alpha = trova_radice(coff);
alpha = sqrt(alpha); % 1'equazione e' in alpha^2
n_eff = nmin;
end

%=====
function [p2,x2,x4] = matrici(N)

n_v = 0:N;
sq1 = sqrt((n_v+1).*(n_v+2));
sq2 = sqrt((n_v+1).*(n_v+2).*(n_v+3).*(n_v+4));
vd_p2 = 1./2*(2*n_v+1);
vd_x2 = 1./2*(2*n_v+1);
vd_x4 = 3./4*(2*n_v.^2+2*n_v+1);

v_up1_p2 = -1./2*sq1;
v_up1_x2 = 1./2*sq1;
v_up1_x4 = 1./4*(4*n_v+6).*sq1;
v_up2_x4 = 1./4*sq2;

p2 = spdiags([1./2*vd_p2' v_up1_p2'],[0,-2],N+1,N+1);
x2 = spdiags([1./2*vd_x2' v_up1_x2'],[0,-2],N+1,N+1);
x4 = spdiags([1./2*vd_x4' v_up1_x4' v_up2_x4'],[0,-2,-4],N+1,N+1);
p2 = p2+p2';
x2 = x2+x2';
x4 = x4+x4';

```

11.D Appendice per l'atomo di He.

Raccogliamo in queste appendici i calcoli necessari per lo studio dello stato fondamentale dell'elio.

Correzione di massa.

Ricaviamo l'effetto della massa finita del nucleo sull'Hamiltoniana. Il caso generale col formalismo canonico è stato affrontato nel capitolo 8, qui diamo per comodità del lettore una dimostrazione diversa, basata direttamente su un cambiamento di variabili nell'equazione di Schrödinger.

Consideriamo l'Hamiltoniana totale dell'atomo di elio, compreso il nucleo;

$$H = \frac{1}{2}p_1^2 + \frac{1}{2}p_2^2 + \frac{1}{2}p_N^2 + V_{int} \quad (11.147)$$

Notiamo che questa hamiltoniana deve avere uno spettro continuo

$$E = E_{kin} + E_0$$

dove E_{kin} è l'energia cinetica del sistema, E_0 l'energia dello stato fondamentale *nel sistema del centro di massa*. Questa è semplicemente la definizione corretta di energia dello stato.

Chiamiamo $\boldsymbol{\rho} = (\xi, \eta, \zeta)$ le coordinate in un riferimento inerziale qualunque, $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ la coordinata del centro di massa e \mathbf{r}_i le coordinate relative rispetto al nucleo.

Ricordiamo che il sistema è invariante sotto traslazioni quindi il potenziale V dipende solo dalle coordinate relative \mathbf{r}_i , ad esempio $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Facciamo esplicitamente il cambiamento di variabili che corrisponde alla trasformazione canonica classica per passare a coordinate del centro di massa e coordinate relative. Consideriamo ad esempio la prima coordinata, si ha:

$$X = \frac{1}{2m + M}(M\xi_N + m\xi_1 + m\xi_2) \quad x_i = \xi_i - \xi_N \quad (11.148)$$

Quindi

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi_i} &= \frac{\partial X}{\partial \xi_i} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x_j}{\partial \xi_i} \frac{\partial}{\partial x_j} = \frac{m}{2m + M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial}{\partial \xi_N} &= \frac{\partial X}{\partial \xi_N} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x_j}{\partial \xi_N} \frac{\partial}{\partial x_j} = \frac{M}{2m + M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_2} \end{aligned}$$

Ovvero, considerando anche le altre componenti delle coordinate e scrivendo \mathbf{q} per gli impulsi nel sistema inerziale di partenza e \mathbf{p}, \mathbf{P} per gli impulsi relativi e quelli del centro di massa

$$\mathbf{q}_i = \frac{m}{2m + M} \mathbf{P} + \mathbf{p}_i \quad \mathbf{q}_N = \frac{M}{2m + M} \mathbf{P} - (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)$$

Quindi l'energia cinetica si scrive

$$\begin{aligned} \frac{1}{2M} \mathbf{q}_N^2 &= \frac{1}{2} \frac{M}{(2m + M)^2} \mathbf{P}^2 - \frac{1}{2m + M} \mathbf{P}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) + \frac{1}{2M} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)^2 \\ \frac{1}{2m} \mathbf{q}_1^2 + \frac{1}{2m} \mathbf{q}_2^2 &= \frac{m}{(2m + M)^2} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 + \frac{1}{2m} \mathbf{p}_2^2 + \frac{1}{2m + M} \mathbf{P}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \end{aligned}$$

sommando

$$E_{kin} = \frac{1}{2m + M} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2\mu} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \frac{1}{M} \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 \quad (11.149)$$

$$\mu = \frac{mM}{m + M} = \text{massa ridotta} \quad (11.150)$$

Quindi correttamente è stato isolato il termine di energia cinetica globale del sistema. L'Hamiltoniana relativa ai gradi di libertà interni è allora

$$H = \frac{1}{2\mu} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + V + \frac{1}{M} \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 \quad (11.151)$$

Jacobiano ed elementi di matrice.

Le notazioni sono le seguenti: r_1, r_2, r_{12} indicano rispettivamente la distanza del primo e del secondo elettrone dal nucleo e la loro distanza relativa.

Il sistema di riferimento è centrato sul nucleo, γ è l'angolo fra la direzione della posizione del primo elettrone e quella del secondo. Le variabili usate sono

$$s = r_1 + r_2 \quad t = r_1 - r_2 \quad u = r_{12} \quad (11.152)$$

$$\begin{aligned} r_{12}^2 &= r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma \\ \cos \gamma &= \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned}$$

Da cui

$$r_1^2 + r_2^2 = \frac{s^2 + t^2}{2} \quad (11.153a)$$

$$2r_1r_2 = \frac{s^2 - t^2}{2} \quad (11.153b)$$

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{r_1 + r_2}{r_1r_2} = \frac{4s}{s^2 - t^2} \quad \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = \frac{r_2 - r_1}{r_1r_2} = -\frac{4t}{s^2 - t^2} \quad (11.153c)$$

$$1 - \cos \gamma = 2 \frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \quad 1 + \cos \gamma = 2 \frac{s^2 - u^2}{s^2 - t^2} \quad (11.153d)$$

Jacobiano.

$d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$ dipende da sei variabili. Tre di queste variabili possono essere eliminate immediatamente: due angoli che determinano la direzione, arbitraria, del primo elettrone, un'altra variabile è l'angolo azimutale fra il piano che passa per i due elettroni ed il nucleo e l'asse z . Restano come variabili i due raggi e l'angolo relativo fra il primo ed il secondo elettrone, γ , quindi

$$d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = (4\pi) \cdot (2\pi) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\cos \gamma$$

si ha da una parte

$$r_1^2 r_2^2 = \frac{(s^2 - t^2)^2}{4} \quad \cos \gamma = \frac{s^2 + t^2 - u^2}{s^2 - t^2}$$

dall'altra lo jacobiano alle variabili s, t, u è semplice, usando

$$\frac{\partial(r_1, r_2, \cos \gamma)}{\partial(s, t, u)} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ * & * & -\frac{u}{s^2 - t^2} \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \frac{u}{s^2 - t^2}$$

Quindi

$$d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \rightarrow 8\pi^2 \frac{(s^2 - t^2)^2}{4} \frac{1}{2} \frac{u}{s^2 - t^2} ds dt du = \pi^2 u (s^2 - t^2) ds dt du \quad (11.154)$$

Un ulteriore fattore 2 si ottiene se ci si limita alla regione di integrazione $t > 0$, come indicato nel testo.

Forme quadratiche.

Vogliamo esprimere le forme quadratiche

$$\mathcal{M} = \int \frac{1}{2} [(\nabla_1 \psi)^2 + (\nabla_2 \psi)^2] \quad (11.155)$$

$$\mathcal{L} = \int \left[\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right] \psi^2 \quad (11.156)$$

$$\mathcal{N} = \int \psi^2 \quad (11.157)$$

in termini delle variabili s, t, u . Dallo jacobiano (11.154) si ha, trascurando il fattore $2\pi^2$ comune a tutti i termini e ricordando i limiti di integrazione

$$0 \leq t \leq u \leq s < \infty$$

si ha facilmente, usando le (11.153)

$$\mathcal{L} = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt [4Zus - (s^2 - t^2)] \psi^2 \quad (11.158a)$$

$$\mathcal{N} = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \psi^2 \quad (11.158b)$$

Il termine \mathcal{M} è leggermente più complicato. Chiamiamo \mathbf{x}, \mathbf{y} le coordinate dei due elettro-
ni, si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial x^i} &= \frac{x^i}{r_1} & \frac{\partial t}{\partial x^i} &= \frac{x^i}{r_1} & \frac{\partial u}{\partial x^i} &= \frac{x^i - y^i}{r_{12}} \\ \frac{\partial s}{\partial y^i} &= \frac{y^i}{r_2} & \frac{\partial t}{\partial y^i} &= -\frac{y^i}{r_2} & \frac{\partial u}{\partial y^i} &= \frac{y^i - x^i}{r_{12}} \end{aligned}$$

quindi

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x^i} \frac{\partial \psi}{\partial x^i} &= \left[\frac{\mathbf{x}}{r_1} (\partial_s \psi + \partial_t \psi) + \frac{\mathbf{x} - \mathbf{y}}{r_{12}} \partial_u \psi \right]^2 \\ &= (\partial_s \psi + \partial_t \psi)^2 + (\partial_u \psi)^2 + 2 \frac{\mathbf{x} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})}{r_1 r_{12}} \partial_u \psi (\partial_s \psi + \partial_t \psi) \\ &= (\partial_s \psi + \partial_t \psi)^2 + (\partial_u \psi)^2 + \frac{2}{r_{12}} \left[r_1 - \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{2r_1} \right] \partial_u \psi (\partial_s \psi + \partial_t \psi) \\ \frac{\partial \psi}{\partial y^i} \frac{\partial \psi}{\partial y^i} &= (\partial_s \psi - \partial_t \psi)^2 + (\partial_u \psi)^2 + \frac{2}{r_{12}} \left[r_2 - \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{2r_2} \right] \partial_u \psi (\partial_s \psi - \partial_t \psi) \end{aligned}$$

La seconda derivata si ottiene dalla prima scambiando l'indice 1 con l'indice 2, in questa operazione $\partial_t \rightarrow -\partial_t$. La semisomma dei termini dà

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} ((\nabla_1 \psi)^2 + (\nabla_2 \psi)^2) &= (\partial_s \psi)^2 + (\partial_t \psi)^2 + (\partial_u \psi)^2 + \\ &+ \frac{1}{r_{12}} \left[(r_1 + r_2) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) \right] \partial_u \psi \partial_s \psi = \\ &+ \frac{1}{r_{12}} \left[(r_1 - r_2) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) \right] \partial_u \psi \partial_t \psi \end{aligned}$$

Utilizzando le (11.153) i coefficienti dei termini misti si scrivono:

$$\begin{aligned} \partial_u \psi \partial_s \psi &\rightarrow \frac{1}{u} \left[s - \frac{2s}{s^2 - t^2} \left(\frac{s^2 + t^2}{2} - u^2 \right) \right] = \frac{2s}{u} \frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \\ \partial_u \psi \partial_t \psi &\rightarrow \frac{1}{u} \left[t + \frac{2t}{s^2 - t^2} \left(\frac{s^2 + t^2}{2} - u^2 \right) \right] = \frac{2t}{u} \frac{s^2 - u^2}{s^2 - t^2} \end{aligned}$$

e finalmente, moltiplicando per il fattore jacobiano

$$\mathcal{M} = u(s^2 - t^2) [(\partial_s \psi)^2 + (\partial_t \psi)^2 + (\partial_u \psi)^2] + 2\partial_u \psi [s(u^2 - t^2)\partial_s \psi + t(s^2 - u^2)\partial_t \psi]$$

che è l'espressione usata nel testo.

Elementi di matrice.

Riportiamo qui i valori degli elementi di matrice, non simmetrizzati, relativi alle forme quadratiche $\mathcal{M}, \mathcal{L}, \mathcal{N}$. Si sottintende che l'integrale è preso fra due funzioni del tipo

$$s^{i_1} t^{2j_1} u^{k_1} e^{-s/2} \quad s^{i_2} t^{2j_2} u^{k_2} e^{-s/2}$$

Poniamo

$$a = i_1 + i_2 \quad b = 2(j_1 + j_2) \quad c = (k_1 + k_2)$$

Risulta

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{(3+a+b+c)!}{2(1+b)(3+b+c)} (X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5) \\ X_1 &= \frac{(6+2b+c) (20+a-a^2+b^2+9c+c^2+b(9+2c)+4i_1i_2)}{(3+b)(5+b+c)} \\ X_2 &= \frac{16(2+2b+c)j_1j_2}{(-1+b)(1+b+c)} \quad X_3 = \frac{-4(4+a+b+c-2i_1)k_2}{3+b} \\ X_4 &= \frac{16j_1k_2}{1+b+c} \quad X_5 = \frac{4(4+2b+c)k_1k_2}{(3+b)(1+b+c)} \\ \mathcal{L} &= \frac{(4+a+b+c)!}{(1+b)(3+b)} \left[\frac{-2(5+2b+c)}{(2+b+c)(4+b+c)} + \frac{4(3+b)Z}{3+b+c} \right] \\ \mathcal{N} &= \frac{2(6+2b+c)(5+a+b+c)!}{(1+b)(3+b)(3+b+c)(5+b+c)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \frac{(3+a+b+c)!}{2(3+b+c)} (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5) \\ Y_1 &= - \left(\frac{c(20+a-a^2+b^2+9c+c^2+b(9+2c)+4i_1i_2)}{(1+b)(3+b)(5+b+c)} \right) \\ Y_2 &= \frac{16cj_1j_2}{(-1+b^2)(1+b+c)} \quad Y_3 = \frac{4(4+a+b+c-2i_2)k_1}{(1+b)(3+b)} \\ Y_4 &= \frac{-16j_2k_1}{(1+b)(1+b+c)} \quad Y_5 = \frac{-4(4+2b+c)k_1k_2}{(1+b)(3+b)(1+b+c)} \end{aligned}$$

Programma numerico in MatLab.

Di seguito è riportata la lista dei comandi in MatLab che eseguono il calcolo variazionale per l'elio ed altri ioni a due elettroni. Rispetto a quanto riportato nel testo l'unica differenza è che la normalizzazione delle funzioni di base è

$$\frac{1}{i!(2j)!k!} s^i t^{2j} u^k e^{-s/2}$$

Il prefattore stabilizza in una certa misura le matrici, che hanno elementi differenti fra loro per decine di ordini di grandezza.

Se il lettore vuole sperimentare con il programma i parametri da tenere in conto sono quelli definiti nelle prime righe.

- **LIVELLO:** Indica su quale livello si effettua l'ottimizzazione. 1 corrisponde allo stato fondamentale, 2 al primo eccitato etc. Questo parametro deve essere minore di 5.
numlivelli = 5 indica il numero di autovalori presi in considerazione. Se si vuole cambiare questo parametro si deve modificare la procedura di stampa dei risultati.
- **Z:** Indica lo ione che si vuole considerare. I confronti con i dati si hanno solo per $Z \leq 4$. Se si vuole uno ione con Z più alto occorre modificare, oltre alle procedure di stampa, il vettore massa dove sono definite le masse nucleari, nella funzione `calcolo_correzioni`.

- `maxexp_s` , `maxexp_t` , `maxexp_u` definiscono le massime potenze delle variabili s, t, u nelle funzioni di prova. La dimensione della base è

$$\text{DIM} = (\text{maxexp}_s + 1) (\text{maxexp}_t + 1) (\text{maxexp}_u + 1)$$

Quando DIM supera 150 per l'elio si producono delle instabilità numeriche, ma basi molto più piccole danno risultati stabili per i livelli fondamentali.

Gli altri parametri sono semplicemente parametri di inizializzazione per il “loop” usato per trovare il minimo in k dell'energia.

Il programma non è particolarmente efficiente, soprattutto nel calcolo delle matrici. Naturalmente siccome le matrici sono fisse il lettore può conservare il loro valore in un file e sostituire la chiamata `matrici` all'inizio del file con un'operazione di lettura.

```
function studioElio()

LIVELLO = 1;
numlivelli = 5;
Z = 2;

maxexp_s = 3; maxexp_t = 5; maxexp_u = 5;
nummax = 50; dE_prec = 1.e-10; dk_prec = 1.e-6;

k = 2*(Z-5/16);
dk = 0.2*k;

Ry = 109737.3156; % cm^-1
AU = 2*Ry; % atomic unit

tic;
[L,M,N,K] = matrici(maxexp_s,maxexp_t,maxexp_u,Z);
tempo_matrici = toc;

[E_liv,Y0] = calcola_energia(k,M,L,N,numlivelli);
ene = E_liv(LIVELLO);

intestazione( Z,LIVELLO,maxexp_s , maxexp_t , maxexp_u,nummax,dE_prec,dk_prec,k,dk,ene);

kvolte = 1; dE = 1;
fprintf('\n          LOOP per k          \n');
tic;
while ( (kvolte <= nummax) & (dk > dk_prec) & dE > dE_prec)
kup = k + dk;
[E_liv,Y1] = calcola_energia(kup,M,L,N,numlivelli);
ene1 = E_liv(LIVELLO);
kdown = k - dk;
[E_liv,Y2] = calcola_energia(kdown,M,L,N,numlivelli);
ene2 = E_liv(LIVELLO);
if ene1 <= ene
k = kup;
dE = abs(ene1-ene);
ene = ene1;
elseif ene2 < ene
k = kdown;
dE = abs(ene2-ene);
ene = ene2;
else
dk = dk/2;
end
if (rem(kvolte,5) == 0)
fprintf('E = %11.7g   k = %11.7g   iter = %d \n',ene,k,kvolte);
end
kvolte = kvolte + 1;
end
if (rem(kvolte-1,5) ~= 0)
fprintf('E = %11.7g   k = %11.7g   iter = %d \n',ene,k,kvolte);
end
tempo_loop = toc;
[E_liv,Y_liv] = calcola_energia(k,M,L,N,numlivelli);

J = 2*(-Z^2/2 - E_liv(LIVELLO)); % in Rydberg
J0 = 2*(-Z^2/2 + (Z-5/16)^2); ene0 = -(Z-5/16)^2; % ordine 0 in Rydberg
```

```

fprintf('\n Risultati:      E      = %10.6f a.u.      J = %10.6f Ry  = %10.2f cm^-1   k = %10.6f\n',...
      E_liv(LIVELLO),J,J*Ry,k);
fprintf('ordine zero:      E_0    = %10.6f a.u.      J0 = %10.6f Ry  = %10.2f cm^-1\n\n',ene0,J0,J0*Ry);
fprintf('Tempi:   calcolo matrici = %6.3f sec.   loop = %6.3f sec \n',tempo_matrici,tempo_loop);

% ===== Correzioni di massa e confronti
[dE_pol,dE_massa,dJ_massa] = calcolo_correzioni(K,N,Z,numlivelli,k,E_liv,Y_liv);

J = (-Z^2/2 - E_liv)*AU;          % in cm^-1
dJ_massa = dJ_massa*AU;
dJ_pol = -dE_pol*AU;
J_NR = J + dJ_massa + dJ_pol;

fprintf('\n Correz. non radiative:      ');
fprintf(' dJ_massa = %5.2f ; dJ_Pol = %5.2f\n', dJ_massa(LIVELLO),dJ_pol(LIVELLO));
fprintf(' J_NR = J + dJ_massa + dJ_Pol = %10.2f\n',J_NR(LIVELLO));

confronti_exp(J_NR,LIVELLO,Z);

%-----
function confronti_exp(J_NR,LIVELLO,Z)
%J_exp = [6100,198310.6691,610079,1241225.]; % [6100, 198310.6691 ,610078,1241242 ]
J_exp = [6100,198310.6691,610079., 1241242.];

dJ_exp = [100,0.15,25,100];
dJ_exp = [0 , 0 , 0 , 0 , 0 ;
          0 , 166277.542,184864.932 ,190940.330,193663.6140 ;
          0 , 491374.6 ,558777.88 ,581596.77 ,591184.26 ;
          0 , 981178. ,1127705. ,1178005. ,1199650. ];

dJ_rad = [-.0037+0.304,1.341+0.562,-16.69+7.83,-75]; % in cm^-1 v.s. Z
Jtot = J_NR(LIVELLO) + dJ_rad(Z);
if LIVELLO == 1
fprintf(' Correzioni radiative:      dJ_rad = %5.2f\n',dJ_rad(Z));
fprintf('J_calc = J_NR + dJ_rad = %10.2f      J_exp = %10.2f\n',Jtot,J_exp(Z)-dJ_exp(Z,LIVELLO));
end

% Valori calcolati con questo programma
J_calc_th = [6082.99, 198310.65,610076.03,1241247.06];
J_NR_th = [198312.55, 32032.65, 13278.25, 4643.08, 0;
          610067.17, 118698.75, 51244.91,25955.16,5152.65;
          1241172.06, 260033.22, 113496.43,60632.32,22376.81];

for i=1:3, for j=1:5, dJ_NR_th(i,j) = - J_NR_th(i,j) + J_NR_th(i,1); , end , end
for i=1:3, for j=1:5 , strdJ{i,j} = '      *'; end,end
for i=1:3, for j=1:5 , strdJ{i,j} = num2str(dJ_NR_th(i,j)); end, end
strdJ{1,5}='      *';

trsz = {'1s2s - 1s^2','1s3s - 1s^2','1s4s - 1s^2','1s5s - 1s^2'};
strliv = {'1s^2 ','1s2s ','1s3s ','1s4s ','1s5s '};

if Z > 1
fprintf('\n\n          Stima delle righe di transizione      \n');
fprintf('          dE          da liv: %s          Dati          da tutti i liv.\n',strliv{LIVELLO})
for j = 1:4
fprintf(' %s          %10.2f          %10.2f          %-9s \n',trsz{j},-J_NR(j+1) + J_NR(1),dJ_exp(Z,j+1),strdJ{Z-1,j+1});
end
end

%=====
function [dE_pol,dE_massa,dJ_massa] = calcolo_correzioni(K,N,Z,numlivelli,k,E_liv,Y_liv)
me_au = 0.510998902/931.494013;
massa = [1,4.002602,6.941,9.012182];
mu = massa(Z)/(me_au+massa(Z));
dE_pol = zeros(numlivelli,1);
for j = 1:numlivelli
Y = Y_liv(:,j);
dE_pol(j) = k^2*(Y'*K*Y)/(Y'*N*Y)*me_au/massa(Z);
end
dE_massa = (mu-1)*E_liv;
dJ_massa = (mu-1)*(-Z^2/2 - E_liv);
return
%=====

function livelli(E_liv,Y_liv,Ry,k,L,M,N,K,mu,fattore_polar)
numliv = length(E_liv);
fprintf('\n')

```

```

for j=1:num_liv
Y = Y_liv(:,j);
polarizz = k^2*(Y'*K*Y)/(Y'*N*Y)*fattore_polar;
dmassa = (mu-1)*E_liv(j);
ene(j) = E_liv(j) + polarizz + dmassa;
end

for j=2:num_liv
dE =(ene(j) - ene(1))*2*Ry;
fprintf(' E = %10.2f \n',dE);
end

%===== calcolo Energia =====
function [E_liv,Y_liv] = calcola_energia(k,M,L,N,num_livelli)
szN = size(N);
H0 = k^2*M - k*L;
[V,Ematrix] = eig(N\H0);
[E,ind] = sort(diag(real(Ematrix)));
E_liv = E(1:num_livelli);
for k = 1:num_livelli
Y_liv(:,k) = real(V(:,ind(k)));
end
%===== Calcolo elementi di matrice =====
function [L,M,N,K] = matrici(maxexp_s,maxexp_t,maxexp_u,Z)
maxind_s = maxexp_s+1; maxind_t = maxexp_t+1; maxind_u = maxexp_u+1;
dim = maxind_s*maxind_t*maxind_u;

L = zeros(dim,dim); M = L; N = L; K = L;

for i1=0:maxexp_s
for j1=0:maxexp_t
for k1 = 0:maxexp_u
for i2=0:maxexp_s
for j2=0:maxexp_t
for k2 = 0:maxexp_u

i = i1 + maxind_s*j1+ maxind_s*maxind_t*k1 + 1;
j = i2 + maxind_s*j2+ maxind_s*maxind_t*k2 + 1;
a = i1+i2; b=2*(j1+j2); c = k1+k2;

norma = prod(1:(i1+2*j1+k1))*prod(1:(i2+2*j2+k2));

fatt3 = prod(1:(3 + a + b + c));
fatt4 = fatt3*(4+a+b+c);

fattN = fatt4/( (1 + b)*(3 + b)*(3 + b + c)*(5 + b + c));
N(i,j) = 2*(5 + a + b + c)*(6 + 2*b + c)*fattN/norma;

fattM = fatt3/( 2*(1 + b)*(3 + b + c) );
xln = ( (6 + 2*b + c)*(20 + a - a^2 + b^2 + 9*c + c^2 + b*(9 + 2*c) + 4*i1*i2) );
xld = (3 + b)*(5 + b + c); x1 = xln/xld;
x2 = (16*(2 + 2*b + c)*j1*j2)/((-1 + b)*(1 + b + c));
x3 = -(4*(4 + a + b + c - 2*i1)*k2)/(3 + b);
x4 = (16*j1*k2)/(1 + b + c);
x5 = (4*(4 + 2*b + c)*k1*k2)/((3 + b)*(1 + b + c));
M(i,j) = (x1+x2+x3+x4+x5)*fattM/norma;

L(i,j) = fatt4/( (1+b)*(3+b) )*( 2*(5+2*b+c)/(- (2+b+c)*(4+b+c) ) + 4*(3+b)*Z/(3+b+c) )/norma;

fattK = fatt3/( 2*(3 + b + c) );
kin1 = -((c*(20 + a - a^2 + b^2 + 9*c + c^2 + b*(9 + 2*c) + 4*i1*i2))/((1 + b)*(3 + b)*(5 + b + c)));
kin2 = (16*c*j1*j2)/((-1 + b^2)*(1 + b + c));
kin3 = (4*(4 + a + b + c - 2*i2)*k1)/((1 + b)*(3 + b));
kin4 = (-16*j2*k1)/((1 + b)*(1 + b + c));
kin5 = (-4*(4 + 2*b + c)*k1*k2)/((1 + b)*(3 + b)*(1 + b + c));
K(i,j) = fattK*(kin1+kin2+kin3+kin4+kin5)/norma;
end, end , end , end , end , end
M = 1/2*(M+M'); L = 1/2*(L+L'); N = 1/2*(N+N'); K = 1/2*(K+K');
return

function intestazione( Z,LIVELLO,maxexp_s , maxexp_t , maxexp_u,nummax,dE_prec,dk_prec,k,dk,ene)
dim_base = (maxexp_s+1)*(maxexp_t+1)*(maxexp_u+1);
strliv = {'1s^2 ','1s2s ','1s3s ','1s4s ','1s4s '};

fprintf('\n      Z = %2d      Livello: %2d   %s      \n',Z,LIVELLO,strliv{LIVELLO});
fprintf(' deg(s) = %2d deg(t) = %2d deg(u) = %2d DIM = %3d \n', ...
maxexp_s , maxexp_t , maxexp_u,dim_base);
fprintf(' num_max_iterazioni = %3d toll. dE = %7.1e dk = %7.1e \n',nummax,dE_prec,dk_prec);

```

```
fprintf(' k_in = %7.4f    dk = %7.4f    E_in = %11.7f a.u. \n',k,dk,ene);  
return
```

Bibliografia

- [Balsa] R. Balsa, M. Plo, J.G. Esteve, A.F. Pacheco: *Phys. Rev.* **D28**, 1945 (1983).
- [Bethe] H.A. Bethe, E.E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One-And Two-Electron Atoms*, Plenum Publishing Corporation; (1977).
- [Bürgers] A. Bürgers, D. Vintgen, J.M. Rost: *J. Phys.* **B 28**, 3163, (1995).
- [Delves] J.M. Delves: *J. Phys. A* **5**, 1123, (1972).
- [Hylleraas] E. A. Hylleraas: *Z. Physik* **54**, 347, (1929).
- [Kinoshita] T. Kinoshita: *Phys. Rev.* **105**, 1490, (1957), **115**, 366, (1959).
- [Landau3] L.D. Landau, E.M. Lifšits: *Meccanica Quantistica*, Corso di Fisica Teorica, Vol.3, Ed. Riuniti.
- [MacDonald] J.K.L. MacDonald: *Phys. Rev.* **46**, 828, (1934).
- [Messiah] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Ed. Dover.
- [Pauling] L. Pauling, E. bright Wilson Jr.: *Introduction to Quantum Mechanics*, Ed. Dover.
- [Pekeris] C.L. Pekeris: *Phys. Rev.* **126**, 1470, (1962).
- [Temple] G. Temple: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **20**, 529, (1934).
- [Weinstein] D.H. Weinstein: *Proc. Roy. Soc. (London)* **119**, 276, (1928).