

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DEL SALENTO

---

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali  
Corso di laurea in Fisica

**Studio di sistemi atomici  
a tre corpi  
con teorie perturbative  
e  
variazionali**

TESI DI PRIMO LIVELLO

*Relatore*

Prof. Giampaolo Co'

*Laureanda*

Enza Marra

---

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>1 Descrizione generale del problema atomico a tre corpi</b>	<b>3</b>
<b>2 La teoria delle perturbazioni</b>	<b>8</b>
2.1 Il primo ordine perturbativo . . . . .	8
2.2 Il secondo ordine perturbativo . . . . .	11
<b>3 Il metodo variazionale</b>	<b>15</b>
<b>4 Risultati e conclusioni</b>	<b>20</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>23</b>
<b>A Calcolo dell'elemento di matrice per il primo ordine perturbativo</b>	<b>24</b>
<b>B Metodo numerico per il calcolo dell'elemento di matrice del secondo ordine perturbativo</b>	<b>26</b>
<b>C Codice numerico per il secondo ordine perturbativo</b>	<b>30</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>33</b>

# Introduzione

Nelle pagine che seguono presenteremo un'applicazione della teoria perturbativa e del principio variazionale, allo studio di sistemi atomici a tre corpi.

Con queste tecniche si vuole calcolare l'energia di prima ionizzazione di questi sistemi.

Certamente, questo lavoro non vuole competere con le diverse tecniche oggi esistenti, che risolvono numericamente l'equazione di Schrödinger senza fare alcuna approssimazione.

Lo scopo del lavoro è quello di utilizzare il sistema atomico a tre corpi per studiare affidabilità e validità di tecniche approssimate di soluzione dell'equazione di Schrödinger.

Nella nostra trattazione, siamo partiti dall'equazione di Schrödinger alla quale, però, abbiamo imposto certe approssimazioni che semplificano il problema dal punto di vista matematico.

Nel primo capitolo presentiamo il problema generale della descrizione di un sistema a tre corpi in meccanica quantistica non relativistica.

Nel secondo capitolo applichiamo all'atomo di elio, il metodo perturbativo al primo ordine in approssimazione di campo centrale. Consideriamo, nel paragrafo successivo, il secondo ordine perturbativo.

Per il calcolo di questo termine, abbiamo scritto un codice numerico in linguaggio C, presentato in appendice.

Nel capitolo successivo utilizziamo per risolvere l'equazione di Schrödinger, il principio variazionale.

Nel capitolo conclusivo esponiamo e confrontiamo i risultati ottenuti.

# Capitolo 1

## Descrizione generale del problema atomico a tre corpi

Consideriamo un sistema atomico costituito da un nucleo di carica  $+Ze$  e da due elettroni.

Introducendo le coordinate del centro di massa del problema, possiamo scrivere l'Hamiltoniana che descrive il sistema nella forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2(M + Nm_e)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_1^2 \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.1)$$

dove  $\mu = \frac{Mm}{M+m}$  è la massa ridotta del sistema elettrone-nucleo ed  $N$  il numero di elettroni.

Nell'equazione (1.1),  $e$  ed  $m$  sono rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone,  $r_1$  e  $r_2$  sono le distanze degli elettroni dal nucleo, mentre  $r_{12}$  è la distanza fra i due elettroni e  $\nabla^2$  l'operatore Laplaciano.

Per le proprietà di simmetria del potenziale, si può separare il moto del centro di massa e l'Hamiltoniana corrispondente al moto relativo, così la (1.1) diventa

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_1^2 \nabla_2^2 \quad (1.2)$$

Poiché  $M \gg \mu$  gli effetti dovuti all'ultimo termine sono trascurabili.

Con queste considerazioni, e ricordando che  $\mu = \frac{Mm}{M+m} \simeq m$ , si trova che

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.3)$$

fornisce una buona approssimazione dell'Hamiltoniana che descrive il sistema in esame.

Osserviamo infatti, che i primi due termini a destra, rappresentano l'energia cinetica degli elettroni e gli altri due si riferiscono alla loro energia potenziale nel campo elettrico generato dal nucleo di carica  $+Ze$ . Il quinto termine di  $H$ , infine, tiene conto della repulsione fra gli elettroni separati alla distanza  $r_{12}$ .

Facciamo notare che in questa prima trattazione stiamo ignorando tutti gli effetti

relativistici, come l'interazione spin-orbita e spin-spin.

Riscriviamo ora l'Hamiltoniana  $H$  come somma di due pezzi ossia

$$H = H_0 + H_1 \quad (1.4)$$

dove

$$H_0 = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (1.5)$$

e

$$H_1 = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.6)$$

Il termine  $H_0$  è la somma di due Hamiltoniane di singola particella, e  $H_1$  rappresenta la repulsione coulombiana fra i due elettroni. Essa accoppia fra loro le due particelle e rende il problema non separabile.

In prima approssimazione però, si può considerare

$$V = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.7)$$

come una perturbazione, indipendente dal tempo, al problema descritto dall'Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ .

Occupiamoci di trovare le soluzioni di  $H_0$ , che soddisfa l'equazione di Schrödinger

$$H_0 |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad (1.8)$$

dove  $\Phi$  è la funzione d'onda che descrive il moto imperturbato dei due elettroni.

Scrivendo l'equazione di Schrödinger in coordinate polari e risolvendo l'equazione (1.8), con il metodo della separazione delle variabili, si ricavano le autofunzioni. Queste si possono scrivere come il prodotto di una funzione  $\varphi(\mathbf{r})$  che dipende da  $r$ ,  $\vartheta$  e  $\varphi$  e una funzione  $\chi_s$  che tiene conto dello spin degli elettroni. Le variabili  $r$ ,  $\vartheta$  e  $\varphi$  sono le coordinate sferiche che individuano la posizione dell'elettrone all'interno del nucleo. In definitiva, quindi

$$|\Phi\rangle = \varphi_{nl\mu}(\mathbf{r}) \chi_s \quad (1.9)$$

dove il termine  $\chi_s$  rappresenta lo spinore di Pauli che può essere rappresentato come

$$\chi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

e

$$\chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

La funzione  $\varphi(\mathbf{r})$  è scritta in coordinate polari sferiche e dipende dai tre numeri quantici  $n$ ,  $l$  ed  $\mu$ . In essa, possiamo separare la parte radiale da quella angolare, abbiamo così che

$$\varphi_{nl\mu}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{l\mu}(\Omega) \quad (1.12)$$

dove  $Y_{l\mu}$  sono le armoniche sferiche e  $\Omega$  individua la direzione di  $\theta$  e  $\varphi$  che identificano il vettore  $\mathbf{r}$ . [Res85].

Per lo stato fondamentale dell'elettrone nell'atomo d'idrogeno la funzione  $\varphi(\mathbf{r})$  si scrive nella forma:

$$\varphi_{100}(\mathbf{r}) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-Zr}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (1.13)$$

cioè

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-Zr}{a_0}} \quad (1.14)$$

è la funzione radiale corrispondente ai numeri quantici  $n = 1$  ed  $l = 0$  e

$$Y_{00}(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (1.15)$$

è la parte angolare dell'autofunzione. Essa rappresenta l'armonica sferica per  $l = 0$  e  $\mu = 0$ .

Il parametro  $a_0$  che compare nella (1.13) è

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \simeq 52918 fm = 0.529 \text{ \AA} \quad (1.16)$$

Dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger risulta che le soluzioni per i valori negativi delle energie dipendono dal numero quantico principale  $n$

$$E_n = \frac{-mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = \frac{-Z^2}{2} \left(\frac{1}{137.035}\right)^2 \frac{mc^2}{n^2} \quad (1.17)$$

Emerge subito, dall'equazione (1.17), che per grandi valori di  $n$ , gli autovalori  $E_n$  tendono a zero.

Per l'atomo di idrogeno, l'energia dello stato fondamentale è

$$E = -13.604 \text{ eV} \quad (1.18)$$

valore ottenuto ponendo  $Z = 1$  e  $n = 1$ , nella (1.17).

Dopo aver descritto il problema tenendo conto solo dell'Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ , consideriamo ora l'equazione di Schrödinger

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.19)$$

dove  $H$  è l'operatore definito dall'equazione (1.3).

Per trovare le soluzioni dell'equazione (1.19), sono stati sviluppati vari metodi di approssimazione.

L'ipotesi alla base di quasi tutte le trattazioni approssimate è detta *ad elettroni indipendenti* e consiste nell'ignorare tutte le interazioni fra le particelle.

Dalla formula (1.8) si ricava che per l'atomo con soli due elettroni, l'energia totale del sistema in approssimazione a campo medio è data dal valor medio di  $H_0$  nello stato descritto dal ket  $|\Phi\rangle$  ed in particolare per l'atomo di elio si trova:

$$\omega_0 = \langle\Phi|H_0|\Phi\rangle \quad (1.20)$$

Dato che gli elettroni sono fermioni, la funzione d'onda che descrive il loro moto è antisimmetrica per lo scambio di due particelle identiche.

In generale, per descrivere il sistema di atomi a multielettroni, in approssimazione di campo centrale, si scrive la funzione d'onda sotto forma di determinante di Slater, in cui ogni colonna corrisponde ad un elettrone diverso e ogni riga ad uno stato diverso.

Quindi, per l'atomo di elio in un modello ad elettroni indipendenti risulta

$$\begin{aligned} |\Phi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\phi(1)\rangle_\alpha & |\phi(2)\rangle_\alpha \\ |\phi(1)\rangle_\beta & |\phi(2)\rangle_\beta \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [ |\phi(1)\rangle_\alpha |\phi(2)\rangle_\beta - |\phi(1)\rangle_\beta |\phi(2)\rangle_\alpha ] \end{aligned} \quad (1.21)$$

dove il fattore moltiplicativo garantisce la normalizzazione  $\langle\Phi|\Phi\rangle = 1$ . Abbiamo indicato con  $\alpha$  e  $\beta$  l'insieme di numeri quantici che caratterizza lo stato del singolo elettrone.

Questi numeri quantici sono:

1. il numero quantico principale  $n$  che, come si vede dalla (1.17), definisce l'energia dell'elettrone;
2. il numero quantico del momento angolare  $l$ , che definisce il momento angolare orbitale dell'elettrone;
3. il numero quantico magnetico  $\mu$ , che definisce la componente del momento angolare orbitale dell'elettrone;
4. la terza componente del numero quantico di spin  $s$ , che parametrizza lo spin di una particella.

Nello stato fondamentale dell'atomo di elio, gli elettroni hanno gli stessi numeri quantici per la parte spaziale ( $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $\mu = 0$ ), quindi i loro spin sono antiparalleli.

La funzione di spin sullo stato (1s) corrisponde ad un singoletto di spin, cioè ad uno stato di spin totale  $S = 0$ .

Per le equazioni (1.5) e (1.21), nel modello ad elettroni indipendenti, l'energia del corrispondente stato quantistico  $\Phi$  è

$$\omega_0 = \langle\Phi|h_1|\Phi\rangle + \langle\Phi|h_2|\Phi\rangle = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta \quad (1.22)$$

Per ottenere questo risultato abbiamo trascurato, nell'Hamiltoniana del sistema, il termine d'interazione fra i due elettroni. Per un atomo a due elettroni, l'energia totale dello stato fondamentale è quindi, la somma delle energie di due atomi idrogenoidi cioè

$$\omega_0 = 2\varepsilon_1 \quad (1.23)$$

In particolare, per l'atomo di elio risulta, dalle equazioni (1.17) e (1.23)

$$\omega_0 = 2[-4(13.604)] \text{ eV} = -108.832 \text{ eV} \quad (1.24)$$

Sperimentalmente risulta che il valore di questa energia è di  $-78.988 \text{ eV}$  [Fie95]. Nel prossimo capitolo, cercheremo di correggere il risultato della (1.24) attraverso il metodo perturbativo, per cercare di migliorare l'accordo fra le nostre aspettative teoriche e le evidenze sperimentali.



# Capitolo 2

## La teoria delle perturbazioni

### 2.1 Il primo ordine perturbativo

L'idea di base del lavoro è quella di considerare l'interazione coulombiana dei due elettroni, come una piccola perturbazione del sistema idrogenoide.

L'equazione di Schrödinger si scrive

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

dove  $\Psi$  è la funzione d'onda che descrive il sistema completo per l'atomo di elio.

Nella teoria delle perturbazioni [Coh77], il valore dell'energia al primo ordine è dato da

$$\omega_1 = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (2.2)$$

dove la funzione d'onda  $|\Phi\rangle$  descrive il sistema quantistico non perturbato.

Calcoliamo il valore di aspettazione di  $H$  sugli stati determinanti di Slater

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \langle \Phi | H_0 | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \\ &= \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta + \frac{1}{2} \langle \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) | V | \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) \rangle + \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) | V | \phi_\beta(1) \phi_\alpha(2) \rangle \end{aligned} \quad (2.3)$$

dove  $\varepsilon_\alpha$  e  $\varepsilon_\beta$  sono gli autovalori di  $H_0$ ,  $V = \frac{e^2}{r_{12}}$  e gli elementi di matrice dell'interazione possono essere descritti esplicitamente come

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) | V | \phi_\gamma(1) \phi_\delta(2) \rangle &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \chi_\alpha^+(\mathbf{1}) \varphi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \chi_\beta^+(\mathbf{2}) \\ &\quad V(1,2) \varphi_\gamma(\mathbf{r}_1) \chi_\gamma(\mathbf{1}) \varphi_\delta(\mathbf{r}_2) \chi_\delta(\mathbf{2}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

dove si è sfruttato il fatto che la funzione d'onda si può esprimere come il prodotto di una funzione spaziale per lo spinore di Pauli.

Se si pensa al potenziale  $V(1,2)$  come funzione solo dei raggi vettori  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  e non dello spin delle particelle, si possono, allora moltiplicare gli spinori in modo che

$$\chi_\alpha^+(1) \chi_\gamma(1) \chi_\beta^+(2) \chi_\delta(2) = \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} \quad (2.5)$$

poiché  $\chi_s^+ \chi_s = \mathbf{I}$ .

Questo implica che il termine di scambio è diverso da zero solo nel caso in cui  $\alpha = \gamma$  e  $\beta = \delta$ . Fisicamente, equivale a dire che gli elettroni hanno spin paralleli.

A questo punto osserviamo che, in realtà, il potenziale  $V$  è funzione della sola distanza fra i due elettroni cioè

$$V(r_{12}) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (2.6)$$

quindi possiamo sfruttare la simmetria sferica del problema.

Esprimiamo, ora il potenziale in funzione delle armoniche sferiche, utilizzando la formula seguente [Sak94]:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l,\mu}^*(\Omega_1) Y_{l,\mu}(\Omega_2) \quad (2.7)$$

dove  $r_{>}$  ( $r_{<}$ ) è il valore maggiore ( minore ) di  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , mentre  $\Omega_1$  e  $\Omega_2$  individuano la direzione  $\theta$  e  $\varphi$  che identificano i raggi  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ .

Inserendo l'espressione di  $V$  nella (2.4) si trova

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) | V | \phi_\gamma(1) \phi_\delta(2) \rangle &= \delta_{s_\alpha, s_\gamma} \delta_{s_\beta, s_\delta} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 R_\alpha(r_1) Y_{l_\alpha, \mu_\alpha}^*(\Omega_1) \\ &\quad R_\beta(r_2) Y_{l_\beta, \mu_\beta}(\Omega_2) 4\pi e^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \\ &\quad Y_{l,\mu}^*(\Omega_1) Y_{l,\mu}(\Omega_2) R_\gamma(r_1) Y_{l_\gamma, \mu_\gamma}(\Omega_1) \\ &\quad R_\delta(r_2) Y_{l_\delta, \mu_\delta}(\Omega_2) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Facciamo notare che, nei nostri calcoli,  $R(r)$  è una funzione reale perché è soluzione di un'equazione a coefficienti reali.

Riscrivendo, poi

$$\int d^3 r f(\mathbf{r}) = \int dr r^2 \int d\Omega f(\mathbf{r}) = \int dr r^2 \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\varphi f(r, \theta, \varphi) \quad (2.9)$$

possiamo separare gli integrali spaziali da quelli angolari; otteniamo così

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) | V | \phi_\gamma(1) \phi_\delta(2) \rangle &= 4\pi e^2 \sum_{l,\mu} \int dr_1 r_1^2 R_\alpha(r_1) R_\gamma(r_1) \int dr_2 r_2^2 R_\beta(r_2) \\ &\quad R_\delta(r_2) \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \int d\Omega_1 Y_{l_\alpha, \mu_\alpha}^*(\Omega_1) Y_{l,\mu}^*(\Omega_1) \\ &\quad Y_{l,\mu}(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y_{l_\beta, \mu_\beta}^*(\Omega_2) Y_{l,\mu}(\Omega_2) \\ &\quad Y_{l_\delta, \mu_\delta}(\Omega_2) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Sfruttando poi, le proprietà dei coefficienti di Clebsch-Gordon e i simboli 3j di Wigner, possiamo ridurre gli integrali alla forma [Mes72]

$$\int d\Omega Y_{l_a, \mu_a} Y_{l_b, \mu_b} Y_{l_c, \mu_c} = \frac{\hat{l}_a \hat{l}_b \hat{l}_c}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_a & l_b & l_c \\ \mu_a & \mu_b & \mu_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l_b & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

dove per i momenti angolari abbiamo usato il simbolo  $\hat{l} = \sqrt{2l+1}$ .  
Ricordando che per le armoniche sferiche è valida la seguente relazione:

$$Y_{l,\mu}^*(\Omega) = Y_{l,-\mu}(\Omega)(-)^{\mu} \quad (2.12)$$

possiamo riscrivere l'equazione (2.10) come

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) | V | \phi_{\gamma}(1) \phi_{\delta}(2) \rangle &= 4\pi e^2 \int dr_1 r_1^2 R_{\alpha}(r_1) R_{\gamma}(r_2) \\ &\int dr_2 r_2^2 R_{\beta}(r_2) R_{\delta}(r_2) \frac{r_{\leq}^l}{r_{>}^{l+1}} (-)^{\mu_{\alpha}} (-)^{\mu} \\ &\frac{\hat{l}_{\alpha} \hat{l} \hat{l}_{\gamma}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{\alpha} & l & l_{\gamma} \\ -\mu_{\alpha} & -\mu & \mu_{\gamma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{\alpha} & l & l_{\gamma} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-)^{\mu_{\beta}} \\ &\frac{\hat{l}_{\beta} \hat{l} \hat{l}_{\delta}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{\beta} & l & l_{\delta} \\ -\mu_{\beta} & \mu & \mu_{\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{\beta} & l & l_{\delta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.13) \end{aligned}$$

Nel caso specifico dell'atomo di elio nello stato fondamentale, si ha  $n = 1$ ,  $l_{\alpha} = 0$ ,  $\mu_{\alpha} = 0$  e  $\alpha = \beta = \gamma = \delta$ .

Questo implica che

$$\begin{pmatrix} l_{\beta} & l & l_{\delta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{l,0} \quad (2.14)$$

Quindi, il valore di aspettazione di  $V$  sugli stati fondamentali dell'atomo di elio vale

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) | V | \phi_{\gamma}(1) \phi_{\delta}(2) \rangle &= e^2 \int dr_1 r_1^2 |R_{10}(r_1)|^2 \\ &\int dr_2 r_2^2 |R_{10}(r_2)|^2 \frac{1}{r_{>}} \quad (2.15) \end{aligned}$$

dove

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (2.16)$$

quindi

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) | V | \phi_{\gamma}(1) \phi_{\delta}(2) \rangle &= e^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \\ &\left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) + \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2^2 \frac{1}{r_2} R_{10}^2(r_2) \right] \quad (2.17) \end{aligned}$$

L'interpretazione fisica dell'integrale è abbastanza semplice.

Il quadrato del modulo delle  $R(r_i)$  è la densità di probabilità di trovare l'elettrone in  $r_i$ ; moltiplicato per la carica  $-e$  dà la densità di carica  $\rho(r_i)$ . Quindi, l'integrale (2.17) rappresenta l'energia di repulsione elettrostatica delle due distribuzioni statiche di  $\rho(r_1)$  e  $\rho(r_2)$ . Quanto detto è strettamente vero nel modello a particelle indipendenti.

L'integrale si dice *coulombiano* e vale

$$\langle \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) | V | \phi_{\gamma}(1) \phi_{\delta}(2) \rangle = \frac{5}{8} e^2 \frac{Z}{a_0} \quad (2.18)$$

In appendice A è riportato il calcolo analitico dell'integrale (2.17).

Includendo ora, nell'espressione (1.24) il risultato del calcolo perturbativo al primo ordine, si ha che l'energia dell'atomo di elio nello stato fondamentale è:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= -2 [Z^2 (13.604 \text{ eV})] + Z (e^2 \frac{5}{8a_0}) = \omega_0 + \Delta\omega_1 \\ &= (-108.832 + 34.010) \text{ eV} = -74.822 \text{ eV}.\end{aligned}\quad (2.19)$$

Osserviamo, a questo punto, che il calcolo perturbativo al primo ordine ha corretto notevolmente il risultato rispetto alla trattazione idrogenoide semplice. Per ridurre ulteriormente l'errore rispetto ai dati sperimentali, affronteremo nel prossimo paragrafo anche il calcolo del secondo ordine perturbativo.

## 2.2 Il secondo ordine perturbativo

Secondo la teoria delle perturbazioni, la correzione all'autovalore al secondo ordine è

$$(\Delta E)_2 = \sum_{p \neq 0} \frac{|\langle \Phi_p | H_1 | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_p} \quad (2.20)$$

dove  $\Phi_0$  rappresenta lo stato fondamentale dell'atomo e  $\Phi_p$  sono i vettori della base

$$H_0 |\Phi_p\rangle = E_p |\Phi_p\rangle \quad (2.21)$$

con  $H_0$  Hamiltoniana non perturbata.

Emerge subito, dalla formula (2.20) che, poiché ci stiamo riferendo allo stato fondamentale, caratterizzato da un'energia minima  $E_0$ , la correzione al secondo ordine sarà sempre negativa, dato che  $E_p > E_0$ .

L'equazione (2.20) implica la somma su un numero infinito di stati.

Stimiamo la validità del considerare solo il primo stato eccitato.

Per fare ciò, definiamo

$$|E_0 - E_p| = \Delta E_p \quad (2.22)$$

dove  $\Delta E_p$  rappresenta la differenza in valore assoluto tra l'energia  $E_0$  del livello in esame e quella del livello più vicino  $E_p$ .

Quindi, per l'atomo di elio si ha:

$$\begin{aligned}|\Delta\omega_2| &= \sum_{p \neq 0} \frac{1}{\Delta E_p} |\langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_p \rangle|^2 \\ &= \langle \Phi_0 | H_1 \sum_{p \neq 0} \frac{|\Phi_p\rangle\langle\Phi_p|}{\Delta E_p} H_1 | \Phi_0 \rangle \\ &\leq \frac{1}{(\Delta E_1)} \langle \Phi_0 | H_1 (\mathbf{I} - |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|) H_1 | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{(\Delta E_1)} [\langle \Phi_0 | H_1^2 | \Phi_0 \rangle - (\langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_0 \rangle)^2] \\ &= \frac{(\Delta H_1)^2}{\Delta E_1}\end{aligned}\quad (2.23)$$

dove  $\Delta H_1$  è lo scarto quadratico medio di  $H_1$  sullo stato non perturbato.

Notiamo subito, che l'errore che commettiamo nel trascurare il secondo ordine perturbativo è tanto minore, quanto maggiore è  $\Delta E_p$ ; di conseguenza il contributo energetico diminuisce quando si inseriscono alti stati eccitati.

Dato che nello spettro idrogenoide gli stati 2s e 1p, primi stati eccitati  $n = 1, 2$ , sono degeneri è necessario, per il calcolo perturbativo al secondo ordine, considerare entrambi.

Consideriamo dapprima, la transizione di un elettrone dallo stato 1s allo stato 2s.

Utilizzando l'equazione (2.13) si ha

$$\begin{aligned} \langle 1s(1) 2s(2) | V | 1s(1) 1s(2) \rangle &= 4\pi e^2 \sum_{l,\mu} \int dr_1 r_1^2 |R_{10}(r_1)|^2 \int dr_2 r_2^2 R_{20}(r_2) \\ &\quad R_{10}(r_2) \frac{r_2^l}{r_2^{l+1}} \frac{\hat{l}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & -\mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \frac{\hat{l}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & \mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Poiché

$$\begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{l,0} \quad (2.25)$$

allora

$$\langle 1s 2s | V | 1s 1s \rangle = e^2 \int dr_1 r_1^2 |R_{10}(r_1)|^2 \int dr_2 r_2^2 R_{20}(r_2) R_{10}(r_2) \frac{1}{r_2} \quad (2.26)$$

con

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (2.27)$$

e

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (2.28)$$

In definitiva quindi,

$$\begin{aligned} \langle 1s 2s | V | 1s 1s \rangle &= e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \\ &\quad \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) R_{20}(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 R_{10}(r_2) R_{20}(r_2) \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

Il calcolo di questo termine è stato fatto numericamente come descritto in appendice B.

Il valore di aspettazione sul primo stato eccitato è

$$\langle 1s(1) 2s(2) | V | 1s(1) 1s(2) \rangle = 1.678 \text{ eV} \quad (2.30)$$

Consideriamo ora, l'altro stato eccitato ossia la transizione di un elettrone dallo stato fondamentale 1s allo stato 2p.

In generale scriviamo

$$|\Phi\rangle = \varphi_{nl\mu}(\mathbf{r}) \chi_s \quad (2.31)$$

e

$$\varphi_{nl\mu}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{l\mu}(\Omega) \quad (2.32)$$

Per lo stato 2p si ha  $n = 2$ ,  $l = 1$  e  $\mu = -1, 0, 1$ .

Dunque, la parte radiale della funzione d'onda che descrive lo stato eccitato è

$$\varphi_{21\mu}(\mathbf{r}) = R_{21}(r) Y_{1\mu}(\Omega) \quad (2.33)$$

dove

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (2.34)$$

Inseriamo ora l'equazione (2.33) e (2.34) nel calcolo del valore di aspettazione del potenziale sulle funzioni d'onda in esame, ossia :

$$\sum_{\mu=-1,0,1} \langle 1s 2s | V | 1s 1s \rangle_{\mu} = \sum_{\mu=-1,0,1} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 R_{10}(r_1) Y_{0,0}^*(\Omega_1) R_{21}(r_2) Y_{1,\mu}^*(\Omega_2) \\ V(r_{12}) R_{10}(r_1) Y_{0,0}(\Omega_1) R_{10}(r_2) Y_{0,0}(\Omega_2) \quad (2.35)$$

Sostituendo poi nell'equazione (2.35), l'espressione analitica del potenziale cioè

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l,\mu}^*(\Omega_1) Y_{l,\mu}(\Omega_2) \quad (2.36)$$

si ha che

$$\sum_{\mu=-1,0,1} \langle 1s 2s | V | 1s 1s \rangle_{\mu} = \sum_{\mu=-1,0,1} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 R_{10}(r_1) Y_{0,0}^*(\Omega_1) R_{21}(r_2) Y_{1,\mu}^*(\Omega_2) \\ 4\pi e^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l,\mu}^*(\Omega_1) Y_{l,\mu}(\Omega_2) R_{10}(r_1) Y_{0,0}(\Omega_1) \\ R_{10}(r_2) Y_{0,0}(\Omega_2) \quad (2.37)$$

Riscrivendo infine

$$\int d^3 r f(\mathbf{r}) = \int dr r^2 \int d\Omega f(\mathbf{r}) = \int dr r^2 \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\varphi f(r, \theta, \varphi) \quad (2.38)$$

in modo da separare la parte spaziale dagli integrali angolari si ha

$$\langle 1s 2s | V | 1s 1s \rangle_{\mu} = \sum_{l,\mu} 4\pi e^2 \int dr_1 r_1^2 |R_{10}(r_1)|^2 \int dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{21}(r_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \\ \int d\Omega_1 Y_{0,0}^*(\Omega_1) Y_{l,\mu}^*(\Omega_1) Y_{0,0}(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y_{1,\mu}^*(\Omega_2) \\ Y_{l,\mu}(\Omega_2) Y_{0,0}(\Omega_2) \quad (2.39)$$

Ora, per procedere con i calcoli ricordiamo che

$$Y_{l,\mu}^*(\Omega) = Y_{l,-\mu}(\Omega)(-)^{\mu} \quad (2.40)$$

ed usando i simboli 3j di Wigner abbiamo

$$\int d\Omega Y_{l_a,\mu_a}(\Omega) Y_{l_b,\mu_b}(\Omega) Y_{l_c,\mu_c}(\Omega) = \frac{\hat{l}_a \hat{l}_b \hat{l}_c}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_a & l_b & l_c \\ \mu_a & \mu_b & \mu_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l_b & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Quindi risulta

$$\int d\Omega_1 Y_{00}(\Omega_1) Y_{l,-\mu}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_1) = \frac{\hat{l} \hat{l} \hat{0}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & -\mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & l & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{l,0} \quad (2.42)$$

e

$$\int d\Omega_2 Y_{1,-\mu}(\Omega_2) Y_{l,-\mu}(\Omega_2) Y_{00}(\Omega_2) = \frac{\hat{1} \hat{l} \hat{0}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & l & 0 \\ -\mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{l,1} \quad (2.43)$$

I due termini sono diversi da zero solo se  $l = 1$  e contemporaneamente  $l = 0$ , quindi il contributo totale di questo termine è nullo.

A questo punto, possiamo procedere con il calcolo di

$$\Delta\omega_2 = \frac{|\langle 1s(1) 2s(2) | V | 1s(1) 1s(2) \rangle|^2}{E_0 - E_p} \quad (2.44)$$

dove  $E_0 = -108.832 \text{ eV}$  e  $E_p = -27.208 \text{ eV}$ .

Il risultato numerico da noi ottenuto utilizzando il valore (2.30) è

$$\Delta\omega_2 = -0.035 \text{ eV} \quad (2.45)$$

Il risultato (2.45) rappresenta dunque, la correzione al secondo ordine all'autovalore energia.

Di conseguenza, l'energia di ionizzazione totale dell'atomo di elio è, al secondo ordine perturbativo

$$\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega_1 + \Delta\omega_2 = -2 Z^2 (13.604 \text{ eV}) + \frac{5}{8} \frac{Z}{a_0} - 0.035 \text{ eV} \quad (2.46)$$

che vale  $-74.856 \text{ eV}$  per l'atomo di elio.

Osserviamo che il risultato della (2.46) si avvicina un pò di più al valore sperimentale, rispetto al calcolo al primo ordine. Facciamo notare però, che la correzione all'energia al secondo ordine è più piccola della correzione al primo ordine.

Questo conferma la validità della tecnica perturbativa, per cui le correzioni diventano sempre più piccole man mano che aumenta l'ordine a cui si lavora.

In ogni caso, l'errore fra il valore teorico e quello sperimentale resta, però, ancora significativo.

# Capitolo 3

## Il metodo variazionale

In questo capitolo risolveremo l'equazione di Schrödinger per un sistema a tre corpi, con una tecnica differente da quella perturbativa.

Applicheremo, infatti, il metodo variazionale ai sistemi atomici e, in particolare all'atomo di elio.

Il principio variazionale di Ritz è un metodo approssimato di soluzione dell'equazione di Schrödinger.

Esso si basa sul fatto che l'equazione di Schrödinger

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

corrisponde alla ricerca del minimo dell'energia considerata come funzionale di  $|\Psi\rangle$

$$\delta E[\Psi] = \delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad (3.2)$$

La dimostrazione di quanto detto sopra è immediata.

Moltiplicando a sinistra, infatti, l'equazione (3.1) per  $\langle \Psi |$  si trova

$$E\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.3)$$

e facendo la variazione ad entrambi i membri si ha:

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + E \delta \langle \Psi | \Psi \rangle = \delta ( \langle \Psi | H | \Psi \rangle ) \quad (3.4)$$

A questo punto, osserviamo che possiamo scrivere  $\delta E$  come

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle = \delta ( \langle \Psi | H | \Psi \rangle ) - E \delta \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.5)$$

da cui

$$\delta E = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \delta ( \langle \Psi | H - E | \Psi \rangle ) \quad (3.6)$$

Quindi l'equazione  $\delta E = 0$  corrisponde a  $\delta ( \langle \Psi | H - E | \Psi \rangle ) = 0$ .

Facciamo ora, la variazione dell'espressione precedente sia sul ket sia sul bra:

$$\langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (3.7)$$



dove  $|\delta\Psi\rangle$  rappresenta la variazione di  $|\Psi\rangle$  e  $\langle\delta\Psi|$  quella di  $\langle\Psi|$ .

In realtà  $|\delta\Psi\rangle$  e  $\langle\delta\Psi|$  non sono indipendenti, ma possono essere considerati tali perché le variazioni sono del tutto arbitrarie, e si può variare indipendentemente la parte reale e quella immaginaria di  $|\Psi\rangle$ .

Sostituendo ora,  $|i\delta\Psi\rangle$  al posto di  $|\delta\Psi\rangle$  nell'equazione (3.7), si trova l'equazione per la parte immaginaria:

$$\begin{aligned} -i\langle\delta\Psi|H - E|\Psi\rangle + i\langle\Psi|H - E|\delta\Psi\rangle = \\ i[-\langle\delta\Psi|H - E|\Psi\rangle + \langle\Psi|H - E|\delta\Psi\rangle] = 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Affinché sia soddisfatta sia l'equazione (3.7) che la (3.8) deve essere

$$\langle\delta\Psi|H - E|\Psi\rangle = 0 \quad (3.9)$$

e

$$\langle\Psi|H - E|\delta\Psi\rangle = 0 \quad (3.10)$$

Per l'arbitrarietà di  $|\delta\Psi\rangle$ , infine, si deve avere

$$[H - E]|\Psi\rangle = 0 \quad (3.11)$$

che è proprio l'equazione di Schrödinger.

L'utilità del principio variazionale è legata al fatto che, solitamente, la ricerca del minimo viene fatta considerando funzioni di prova che hanno espressioni semplici.

Dal momento che la vera soluzione dell'equazione di Schrödinger non si trova nel set di funzioni su cui si minimizza, il principio variazionale fornisce un valore superiore a quello vero, pur essendo il minimo all'interno del set delle funzioni di prova.

Per dimostrare ciò, scriviamo la funzione di prova  $|\Phi\rangle$  in termini di  $|\Psi_n\rangle$ , autostati dell'Hamiltoniana  $H$ :

$$|\Phi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} D_n |\Psi_n\rangle \quad (3.12)$$

dove le  $|\Psi_n\rangle$ , che formano una base, sono definite dall'equazione di Schrödinger

$$H|\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (3.13)$$

e  $D_n$  sono numeri complessi.

Ora, per l'equazione (3.3) possiamo scrivere

$$\begin{aligned} E[\Phi] &= \frac{\langle\Phi|H|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} = \frac{\sum_{n,n'} \langle\Psi_n|D_n^* H D_{n'}|\Psi_{n'}\rangle}{\sum_{n,n'} \langle\Psi_n|D_n^* D_{n'}|\Psi_{n'}\rangle} \\ &= \frac{\sum_{n,n'} D_n^* D_{n'} \langle\Psi_n|H|\Psi_{n'}\rangle}{\sum_{n,n'} D_n^* D_{n'} \langle\Psi_n|\Psi_{n'}\rangle} = \frac{\sum_{n,n'} D_n^* D_{n'} E_{n'} \delta_{n,n'}}{\sum_n |D_n|^2} \\ &\geq \frac{\sum_{n=0}^{\infty} |D_n|^2 E_0}{\sum_{n=0}^{\infty} |D_n|^2} = E_0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Abbiamo, così dimostrato che il principio variazionale produce limiti superiori a quello vero, infatti nell'equazione (3.14) il segno di maggiore è legato al fatto che

tutte le  $E_n$  sono maggiori di  $E_0$ , che è l'energia dello stato fondamentale.

Nella nostra trattazione, abbiamo adottato delle funzioni di prova del tipo idrogenoide in cui la carica nucleare è considerata il parametro variazionale.

Per l'equazione (3.14), possiamo scrivere

$$\omega(Z^*) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq \omega_0 \quad (3.15)$$

dove le funzioni  $|\Phi\rangle$  sono le funzioni di prova, in cui abbiamo sostituito la carica  $Ze$  con una carica efficace,  $Z^*e$ .

Facciamo notare che il segno di uguale nell'equazione (3.15) vale solo se la funzione di prova è quella esatta  $\Psi$ . Inoltre osserviamo che, nel nostro caso, il denominatore vale uno essendo  $\Phi$  già normalizzata. Quindi

$$\omega(Z^*) = \langle \Phi(Z^*) | H_0(Z) | \Phi(Z^*) \rangle + \langle \Phi(Z^*) | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi(Z^*) \rangle \quad (3.16)$$

dove le funzioni  $\Phi$  sono

$$\phi_{100}(r) = 2 \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z^* r}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (3.17)$$

ossia le funzioni (1.13) con  $Z$  cambiato in  $Z^*$ .

L'Hamiltoniana resta, invece, ancora funzione di  $Z$  perché noi abbiamo solo introdotto delle funzioni di prova ma non abbiamo modificato il sistema atomico.

Il secondo integrale della (3.16) è già noto (formula 2.17) e vale

$$\langle \Phi(Z^*) | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi(Z^*) \rangle = e^2 \frac{Z^*}{a_0} \frac{5}{8} \quad (3.18)$$

Per calcolare il primo pezzo, invece, utilizziamo la definizione (1.5) in cui aggiungiamo e sottraiamo il termine  $\frac{Z^* e^2}{r_i}$

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{i=1,2} \left( t_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) = \sum_{i=1,2} \left( t_i - \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{Z^* e^2}{r_i} - \frac{Z^* e^2}{r_i} \right) = \\ &= H_0(Z^*) - 2(Z - Z^*) \frac{e^2}{r} \end{aligned} \quad (3.19)$$

A questo punto, inserendo l'equazione (3.19) nella (3.16), otteniamo

$$\begin{aligned} \langle \Phi(Z^*) | H_0(Z) | \Phi(Z^*) \rangle &= \langle \Phi(Z^*) | H_0(Z^*) | \Phi(Z^*) \rangle + \\ &- 2(Z - Z^*) \langle \Phi(Z^*) | \frac{e^2}{r} | \Phi(Z^*) \rangle \end{aligned} \quad (3.20)$$

Per l'equazione (1.24), il valore del primo elemento di matrice è  $2(Z^*)^2 \varepsilon_1$  dove  $\varepsilon_1$  è l'energia dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale

$$E_n = \frac{-m Z^2 e^4}{(4\pi \epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = \frac{-Z^2}{2} \left( \frac{1}{137.035} \right)^2 \frac{m c^2}{n^2} \quad (3.21)$$

e vale -13.604 eV; mentre l'ultimo termine della (3.20) può essere espresso in funzione dell'energia potenziale media nell'atomo idrogenoide di carica  $Z^*$

$$\begin{aligned}
& - 2 (Z - Z^*) \langle \Phi(Z^*) | \frac{e^2}{r} | \Phi(Z^*) \rangle = \\
& = 2 \left( \frac{Z}{Z^*} - 1 \right) \langle \Phi(Z^*) | \frac{-Z^* e^2}{r} | \Phi(Z^*) \rangle = \\
& = 2 \left( \frac{Z}{Z^*} - 1 \right) \langle V(Z^*) \rangle
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Calcoliamo, ora, in maniera esplicita il valore di  $\langle V(Z^*) \rangle$  sugli stati fondamentali dell'atomo di elio.

Utilizzando allora, l'equazione (1.13) e ponendo  $c = \frac{Z^*}{a_0}$  si ha

$$\begin{aligned}
\langle V(c) \rangle &= 4 c^3 \int_0^\infty dr r^2 e^{-2cr} \frac{1}{r} = 4 c^3 \int_0^\infty dr r e^{-2cr} = \\
&= 4 c^3 \left\{ \left[ -\frac{r}{2c} e^{-2cr} \right]_0^\infty + \frac{1}{2c} \int_0^\infty dr e^{-2cr} \right\} = \\
&= 4 c^3 \left\{ \left[ -\frac{r}{2c} e^{-2cr} \right]_0^\infty + \frac{1}{2c} \left[ -\frac{e^{-2cr}}{2c} \right]_0^\infty \right\} = c
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Scrivendo poi, il risultato dell'integrale (3.23) in funzione di  $\varepsilon_1$  si trova

$$\langle V(Z^*) \rangle = 2 (Z^*)^2 \varepsilon_1. \tag{3.24}$$

Questo risultato può essere ottenuto anche applicando il teorema del viriale.[Fie95] Inserendo, ora l'espressione (3.24) nell'equazione (3.22) si ottiene

$$2 \left( \frac{Z}{Z^*} - 1 \right) \langle V(Z^*) \rangle = 2 \left( \frac{Z}{Z^*} - 1 \right) 2 (Z^*)^2 \varepsilon_1 \tag{3.25}$$

e sommando i vari termini si ha, per l'equazione (3.16)

$$\omega(Z^*) = \varepsilon_1 \left[ (-2 (Z^*)^2 + 4 Z Z^* - \frac{5}{4} Z^*) \right] \tag{3.26}$$

Adesso, per trovare il valore ottimale di  $Z^*$ , dobbiamo cercare il minimo di  $\omega(Z^*)$  rispetto al parametro variazionale  $Z^*$

$$\frac{\partial \omega(Z^*)}{\partial Z^*} = \frac{\partial}{\partial Z^*} [\varepsilon_1 (-2 (Z^*)^2 + 4 Z Z^* - \frac{5}{4} Z^*)] = 0 \tag{3.27}$$

da cui

$$-4Z^* + 4Z = \frac{5}{4} \implies Z^* = Z - \frac{5}{16} \tag{3.28}$$

La relazione (3.28) fornisce la carica nucleare efficace che ottimizza la funzione approssimata di prova.

Essa, come ci aspettavamo, risulta apprezzabilmente inferiore alla carica nucleare reale.

Possiamo interpretare questa scelta dal punto di vista fisico, osservando che il potenziale che agisce sui due elettroni non è quello del nucleo nudo, poiché la carica nucleare è parzialmente schermata dalla presenza degli elettroni stessi.

Con questo valore di  $Z^*$  si ha una migliore stima dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di elio.

Risulta infatti

$$\omega(Z^* = Z - \frac{5}{16}) = 2\varepsilon_1 (Z - \frac{5}{16})^2 = -77.479 \text{ eV} \quad (3.29)$$

Osserviamo che il risultato (3.29) è, ora, più vicino al valore sperimentale dei risultati ottenuti con la teoria perturbativa.

Si possono avere stime ancora più precise se si parte da funzioni di prova che contengono un numero maggiore di parametri da variare.

# Capitolo 4

## Risultati e conclusioni

In questo capitolo conclusivo presenteremo i risultati ottenuti applicando le tecniche di soluzione dell'equazione di Schrödinger presentate nei capitoli precedenti, ad altri sistemi atomici a tre corpi. Questi sistemi contengono sempre due elettroni, ma il numero di protoni all'interno del nucleo è superiore a due. Gli atomi in questione sono quindi ionizzati.

La Tabella 4.1 mostra le energie di questi sistemi calcolate con i metodi perturbativo e variazionale.

**Tabella delle energie per alcuni sistemi atomici a tre corpi.**

Atomo	Z	$-E_0$	$-E_{pert,1}$	$-E_{pert,2}$	$-E_{var}$	$-E_{exp}$
He	2	108.832	74.822	74.856	77.479	78.988
Li	3	244.886	193.870	193.885	196.514	198.084
Be	4	435.328	367.308	367.317	369.965	371.576
B	5	680.200	595.175	595.180	597.832	599.502
C	6	979.488	877.458	877.462	880.115	881.885
N	7	1333.192	1214.157	1214.160	1216.814	1218.741
O	8	1741.312	1605.272	1605.274	1607.929	1610.068
F	9	2203.848	2050.803	2050.805	2053.460	2055.909

Tabella 4.1:  $E_0$  è l'autovalore dell'Hamiltoniana  $H_0$ ;  $E_{pert,1}$  e  $E_{pert,2}$  rappresentano i valori delle energie corretti al primo e al secondo ordine perturbativo, mentre  $E_{var}$  e  $E_{exp}$  sono, rispettivamente, l'energia calcolata con il metodo variazionale e il valore sperimentale. Tutti i risultati sono espressi in eV.

Nella Tabella 4.1,  $E_0$  è l'autovalore dell'Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ , in cui si è ignorata l'interazione fra gli elettroni (equazione 1.8),

$$E_0 = 2 \varepsilon_1 Z^2 = 2 [Z^2 (-13.604)] eV, \quad (4.1)$$

$E_{pert,1}$  è il valore dell'energia del sistema atomico dove si tiene conto della correzione al primo ordine perturbativo ossia

$$E_{pert,1} = E_0 + \Delta\omega_1 = E_0 + \frac{5}{8} \frac{Z}{a_0} e^2 \quad (4.2)$$

### Confronto percentuale dei risultati

Atomo	$Z$	$\Delta E_0$	$\Delta E_{pert,1}$	$\Delta E_{pert,2}$	$\Delta var$
He	2	37.783	5.274	5.231	1.910
Li	3	23.627	2.127	2.120	0.793
Be	4	17.158	1.148	1.146	0.433
B	5	13.461	0.722	0.721	0.279
C	6	11.068	0.502	0.502	0.201
N	7	9.391	0.376	0.376	0.158
O	8	8.151	0.298	0.298	0.133
F	9	7.196	0.248	0.248	0.119

Tabella 4.2: Scarto percentuale (4.5) rispetto al valore sperimentale.

Il valore  $E_{pert,2}$  considera anche la correzione all'energia al secondo ordine

$$E_{pert,2} = E_0 + \Delta\omega_1 + \Delta\omega_2 \quad (4.3)$$

dove  $\Delta\omega_2$  è stato calcolato numericamente come descritto in appendice C.

Nella Tabella 4.1 abbiamo indicato con  $E_{exp}$  il valore sperimentale dell'energia del sistema [Gal89] e con  $E_{var}$  l'energia calcolata con la tecnica variazionale ossia

$$\begin{aligned} E_{var} &= -2 \frac{m c^2 e^4}{(4 \pi \varepsilon_0)^2} \frac{Z^*}{2 \hbar^2 c^2} = \\ &= 2 \left( -13.604 \text{ eV} \right) \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

dove  $\varepsilon_1 = -13.604 \text{ eV}$  è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno (equazione 1.18) e  $Z^*$  è il parametro variazionale.

Le energie hanno valori negativi perché sono le energie necessarie per strappare un elettrone dal sistema.

Dalle due tabelle emerge subito che, sia la teoria perturbativa, sia quella variazionale, migliorano l'accordo dei risultati con il valore sperimentale. Si vede infatti dalla Tabella 4.1, che i valori corretti mediante la tecnica perturbativa e variazionale si avvicinano molto di più a  $E_{exp}$ , rispetto a  $E_0$ , autovalore dell'Hamiltoniana imperturbata.

Per confrontare e discutere meglio i risultati, presentiamo nella Tabella 4.2, lo scarto percentuale

$$\Delta = \frac{|E - E_{exp}|}{E_{exp}} \times 100 \quad (4.5)$$

Le  $\Delta$  forniscono una stima percentuale di quanto  $E_0$ ,  $E_{pert,1}$ ,  $E_{pert,2}$  e  $E_{var}$ , si discostano dal valore sperimentale.

Nelle due tabelle, abbiamo espresso i risultati fino alla terza cifra decimale per mostrare la differenza dei valori dell'energia ottenuti con la tecnica perturbativa ai due ordini.

Notiamo che la correzione al secondo ordine perturbativo diventa meno importante

al crescere del numero atomico  $Z$ .

Dalla Tabella 4.2 si vede inoltre, che sia per la teoria perturbativa sia per quella variazionale, gli scarti diventano sempre più piccoli al crescere di  $Z$ .

Questo fatto si giustifica perché all'aumentare di  $Z$ , cresce il termine di campo medio e l'energia di repulsione elettrostatica fra gli elettroni diminuisce rispetto all'energia d'interazione attrattiva fra gli elettroni e il nucleo. Pertanto, il termine perturbativo diventa meno importante e migliora così l'accordo con i valori sperimentali.

All'inizio del lavoro, era difficile fare delle previsioni se fosse più efficace la tecnica perturbativa o variazionale. I nostri calcoli mostrano che per tutti i sistemi atomici in esame, il valore dell'energia ottenuto con la tecnica variazionale è più vicino al valore sperimentale.

Quanto detto è chiaro se si guarda ad esempio, ai dati riportati per l'atomo di elio: si ha uno scarto percentuale pari a 5.231% per la teoria perturbativa e pari a 1.910% per il principio variazionale. Una notevole differenza tra i risultati ottenuti con le due tecniche rimane comunque, anche per tutti gli altri sistemi a tre corpi presi in esame.

In principio la tecnica perturbativa è esatta perché converge al vero autovalore dell'Hamiltoniana. La tecnica variazionale è invece approssimata perché, limitando la ricerca del minimo in un sottospazio dello spazio di Hilbert formato da funzioni d'onda di prova, ottiene un limite superiore rispetto al vero autovalore. Dal punto di vista pratico però, abbiamo visto dai risultati ottenuti, che la teoria variazionale è più efficiente della tecnica perturbativa. La convergenza dello sviluppo perturbativo è molto lenta, nel raggiungere il corretto valore dell'energia.

Tenendo conto del termine principale del secondo ordine infatti, abbiamo ottenuto delle correzioni alla seconda cifra decimale per l'energia del sistema atomico.

Il principio variazionale risulta invece, più efficace rispetto al metodo perturbativo. Probabilmente, perché per la teoria variazionale, abbiamo introdotto, un parametro nuovo nella funzione d'onda di prova.

Abbiamo interpretato questo parametro che modifica le funzioni d'onda di prova, come se simulasse un effetto di schermo della carica nucleare da parte degli elettroni. Se la presenza di un parametro variazionale produce risultati molto buoni, è plausibile sperare che utilizzando funzioni di prova più complesse, contenenti più parametri, i risultati possano migliorare. La giustificazione fisica di un eventuale miglioramento della base di funzioni di prova, può venire dalla considerazione che in realtà, l'efficacia dello schermo non è uniforme all'interno dell'atomo. Ad esempio ci aspettiamo che l'effetto di schermo della carica nucleare sia importante nel caso in cui l'elettrone si trova in prossimità del nucleo, mentre a causa della correlazione repulsiva degli elettroni, questo effetto risulta trascurabile nella situazione in cui i due elettroni sono lontani dal nucleo.

# Ringraziamenti

Alla fine di questa trattazione, non poteva mancare una pagina per i ringraziamenti....

Grazie alla mia famiglia, grazie a papà, alla mamma, a Monia, ad Annachiara e a Michele che durante tutti questi anni mi hanno sempre sostenuto ed incoraggiato.

Ringrazio poi, tutti i professori ed in particolare il Prof. Co' che mi ha aiutato e seguito con infinita pazienza, in ogni parte del lavoro.

Grazie alle mie nonne, a tutti gli zii e ai miei cugini.

Grazie a Sabrina e ad Antonella perchè mi hanno sopportato quasi tutti i giorni, in quest'ultimo anno.

Grazie a tutti i miei "*colleghi*" ...grazie a Costantino, Luigi M., Marco, Alessandra P., Serena, Giovanni, Adriano, Leonardo, Celeste, Mirko, Vittorio, Salvatore, Alessandra C., Elisabetta e un grazie particolare ad Alberto e Luigi D.R. che mi hanno aiutato anche durante il lavoro di tesi.

Grazie agli amici più cari, a Valentina, Laura P., Alessio, Paola, Gabriele Caroppo e Laura T.

Grazie a tutti i miei amici del clu, grazie a Elena, Sara, Andrea, Michela, Nataschia, Piero, Elisabetta, Mariangela, Grazia, Francesca, M.Rosaria, Vincenzo, Maria, Mariella, Elisabetta, Matteo e Giorgio.

Grazie a tutti gli amici del Fiorini, grazie al Prof. Fernando, a Saletta, ai ragazzi di gs di Supersano, alla Prof.ssa Pulimeno, a Mariarosa, a Daniela, ad Ilenia e a Luciano.

Grazie davvero a tutti perchè sono sicura che io, da sola, non sarei mai riuscita a combinare nulla di buono.

Grazie!!



# Appendice A

## Calcolo dell'elemento di matrice per il primo ordine perturbativo

Calcoliamo il valore di aspettazione del potenziale V, equazione (2.17)

$$\langle \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) | V | \phi_\gamma(1) \phi_\delta(2) \rangle = e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^2 \frac{1}{r_2} R_{10}^2(r_2) \right] \quad (6)$$

dove

$$R_{10} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (7)$$

Per semplificare i calcoli poniamo

$$k = \frac{4 Z^3}{a_0^3} \quad (8)$$

e

$$c = \frac{2 Z}{a_0} \quad (9)$$

Calcoliamo separatamente i vari pezzi, a partire dal secondo integrale in parentesi quadre

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 R_{10}^2(r_2) &= k \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-c r_2} = \\ &= k \left\{ \left[ r_2 \left( \frac{1}{c} \right) e^{-c r_2} \right]_{r_1}^\infty + \frac{1}{c} \int_{r_1}^\infty dr_2 e^{-c r_2} \right\} = \\ &= k \left\{ \frac{r_1}{c} e^{-c r_1} + \frac{1}{c} \left[ -\frac{e^{-c r_2}}{c} \right]_{r_1}^\infty \right\} = \\ &= \frac{k}{c} e^{-c r_1} \left( r_1 + \frac{1}{c} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Calcoliamo ora

$$\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) = \frac{1}{r_1} k \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-c r_2} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{k}{r_1} \left\{ \left[ r_2^2 e^{-cr_2} \left( -\frac{1}{c} \right) \right]_0^{r_1} + \frac{2}{c} \int_0^{r_1} dr_2 r_2 e^{-cr_2} \right\} = \\
&= \frac{k}{r_1} \left\{ -\frac{r_1^2}{c} e^{-cr_1} + \frac{2}{c} \left\{ \left[ -\frac{r_2}{c} e^{-cr_2} \right]_0^{r_1} + \frac{1}{c} \left[ -\frac{e^{-cr_2}}{c} \right]_0^{r_1} \right\} \right\} = \\
&= \frac{k}{r_1} \frac{1}{c} \left\{ -\frac{r_1^2}{c} e^{-cr_1} + \frac{2}{c} \left[ -\frac{r_1}{c} e^{-cr_1} + \frac{1}{c} \left( -\frac{e^{-cr_1}}{c} + \frac{1}{c} \right) \right] \right\} = \\
&= \frac{k}{r_1} \frac{1}{c} \left\{ -r_1^2 e^{-cr_1} - \frac{2}{c} r_1 e^{-cr_1} - 2 \frac{e^{-cr_1}}{c^2} + \frac{2}{c^2} \right\} = \\
&= \frac{k}{c} \left\{ -r_1 e^{-cr_1} - \frac{2}{c} e^{-cr_1} - \frac{2}{c^2} \frac{e^{-cr_1}}{r_1} + \frac{2}{r_1 c^2} \right\} \tag{11}
\end{aligned}$$

Quindi, il valore in parentesi quadre della (6) è

$$\begin{aligned}
&\frac{k}{c} \left\{ -\frac{2}{c} e^{-cr_1} - \frac{2}{c^2} \frac{e^{-cr_1}}{r_1} + \frac{2}{r_1 c^2} - r_1 e^{-cr_1} + r_1 e^{-cr_1} + \frac{e^{-cr_1}}{c} \right\} = \\
&= \frac{k}{c} \left( -\frac{e^{-cr_1}}{c} - \frac{2}{c^2} \frac{e^{-cr_1}}{r_1} + \frac{2}{r_1 c^2} \right) \tag{12}
\end{aligned}$$

Integrando in  $r_1$  si ha

$$\begin{aligned}
&\frac{k^2}{c} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-cr_1} \left( \frac{2}{c^2} \frac{e^{-cr_1}}{r_1} - \frac{e^{-cr_1}}{c} - \frac{2}{c^2} \frac{1}{r_1} \right) = \\
&= -2 \frac{k^2}{c^3} \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2cr_1} - \frac{k^2}{c^2} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2cr_1} + 2 \frac{k^2}{c^3} \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{cr_1} = \\
&= -2 \frac{k^2}{c^3} \left( \frac{1}{4c^2} \right) - \frac{k^2}{c^2} \left( \frac{1}{4c^3} \right) + 2 \frac{k^2}{c^3} \left( \frac{1}{c^2} \right) = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{k^2}{c^5} - \frac{1}{4} \frac{k^2}{c^5} + 2 \frac{k^2}{c^5} = \frac{5}{4} \frac{k^2}{c^5} \tag{13}
\end{aligned}$$

Inserendo poi le espressioni (8) e (9), risulta che

$$\begin{aligned}
&\langle \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) | V | \phi_\gamma(1) \phi_\delta(2) \rangle = e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \\
&\left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^2 \frac{1}{r_2} R_{10}^2(r_2) \right] = e^2 \frac{5}{8} \frac{Z}{a_0} \tag{14}
\end{aligned}$$

# Appendice B

## Metodo numerico per il calcolo dell'elemento di matrice del secondo ordine perturbativo

L'integrale

$$\langle 1s\ 2s | V | 1s\ 1s \rangle = e^2 \int_0^\infty dr_1\ r_1^2\ R_{10}^2(r_1) \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2\ r_2^2\ R_{10}(r_2) R_{20}(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2\ r_2\ R_{10}(r_2) R_{20}(r_2) \right] \quad (15)$$

che, fisicamente rappresenta la correzione al secondo ordine all'energia per un sistema atomico, è stato calcolato utilizzando un codice scritto in linguaggio C riportato in appendice C.

Questo si basa sulla tecnica del "*punto di mezzo*" per il calcolo degli integrali.

Abbiamo utilizzato la formula seguente

$$\int dx\ f(x) \sim \left( \sum_{i=2}^{n-1} f_i \right) h + \frac{1}{2} (f_1 + f_n) + O(h^3) \quad (16)$$

dove  $h$  è il passo che abbiamo scelto per dividere l'intervallo d'integrazione in segmenti della stessa lunghezza ed  $n$  rappresenta il numero di questi segmenti.

Nell'equazione (16),  $O(h^3)$  rappresenta invece, l'errore che si commette trascurando gli altri termini di ordine superiore della serie.

Prima di tutto, abbiamo verificato il corretto funzionamento del nostro codice utilizzando delle funzioni integrande più semplici.

L'integrale che vogliamo calcolare, come si vede dall'equazione (15) si estende da zero all'infinito.

Dal punto di vista numerico si tratta di valutare il massimo valore dell'intervallo d'integrazione, oltre il quale il valore dell'integrale varia in quantità irrilevanti.

Per verificare queste considerazioni, abbiamo studiato il comportamento delle funzioni integrande presenti nell'integrale (15).

Abbiamo posto

$$\int_0^\infty dr_1 F(r_1) = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \quad (17)$$

e

$$\int_{r_1}^\infty dr_2 F_1(r_2) = \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 R_{10}(r_2) R_{20}(r_2) \quad (18)$$

dove  $r_1$  e  $r_2$  sono le distanze dei due elettroni dal nucleo.

L'espressione esplicita delle funzioni d'onda è

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (19)$$

e

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (20)$$

Nelle Figure 1 e 2, abbiamo riportato i valori di  $r$ , espressi in  $\text{\AA}$ , sull'asse delle ascisse e i valori di  $F(r)$  e  $F_1(r)$  per  $Z = 2$ , sull'asse delle ordinate.

Le dimensioni di  $F(r)$  e  $F_1(r)$  sono espresse rispettivamente in  $(\text{\AA})^{-1}$  e  $(\text{\AA})^{-2}$ .

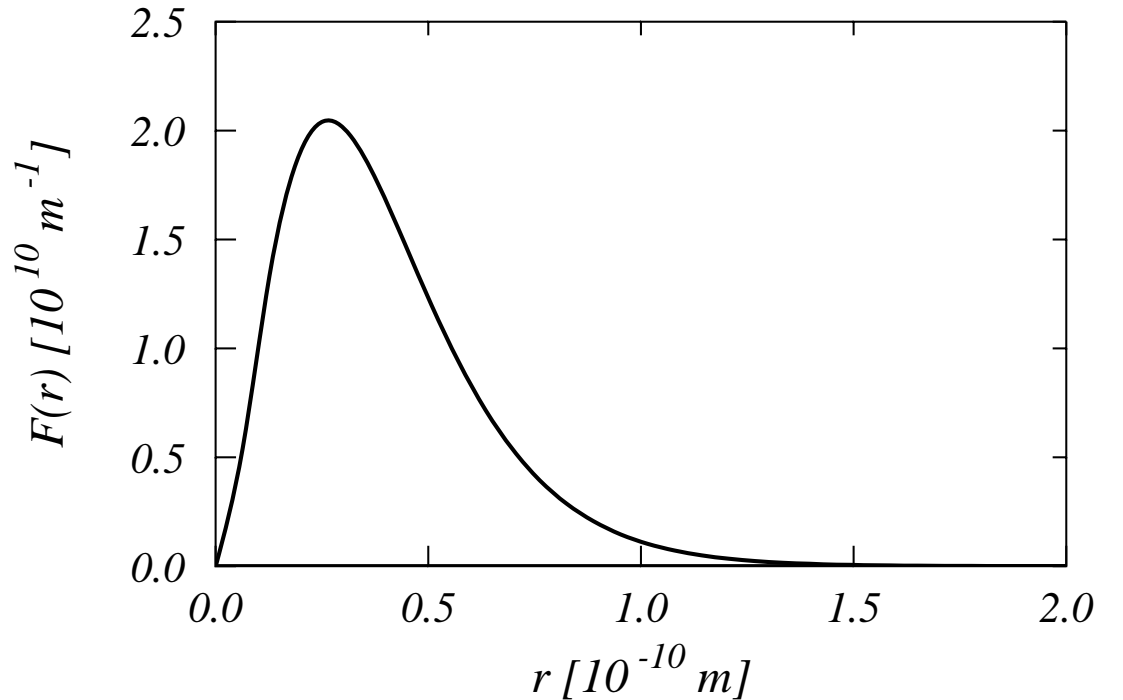


Figura 1: Funzione  $F(r)$  espressa in  $(\text{\AA})^{-1}$ ; equazione (17) per  $Z=2$

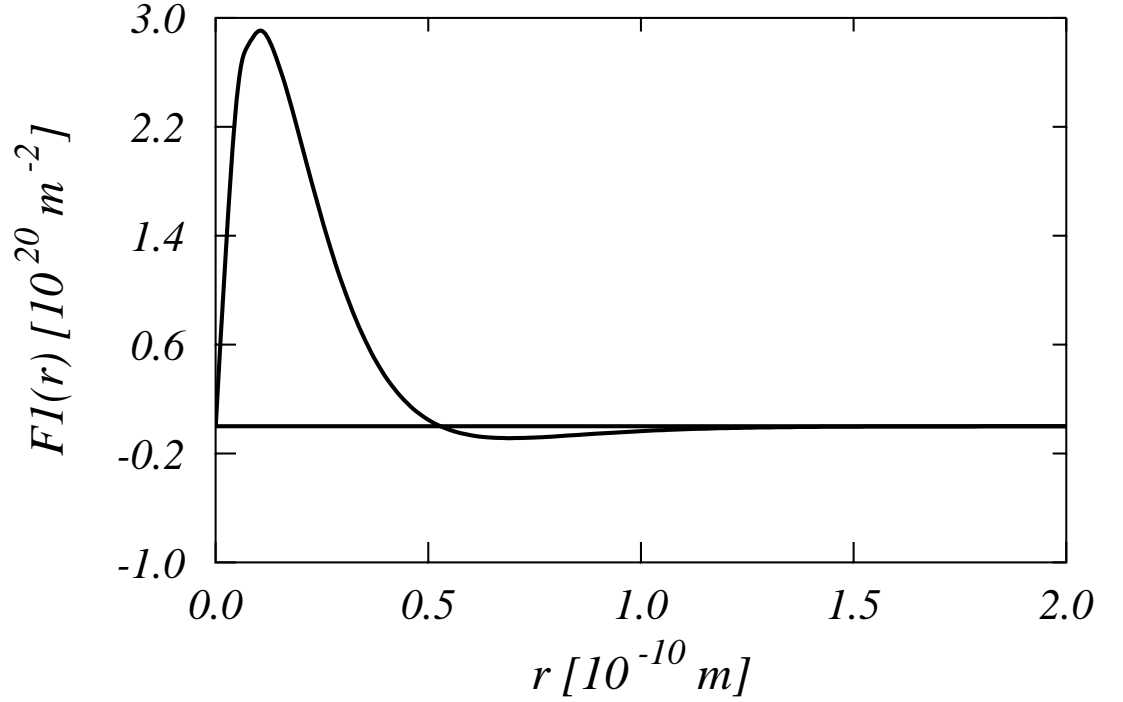


Figura 2: Funzione  $F_1(r)$  espressa in ( $\text{\AA}^{-2}$ ); equazione (18) per  $Z=2$

Dalla Figura 1 si vede che  $F(r)$  è, come già ci aspettavamo, una funzione tutta positiva e non presenta alcun nodo.

Facciamo notare inoltre, che per valori di  $r > 1.5 \text{ \AA}$  la funzione risulta molto piccola. La Figura 2 mostra l'andamento di  $F_1(r)$ .

La curva interseca l'asse delle ascisse per  $r = 0.5 \text{ \AA}$ . La presenza di questo nodo si giustifica perché, come si vede dall'equazione (18),  $F_1(r)$  contiene la funzione radiale per  $n = 2$ ,  $R_{20}(r)$ . Una proprietà di tutte le funzioni radiali è, infatti, quella di presentare  $n - 1$  nodi, dove  $n$  è il numero quantico principale.

Per l'equazione (20), si ha un nodo per un valore di  $r$  tale che

$$\begin{aligned}
 2 - \frac{Z r}{a_0} &= 0 \\
 \Rightarrow r &= \frac{2 a_0}{Z}
 \end{aligned} \tag{21}$$

Per l'atomo di elio  $Z = 2$ , quindi il nodo si ha per  $r = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ , come avevamo già osservato dallo studio del grafico.

In definitiva, abbiamo calcolato l'integrale (15) imponendo che l'intervallo d'integrazione si estenda da zero a  $3 \text{ \AA}$ , e abbiamo suddiviso questo intervallo in 100 punti.

Abbiamo verificato che il valore degli integrali rimane costante variando del 10% il

massimo valore dell'integrazione.

Il calcolo dell'integrale ci ha fornito una correzione al secondo ordine pari a 0.035 eV per l'energia dell'atomo di elio.

# Appendice C

## Codice numerico per il secondo ordine perturbativo

```
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#define a0 0.529
#define Z 2

double F(double r1)
{
    double y= 4*(pow(Z/a0,3))*r1*r1*exp(-2*Z*r1/a0);
    return y;
}

double F1(double r2)
{
    double y1= r2*r2*1/sqrt(2)*(pow(Z/a0,3))*exp(-2*Z*r2/a0)*(2-(Z*r2/a0));
    return y1;
}

double F2(double r2)
{
    double y2= r2*1/sqrt(2)*(pow(Z/a0,3))*exp(-2*Z*r2/a0)*(2-(Z*r2/a0));
    return y2;
}

int main(int argc, char *argv[])
```

```

{

    float a;
    float b;
    int n;
    double r1;
    double r2;
    float h;
    double j2;
    double j1;
    double j;
    int i,k,l;
    double inf;

    printf("Inserisci gli estremi d'integrazione dell'intervallo [a,b]: \n");
    scanf("%f",&a);
    scanf("%f",&b);
    if(a==b)
    {
        printf("\n L'integrale e' nullo");
    }
    else
    {
        printf("Inserisci il numero di rettangoli in cui vuoi dividere l'intervallo\n");
        scanf("%d",&n);

        h=(b-a)/n;
        inf=b;

        // calcolo del primo integrale
        j=0;
        r1 = a;
        for(i=0;i<n;i++)
        {

            // calcolo del secondo integrale
            j1 = 0;
            r2 = 0;

            for(k=0;k<n;k++)
            {
                j1= j1 + F1(r2+h/2)*h;
                r2+=h;
            }
        }
    }
}

```



```

    }
    // fine del secondo integrale

    // calcolo del terzo integrale
    j2 = 0;
    r2 = r1;

    for(l=0;l<n;l++)
    {
        j2=j2 + F2(r2+h/2)*h;
        r2+=h;
    }

    j = j + (F(r1+h/2)+(j1/(r1+h/2) + j2))*h;
    r1+=h;
}

printf("\nL'integrale della funzione e' %lf\n", j);
}

system("PAUSE");
return 0;
}

```

# Bibliografia

- [Coh77] Cohen-Tannoudji C., Diu B. and Laoe F.; *Quantum Mechanics*; HERMANN, Parigi (1977).
- [Fie95] Fieschi R. and De Renzi R.; *Struttura della materia*; NUOVA ITALIA, Roma (1995).
- [Gal89] Galindo A. and Pascual P.; *Mecànica Cuaàntica*; EUDEMA, Madrid (1977).
- [Mes72] Messiah A.; *Quantum Mechanics*; DUNOD, Parigi (1972).
- [Res85] Resnick R. and Eisberg R.; *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*; JOHN WILEY & SONS, New York (1985).
- [Sak94] Sakurai J. J.; *Modern Quantum Mechanics*; ADDISON-WESLEY, New York (1994).