

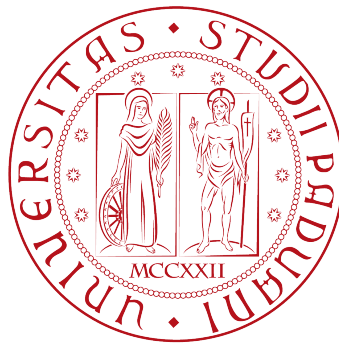
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA "G. GALILEI"  
Corso di laurea in Fisica

**Metodo degli integrali di Talmi nella base  
dell'atomo di idrogeno e applicazioni**

*Laureando:*  
Jacopo Schiavon

*Relatore:*  
Dr. Lorenzo Fortunato



11 Dicembre 2014



## Abstract

La base dell'atomo di idrogeno viene utilizzata per studiare un operatore generico attraverso il metodo di Talmi. Si ottengono delle espressioni esplicite per i coefficienti di Brody-Moshinsky e per gli integrali di Talmi. Si applica poi questo metodo allo studio dello stato fondamentale dello ione molecolare  $H_2^+$ , ottenendo l'espressione analitica del generico elemento di matrice dell'operatore Hamiltoniano nella base scelta. I risultati numerici vengono poi confrontati con i valori riportati da Ning e Yan [4] e se ne discutono le caratteristiche principali. Si osserva che il metodo converge rapidamente.



# INDICE

---

<b>Introduzione</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>1 Potenziale generico</b> . . . . .	<b>5</b>
1.1 Scelta della base . . . . .	5
1.2 Coefficienti del potenziale generico . . . . .	6
1.3 Calcolo della parte radiale . . . . .	7
1.4 Integrali di Talmi . . . . .	8
<b>2 Hamiltoniana di <math>H_2^+</math></b> . . . . .	<b>11</b>
2.1 Definizione del problema . . . . .	12
2.2 Calcolo degli elementi di matrice immediati . . . . .	12
2.3 Sviluppo in multipoli del potenziale . . . . .	13
2.4 Hamiltoniana completa . . . . .	15
<b>3 Risultati numerici</b> . . . . .	<b>17</b>
3.1 Base composta da un solo termine . . . . .	17
3.2 Ampliamento della base ai livelli energetici successivi . . . . .	18
<b>4 Conclusioni</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>A Atomo di idrogeno</b> . . . . .	<b>25</b>
A.1 Risoluzione della parte angolare dell'equazione . . . . .	25
A.2 Risoluzione della parte radiale . . . . .	27
A.3 Calcolo delle autofunzioni . . . . .	29
<b>Bibliografia</b> . . . . .	<b>31</b>



# INTRODUZIONE

---

Lo scopo di questo lavoro è determinare un metodo computazionalmente efficiente per ottenere una valida approssimazione per il calcolo degli elementi di matrice di un generico operatore in una base nota, e in particolare di operatori Hamiltoniani relativi a sistemi di grande interesse fisico, servendosi del metodo di Talmi (vedi [1]).

In meccanica quantistica, la risoluzione di un sistema attraverso il calcolo delle autofunzioni e degli autovalori del suo operatore Hamiltoniano, per la gran parte dei sistemi fisici di interesse non è possibile esattamente. Questo problema emerge immediatamente non appena ci si interessa di gruppi di tre o più particelle interagenti fra loro, rendendo di fatto praticamente impossibile l'utilizzo di metodi analitici esatti ab-initio, ed è evidentemente di grande rilevanza in quasi tutti gli ambiti della fisica moderna, da quello atomico e molecolare fino a quello nucleare.

Per risolvere questi inconvenienti si utilizzano quindi metodi approssimati, il cui valore è misurato sulla capacità di garantire un risultato confrontabile con l'esperimento sfruttando capacità di calcolo il più possibile contenute. Il metodo più largamente utilizzato è sicuramente la teoria hamiltoniana perturbativa, che è ancora oggetto di intenso studio da parte dei fisici matematici.

Questo lavoro si occupa di studiare un approccio alternativo, detto di Talmi, al problema. Il metodo degli integrali di Talmi si basa sull'idea che è sempre possibile, nota una base completa dello spazio (ad esempio  $|\psi_i\rangle$ ), scrivere l'operatore Hamiltoniano oggetto dello studio come una infinita quantità di elementi  $\langle\psi_i|\mathcal{H}|\psi_j\rangle$ . A questo punto, per poter calcolare gli autovalori dell'operatore da studiare ci si può ridurre a studiare gli autovalori di un numero finito  $N$  di questi elementi di matrice, sapendo che nel limite di  $N \rightarrow \infty$  gli autovalori in esame convergeranno al valor vero.

Nello specifico, si cercherà di determinare l'espressione degli elementi di matrice di un operatore tensoriale, esprimendoli nella base delle autofunzioni dell'atomo di idrogeno, la cui forma è nota analiticamente. La tesi sarà basata principalmente su quanto fatto nel testo di Moshinsky e Smirnov [2], utilizzando però la base dell'atomo di idrogeno invece che quella dell'oscillatore armonico.

Il motivo di questa scelta diventa evidente non appena si pensa alla forma del potenziale armonico, che va come  $r^2$ , e a quella del potenziale di tipo Coulombiano dell'atomo di idrogeno, che va come  $r^{-1}$ . Le autofunzio-

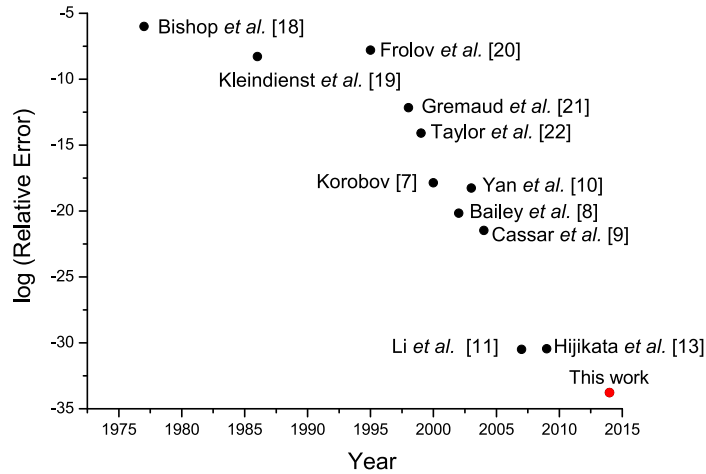


Figura 1: Progressi nei calcoli teorici per l'energia di ground state dello ione molecolare  $H_2^+$ , in ascissa il logaritmo dell'errore relativo sul valore calcolato. Immagine tratta da [4].

ni di quest'ultimo, quindi, saranno più adeguate a descrivere i potenziali che si incontrano maggiormente in fisica atomica e molecolare, quasi tutti di tipo Coulombiano a loro volta, e quindi a parità di bontà dell'approssimazione, saranno sufficienti meno termini rispetto a quelli necessari con l'oscillatore armonico, con evidente vantaggio computazionale.

Inoltre, un altro vantaggio è l'andamento asintotico delle funzioni d'onda, dal momento che nel caso dell'atomo di idrogeno questo è  $e^{-\alpha r}$ , mentre per l'oscillatore armonico le autofunzioni sono asintotiche a  $e^{-\alpha r^2}$ , dunque la base scelta sarà più opportuna per descrivere problemi in cui l'andamento asintotico della funzione d'onda vada come  $e^{-\alpha r}$  per  $r \rightarrow \infty$ , quali ad esempio le funzioni d'onda atomiche.

Per studiare una applicazione di quanto detto finora, verrà affrontato lo studio dello ione idrogeno molecolare  $H_2^+$  cercando di fornire una stima dell'energia non relativistica dello stato fondamentale. Verrà adottato un punto di vista variazionale che, come evidenziato nel 2004 da Cassar e Drake [3] e poi nel 2014 da Ning e Yan [4], fornisce la possibilità di raggiungere precisioni notevoli.

Lo studio dello ione idrogeno molecolare è di grande interesse in fisica atomica e molecolare, dal momento che è l'unico problema a tre corpi che sia risolvibile esattamente, è un ottimo banco di prova per testare metodi di indagine di tipo approssimato, da applicare poi a problemi non risolvibili esattamente. Inoltre, sono stati effettuati calcoli con grande precisione numerica, raggiungendo accuratezze prodigiose, come si vede in figura 1, riportata nell'articolo di Ning e Yan [4]. Dal grafico si nota anche quanto il problema sia di interesse ancora oggi per la fisica atomica.



La tesi si articola in tre parti principali, che corrispondono ai tre capitoli nei quali è suddivisa: nel primo capitolo si calcolerà l'espressione del generico potenziale tensoriale in termini delle autofunzioni dell'atomo di idrogeno, determinando quindi la forma esplicita dei coefficienti  $F_p^{n'l'l}$  e degli integrali di Talmi  $I_p^{n'n}$ , mentre nel secondo questi risultati verranno applicati per determinare gli elementi di matrice della Hamiltoniana dello ione molecolare  $H_2^+$ , di particolare importanza nello studio della fisica nucleare, come detto precedentemente.

Nel terzo capitolo, infine, determineremo numericamente alcuni livelli energetici dello ione  $H_2^+$  utilizzando il software *Mathematica*<sup>®</sup> e li confronteremo con le predizioni teoriche più accurate, per valutare la qualità dell'approssimazione effettuata.



# 1 CALCOLO DELLA FORMA ESPLICITA DEGLI ELEMENTI DI MATRICE DI UN POTENZIALE GENERICICO

---

In questo capitolo verrà seguito il procedimento standard per il calcolo degli elementi di matrice attraverso il metodo di Talmi (vedi [1, 2, 5]), utilizzando però le autofunzioni dell'atomo idrogenoide. Per cominciare quindi verranno definite le espressioni delle funzioni d'onda in esame.

## 1.1 SCELTA DELLA BASE

Si introduce l'espressione dell'autofunzione  $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) \equiv |nlm\rangle$ , definizione che per completezza viene ricavata in Appendice A:

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(\mathbf{r}) &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ &= N_{nl}\alpha^{3/2}e^{-\frac{\alpha r}{n}}\left(\frac{2\alpha r}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\alpha r}{n}\right)Y_{lm}(\vartheta, \varphi),\end{aligned}\quad (1.1)$$

in cui  $\alpha = Z/a_0$  con  $a_0$  è il raggio di Bohr  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$  e  $\mu$  è la massa ridotta del sistema interagente protone-elettrone e vale  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e$ .

Il coefficiente  $Z$ , ovvero il numero atomico dell'atomo idrogenoide, può essere interpretato come un fattore di scala per la lunghezza caratteristica del sistema. Infatti nell'espressione (1.1),  $Z$  compare solo nel rapporto  $a_0/Z$ , dimensionalmente una distanza, che si può quindi pensare come la lunghezza propria dell'atomo oggetto di studio. In effetti, nel caso dell'atomo di idrogeno in cui  $Z = 1$ , il raggio di Bohr  $a_0$  rappresenta proprio la dimensione del primo orbitale atomico, quello dello stato fondamentale. In questa trattazione è conveniente lasciare  $Z$  come parametro variazionale, utilizzando dunque per ogni problema la lunghezza adatta alle sue dimensioni.

Diviene evidente a questo punto che, facendo variare  $Z$  in generale su tutti i reali positivi, la base che si ottiene non ha più senso fisico. Questo non è però influente, dal momento che la base che si sceglie per rappresentare un operatore può essere qualunque, a patto che sia completa. Il motivo per cui è stata scelta come base quella delle autofunzioni dell'atomo idrogenoide rimane comunque l'andamento asintotico delle funzioni (1.1).

L'espressione (1.1) presenta alcune differenze rispetto alla funzione d'onda (A.39) determinata in appendice, differenze di forma e non di sostanza che permetteranno di agevolare i calcoli successivi. Ad esempio, i polinomi di Laguerre  $L_\mu^\lambda(z)$  sono qui definiti (si veda in proposito [6]) da:

$$L_\mu^\lambda(z) = \sum_{i=0}^{\mu} \binom{\mu+\lambda}{\mu-i} \frac{(-z)^i}{i!}. \quad (1.2)$$

Questo comporta dei coefficienti  $N_{nl}$ , che vengono calcolati usualmente attraverso la normalizzazione della funzione d'onda e quindi attraverso il calcolo dell'integrale  $\int_{\mathbb{R}^3} \psi_{n'l'm}^*(\mathbf{r})\psi_{n'l'm}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , pari a:

$$N_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}. \quad (1.3)$$

Le funzioni armoniche sferiche sono quelle usuali, definite in termini dei polinomi associati di Legendre:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\vartheta), \quad (1.4)$$

in cui questi ultimi sono:

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)^l. \quad (1.5)$$

Si commenta ora brevemente la scelta della convenzione di fase. Usualmente, in meccanica quantistica, si utilizza la convenzione *Condon-Shortley*, in cui il termine  $(-1)^m$  non appare nei polinomi associati di Legendre ma nelle armoniche sferiche. Questa convenzione è utile nella trattazione dei momenti angolari e specificatamente per gli operatori di creazione e distruzione  $L_+$  e  $L_-$ . Nei calcoli qui esposti, però, non vi è questa necessità, dunque sarà utilizzata la convenzione opposta, dal momento che è quella seguita dal software *Mathematica*<sup>®</sup> (vedi infatti [7]) che sarà utilizzato per i calcoli numerici.

## 1.2 ESPRESSIONE DEGLI ELEMENTI DI MATRICE DEL POTENZIALE GENERICO COME PARTE RADIALE E ANGOLARE

Si vuole a questo punto calcolare gli elementi di matrice di una generica funzione tensoriale  $f(\mathbf{r})$ , rispetto a questa base di autofunzioni, ossia l'integrale:

$$\langle n'l'm'|f(\mathbf{r})|n'l'm\rangle = \iiint d\mathbf{r} \psi_{n'l'm'}^*(\mathbf{r})f(\mathbf{r})\psi_{n'l'm}(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

Per eseguire il calcolo si utilizza il fatto che la funzione  $f(\mathbf{r})$  è tensoriale, dunque esprimibile nella forma  $f(\mathbf{r}) = V(r)Y_{\lambda\mu}(\vartheta, \varphi)$ , ossia sia

decomponibile in una parte radiale e in una angolare. Grazie alla particolare espressione delle autofunzioni  $|nlm\rangle$ , a loro volta decomponibili in parte radiale e angolare (evidenziata nell'equazione (1.1)), è possibile scomporre l'integrale (1.6) nel prodotto di un termine angolare per uno radiale (il termine  $|lm\rangle$  indicherà d'ora in poi la parte angolare dell'espressione (1.1), ovvero il termine di armonica sferica):

$$\langle n'l'm'|V(r)Y_{\lambda\mu}(\vartheta, \varphi)|nlm\rangle = \langle l'm'|Y_{\lambda\mu}(\vartheta, \varphi)|lm\rangle \mathcal{R}(r), \quad (1.7)$$

in cui con  $\mathcal{R}(r)$  si indica l'integrale:

$$\mathcal{R}(r) = \int_0^\infty dr r^2 R_{n'l'}(r) V(r) R_{nl}(r). \quad (1.8)$$

La parte angolare di questo integrale è il ben noto integrale di tre armoniche sferiche che si può calcolare in modo standard grazie al teorema di *Wigner-Eckart*, come si può vedere ad esempio nel testo di Rose [8], ottenendo:

$$\begin{aligned} \langle l'm'|Y_{\lambda\mu}(\vartheta, \varphi)|lm\rangle &= (-1)^{m'} \sqrt{\frac{(2l+1)(2\lambda+1)(2l'+1)}{4\pi}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ m & \mu & -m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ m & \mu & -m' \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

in cui  $\begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ m & \mu & m' \end{pmatrix}$  è un simbolo 3j, definito a partire dai coefficienti di Clebsch-Gordan come:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \equiv \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{\sqrt{2j_3+1}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3 \rangle. \quad (1.10)$$

### 1.3 CALCOLO DEGLI INTEGRALI DELLA PARTE RADIALE E ESPRESSIONE DEI COEFFICIENTI DI BRODY-MOSHINSKY E DEGLI INTEGRALI DI TALMI

A questo punto rimane da calcolare la parte radiale  $\mathcal{R}(r)$ . Si inserisce quindi l'espressione della parte radiale delle (1.1) nell'integrale (1.8), sviluppando i polinomi di Laguerre in serie (ovvero sostituendo l'espressione (1.2) con gli opportuni coefficienti) e si ottiene:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(r) &= N_{n'l'} N_{nl} \sum_{h=0}^{n-l-1} \sum_{h'=0}^{n'-l'-1} (-1)^{h+h'} \left(\frac{2\alpha}{n}\right)^{h+l} \left(\frac{2\alpha}{n'}\right)^{h'+l'} \times \\ &\times \binom{n+l}{n-l-1-h} \binom{n'+l'}{n'-l'-1-h'} \frac{\alpha^3}{h!h'!} \times \\ &\int_0^\infty dr r^2 V(r) e^{-\alpha r \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n}\right)} r^{l+h+l'+h'} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Per migliorare questa scrittura si può introdurre un indice  $p \equiv 3 + l + l' + n + n'$  intero, che vari fra  $3 + l + l'$  e  $n + n' + 1$  (e che quindi è sempre maggiore di 3), in modo da poter riscrivere  $\mathcal{R}(r)$  come sommatoria di due quantità:

$$\mathcal{R}(r) = \sum_p F_p^{n'l'n_l} I_p^{nn'}(V(r)), \quad (1.12)$$

in cui i coefficienti  $F$  non dipendono dalla distanza e raccolgono tutti i termini costanti del potenziale. La loro espressione esplicita, in cui per semplicità di notazione sono lasciati indicati gli indici  $h'$  invece di sostituirli con  $h' = p - 3 - h - l - l'$ , è:

$$F_p^{n'l'n_l} = N_{n'l'} N_{n_l} \sum_{h=0}^{n-l-1} \left(\frac{2}{n'}\right)^{h'+l'} \left(\frac{2}{n}\right)^{h+l} \times \\ \times \frac{(-1)^{h+h'}}{h!h'!} \binom{n+l}{n-l-1-h} \binom{n'+l'}{n'-l'-1-h'}. \quad (1.13)$$

Gli integrali di Talmi  $I(V(r))$ , invece, raccolgono tutti i termini dipendenti da  $r$  e da  $\alpha$ , e si scrivono (utilizzando la sostituzione  $\eta_{nn'} = \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n}\right)$  per rendere la notazione più agile):

$$I_p^{nn'}(V(r)) = \int_0^\infty dr \alpha^p r^{p-1} e^{-\alpha r \eta_{nn'}} V(r), \quad (1.14)$$

e il loro valore ovviamente dipende dalla forma esplicita del potenziale.

#### 1.4 CALCOLO ESPlicito DI ALCUNI INTEGRALI DI TALMI PER POTENZIALI COMUNI

In questo paragrafo saranno calcolati esplicitamente gli integrali di Talmi per alcuni potenziali tipici. L'idea alla base è quella di riconoscere nell'integrale (1.14) una somiglianza con la forma della funzione  $\Gamma$  di Eulero (come è definita in [6]):

$$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt. \quad (1.15)$$

Ricordiamo brevemente che, affinché  $\Gamma(z)$  converga, è necessario che la parte reale  $\Re(z)$  sia strettamente positiva. Nel nostro caso, a questo scopo, ricordiamo che vale sempre  $p > 3$ , quindi in particolare che  $\Re(p) > 0$ . I risultati ottenuti sono riportati in tabella 1.1 a fronte.

Si può vedere che in tutti i casi la forma è molto simile, e che le condizioni di esistenza restringono i possibili potenziali che possiamo indagare. Infatti, poichè si richiede che  $\Re(p+s) > 0$  e  $p$  parte da 3, deve valere  $s > -3$ . Inoltre,  $k > 0$  è imposto dal fatto che  $\Re\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'} + \frac{k}{\alpha}\right) > 0$

$V(r)$	$I_p^{nn'}(V(r))$	Condizioni
1	$\frac{\Gamma(p)}{(\eta_{nn'})^p}$	
$r^s$	$\frac{\Gamma(p+s)}{\alpha^s \eta_{nn'}^{p+s}}$	$\Re(p+s) > 0$
$e^{-kr}$	$\alpha^p \frac{\Gamma(p)}{(\alpha \eta_{nn'} + k)^p}$	$\Re\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'} + \frac{k}{\alpha}\right) > 0$
$r^s e^{-kr}$	$\alpha^p \frac{\Gamma(p+s)}{(\alpha \eta_{nn'} + k)^{p+s}}$	$\Re\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'} + \frac{k}{\alpha}\right) > 0, \Re(p+s) > 0$

Tabella 1.1: Espressioni degli integrali di Talmi per alcuni potenziali tipici

deve valere per ogni  $n'$  e  $n$ , perciò al limite per  $n, n' \rightarrow \infty$  si ottiene  $k/\alpha > 0$ .

Entrambe queste condizioni, comunque, non limitano particolarmente i potenziali di interesse, ad esempio il potenziale Coulombiano ha una dipendenza da  $r^{-1}$  e quindi rientra fra quelli leciti.

Si affronta inoltre il caso in cui l'integrale non vada calcolato esattamente fra 0 e  $+\infty$ , ma fra 0 e un valore limitato  $R$ , oppure da un valore finito  $R$  fino all'infinito, nel caso di un potenziale di tipo polinomiale  $r^s$ . Questo integrale servirà nel seguito (sarà necessario al paragrafo 2.3) ed è utile per gestire tutti i casi in cui il potenziale è una funzione definita a tratti. In questo caso l'idea è di riconoscere la funzione *Gamma incompleta* (si veda nuovamente [6]), ovvero:

$$\Gamma(a, x) = \int_x^\infty e^{-t} t^{a-1} dt. \quad (1.16)$$

Infatti, in uno dei casi dobbiamo semplicemente fare alcune sostituzioni e ottenere la forma desiderata, nell'altro caso basta dividerlo in due parti:

$$\int_0^R dr \alpha^p r^s r^{p-1} e^{-\alpha r \eta_{nn'}} = \int_0^\infty dr \alpha^p r^s r^{p-1} e^{-\alpha r \eta_{nn'}} - \int_R^\infty dr \alpha^p r^s r^{p-1} e^{-\alpha r \eta_{nn'}}. \quad (1.17)$$

A questo punto la risoluzione è immediata, ed è riportata in tabella 1.2.

In questo caso, le condizioni sono leggermente diverse. Infatti, mentre la Gamma esiste sempre per  $p+s > 0$ , la funzione Gamma incompleta esiste per

$$p+s > 0 \quad \text{oppure se} \quad \alpha R \eta_{nn'} > 0. \quad (1.18)$$

Nel caso di questo lavoro, per la definizione di  $\alpha$ ,  $R$  e  $\eta_{nn'}$ , la condizione  $\alpha R \eta_{nn'} > 0$  è sempre verificata, perciò il secondo integrale (quello che va da  $R$  all'infinito) esiste sempre. Per quanto riguarda l'altro, le condizioni sulla definizione di  $p$  richiedono che valga  $s > -3$ . Si vedrà che queste richieste non saranno restrittive affatto.

Integrale	$I_p^{nn'}(V(r))$
$\int_0^R dr \alpha^p r^s r^{p-1} e^{-\alpha r \eta_{nn'}}$	$\frac{\Gamma(p+s) - \Gamma(p+s, \alpha R \eta_{nn'})}{\alpha^s \eta_{nn'}^{p+s}}$
$\int_R^\infty dr \alpha^p r^s r^{p-1} e^{-\alpha r \eta_{nn'}}$	$\frac{\Gamma(p+s, \alpha R \eta_{nn'})}{\alpha^s \eta_{nn'}^{p+s}}$

Tabella 1.2: Espressioni degli integrali di Talmi incompleti per potenziali di tipo polinomiale  $r^s$

Con queste tabelle è possibile calcolare agevolmente gli elementi di matrice di un'ampia gamma di potenziali di grande interesse fisico, che in genere si possono tradurre in modelli con una interazione di tipo polinomiale o esponenziale, ma il metodo è più generale e non è chiaramente limitato a questi casi.



# 2 ELEMENTI DI MATRICE PER L'HAMILTONIANA DELLO IONE $H_2^+$

---

In questo capitolo si svilupperà un'applicazione di quanto visto nel capitolo precedente, cercando di esprimere una forma analitica per gli elementi di matrice di una Hamiltoniana particolare, ovvero quella dello ione  $H_2^+$ , un sistema molecolare formato da due protoni e un solo elettrone. Lo

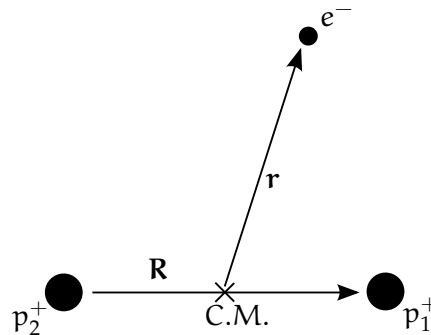


Figura 2.1: Rappresentazione schematica dello ione  $H_2^+$ .

schema del problema e le sue coordinate sono rappresentati in figura 2.1 in cui  $p_1^+$  e  $p_2^+$  sono i due protoni,  $e^-$  l'elettrone, mentre  $\mathbf{R}$  è il vettore che congiunge i due protoni (fissato, sarà un parametro variazionale per il calcolo dei risultati numerici) e  $\mathbf{r}$  il vettore che unisce il centro di massa C.M. della molecola all'elettrone.

In questo caso è appropriato studiare questa specie molecolare sulla base delle sole interazioni elettrostatiche (Coulombiane), trascurando effetti quantistici relativistici come la struttura fine, lo spin dell'elettrone o lo shift Lamb, dal momento che sono molto piccoli.

Si utilizzerà inoltre l'approssimazione di *Born-Oppenheimer*, in cui i due protoni, essendo molto più pesanti dell'elettrone, sono considerati in quiete. Questo permetterà di semplificare notevolmente i calcoli, dal momento che se si dovesse considerare anche il termine cinetico dei due protoni la base da utilizzare dovrebbe dipendere anche dalla loro posizione, raddoppiando le variabili in gioco.

## 2.1 DEFINIZIONE DEL PROBLEMA

L'operatore Hamiltoniano per questo sistema, utilizzando le notazioni di figura 2.1, può essere scritto come:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathcal{P}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}|}, \quad (2.1)$$

in cui si utilizzano le solite notazioni per l'operatore impulso  $\mathcal{P} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$  e per la massa ridotta  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e$ .

Per calcolare gli elementi di matrice di questo operatore si sfrutta l'ipotesi di linearità per calcolare gli elementi di matrice dei singoli elementi e poi sommarli. Al fine di agevolare il compito, sarà utilizzato il teorema del viriale (una dimostrazione ad esempio in [9] al capitolo 3), che permette di scrivere il termine cinetico in termini del potenziale di un atomo con due protoni coincidenti nel centro di massa.

Degli altri termini della Hamiltoniana, uno dipende solo da  $R$ , dunque è fissato (sarà utilizzato come parametro variazionale), mentre gli altri due saranno affrontati al paragrafo 2.3 attraverso la tecnica di sviluppo in multipoli.

## 2.2 CALCOLO DEGLI ELEMENTI DI MATRICE IMMEDIATI

Considerando il teorema del viriale nella sua espressione più generica, si può scrivere che per un generico potenziale a simmetria sferica e proporzionale a  $r^s$  il valore di aspettazione per l'operatore energia cinetica rispetto a una generica base che non dipenda dal tempo (o meglio, che dipenda dal tempo solo attraverso l'operatore di evoluzione temporale di una Hamiltoniana indipendente dal tempo) vale:

$$\langle T \rangle = \frac{s}{2} \langle V \rangle. \quad (2.2)$$

Nel caso in esame, il primo termine che compone l'Hamiltoniano (2.1) si può pensare come un operatore energia cinetica dell'Hamiltoniana dell'atomo idrogenoide, in cui il parametro  $\mu$  è visto non come massa ridotta, ma come un semplice parametro con dimensione di una massa. Il potenziale  $V(r)$ , quindi, sarà Coulombiano e proporzionale a  $r^{-1}$ .

Di conseguenza è sufficiente calcolare l'elemento di matrice di un potenziale del tipo  $V(r) = \frac{Ze^2\sqrt{4\pi}}{|r|} Y_{00}(\vartheta, \varphi)$ , in cui si indica con  $Z$  lo stesso parametro adimensionale utilizzato nella definizione della base (1.1). In questo modo, si sta sviluppando un potenziale idrogenoide nella sua base di autofunzioni, operazione immediata che, come si vede nell'appendice A, comporta un valore di aspettazione pari a:

$$\left\langle n'l'm' \left| \frac{Ze^2}{|r|} \right| nlm \right\rangle = -\frac{1}{2n^2} \frac{\mu (Ze^2)^2}{\hbar^2} \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (2.3)$$

che va poi moltiplicato per  $-\frac{1}{2}$ , ottenendo quindi un valore sempre positivo, come ci si aspetta dal fatto che quello che si sta calcolando è l'elemento di matrice di un'energia cinetica, che è definito positivo.

Il termine  $\frac{e^2}{|\mathbf{R}|}$ , dal momento che  $\mathbf{R}$  è una costante rispetto alla base scelta, fornisce un contributo costante e diagonale:

$$\left\langle n'l'm' \left| \frac{e^2}{|\mathbf{R}|} \right| nlm \right\rangle = \frac{e^2}{|\mathbf{R}|} \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \quad (2.4)$$

### 2.3 CALCOLO DEGLI INTEGRALI DI TALMI ATTRAVERSO LO SVILUPPO IN MULTIPOLI DEL POTENZIALE

Per i potenziali di interazione fra protoni ed elettrone si utilizza la tecnica dello sviluppo in multipoli. Infatti si può dimostrare (ad esempio in [10, pp. 146-148]) che  $1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ , per  $r > R$  si può scrivere come:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left( \frac{R}{r} \right)^l P_l(\cos \vartheta). \quad (2.5)$$

A questo punto, per il teorema di addizione delle armoniche sferiche si può scrivere (sono accorpati qui entrambi i casi, ossia quando  $r > R$  e quando  $r < R$ ) che:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \begin{cases} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\Theta, \Phi) Y_{kq}(\vartheta, \varphi) & \text{se } r \leq R, \\ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{R^k}{r^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\Theta, \Phi) Y_{kq}(\vartheta, \varphi) & \text{se } r > R, \end{cases} \quad (2.6)$$

se si indicano i due vettori in coordinate sferiche:  $\mathbf{r} = (r, \vartheta, \varphi)$  e  $\mathbf{R} = (R, \Theta, \Phi)$ .

#### 2.3.1 Potenziale del primo protone ( $p_1^+$ )

Nel caso del protone  $p_1^+$ , il potenziale da studiare è  $\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|}$ , in cui  $\mathbf{R}$  è un parametro fissato. Per agevolare i calcoli è opportuno scegliere il sistema di riferimento in modo che  $Y_{kq}^*(\Theta, \Phi)$  abbia la forma migliore, ovvero scegliere l'asse  $\hat{z}$  parallelo al vettore  $\mathbf{R}$  e perciò tale che risulti  $\mathbf{R}/2 = (R/2, 0, \Phi)$  con  $\Phi$  qualunque. Calcolando le armoniche sferiche in questo sistema di riferimento, si ottiene:

$$Y_{kq}^*(0, \Phi) = \begin{cases} 0 & \text{se } q \neq 0, \\ \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} & \text{se } q = 0. \end{cases} \quad (2.7)$$

Grazie a questo accorgimento, è possibile semplificare notevolmente l'espressione del potenziale e ottenendo:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} = \begin{cases} e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{(R/2)^{k+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k0}(\vartheta, \varphi) & \text{se } r \leq R/2, \\ e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(R/2)^k}{r^{k+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k0}(\vartheta, \varphi) & \text{se } r > R/2. \end{cases} \quad (2.8)$$

Il calcolo degli elementi di matrice si può quindi risolvere con i metodi visti al capitolo 1, in quanto il potenziale si può scrivere come prodotto di funzioni che dipendono dalle variabili angolari e di funzioni del raggio:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} V(r) Y_{k0}(\vartheta, \varphi), \quad (2.9)$$

ricordando che  $V(r)$  dipende da  $r$  in modo diverso a seconda che  $r \leq R$ .

A questo punto si può riscrivere quindi l'elemento di matrice di questo potenziale come:

$$\begin{aligned} \left\langle n'l'm' \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} \right| nlm \right\rangle &= \\ &= e^2 \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} \langle l'm' | Y_{k0}(\vartheta, \varphi) | lm \rangle \sum_p F_p^{n'l'n l} I_p^{n n' k}(V(r)), \end{aligned} \quad (2.10)$$

in cui la sommatoria sull'indice  $k$  è limitata fra  $|l-l'|$  e  $l+l'$  dalla proprietà triangolare dei momenti angolari.

La parte angolare si calcola usualmente con l'utilizzo dei coefficienti  $3j$ , ottenendo dunque:

$$\begin{aligned} \langle l'm' | Y_{k0}(\vartheta, \varphi) | lm \rangle &= (-1)^{m'} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2k+1)(2l+1)}{4\pi}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ m & 0 & -m' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

I coefficienti  $F_p^{n'l'n l}$  sono sempre calcolati attraverso l'espressione (1.13), mentre l'integrale di Talmi si spezza come somma di due integrali, ottenendo (indicando  $\eta_{nn'} = \frac{1}{n} + \frac{1}{n'}$ ):

$$\begin{aligned} I_p^{n n' k}(V(r)) &= \frac{\alpha^p}{(R/2)^{k+1}} \int_0^{R/2} r^{p+k-1} e^{-\alpha r \eta_{nn'}} dr + \\ &+ \alpha^p (R/2)^k \int_{R/2}^{\infty} r^{p-2-k} e^{-\alpha r \eta_{nn'}} dr. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Per risolvere questo integrale, si possono utilizzare nuovamente i risultati del paragrafo 1.4, specificatamente quanto riportato nella tabella 1.2,

calcolando quindi  $I_p^{nn'k}$ :

$$I_p^{nn'k}(V(r)) = \frac{\Gamma(p+k) - \Gamma(p+k, \alpha(R/2)\eta_{nn'})}{\alpha^k (R/2)^{k+1} \eta_{nn'}^{p+k}} + \\ + \alpha^{k+1} (R/2)^k \frac{\Gamma(p-k-1, \alpha(R/2)\eta_{nn'})}{\eta_{nn'}^{p-k-1}}. \quad (2.13)$$

Si può osservare che nel primo termine,  $p+k$  è sempre positivo (dal momento che la sommatoria in (2.10) è su  $k$  positivi), mentre nel secondo questa condizione non è necessaria, poichè è sufficiente che sia positivo il termine  $\alpha(R/2)\eta_{nn'}$  (si vedano in proposito le condizioni di esistenza degli integrali della tabella 1.2, ovvero le disequazioni (1.18) e la discussione in proposito al paragrafo 1.4).

### 2.3.2 Potenziale del secondo protone ( $p_2^+$ )

Gli stessi calcoli possono essere riprodotti in modo pressochè identico anche per il potenziale dell'altro protone, per il quale però l'espressione è  $\frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|}$ , che si può considerare come un potenziale del tipo  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}'/2|^{-1}$  per  $\mathbf{R}' = -\mathbf{R}$ . Quindi i calcoli saranno analoghi, solamente tenendo conto del fatto che ora  $\mathbf{R}'/2 = (R/2, \pi, \pi/2)$ . L'unica differenza emerge nell'espressione di  $Y_{k0}(\Theta, \Phi)$ , che ora vale:

$$Y_{k0}(\pi, \Phi) = (-1)^k \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}}. \quad (2.14)$$

L'espressione degli elementi di matrice di questo potenziale è quindi identica a quella vista precedentemente a meno di un segno alternante.

## 2.4 ESPRESSIONE DEL GENERICO ELEMENTO DI MATRICE DELL'HAMILTONIANA COMPLETA

In conclusione quindi, l'operatore hamiltoniano (2.1) si potrà scrivere, nella base da noi utilizzata (1.1), come somma di 4 distinti termini. Uno, diagonale e con dipendenza da  $R$ , relativo al potenziale repulsivo fra i due protoni, uno diagonale in  $l$  e  $m$  che emerge attraverso il teorema del viriale dal termine cinetico e gli ultimi due, complicati dalla dipendenza angolare di  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ .

L'elemento generico è una funzione di  $R$  e di  $Z$  e la scelta dei valori da assegnare a questi due parametri sarà affrontata da un punto di vista variazionale nel capitolo 3.

A questo punto, scrivere l'espressione completa dell'elemento generico è del tutto inutile, dal momento che è semplicemente la somma di quanto visto nei paragrafi precedenti, ma è istruttivo farlo per il primo

elemento, ovvero per il termine  $\langle 100 | \mathcal{H} | 100 \rangle$ , in modo da avere un'idea dell'andamento di questi elementi in funzione di  $R$  e di  $Z$ :

$$\langle 100 | \mathcal{H} | 100 \rangle = \frac{e^2}{R} + \frac{1}{4} \frac{\mu(Ze^2)^2}{\hbar^2} - \frac{4e^2}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{Z\Gamma\left(2, \frac{RZ}{a_0}\right)}{4a_0} + \frac{\Gamma\left(3, \frac{RZ}{a_0}\right)}{2R} \right] \quad (2.15)$$

Si vede che questa funzione dipende da  $Z$  in modo quadratico, oltre che attraverso la gamma incompleta, mentre sia il primo che l'ultimo termine hanno una dipendenza inversa da  $R$ .

# 3

## RISULTATI NUMERICI PER LO STUDIO DELLO IONE MOLECOLARE $H_2^+$

---

Per poter valutare la qualità dell'approssimazione del procedimento attuato al capitolo 2 è necessario confrontare numericamente i valori calcolati attraverso il metodo di Talmi qui esposto con quelli determinati attraverso altri metodi variazionali (si veda ad esempio [4]).

A questo scopo si valuterà l'energia del ground state dello ione molecolare  $H_2^+$ , prima attraverso una base formata da un solo elemento (ovvero considerando come valore atteso dell'operatore Hamiltoniano solo l'elemento  $\langle 100 | \mathcal{H} | 100 \rangle$ ) e poi utilizzando anche i termini successivi (vedi il paragrafo 3.2).

Va notato che in questo lavoro i calcoli sono stati eseguiti in approssimazione di Born-Oppenheimer (come ricordato all'inizio del capitolo 2), dunque manca all'operatore Hamiltoniano il termine cinetico relativo fra i due protoni, che per la sua natura è definito positivo, e quindi ci aspettiamo che l'energia calcolata in questo modo sia inferiore a quella calcolata ad esempio da Ning e Yan [4], che invece hanno eseguito i calcoli considerando tutti i termini dell'Hamiltoniano.

### 3.1 BASE COMPOSTA DA UN SOLO TERMINE

Per poter dare un valore numerico bisogna però scegliere che valore assegnare ai parametri  $Z$  ed  $R$ . Per farlo si studia l'andamento della funzione nelle due variabili per trovarne il minimo. Il grafico è riportato in figura 3.1a, mentre in figura 3.1b sono riportate alcune curve di livello di  $\langle 100 | \mathcal{H} | 100 \rangle$ , come funzione di  $R$  e  $Z$ . Le zone colorate in blu sono ad energia minore, dunque si vede che esiste un minimo (infatti, poichè la funzione è continua in un insieme compatto per il teorema di Weierstrass esistono unici minimo e massimo).

I valori di  $Z_1$  e di  $R_1$  del minimo sono riportati in tabella 3.1. Si confronti il raggio  $R_1$  trovato in questo modo con il valore teorico calcolato da Shaad e Hicks nel 1970 [11] e che vale  $R_0 = 1.99718 a_0 = 1.05686 \text{ \AA}$ .

L'energia totale attesa del ground state è quindi il valore assunto nel minimo da  $\langle 100 | \mathcal{H} | 100 \rangle$ , ovvero  $E_1 = -12.7953 \text{ eV}$  (il pedice indica la dimensione della base utilizzata per il calcolo). Il valore calcolato da Ning e Yan [4] è invece:

$$E_0 = -16.248980975047 \text{ eV.} \tag{3.1}$$

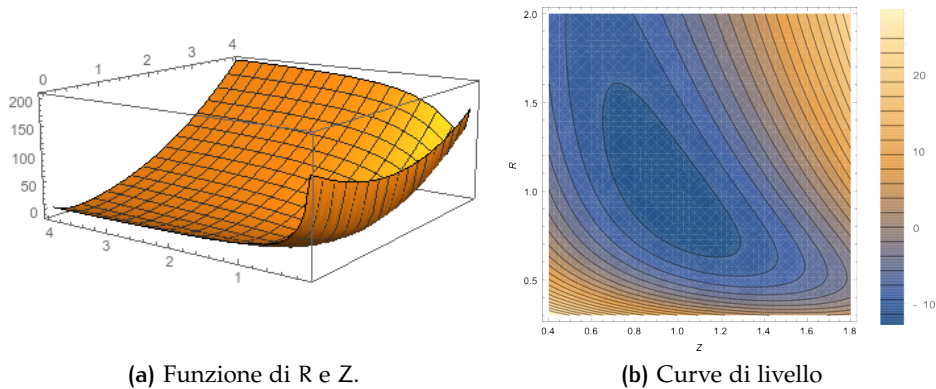


Figura 3.1: Elemento  $\langle 100 | \mathcal{H} | 100 \rangle$  come funzione della distanza fra i due protoni R e del parametro Z della base.

	Valore calcolato
$Z_1$	0.969895
$R_1$	0.942417

Tabella 3.1: Valori di Z e R corrispondenti al minimo di  $\langle 100 | \mathcal{H} | 100 \rangle$ .

### 3.2 AMPLIAMENTO DELLA BASE AI LIVELLI ENERGETICI SUCCESSIVI

Il valore di  $E_1$  è chiaramente sbagliato, ma è possibile raffinare facilmente il calcolo aggiungendo ulteriori termini alla base su cui si calcola l'elemento di matrice. Per farlo, supponendo di scegliere ad esempio la base  $\{|100\rangle, |200\rangle\}$ , è sufficiente scrivere la matrice formata dagli elementi  $\langle i00 | \mathcal{H} | j00 \rangle$ , con  $i, j = 1, 2$ . In questo modo si ottiene una matrice  $2 \times 2$ , che è facilmente diagonalizzabile attraverso il calcolo degli autovalori. Una volta compiuta questa operazione, l'energia dello stato fondamentale sarà l'autovalore più piccolo.

Osservando la struttura della matrice si notano due particolari interessanti:

- Primo, solo uno degli autovalori è negativo, come ci aspettiamo sapendo che nello ione molecolare  $H_2^+$  solo uno stato, quello fondamentale, è legato.
- In questo caso è ancora possibile determinare il minimo dell'autovalore analiticamente, perchè la matrice è ancora piccola. Diventa



però evidente che all'aumentare della base sarà in breve impossibile farlo (basta infatti che la matrice diventi  $5 \times 5$  e il polinomio caratteristico non ha più radici calcolabili analiticamente), perciò si utilizzeranno dei metodi numerici, facendo variare R e Z attorno alla configurazione del minimo trovata per il termine precedente.

Numero $i$ di elementi della base	$Z_i$	Raggio $R_i$ Å	Energia $E_i$ eV
1	0.97	0.94	-12.7952
2	1.10	0.80	-15.2785
3	1.15	0.74	-16.1696
4	1.18	0.72	-16.5698
5	1.19	0.71	-16.7821
6	1.20	0.70	-16.9072
7	1.20	0.70	-16.9865
8	1.21	0.69	-17.0399
9	1.21	0.69	-17.0779
10	1.21	0.69	-17.1056

Tabella 3.2: Valori di Z, R e dell'energia E per il minimo, per basi di dimensioni crescenti. Si nota che le energie e i parametri variazionali convergono rapidamente.

Aumentando progressivamente il numero di elementi della base ci si attende che il valore dell'unico autovalore negativo converga quindi ad un valore leggermente minore di quanto riportato in [4], per quanto detto precedentemente sull'approssimazione di Born-Oppenheimer.

I risultati ottenuti ampliando la base scelta, aggiungendo via via un numero maggiore di quanti, sono riportati nella tabella 3.2. Si noti che gli stati di interesse sono quelli che danno un contributo alla matrice non nullo, perciò sono da escludere tutti gli stati per cui il simbolo  $3j$  è nullo, ovvero quelli che non hanno  $l$  pari o  $m = 0$  (Si vedano le proprietà triangolari dei coefficienti di Clebsch-Gordan, ad esempio in [9]).

Osservando l'andamento dei valori di Z e R, entrambi convergono ad un valore specifico, rispettivamente a  $Z_{eff} = 1.21$  e  $R_0 = 0.69$  Å. Il valore di  $Z_{eff}$ , essendo compreso fra 1 (il numero di cariche positive presenti in un atomo di Idrogeno singolo) e 2 (il numero di cariche positive effettivamente presenti nello ione considerato), è immediatamente giustificabile. Infatti, ci si attende che ciascun protone condivide l'unico elettrone presente, diminuendo così l'energia di legame rispetto all'atomo di idrogeno singolo.

Per quanto riguarda il valore del raggio, valutandolo in rapporto al raggio di Bohr ridotto  $\tilde{a}_0 = a_0/Z_{eff}$  vale  $\tilde{R}_0 = 1.58 \tilde{a}_0$ . Questo è un valore abbastanza diverso dal valore riportato da Shaad [11] o da Moshinsky [2], che è  $R_0 = 1.05686 \text{ \AA} = 1.99718 a_0$ . Questa differenza non è giustificabile da nessuna ipotesi a priori, a meno di notare che non esistono stime sperimentali dirette di questa grandezza, dunque il valore riportato dai due autori qui citati è esso stesso calcolato. Nello specifico, in entrambi [11] e [2] viene utilizzato l'oscillatore armonico per eseguire il calcolo. La differenza dunque potrebbe essere intrinseca nel metodo utilizzato.

In figura 3.2 si riporta il grafico con le energie della tabella 3.2. La linea tratteggiata è ottenuta per interpolazione. Si vede qui che l'energia dello stato legato fondamentale converge a un valore di circa  $-17.2 \text{ eV}$ , minore del valore (3.1) come ci si aspettava.

Per verificare la convergenza di questi valori, sono state calcolate le differenze fra l'energia valutata con basi diverse, aumentando il numero di elementi nella base di volta in volta. Nel grafico in figura 3.3 l'elemento  $i$ -esimo è dato dalla differenza fra l'energia  $E_i$  e l'energia  $E_{i-1}$ . Si nota che al decimo termine le differenze fra un valore e il successivo sono inferiori a  $0.03 \text{ eV}$ , e si può calcolare che il rapporto fra le differenze al decimo e al nono termine è inferiore al 40%.

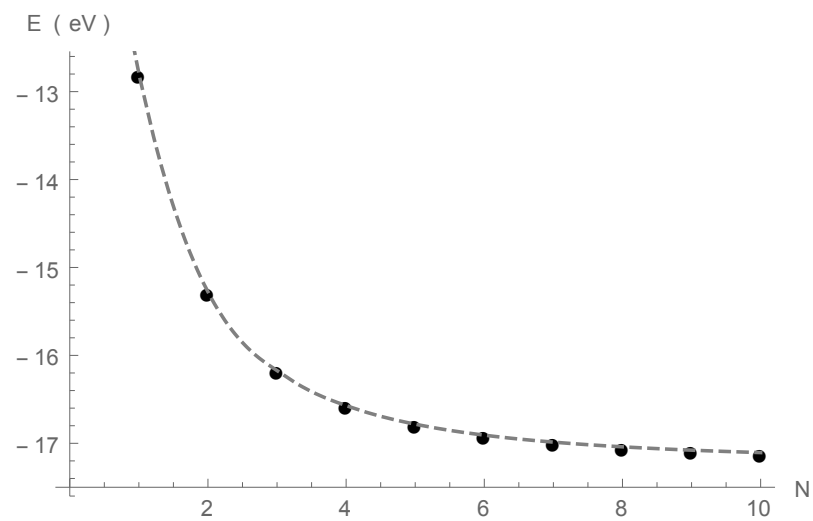


Figura 3.2: Valore dell'energia di ground state in funzione della dimensione della base. Tratteggiata in grigio un'interpolazione dell'energia.

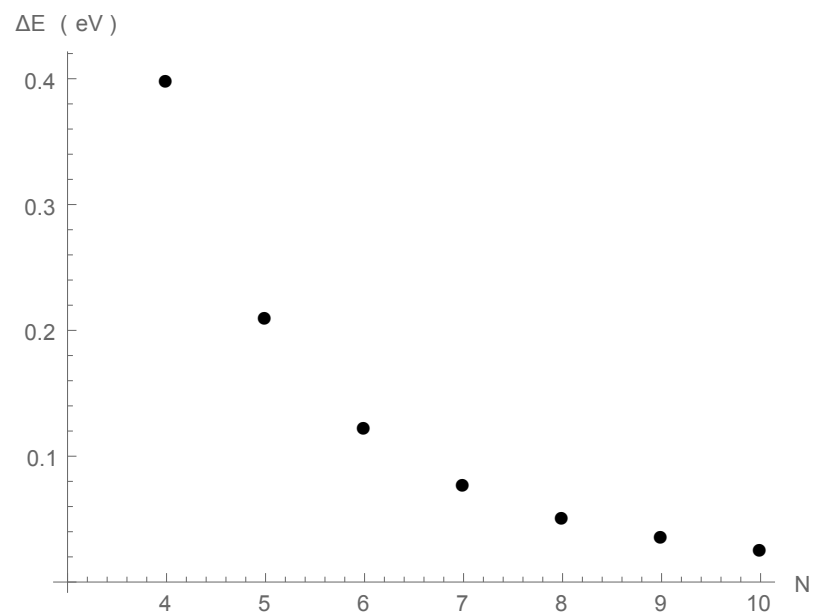


Figura 3.3: Differenze fra i valori delle energie per basi di dimensioni crescenti. Sono esclusi dal grafico i primi tre elementi dal momento che sono molto più grandi dei successivi e non permettono di apprezzarne l'andamento.



# 4 CONCLUSIONI

---

Come si è ricordato all'inizio di questo lavoro, il metodo degli integrali di Talmi è una delle varie tecniche approssimate per studiare Hamiltoniane non risolubili esattamente. Anche se forse la teoria perturbativa è più efficace, è opportuno in casi come questo avere più risposte ugualmente valide allo stesso problema, in modo da poter controllare quanto ciascuna di esse sia corretta e quanto sia efficace.

Lo scopo alla base di questo lavoro è tentare di migliorare questo metodo attraverso un'oculata selezione della base su cui si sviluppa l'Hamiltoniano. Infatti, seguendo quanto fatto ad esempio dallo stesso Talmi in [1] o da Moshinsky in [5], si sono calcolati gli elementi di matrice per un potenziale generico, trovandone un'espressione analitica valida sempre a meno di integrazioni. L'idea innovativa è stata però quella di cambiare la base dell'oscillatore armonico, usata sia da Talmi che da Moshinsky, con una base più performante per i potenziali di interesse per la fisica atomica e nucleare. Nello specifico, si è scelta la base dell'atomo idrogenoide, che ha sicuramente svantaggi rispetto a quella dell'oscillatore armonico, sia nei suoi andamenti asintotici che nella forma del potenziale che la genera.

Le espressioni trovate per i potenziali generici coprono un vasto spettro di possibili potenziali, permettendo lo studio di numerosi casi fisici di grande interesse, dunque un prosieguo naturale di questo lavoro sarebbe testarne la validità studiando ulteriori problemi complessi di cui si conoscono già dei risultati con un alto grado di precisione.

Il calcolo eseguito per l'Hamiltoniano dello ione idrogeno molecolare fornisce un'ottima stima di quanto sostenuto in precedenza. Supponendo che il risultato al decimo termine sia il valore atteso, entro un errore di 0.03 eV, già con basi relativamente piccole ci avviciniamo notevolmente al risultato atteso. Ad esempio scegliendo una base di quattro elementi si ottiene un'energia pari al 96.8% del valore atteso, risultato perfettamente in linea con quanto riportato da Moshinsky e Smirnov [2], che per una base di quattro elementi avevano ottenuto una percentuale del 93.5% dell'energia attesa.

Quanto è stato qui calcolato presenta ancora margini di miglioramento, in quanto sarebbe necessario integrare nell'Hamiltoniano anche il termine cinetico dei due protoni, ovvero la cosiddetta *recoil energy*, per poter

confrontare meglio i valori calcolati con quelli attesi. Inoltre è necessario indagare più a fondo su quanto emerge dalla tabella 3.2 circa il raggio  $R_0$ . Infatti, l'assenza di misure sperimentali dirette impedisce un confronto efficace del valore qui determinato con quanto ottenuto da Shaad [11].

# A CALCOLO DELLE AUTOFUNZIONI DELL'ATOMO DI IDROGENO

---

Seguiremo in questo paragrafo la trattazione di [9] per calcolare le autofunzioni dell'atomo di idrogeno a partire dall'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo (ovvero l'equazione agli autovalori per l'operatore Hamiltoniano). Ricordiamo che l'operatore Hamiltoniano del sistema protone-elettrone si può scrivere come

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r}, \quad (\text{A.1})$$

nel sistema di riferimento del centro di massa, ricordando che  $\mathbf{r} = \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_p$  è la distanza relativa fra le particelle,  $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p) \simeq m_e$  è la massa ridotta del sistema e naturalmente si suppone che il centro di massa si muova di moto uniforme, ovvero che sul sistema non agiscano campi esterni.

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo è allora:

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (\text{A.2})$$

Per risolvere questa equazione è utile osservare che il potenziale  $Ze^2/r$  è centrale, ovvero dipende solo dal modulo della posizione. Questo ci suggerisce di riscrivere l'espressione in coordinate sferiche e decomporla nella sua parte radiale e angolare, dal momento che la soluzione  $\psi(\mathbf{r})$  sarà esprimibile come prodotto  $\psi(\mathbf{r}) = R(r)\Phi(\vartheta, \varphi)$ . Ci serve perciò riscrivere l'operatore laplaciano in coordinate sferiche:

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right). \quad (\text{A.3})$$

## A.1 RISOLUZIONE DELLA PARTE ANGOLARE DELL'EQUAZIONE

Si nota immediatamente che il termine angolare è esattamente identico all'espressione dell'operatore  $\mathbf{L}^2$ , ovvero il quadrato del momento angolare  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ . A questo punto, quindi, risolviamo l'equazione agli autovalori per  $\mathbf{L}^2$ ,

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2\Phi(\vartheta, \varphi) &= - \left[ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] \Phi(\vartheta, \varphi) \\ &= l(l+1)\Phi(\vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Utilizzando il fatto che per ogni  $i = 1, 2, 3$  vale  $[L^2, L_i] = 0$  e ricordando che invece  $[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k$ , possiamo risolvere l'equazione agli autovalori per una delle componenti, tradizionalmente la terza, ottenendo:

$$L_3\psi(\varphi) = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\varphi) = m\psi(\varphi), \quad (\text{A.5})$$

la cui soluzione è immediata ed è:

$$\psi(\varphi) = \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{2\pi}e^{im\varphi} \quad (\text{A.6})$$

(in cui il fattore  $\frac{1}{2\pi}$  è dato dalle condizioni di normalizzazione).

Poichè  $m$  è il valore della terza componente del momento  $l$ , si dimostra agevolmente che può assumere solo valori interi compresi fra  $-l$  e  $l$ , che quindi a sua volta può assumere solo valori interi (si veda [12] per una dimostrazione completa al riguardo).

A questo punto la dipendenza da  $\varphi$  è completamente determinata, quindi possiamo sostituire

$$\Phi(\vartheta, \varphi) = \Phi_m(\varphi)\Theta_{lm}(\vartheta) \quad (\text{A.7})$$

nell'equazione (A.4), ottenendo (se si effettua anche la sostituzione  $z \equiv \cos\vartheta$ ):

$$\frac{\partial}{\partial z}(1-z^2)\frac{\partial}{\partial z}\Theta_{lm} - \frac{m^2}{1-z^2}\Theta_{lm} + l(l+1)\Theta_{lm} = 0. \quad (\text{A.8})$$

La soluzione di questa equazione è nota e si ottiene attraverso i polinomi di Legendre (viene risolta esplicitamente sempre in [12] o in [13], in entrambi i casi nei supplementi):

$$P_l^m(z) = \frac{(1-z^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}}(x^2-1)^l \quad (\text{A.9})$$

Di conseguenza, una volta inserita l'opportuna normalizzazione si ottiene:

$$\Theta_{lm} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos\vartheta) \quad (\text{A.10})$$

e quindi, attraverso la definizione delle *armoniche sferiche*  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  si trova:

$$\Phi(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi}. \quad (\text{A.11})$$



## A.2 RISOLUZIONE DELLA PARTE RADIALE

Per risolvere la parte radiale dell'equazione (A.2), sostituiamo all'espressione di  $L^2$ , che abbiamo visto in A.1 corrispondere ad una parte dell'espressione del laplaciano, i suoi autovalori, secondo l'equazione (A.4):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{Ze^2}{r} \right\} R(r) = ER(r). \quad (\text{A.12})$$

A questo punto, chiamiamo

$$u(r) = rR(r), \quad (\text{A.13})$$

introduciamo le quantità adimensionali

$$\rho = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}} r \quad (\text{A.14})$$

e

$$\lambda = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} = Z\alpha \sqrt{-\frac{\mu c^2}{2E}}, \quad (\text{A.15})$$

in cui  $\alpha = e^2/(\hbar c) \simeq 1/137$  è la costante di struttura fine e utilizziamo il fatto che  $E < 0$  perchè lo stato è legato.

In termini di questi nuovi parametri  $\rho$  e  $\lambda$ , l'equazione (A.12) si può riscrivere:

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u(\rho) = 0 \quad (\text{A.16})$$

Per studiare i livelli energetici, per prima cosa guardiamo gli andamenti asintotici di questa equazione. Infatti, a grandi distanze (ovvero grandi  $\rho$ ) l'equazione si può scrivere come  $[u'' - 1/4u] \simeq 0$ , che ha soluzione  $e^{\pm\rho/2}$ .

Dal momento che si parla di stati di osservabili, è evidente che in quest'ultimo caso l'unico andamento sensato sia quello ad esponente negativo (non sarebbe normalizzabile altrimenti), quindi possiamo scrivere

$$u(\rho) = e^{-\rho/2} f_l(\rho). \quad (\text{A.17})$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione (A.16), otteniamo l'equazione per  $f(\rho)$ :

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} \right] f(\rho) = 0. \quad (\text{A.18})$$

Sviluppiamo ora  $f(\rho)$  in serie di potenze, ricordando che per un potenziale centrale che all'origine abbia una singolarità al massimo pari a  $r^{-2}$ ,

la funzione  $u_l(\rho)$  e quindi  $f_l(\rho)$  devono andare come  $\rho^{l+1}$  (questo fatto è di immediata dimostrazione osservando il comportamento dell'equazione (A.16) per  $\rho \rightarrow 0$ ). Scriviamo quindi:

$$f(\rho) = \rho^{l+1}g(\rho) \quad \text{in cui} \quad g(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k. \quad (\text{A.19})$$

Sostituendo questa equazione in (A.18) troviamo l'equazione differenziale per  $g(\rho)$ :

$$\left[ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{d}{d\rho} (\lambda - l - 1) \right] g(\rho) = 0, \quad (\text{A.20})$$

dalla quale si ricava con pochi passaggi, ricordando l'espressione in serie di  $g(\rho)$  la seguente relazione:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(k+1)(k+2l+2)c_{k+1} + (\lambda - l - 1 - k)c_k\} \rho^k = 0, \quad (\text{A.21})$$

che è una relazione ricorsiva per i coefficienti  $c_k$ :

$$c_{k+1} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)} c_k. \quad (\text{A.22})$$

Se la serie nell'equazione (A.19) avesse infiniti termini, come abbiamo scritto finora, sorgerebbero però dei problemi. Infatti, per grandi valori di  $k$ , il rapporto fra i coefficienti  $c_{k+1}/c_k$  varrebbe circa  $1/k$ , che è lo stesso rapporto della serie  $\rho^\alpha e^\rho$  con  $\alpha$  un qualche valore finito. Riportando questa osservazione nelle equazioni (A.17) e (A.19) si otterrebbe l'espressione, al tendere di  $\rho \rightarrow \infty$ :

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1+\alpha} e^{\rho/2} \quad (\text{A.23})$$

che è, di nuovo, inaccettabile per una funzione d'onda. Si può quindi concludere che per avere senso fisico la serie (A.19) deve avere termini finiti, ovvero  $g(\rho)$  deve essere polinomiale in  $\rho$ . Chiamiamo quindi  $n_r$  l'esponente della potenza di grado massimo in  $\rho$ , che deve essere un intero positivo o al più nullo. Poichè questo è l'esponente di grado massimo, tutti i coefficienti successivi devono essere nulli, ovvero  $c_{n_r+1} = 0$ , che implica:

$$\lambda = n_r + l + 1 = n, \quad (\text{A.24})$$

in cui abbiamo introdotto il *numero quantico principale*  $n$ , che deve essere un intero positivo.

Sostituendo quindi  $\lambda = n$  nella sua definizione (A.15), otteniamo l'espressione degli autostati dell'hamiltoniana in termini dei numeri quantici:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{\mu (Ze^2)^2}{\hbar^2}. \quad (\text{A.25})$$

### A.3 CALCOLO DELLE AUTOFUNZIONI

Tornando all'equazione (A.20), vediamo ora come ricavarne una soluzione che ci permetta di ottenere le autofunzioni dell'Hamiltoniano. Per farlo definiamo qui i *polinomi di Laguerre*  $L_q(\rho)$  attraverso la rappresentazione di Rodriguez:

$$L_q(\rho) = e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}) \quad (\text{A.26})$$

osservando che la stessa definizione si può ottenere attraverso la funzione generatrice

$$U(\rho, s) = \frac{e^{-\frac{\rho s}{1-s}}}{1-s} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{L_q(\rho)}{q!} s^q \quad \text{per } |s| < 1. \quad (\text{A.27})$$

Differenziando  $U(\rho, s)$  rispetto a  $s$  oppure rispetto a  $\rho$  otteniamo le due espressioni seguenti:

$$L_{q+1}(\rho) + (\rho - 1 - 2q)L_q(\rho) + q^2 L_{q-1}(\rho) = 0, \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{d}{d\rho} L_q(\rho) - q \frac{d}{d\rho} L_{q-1}(\rho) + q L_{q-1}(\rho) = 0, \quad (\text{A.29})$$

che combinate assieme ci permettono di dire che l'equazione differenziale di ordine più basso che possiamo scrivere che includa solo  $L_q(\rho)$  è:

$$\left[ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (1 - \rho) \frac{d}{d\rho} + q \right] L_q(\rho) = 0. \quad (\text{A.30})$$

A questo punto, se definiamo i *polinomi associati di Laguerre*  $L_q^p(\rho)$  attraverso la relazione:

$$L_q^p(\rho) = \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho), \quad (\text{A.31})$$

differenziando  $p$  volte (A.30), troviamo che  $L_q^p(\rho)$  soddisfa la seguente equazione differenziale:

$$\left[ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (p + 1 - \rho) \frac{d}{d\rho} + (q - p) \right] L_q^p(\rho) = 0. \quad (\text{A.32})$$

Confrontando questa equazione con la (A.20), e sostituendo  $\lambda = n$ , vediamo che le soluzioni per  $g(\rho)$  sono (a meno di costanti moltiplicative) proprio i polinomi associati di Laguerre, con gli opportuni indici  $L_{n+l}^{2l+1}$ . L'ordine massimo di questo polinomio è  $(n+l) - (2l+1) = n-l-1 = n_r$ , ovvero proprio quanto era seguito dalla discussione alla fine della sezione A.2.

La funzione generatrice per questi polinomi si può ottenere differenziando  $p$  volte la definizione (A.27), ovvero:

$$U_p(\rho, s) = \frac{(-s)^p e^{-\frac{\rho s}{1-s}}}{(1-s)^{p+1}} = \sum_{q=p}^{\infty} \frac{L_q^p(\rho)}{q!} s^q \quad \text{per } |s| < 1. \quad (\text{A.33})$$

Si può vedere facilmente che un'espressione per  $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  è data da:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = - \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \frac{(-\rho)^k}{k!}, \quad (\text{A.34})$$

facilmente verificabile sostituendola nella (A.33).

A questo punto possiamo quindi scrivere esplicitamente la parte radiale delle autofunzioni, ricordando le equazioni (A.13), (A.17) e (A.19), possiamo quindi scrivere:

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (\text{A.35})$$

in cui i coefficienti  $N_{nl}$  sono coefficienti di normalizzazione che si determinano calcolando la norma della funzione d'onda completa:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (\text{A.36})$$

ovvero calcolando l'integrale:

$$\int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 = 1 \quad (\text{A.37})$$

Che si risolve facilmente ricordando che le armoniche sferiche sono già normalizzate sulla sfera di raggio uno, quindi questo ci riconduce a calcolare la normalizzazione della parte radiale, che facilmente porta a:

$$N_{nl} = - \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \quad (\text{A.38})$$

In definitiva, quindi, l'espressione completa delle autofunzioni dell'atomo idrogenoide è:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = - \sqrt{\left(\frac{2\alpha}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \times e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{A.39})$$

## BIBLIOGRAFIA

---

- [1] I. Talmi. «Nuclear spectroscopy with harmonic oscillator wavefunctions». In: *Helv. Phys. Acta* 25 (1952), p. 185.
- [2] M. Moshinsky e Y. F. Smirnov. *The Harmonic Oscillator in Modern Physics*. Harwood Academic Publishers, 1996.
- [3] M. M. Cassar e G. W. F. Drake. «High precision variational calculations for  $H_2^+$ ». In: *Journal of Physics B* 37 (2004).
- [4] Y. Ning e Z. C. Yan. «Variational energy bounds for the hydrogen molecular ion». In: *Physical Review A* 90 (2014).
- [5] T. A. Brody e M. Moshinsky. «Transformation bracket for harmonic oscillator function». In: *Nuclear Physics* 13 (1959).
- [6] M. Abramowitz e I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*. National Bureau of Standards, 1972.
- [7] E. W. Weisstein. *Condon-Shortley Phase*. A cura di MathWorld A Wolfram Web Resource. URL: <http://mathworld.wolfram.com/Condon-ShortleyPhase.html>.
- [8] M. E. Rose. *Elementary Theory of Angular Momentum*. Dover, 1995.
- [9] B. H. Bransden e C. J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Prentice-Hall, 2003.
- [10] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice-Hall, 1999.
- [11] L. J. Shaad e W. V. Hicks. «Equilibrium Bond Length in  $H_2^+$ ». In: *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970), p. 851.
- [12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë. *Quantum Mechanics*. Vol. 1. Wiley-VCH, 2005.
- [13] K. Konishi e G. Paffuti. *Quantum mechanics, A new introduction*. Oxford University Press, 2009.