

X. SISTEMI DI MOLTE PARTICELLE

Lo studio di un sistema costituito da molte particelle è il caso che si presenta più frequentemente in fisica. Ogni sistema fisico, al di là di schematizzazioni ideali, è in generale un sistema composito, le cui proprietà globali sono pilotate dal comportamento microscopico e dalla dinamica dei suoi costituenti. Fin dalle origini, la meccanica quantistica ha trovato alcuni sistemi su cui cimentare i suoi postulati e verificare le sue predizioni: i successi avuti in fisica atomica e molecolare dapprima, e poi nello studio degli stati condensati della materia e in fisica nucleare, hanno rapidamente conquistato alla meccanica quantistica anche i più scettici ricercatori. Anzi, proprio questi successi hanno semmai convinto l'ambiente scientifico dell'utilità della meccanica quantistica come algoritmo per formulare previsioni di comportamento della materia, finendo per far passare in secondo piano le esigenze di fondo sulla coerenza e la completezza della teoria costruita con la meccanica quantistica.

Applicare la meccanica quantistica a un sistema di molte particelle significa stabilire e risolvere l'equazione di Schrödinger che fornisce la funzione d'onda dell'intero sistema. Il metodo per postulare l'equazione di Schrödinger ricorre, come nel caso di una sola particella, alla quantizzazione della hamiltoniana classica. Anche l'associazione di operatori alle variabili dinamiche classiche segue gli stessi principi. La complicazione che insorge deriva dal fatto che lo spazio delle configurazioni coinvolge ora le coordinate di posizione di tutte le particelle del sistema: nella rappresentazione delle posizioni, ciò significa che la funzione d'onda, pur sempre a quadrato sommabile, è definita su \mathbb{R}^{3N} e, in generale, lo stato del sistema viene individuato da un elemento di uno spazio di Hilbert costruito come prodotto diretto di spazi di Hilbert associati alle varie particelle.

Inoltre, accanto ai gradi di libertà classici, come la posizione, occorre considerare anche i gradi di libertà interni, come lo spin. Questi introducono una modifica essenziale sul tipo di stati permessi. Infatti ci si accorge che, in virtù del principio di indeterminazione, le particelle quantistiche non sono distinguibili una dall'altra,

con la conseguenza che gli stati del sistema sono simultaneamente autostati della hamiltoniana e dell'operatore che scambia le coordinate di due particelle qualsiasi. In natura si realizzano sistemi di particelle descritti solo da stati simmetrici oppure da stati antisimmetrici. Le due categorie di particelle sono distinte dai valori possibili per il loro spin: stati simmetrici sono associati a particelle con spin intero, stati antisimmetrici a particelle con spin semintero. Le proprietà statistiche degli stati delle particelle a spin intero sono state studiate da Satyendra Nath Bose (1894–1974) e da Albert Einstein ¹, mentre quelle relative a particelle con spin semintero sono state studiate da Enrico Fermi (1901–1954) e Paul Dirac ². Conseguentemente si parla di statistica di Bose–Einstein per i bosoni e di statistica di Fermi–Dirac per i fermioni per rappresentare rispettivamente le particelle a spin intero e quelle a spin semintero ³.

Immediata conseguenza di queste proprietà di simmetria è l'instaurarsi di un tipo di correlazione tra le particelle del sistema, che è di natura prettamente quantistica: lo stato del sistema deve soddisfare un requisito che va sotto il nome di principio di esclusione e che fu enunciato da Wolfgang Pauli ⁴: fermioni dello stesso sistema non possono essere descritti singolarmente da una funzione caratterizzata dagli stessi numeri quantici. L'efficacia di questo principio si è dimostrata per esempio nella classificazione degli spettri atomici e nucleari.

Però la risoluzione dell'equazione di Schrödinger, già spesso problematica nel caso di una sola particella, diventa per lo più irrealizzabile in modo esatto nel caso di un sistema di molte particelle. Sorge quindi la necessità di sviluppare metodi generali di approssimazione, adattati poi di volta in volta a seconda del particolare sistema fisico in esame. Il principio ispiratore di alcuni di questi metodi è quello di ridurre il problema a quello di una sola particella, simulando l'azione di tutte le

¹ S.N. Bose: *Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese* [Legge di Planck e ipotesi dei quanti di luce], *Zeitschrift für Physik* **26** (1924) 178–181.

Questo articolo, originalmente scritto in inglese e sottoposto a Einstein per un parere, fu tradotto in tedesco e raccomandato alla rivista per la sua pubblicazione da Einstein stesso, che sviluppò l'idea di Bose in successivi lavori.

A. Einstein: *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases* [Teoria quantistica del gas perfetto monoatomico], *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* (Berlin) **22** (1924) 261–267; **23** (1925) 3–14, 18–25.

² E. Fermi: *Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico*, *Rendiconti della reale Accademia dei Lincei* **3** (1926) 145–149; *Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases* [Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico], *Zeitschrift für Physik* **36** (1926) 902–912.

P.A.M. Dirac: *On the theory of quantum mechanics* [Sulla teoria della meccanica quantistica], *Proceedings of the Royal Society of London* **A112** (1926) 661–677.

Il lavoro di Dirac, ultimo in ordine di tempo, anche se indipendente da quello di Fermi, studia la connessione generale tra spin e statistica, definendo le proprietà di simmetria della funzione d'onda.

³ Per una presentazione dei citati lavori tradotti in italiano si veda il quaderno di Fulvio Piccinini: *L'origine delle statistiche quantistiche*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1993.

⁴ W. Pauli: *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur des Spektrums* [Connessione tra il completamento dei gruppi di elettroni nell'atomo e la struttura complessa degli spettri], *Zeitschrift für Physik* **31** (1925) 765–783; *The Connection between Spin and Statistics* [La connessione tra spin e statistica], *Physical Review* **58** (1940) 716–722.

altre attraverso la definizione di un potenziale medio e quindi esaltando i gradi di libertà individuali rispetto a quelli collettivi che coinvolgono tutte le particelle del sistema simultaneamente. Questi metodi, iniziati con i contributi di Llewellyn Hilleth Thomas e di Enrico Fermi nella descrizione di quello che viene ricordato come atomo di Thomas–Fermi⁵, hanno trovato la loro forma più completa nel metodo di Hartree–Fock, suggerito nel 1928 da Douglas Raynes Hartree (1897–1958)⁶ e perfezionato due anni dopo da Vladimir Aleksandrovich Fock (1898–1974)⁷. Il metodo, basato sul principio variazionale, risulta della massima utilità per la definizione dello stato fondamentale, ma riesce anche a determinare uno schema di riferimento interessante per la costruzione dei primi livelli eccitati.

Un’esposizione sistematica degli approcci al problema di un sistema costituito da molte particelle è compito di trattazioni specialistiche della fisica dei molti corpi e in un certo senso esula dagli scopi presenti. Tuttavia qui sembra opportuno richiamare alcuni concetti di base e ricordare brevemente qualche loro applicazione alla fisica atomica e nucleare. In questo capitolo si illustrano le conseguenze del principio di Pauli, con particolare interesse per la determinazione dello stato fondamentale. Viene discusso perciò il metodo di Hartree–Fock, che permette di ricondurre lo studio di un sistema di molte particelle a quello di una sola, sottoposta al potenziale medio provocato dalla presenza di tutte le altre particelle. Si passano quindi in rassegna brevemente alcuni risultati dell’applicazione del metodo alla fisica atomica e nucleare.

X.1. Il problema a due corpi

Il caso più semplice di sistema costituito da più di una particella è quello di due particelle di massa m_1 e m_2 . Classicamente questo sistema non offre difficoltà particolari rispetto al problema di una sola particella, purché lo si studi in un opportuno sistema di riferimento. Nel laboratorio le due particelle, interagenti con un potenziale $V(\mathbf{r})$, dove $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ è il vettore posizione della particella 1 relativamente alla particella 2, sono governate dalla hamiltoniana

⁵ L.H. Thomas: *The calculation of atomic fields [Il calcolo dei campi atomici]*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23** (1927) 542–598.

E. Fermi: *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente [Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell’atomo e la loro applicazione alla teoria del sistema periodico degli elementi]*, Zeitschrift für Physik **48** (1928) 73–79.

⁶ D.R. Hartree: *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods [Meccanica ondulatoria di un atomo con campo centrale non coulombiano. Parte I. Teoria e metodi]*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **24** (1928) 89–110; *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion [Meccanica ondulatoria di un atomo con campo centrale non coulombiano. Parte II. Alcuni risultati e discussione]*, *ibid.* **24** (1928) 111–132.

⁷ V.A. Fock: *Näherungsmethode zur Lösung der quantenmechanischen Mehrkörperproblems [Metodo di approssimazione per la risoluzione del problema di molti corpi in meccanica quantistica]*, Zeitschrift für Physik **61** (1930) 126–148.

Sistemi di molte particelle

$$H' = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}). \quad (1.1)$$

È conveniente però passare dalle coordinate \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e dai corrispondenti momenti coniugati \mathbf{p}_1 e \mathbf{p}_2 alle coordinate relativa e baricentrale,

$$\begin{cases} \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \\ \mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \end{cases} \quad (1.2)$$

con i rispettivi momenti coniugati,

$$\begin{cases} \mathbf{p} = \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{m_1 + m_2}, \\ \mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \end{cases} \quad (1.3)$$

che rappresentano gli impulsi relativo e totale. In tal modo la hamiltoniana (1.1) può risciversi come somma di un termine che descrive il moto libero del centro di massa e di un termine che descrive il moto di una particella di massa ridotta m ,

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (1.4)$$

in presenza del potenziale $V(\mathbf{r})$:

$$H' = H_{cm} + H, \quad (1.5)$$

$$H_{cm} = \frac{P^2}{2(m_1 + m_2)}, \quad (1.6)$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Il problema è così ricondotto a quella di una sola particella di massa m .

Quantisticamente si può procedere in modo analogo. Una volta definita la hamiltoniana classica (1.5) come somma del contributo del centro di massa H_{cm} e di quello del moto relativo H , le solite regole di quantizzazione permettono di interpretare posizioni e impulsi come operatori e di assegnare le corrispondenti regole di commutazione tra le loro componenti:

$$\begin{aligned} [x_i, X_j] &= [p_i, P_j] = [x_i, P_j] = [X_i, p_j] = 0, \\ [x_i, p_j] &= i\hbar \delta_{ij}, \quad [X_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Anche la hamiltoniana H' diventa un operatore quantistico, i cui autostati nella rappresentazione delle posizioni devono dipendere dalle coordinate baricentrale \mathbf{R} e relativa \mathbf{r} . Tuttavia i due contributi H_{cm} e H operano su variabili \mathbf{R} e \mathbf{r} indipendenti

e quindi commutano tra di loro. Le soluzioni del problema agli autovalori per H' si possono allora ricercare a variabili separate: gli autostati di H' sono costruiti come prodotti di autostati di H_{cm} e di autostati di H . Ne risulta che lo spazio di Hilbert associato al sistema delle due particelle è uno spazio vettoriale ottenuto dal prodotto diretto dei due spazi di Hilbert associati a H_{cm} e a H .

Il moto del centro di massa è subito risolto: gli autostati di H_{cm} corrispondono a onde piane che caratterizzano il moto libero del centro di massa. Invece tutta l'informazione fisica sul sistema delle due particelle è contenuta nella hamiltoniana H che governa il moto relativo: questa è diventata una hamiltoniana per una particella di massa m , che non offre difficoltà maggiori di quelle incontrate finora, e le sue autofunzioni vanno ricercate con gli stessi metodi utilizzati finora. Perciò la funzione d'onda totale del sistema delle due particelle risulta il prodotto tra quella del moto relativo e l'onda piana che descrive il moto libero del centro di massa.

Esempio 1.1

Si supponga di avere due particelle di massa m , soggette entrambe a un comune potenziale armonico e interagenti pure con un potenziale armonico, secondo la seguente hamiltoniana:

$$H' = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}kr_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}kr_2^2 + \frac{1}{2}\kappa(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2. \quad (1.9)$$

Passando a coordinate relative e baricentriche, questa hamiltoniana diventa

$$H' = H_{cm} + H, \quad (1.10)$$

dove

$$H_{cm} = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2}k'R^2, \quad (1.11)$$

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\kappa'r^2, \quad (1.12)$$

con

$$M = 2m, \quad k' = 2k, \quad \mu = m/2, \quad \kappa' = \kappa + \frac{1}{2}k. \quad (1.13)$$

Il cambiamento di coordinate ha trasformato la hamiltoniana nella somma di due contributi, entrambi di oscillatore armonico, uno per il centro di massa e uno per il moto relativo. Lo spettro di H' risulta dalla somma, in tutti i modi possibili, di un contributo di centro di massa e di uno del moto relativo. Nell'ipotesi che il centro di massa rimanga nel suo stato fondamentale, lo spettro risulta (cfr. eq. (V.7.19))

$$E = \frac{3}{2}\hbar\Omega + \hbar\omega(N + \frac{3}{2}), \quad (1.14)$$

dove $N = 2n + l$ ($n, l = 0, 1, \dots$) è il numero quantico che determina l'eccitazione del moto relativo e

$$\Omega = \sqrt{\frac{k'}{M}} = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (1.15)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa'}{\mu}} = \Omega \sqrt{1 + \frac{2\kappa}{k}}.$$

Corrispondentemente, le autofunzioni di H' sono il prodotto di un'autofunzione di H_{cm} e di una di H . Ancora nell'ipotesi che il centro di massa rimanga nel suo stato fondamentale, le autofunzioni del sistema sono

$$u_{nl}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \pi^{-3/4} B^{-3/2} e^{-R^2/2B^2} f_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.16)$$

dove $B = \sqrt{\hbar/M\Omega}$ e le funzioni radiali del moto relativo, $f_{nl}(r)$, sono date in Tab. V.3 con $b = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$.

L'interesse di questo Esempio sta nella sua applicabilità anche nel caso che le due particelle interagiscano con un potenziale $V(\mathbf{r})$ più complicato, ma comunque in grado di permettere una posizione di equilibrio \mathbf{r}_0 . Per piccoli spostamenti da \mathbf{r}_0 si può sempre sviluppare l'energia potenziale in serie di Taylor intorno a \mathbf{r}_0 :

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + \dots, \quad (1.17)$$

dove V_0 è un'inessenziale costante, V_1 è identicamente nulla e i termini V_3 e successivi possono essere trascurati per l'ipotesi di piccoli spostamenti. In prima approssimazione sopravvive così il solo termine V_2 : esso ha la forma del potenziale di interazione armonica che compare nella (1.9) e al quale può dunque essere applicato il metodo qui esposto.

Esempio 1.2

Per una hamiltoniana classica, quadratica nelle coordinate e negli impulsi, è sempre possibile trovare la giusta trasformazione di coordinate che permette di separarla in contributi indipendenti di tipo oscillatore armonico. Il metodo dell'Esempio precedente si riferisce al caso di due particelle, ma mediante un opportuno cambiamento di variabili può essere utilmente esteso al caso di un sistema di N particelle interagenti con potenziale armonico.

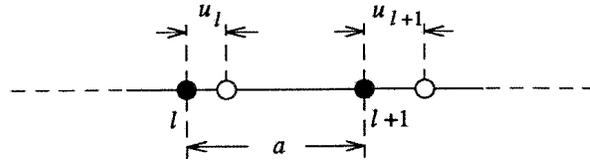


Fig. 1.1. Un elemento della catena lineare armonica.

Si supponga per semplicità di avere una catena lineare di N particelle di massa m , equispaziate alla distanza a e collegate da molle uguali di costante elastica κ (fig. 1.1). La hamiltoniana classica della catena lineare armonica risulta

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa \sum_{l=1}^N (u_l - u_{l+1})^2, \quad (1.18)$$

Il problema a due corpi

dove p_l è l'impulso e u_l lo spostamento della l -esima particella dalla sua posizione di equilibrio, posta nel punto di ascissa la lungo la catena. Per evitare effetti di bordo, si è inoltre supposto che la catena sia chiusa su se stessa.

Si introduca la seguente trasformazione di variabili:

$$U_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N u_l e^{ikla}, \quad P_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N p_l e^{-ikla}. \quad (1.19)$$

La (1.19) è uno sviluppo in serie di Fourier degli spostamenti e degli impulsi delle particelle e definisce nuove variabili U_k e P_k che dipendono *collettivamente* dalle coordinate canoniche di tutte le particelle. L'introduzione del numero d'onda k è associato, da un punto di vista matematico, all'invarianza traslazionale della catena lineare, ipotizzata di lunghezza $L = Na$. Perciò k risulta quantizzato,

$$k \rightarrow k_n = n \frac{2\pi}{L}, \quad (1.20)$$

con n intero. Se N è molto grande, le somme nella (1.19) diventano in pratica degli integrali che permettono la trasformazione inversa:

$$u_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N U_k e^{-ikla}, \quad p_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N P_k e^{ikla}, \quad (1.21)$$

dove le somme su k vanno fatte su tutti i valori distinti di k dell'insieme permesso dalla (1.20), cioè per l'intero n che va da $-\frac{1}{2}N$ a $+\frac{1}{2}N$, con la convenzione di escludere uno dei valori estremi nel caso di N dispari.

Per interpretare H come operatore quantistico occorre stabilire le regole di quantizzazione per gli spostamenti e gli impulsi delle particelle:

$$[u_l, p_{l'}] = i\hbar \delta_{ll'}. \quad (1.22)$$

Di conseguenza si ha

$$\begin{aligned} [U_k, P_{k'}] &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'=1}^N [u_l, p_{l'}] e^{i(kl-k'l')a} \\ &= i\hbar \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N e^{i(k-k')la}, \end{aligned}$$

cioè

$$[U_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'}. \quad (1.23)$$

I nuovi operatori U_k e P_k non sono autoaggiunti. Si ha piuttosto

$$\begin{cases} U_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N u_l^\dagger e^{-ikla} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N u_l e^{-ikla} = U_{-k}, \\ P_k^\dagger = P_{-k}. \end{cases} \quad (1.24)$$

Sistemi di molte particelle

Questa non è però una difficoltà; si sarebbe potuto simmetrizzare opportunamente le variabili collettive per costruire operatori autoaggiunti. Alternativamente, si può pensare di simmetrizzare la hamiltoniana in modo che ogni prodotto di operatori sia esplicitamente autoaggiunto: per esempio si pone $p^2 = p^\dagger p$. Si ottiene comunque

$$H = \sum_k \left(\frac{1}{2m} P_k^\dagger P_k + \frac{1}{2} m \omega_k^2 U_k^\dagger U_k \right), \quad (1.25)$$

dove

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin \frac{1}{2} |ka|. \quad (1.26)$$

Nella relazione di dispersione (1.26), che dà la frequenza in funzione del numero d'onda, si è convenuto di prendere tutte le frequenze positive, identificando ω_{-k} con ω_k .

La (1.25) è una hamiltoniana di un'assemblea di oscillatori armonici indipendenti, associati ai gradi di libertà di vibrazione della catena, che vengono indicati come *modi normali* di vibrazione (o *fononi*): la (1.26) è la *relazione di dispersione* per le frequenze dei modi normali di vibrazione della catena lineare armonica.

In linea di principio, il procedimento qui seguito è applicabile anche in tre dimensioni al caso di un *reticolo* di particelle nello spazio, come gli atomi in un cristallo. La dinamica cristallina viene così ricondotta alle eccitazioni dei fononi. Tuttavia, nel caso tridimensionale l'insieme dei valori permessi per il vettore d'onda \mathbf{k} deve essere compatibile con le proprietà di simmetria spaziale del reticolo⁸.

Esercizio 1.1

In analogia con le (VI.2.12) e (VI.2.13), si introducano gli operatori

$$a_k = \sqrt{\frac{m\omega_k}{2\hbar}} U_k + i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega_k}} P_k^\dagger, \quad (1.27)$$

$$a_k^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega_k}{2\hbar}} U_k^\dagger - i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega_k}} P_k. \quad (1.28)$$

Verificare che soddisfano le seguenti regole di commutazione:

$$[a_k, a_{k'}] = [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger] = 0, \quad [a_k, a_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}. \quad (1.29)$$

⁸ Per una trattazione classica della dinamica reticolare, che trae origine dai lavori di Born e von Kármán del 1912–1913 (cfr. n. 42 p. 89), si veda il testo fondamentale di Max Born e Kun Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, The Clarendon Press, Oxford, 1954.

Esercizio 1.2

Verificare che la hamiltoniana (1.25) della catena lineare armonica si può porre nella forma

$$H = \sum_k \hbar\omega_k \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right), \quad (1.30)$$

come ovvia estensione della (VI.2.15). Gli operatori a_k^\dagger e a_k sono operatori di creazione e di distruzione di un quanto di energia $\hbar\omega_k$ per il k -esimo modo di vibrazione.

X.2. Hamiltoniana di un sistema di molte particelle

Da un punto di vista classico un sistema di N particelle tra di loro interagenti viene descritto in ambito non relativistico dalle coordinate canoniche, per esempio le coordinate \mathbf{r}_i e gli impulsi \mathbf{p}_i , con $i = 1, 2, \dots, N$. Il potenziale di interazione solitamente viene assunto funzione delle coordinate di due sole particelle, in quanto si ritiene, fino a prova contraria, che le forze siano principalmente *forze a due corpi*. Pertanto la hamiltoniana classica risulta

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (2.1)$$

dove si è immaginato che le particelle siano tutte identiche tra di loro e quindi abbiano tutte la stessa massa m . Nella (2.1) il termine di potenziale coinvolge la somma su tutte le $N(N - 1)/2$ possibili coppie distinte di particelle.

Il passaggio alla formulazione quantistica avviene in modo naturale secondo il metodo della *quantizzazione canonica*, reinterprestando cioè le variabili dinamiche classiche in termini di operatori e imponendo le opportune regole di commutazione. In particolare, occorre tenere presente che le variabili dinamiche che si riferiscono a particelle diverse, come la posizione e l'impulso, descrivono gradi di libertà indipendenti; perciò i corrispondenti operatori, che agiscono su variabili indipendenti, commutano fra di loro. Invece per la posizione e l'impulso relativi a una data particella si devono imporre le usuali regole di commutazione. Quindi, si deve avere

$$[x_i, p_{jx}] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [y_i, p_{jy}] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [z_i, p_{jz}] = i\hbar \delta_{ij}, \quad (2.2)$$

mentre tutti gli altri commutatori tra operatori di posizione e di impulso si annullano. Naturalmente, nella rappresentazione delle posizioni l'operatore di posizione nella direzione x per l' i -esima particella, x_i , è un operatore moltiplicativo, mentre l'operatore di impulso nella direzione x è un operatore derivativo: $p_{ix} = -i\hbar \partial/\partial x_i$.

Lo stato associato al sistema è un elemento dello spazio di Hilbert \mathcal{H} che risulta il prodotto diretto degli spazi di Hilbert di singola particella:

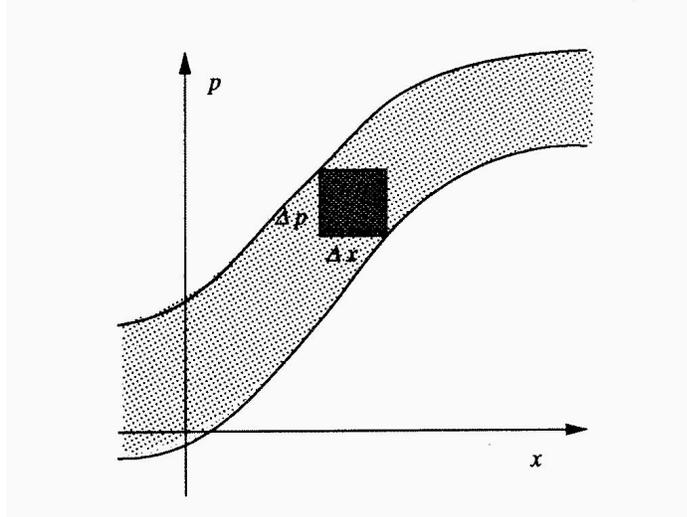


Fig. 2.1. A causa del principio di indeterminazione ogni punto all'interno della cella elementare dello spazio delle fasi rappresenta in modo legittimo l'atto di moto della particella a un certo istante e si perde definizione della traiettoria descritta nello spazio delle fasi durante il suo moto.

$$|\Psi\rangle = |1, 2, \dots, N\rangle \in \mathcal{H} = \mathcal{H}(1) \otimes \mathcal{H}(2) \otimes \dots \otimes \mathcal{H}(N). \quad (2.3)$$

Il suo rappresentativo nella rappresentazione delle posizioni, è una funzione delle coordinate $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | 1, 2, \dots, N \rangle, \quad (2.4)$$

che per ragioni interpretative deve risultare a quadrato sommabile, cioè appartenente allo spazio delle funzioni $\Psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$. Infatti così si può attribuire alla quantità $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ il significato di una probabilità di presenza per le N particelle. Tuttavia, contrariamente a quanto succede nella meccanica classica, nella trattazione quantistica le particelle, tutte identiche tra di loro, non sono più distinguibili singolarmente. Infatti classicamente si può seguire il moto di ciascuna particella, descritta dalla posizione \mathbf{r} e dall'impulso \mathbf{p} , rappresentandola nello spazio delle fasi con un punto di coordinate (\mathbf{r}, \mathbf{p}) . La traiettoria percorsa dal punto rappresentativo della particella i -esima è perfettamente distinguibile, in linea di principio, da ogni altra traiettoria relativa alle altre particelle. In una teoria quantistica si può analogamente pensare ad uno spazio delle fasi. Però deve valere il principio di indeterminazione. Ciò significa che non si può più associare un punto dello spazio delle fasi all'atto di moto istantaneo della particella; piuttosto si deve pensare a un volumetto di dimensioni $\Delta\mathbf{r} \cdot \Delta\mathbf{p} \sim h^3$, entro il quale ogni punto può essere rappresentativo della particella in esame. Stati del sistema quantistico, che sono rappresentati da un punto dello spazio delle fasi all'interno dello stesso volumetto $\Delta\mathbf{r} \cdot \Delta\mathbf{p}$, sono tra di loro indistinguibili (fig. 2.1). La perdita di significato della traiettoria individuale

nello spazio delle fasi rende *indistinguibili* le particelle *identiche* in meccanica quantistica. Perciò si può solo dire che $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ rappresenta la *probabilità congiunta* di trovare *una* particella nell'elemento di volume $d\mathbf{r}_1$, *un'altra* particella nell'elemento di volume $d\mathbf{r}_2$, ecc. Inoltre questa indistinguibilità impone dei requisiti addizionali alla Ψ che verranno discussi nei prossimi paragrafi.

L'evoluzione temporale del sistema si ottiene facendo dipendere lo stato dal parametro tempo t e imponendo che lo stato obbedisca all'equazione di Schrödinger, in cui la hamiltoniana ora è data dalla (2.1):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = H \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (2.5)$$

La soluzione di questa equazione non è facile e, in ultima analisi, lo studio del problema a molti corpi consiste proprio nell'esplorare possibili metodi di approssimazione che, a seconda dei casi, si presentano migliori per trovare la soluzione della (2.5) o addirittura per aggirare il problema stesso rinunciando alla conoscenza completa della Ψ .

Un caso particolarmente semplice, ma illuminante per gli sviluppi possibili, è costituito dal sistema ideale di N particelle non interagenti. In questo caso la hamiltoniana (2.1) diventa una hamiltoniana H_0 , somma di N hamiltoniane H_i di particella singola, ciascuna agente sulle variabili della sola particella i -esima. La hamiltoniana H_i della i -esima particella è eventualmente somma, oltre che della sua energia cinetica, anche di un'energia potenziale, $U_i(\mathbf{r}_i)$, dovuta a un campo esterno:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U_i(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (2.6)$$

Il fatto che H_0 sia somma di contributi indipendenti permette la ricerca delle soluzioni della (2.5) in forma a variabili separate, cioè

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, t) \psi(\mathbf{r}_2, t) \dots \psi(\mathbf{r}_N, t). \quad (2.7)$$

Si inserisca la (2.7) nella (2.5) e si dividano ambo i membri della (2.5) per la funzione $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ scritta nella forma (2.7). Si riesce così a spezzare l'unica equazione di Schrödinger (2.5) in un sistema di N equazioni indipendenti,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} = H_i \psi(\mathbf{r}_i, t) \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (2.8)$$

che si riferiscono ciascuna a una sola particella. La soluzione generale del problema per la hamiltoniana (2.6) è una sovrapposizione di funzioni di tipo (2.7), provenienti dalla soluzione del sistema di equazioni (2.8).

In generale, quando non è possibile trascurare l'interazione tra le particelle, ci si può sempre ricondurre allo studio di una hamiltoniana del tipo (2.6) per particelle non interagenti, pur di scegliere un potenziale di particella singola U_i opportuno.

Infatti, aggiungendo e togliendo il contributo di U_i alla hamiltoniana originale (2.1), la si può riscrivere nella forma

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U_i \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} - \sum_{i=1}^N U_i \right] \quad (2.9)$$

$$\equiv H_0 + V_{res}.$$

Il primo contributo nella (2.9) è una hamiltoniana di particelle indipendenti, come la (2.6); il secondo contributo è un'interazione *residua* tra le particelle, che, per una scelta giudiziosa del potenziale ausiliario U_i , può diventare anche opportunamente "piccola". Pertanto V_{res} può venire trattato come una perturbazione alla soluzione del problema a particelle indipendenti.

Esempio 2.1

Si supponga ad esempio che U_i sia a simmetria sferica. Allora

$$[H_i, L_i^2] = [H_i, L_{iz}] = 0 \quad (2.10)$$

e le equazioni agli autovalori per le H_i ,

$$H_i |nlm\rangle = E_{nl}^{(i)} |nlm\rangle, \quad (2.11)$$

si possono risolvere con funzioni la cui parte angolare è data dalle armoniche sferiche:

$$\langle r |nlm\rangle = f_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.12)$$

Perciò le funzioni che risolvono il sistema (2.8) sono

$$\psi(\mathbf{r}_i, t) = f_{nl}(r_i) Y_{lm}(\theta_i, \phi_i) e^{-iE_{nl}^{(i)} t/\hbar} \quad (2.13)$$

e la (2.7) si scrive

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \prod_i f_{nl}(r_i) Y_{lm}(\theta_i, \phi_i), \quad (2.14)$$

dove l'energia del sistema è data dalla somma delle energie dei livelli (nl) in cui sono state sistemate le N particelle:

$$E = \sum_{i=1}^N E_{nl}^{(i)}. \quad (2.15)$$

Volendo ora considerare l'effetto dell'interazione residua V_{res} , si può utilizzare la base delle funzioni ottenute dal prodotto di funzioni di particella singola (2.11) o (2.12) per diagonalizzare l'intera hamiltoniana (2.9). Il primo termine della (2.9) è ovviamente già diagonale; basta quindi diagonalizzare V_{res} su tale base. D'altra parte V_{res} è per ipotesi un operatore a due corpi, per cui gli elementi di matrice di V_{res} coinvolgono solo le funzioni di due particelle. Se per esempio anche V_{res} è a simmetria sferica,

Particelle identiche e principio di Pauli

$$V_{res} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{res}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.16)$$

gli elementi di matrice necessari hanno la seguente struttura:

$$\langle n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2 | V_{res}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | n'_1 l'_1 m'_1, n'_2 l'_2 m'_2 \rangle. \quad (2.17)$$

L'estensione delle considerazioni precedenti è immediata al caso in cui ci sia dipendenza dallo spin. Se U_i contiene anche un termine dipendente dallo spin, come per esempio un termine di interazione spin-orbita, con

$$[U_i, J_i^2] = 0, \quad (2.18)$$

dove $\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{s}_i$, si può ripetere lo stesso procedimento considerando stati di particella singola del tipo

$$|n l s j m\rangle = \sum_{m_l m_s} \langle l s m_l m_s | j m \rangle |n l m_l\rangle |s m_s\rangle. \quad (2.19)$$

Però, considerando lo spin delle particelle, si accentuano alcuni problemi connessi con l'indistinguibilità quantistica delle particelle identiche che vengono discussi nei prossimi paragrafi.

X.3. Particelle identiche e principio di Pauli

Da un punto di vista classico è possibile seguire il moto delle N particelle che costituiscono il sistema in esame osservando l'evoluzione temporale delle coordinate canoniche di ciascuna particella. Classicamente ogni particella conserva la sua individualità ed è perfettamente distinguibile dalle altre attraverso la conoscenza simultanea, istante per istante, della sua posizione e del suo impulso. In meccanica quantistica ciò non è più possibile: in conseguenza della descrizione ondulatoria e delle relazioni di indeterminazione, le particelle identiche in meccanica quantistica non sono più distinguibili e si può solo dare la probabilità congiunta di trovare una particella in \mathbf{r}_1 , una seconda particella in \mathbf{r}_2 , una terza in \mathbf{r}_3 , ecc.

La hamiltoniana (2.1) di un sistema di particelle identiche, sia classica che quantistica, è invariante per lo scambio di due particelle: se cioè P_{ik} è l'operatore che scambia l' i -esima particella con la k -esima, risulta

$$[P_{ik}, H] = 0. \quad (3.1)$$

Questo fatto ha in meccanica quantistica la rilevante conseguenza che gli autostati di H devono essere simultaneamente anche autostati di P_{ik} , con $i, k = 1, 2, \dots, N$.

Si consideri per semplicità un sistema costituito da due sole particelle identiche. Allora lo stato corrispondente deve essere autostato di P_{12} :

Sistemi di molte particelle

$$\begin{aligned} P_{12}|\Psi(1, 2)\rangle &= \lambda|\Psi(1, 2)\rangle \\ &= |\Psi(2, 1)\rangle. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Iterando l'applicazione di P_{12} , si ha

$$\begin{aligned} P_{12}^2|\Psi(1, 2)\rangle &= \lambda^2|\Psi(1, 2)\rangle \\ &\equiv |\Psi(1, 2)\rangle. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Perciò deve essere

$$\lambda^2 = 1, \quad (3.4)$$

cioè, a seconda della simmetria rispetto allo scambio delle due particelle, si deve avere

$$\lambda = \begin{cases} +1, & \text{per stati simmetrici,} \\ -1, & \text{per stati antisimmetrici.} \end{cases} \quad (3.5)$$

In termini di funzioni, la (3.5) impone funzioni pari o funzioni dispari rispetto allo scambio delle coordinate delle due particelle.

Se si parte da uno stato che non ha proprietà definita rispetto allo scambio delle due particelle, $|\Psi_I(1, 2)\rangle$, è sempre possibile costruire uno stato simmetrico, $|\Psi_s\rangle$, e uno stato antisimmetrico, $|\Psi_a\rangle$, ottenuti rispettivamente come somma e differenza di $|\Psi_I(1, 2)\rangle$ e di $|\Psi_{II}(1, 2)\rangle \equiv P_{12}|\Psi_I(1, 2)\rangle$:

$$\begin{cases} |\Psi_s\rangle = |\Psi_I(1, 2)\rangle + |\Psi_{II}(1, 2)\rangle, \\ |\Psi_a\rangle = |\Psi_I(1, 2)\rangle - |\Psi_{II}(1, 2)\rangle. \end{cases} \quad (3.6)$$

Infatti

$$\begin{aligned} P_{12}|\Psi_s\rangle &= P_{12} [|\Psi_I(1, 2)\rangle + |\Psi_{II}(1, 2)\rangle] \\ &= |\Psi_{II}(1, 2)\rangle + |\Psi_I(1, 2)\rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{12}|\Psi_a\rangle &= P_{12} [|\Psi_I(1, 2)\rangle - |\Psi_{II}(1, 2)\rangle] \\ &= |\Psi_{II}(1, 2)\rangle - |\Psi_I(1, 2)\rangle, \end{aligned}$$

cioè

$$\begin{cases} P_{12}|\Psi_s\rangle = |\Psi_s\rangle, \\ P_{12}|\Psi_a\rangle = -|\Psi_a\rangle. \end{cases} \quad (3.7)$$

Lo spazio di Hilbert \mathcal{H} per gli stati del sistema viene così decomposto in due sottospazi corrispondenti agli stati simmetrici e agli stati antisimmetrici rispetto allo scambio delle due particelle, rispettivamente \mathcal{H}_s e \mathcal{H}_a : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_s \oplus \mathcal{H}_a$. I due sottospazi sono tra di loro ortogonali e, data l'invarianza della hamiltoniana rispetto

a tale scambio, non è possibile connettere i due sottospazi mediante la hamiltoniana stessa:

$$\langle \Psi_a | H | \Psi_s \rangle = 0. \quad (3.8)$$

Ciò significa che se un sistema è descritto a un certo istante da uno stato con simmetria definita rispetto a P_{12} , l'evoluzione temporale conserva tale simmetria. Perciò risultano consentiti solo sistemi di particelle identiche descritti o da stati simmetrici o da stati antisimmetrici.

In natura si verifica effettivamente questa situazione. Tutte le particelle elementari fin qui conosciute si possono classificare in due categorie: quelle con spin intero (compreso lo zero) sono associate a stati simmetrici, quelle con spin semintero a stati antisimmetrici. In particolare, i costituenti fondamentali della fisica subnucleare quali i *leptoni* (elettrone, leptone μ , leptone τ e associati neutrini) e i *quark* (nelle varianti u, d, s, c, t e b) sono tutti a spin $\frac{1}{2}$, mentre i mediatori della forza elettrodebole (fotone e particelle W^\pm e Z^0) e della forza forte nucleare (gluoni) sono tutti a spin intero. Anche a livello della fisica nucleare i protoni e i neutroni all'interno del nucleo atomico sono particelle a spin $\frac{1}{2}$ che interagiscono in prima approssimazione scambiandosi un pione, che ha spin zero. Sistemi più complessi, come i nuclei atomici, gli atomi e le molecole, hanno uno spin totale che risulta comunque dall'addizione vettoriale di momenti angolari orbitali (interi) e di spin (seminteri) dei loro costituenti: perciò anche in questo caso si ottengono sempre spin totali interi o seminteri.

Dato che le proprietà statistiche degli stati delle particelle a spin intero sono state studiate da Bose e Einstein⁹, mentre quelle relative a particelle con spin semintero sono state studiate da Fermi e Dirac¹⁰, si parla di *statistica di Bose-Einstein* per i *bosoni* e di *statistica di Fermi-Dirac* per i *fermioni* per indicare rispettivamente le particelle a spin intero e quelle a spin semintero.

Allora, indicando con n il complesso dei numeri quantici che caratterizzano lo stato di una particella con spin s , in accordo con la (3.6), gli stati di due particelle identiche possono avere una delle due seguenti forme:

$$u_s(1, 2) = \frac{1}{N} [u_{n_1}(\mathbf{r}_1, s_1)u_{n_2}(\mathbf{r}_2, s_2) + u_{n_1}(\mathbf{r}_2, s_2)u_{n_2}(\mathbf{r}_1, s_1)], \quad (3.9)$$

$$u_a(1, 2) = \frac{1}{N} [u_{n_1}(\mathbf{r}_1, s_1)u_{n_2}(\mathbf{r}_2, s_2) - u_{n_1}(\mathbf{r}_2, s_2)u_{n_2}(\mathbf{r}_1, s_1)], \quad (3.10)$$

dove il coefficiente di normalizzazione N vale

$$N = \begin{cases} 2, & \text{per } n_1 = n_2, \\ \sqrt{2}, & \text{per } n_1 \neq n_2. \end{cases} \quad (3.11)$$

⁹ Cfr. n. 1 p. 388.

¹⁰ Cfr. n. 2 p. 388.

Ovviamente due bosoni devono essere descritti da funzioni di tipo (3.9) e due fermioni da funzioni di tipo (3.10). È importante rilevare che se

$$n_1 = n_2 = n, \quad (3.12)$$

cioè i numeri quantici delle due funzioni di particella singola sono gli stessi, si verifica

$$u_s(1, 2) = u_n(\mathbf{r}_1, s_1)u_n(\mathbf{r}_2, s_2), \quad (3.13)$$

$$u_a(1, 2) = 0. \quad (3.14)$$

In particolare, la (3.14) mostra l'impossibilità di attribuire lo stesso stato a due fermioni: ciò è noto come *principio di esclusione* di Pauli ¹¹.

Le considerazioni svolte finora possono essere subito estese al caso di un sistema di N particelle. Nel caso di *bosoni*, lo stato del sistema deve risultare *totalmente simmetrico* rispetto allo scambio di due particelle qualsiasi, mentre lo stato di un sistema di *fermioni* deve risultare *totalmente antisimmetrico*. L'estensione della (3.9) e della (3.10) perciò è data dalle seguenti funzioni:

$$u_s(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P\{u_{n_1}(\mathbf{r}_1 s_1) \dots u_{n_N}(\mathbf{r}_N s_N)\}, \quad (3.15)$$

$$u_a(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \epsilon_P P\{u_{n_1}(\mathbf{r}_1 s_1) \dots u_{n_N}(\mathbf{r}_N s_N)\}, \quad (3.16)$$

dove P indica la permutazione, pari o dispari rispetto a quella di base $(1, 2, \dots, N)$, da prendersi nel caso antisimmetrico rispettivamente col segno $+$ o col segno $-$ indicato da ϵ_P .

I vari termini che intervengono nella (3.16) si possono ricavare anche dallo sviluppo di un determinante, detto *determinante di Slater* ¹², costruito con le funzioni di particella singola:

$$u_a(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(\mathbf{r}_1 s_1) & u_{n_1}(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & u_{n_1}(\mathbf{r}_N s_N) \\ u_{n_2}(\mathbf{r}_1 s_1) & u_{n_2}(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & u_{n_2}(\mathbf{r}_N s_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{n_N}(\mathbf{r}_1 s_1) & u_{n_N}(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & u_{n_N}(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix}. \quad (3.17)$$

La forma a determinante di Slater permette di verificare a vista il soddisfacimento del principio di Pauli, perché il determinante si azzera automaticamente se due righe sono uguali.

¹¹ Cfr. n. 4 p. 388.

¹² John Clarke Slater (1900–1976): *The Theory of Complex Spectra [Teoria degli spettri complessi]*, Physical Review **34** (1929) 1293–1322.

La funzione scritta in forma di determinante fu però usata per la prima volta da Dirac (*On the theory of quantum mechanics, loc. cit.* (n. 2 p. 388)).

Esempio 3.1

In molti casi si presentano sistemi densi di fermioni tra i quali si verifica una debole interazione reciproca. Questo è quanto succede in prima approssimazione agli elettroni di conduzione in un metallo oppure ai nucleoni all'interno della materia nucleare. Allora gli effetti del principio di Pauli diventano dominanti nel definire la dinamica di quello che si chiama un *gas di Fermi*.

Si supponga di avere N fermioni di spin $s = \frac{1}{2}$, non interagenti e disposti in una scatola cubica di volume $V = L^3$. La hamiltoniana H_0 della (2.6) è la somma dei contributi indipendenti delle energie cinetiche degli N fermioni. Gli autostati di ogni fermione sono quindi ottenibili estendendo a tre dimensioni i risultati dell'Esercizio IV.2.13,

$$u_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin(k_{n_x} x) \sin(k_{n_y} y) \sin(k_{n_z} z). \quad (3.18)$$

Gli autovalori di energia per ogni fermione sono

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3.19)$$

dove \mathbf{k} ha componenti $k_x = n_x \pi / L$, $k_y = n_y \pi / L$, $k_z = n_z \pi / L$, con n_x , n_y e n_z numeri interi positivi. L'energia dello stato fondamentale corrisponde a quella che si ottiene sistemando gli N fermioni nei livelli (3.19) più bassi rispettando il principio di Pauli: ciò significa permettere che ogni livello, a partire dal più basso, sia occupato solo da *due* fermioni, uno con lo spin parallelo e uno con lo spin antiparallelo a un'assegnata direzione, fino a raggiungere il livello massimo

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (3.20)$$

che viene indicato come *energia o livello di Fermi* e a cui corrisponde un impulso detto *momento di Fermi*, k_F . Esso viene fissato dunque dalla condizione

$$N = \sum_{k \leq k_F} 2. \quad (3.21)$$

Nel limite per $L \rightarrow \infty$, la (3.21) diventa (cfr. eq. (A.73))

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d\mathbf{k}, \quad (3.22)$$

cioè

$$N = V \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (3.23)$$

Il sistema dunque si dispone con una densità media di fermioni,

$$\rho_0 = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (3.24)$$

determinata dall'energia di Fermi (3.20). Perciò si ha

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho_0)^{2/3}. \quad (3.25)$$

L'energia totale si ottiene sommando i contributi che provengono dai vari livelli occupati fino al livello di Fermi:

$$\begin{aligned} E_0 &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &= \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} N. \end{aligned} \quad (3.26)$$

A questa energia corrisponde una densità di energia per fermione pari a

$$\epsilon_0 = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} E_F. \quad (3.27)$$

Nello spazio degli impulsi risulta così definita la *sfera di Fermi*, di raggio k_F , entro la quale tutti gli stati risultano occupati nello stato fondamentale (3.26). Gli stati eccitati del sistema di fermioni si ottengono promuovendo di volta in volta un fermione in livelli più alti, compatibilmente col principio di Pauli: il primo livello eccitato, per esempio, viene generato popolando un livello esterno alla sfera di Fermi ($k > k_F$) con un fermione sottratto ad essa e producendo contemporaneamente una *lacuna*, nella sfera di Fermi. Tale stato viene perciò indicato come uno *stato a 1-particella-1-lacuna*.

Esempio 3.2

Si supponga di volere tenere conto dell'interazione reciproca tra i fermioni in un gas di Fermi. Secondo la (2.9), si può pensare di limitare la trattazione agli effetti di un potenziale $U(\mathbf{r})$ che agisce sul singolo fermione come risultato della presenza degli altri, trascurando per ora l'interazione residua V_{res} . Allora, nello schema dell'Esempio precedente si deve inserire anche un termine di energia potenziale; esso ha l'effetto di rendere dipendenti dalla posizione \mathbf{r} sia la densità $\rho(\mathbf{r})$, sia l'impulso di Fermi $k_F(\mathbf{r})$. Invece della (3.24) si deve perciò adottare la relazione

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3(\mathbf{r})}{3\pi^2} \quad (3.28)$$

e al posto della (3.20) si ha

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2(\mathbf{r})}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (3.29)$$

Dunque, in generale, all'energia E ($> U$) si ottiene

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\mathbf{r})] \right)^{3/2}. \quad (3.30)$$

Si tratta di determinare $U(\mathbf{r})$. Si supponga di avere a che fare con un gas di elettroni, quali possono essere in prima approssimazione gli elettroni in un atomo pesante o in una molecola o in un solido. Se la loro densità non è uniforme, si generano campi dovuti

alla distribuzione di carica spaziale, il cui effetto può essere rappresentato sul singolo elettrone da un potenziale $U(\mathbf{r})$ che soddisfa l'equazione di Poisson:

$$\nabla^2 U(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (3.31)$$

D'altra parte la densità $\rho(\mathbf{r})$ è determinata a sua volta dal potenziale tramite la (3.30): si pone dunque un problema di compatibilità tra la (3.30) e la (3.31) che impone

$$\nabla^2 U(\mathbf{r}) = -\frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\mathbf{r})] \right)^{3/2}. \quad (3.32)$$

La (3.32) è l'equazione di Thomas–Fermi¹³. La sua integrazione (numerica) deve essere eseguita con opportune condizioni al contorno. Per esempio in un modello di atomo a simmetria sferica con carica Ze si può porre

$$U(\mathbf{r}) \rightarrow \begin{cases} -Ze^2/r, & \text{per } r \rightarrow 0, \\ 0, & \text{per } r \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (3.33)$$

I risultati del metodo di Thomas–Fermi sono in generale un buon punto di partenza per approssimazioni successive. Tuttavia il metodo ha un suo limite intrinseco nell'ipotesi di una densità locale che non deve variare troppo rapidamente con la posizione.

Esempio 3.3

In questo Esempio si vuole accennare a una possibile descrizione di un'assemblea di bosoni o di fermioni mediante stati in uno spazio astratto, detto *spazio di Fock*¹⁴, che permette di tenere conto automaticamente del principio di Pauli e delle corrette proprietà di simmetria.

I risultati dell'Esercizio 1.1, validi per un insieme di N oscillatori armonici identici, suggeriscono l'idea che si possa individuare univocamente lo stato del sistema complessivo assegnando il numero N_k di quanti di energia che competono a ogni eccitazione di fonone. Il generico autostato della hamiltoniana (1.30) è infatti definito proprio dall'insieme di valori $\{N_k\}$, autovalori ciascuno dell'operatore $a_k^\dagger a_k$ che conta il numero di quanti di energia attribuiti al k -esimo fonone, esattamente come succede per il singolo oscillatore nella rappresentazione dell'operatore numero $a^\dagger a$ (cfr. paragrafo VI.2). Si possono allora introdurre gli stati $|N_1, N_2, \dots, N_k, \dots\rangle$ per rappresentare il sistema degli N oscillatori. Essi risultano autostati degli operatori numero $a_k^\dagger a_k$,

$$a_k^\dagger a_k |N_1, N_2, \dots, N_k, \dots\rangle = N_k |N_1, N_2, \dots, N_k, \dots\rangle. \quad (3.34)$$

L'azione degli operatori di creazione, a_k^\dagger , e di distruzione, a_k , su questi stati ha l'effetto, rispettivamente, di innalzare o di diminuire di una unità il valore del corrispondente numero di occupazione N_k :

$$\begin{aligned} a_k^\dagger |N_1, N_2, \dots, N_k, \dots\rangle &= \sqrt{N_k + 1} |N_1, N_2, \dots, N_k + 1, \dots\rangle, \\ a_k |N_1, N_2, \dots, N_k, \dots\rangle &= \sqrt{N_k} |N_1, N_2, \dots, N_k - 1, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (3.35)$$

¹³ Cfr. n. 5 p. 389.

¹⁴ V.A. Fock: *Konfigurationsraum und zweite Quantelung* [Spazio delle configurazioni e seconda quantizzazione], *Zeitschrift für Physik* **75** (1932) 622–647.

dove i fattori $\sqrt{N_k + 1}$ e $\sqrt{N_k}$ sono introdotti per normalizzazione come nelle (VI.2.16) e (VI.2.17).

Questo procedimento può essere esteso a un qualsiasi sistema di bosoni identici non interagenti. Una volta definito lo stato del generico bosone attraverso l'insieme α di numeri quantici necessari, si definiscono gli operatori di creazione, a_α^\dagger , e di distruzione, a_α , con le seguenti regole di commutazione:

$$[a_\alpha, a_{\alpha'}] = [a_\alpha^\dagger, a_{\alpha'}^\dagger] = 0, \quad [a_\alpha, a_{\alpha'}^\dagger] = \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (3.36)$$

La base degli stati nello spazio di Fock viene costruita assegnando il numero di bosoni n_α che occupano il livello individuato dall'insieme di numeri quantici α . Questi stati sono allora autostati degli operatori numero,

$$N_\alpha = a_\alpha^\dagger a_\alpha, \quad (3.37)$$

cioè

$$N_\alpha |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots\rangle = n_\alpha |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots\rangle. \quad (3.38)$$

In generale risulta

$$[N_\alpha, a_{\alpha'}] = -a_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}, \quad [N_\alpha, a_{\alpha'}^\dagger] = a_\alpha^\dagger \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (3.39)$$

Così lo *stato di vuoto*, lo stato cioè senza “particelle” è

$$|0\rangle = |0, 0, \dots\rangle, \quad (3.40)$$

mentre gli stati a una particella sono del tipo

$$a_\alpha^\dagger |0\rangle = |0, 0, \dots, 1, \dots\rangle, \quad (3.41)$$

in cui la singola particella presente viene “creata” nel livello individuato dai numeri quantici rappresentati da α . Ovviamente non esiste altra limitazione sui valori di n_α se non quella che siano numeri interi non negativi. Inoltre, per l'indistinguibilità dei bosoni, si può solo dire *quanti* siano i bosoni nello stato α , ma non *quali*: nello spazio delle posizioni, gli stati (3.38) devono infatti corrispondere alle funzioni (3.15). Con un'estensione della prescrizione (VI.1.32) si può allora disporre l'identificazione

$$u_s(1, 2, \dots, N) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots \rangle. \quad (3.42)$$

Si assume infine che l'insieme di tutti i possibili stati di tipo (3.38) costituisca una *base completa* nello spazio di Fock in modo da essere utilmente adottata anche quando poi si introducano interazioni tra i bosoni.

Anche per i fermioni si può definire uno spazio di Fock in modo analogo. Ora però, per il principio di Pauli, i numeri di occupazione n_α possono solo essere uguali a 0 oppure a 1:

$$N_\alpha |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots\rangle = n_\alpha |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots\rangle, \quad n_\alpha = 0, 1. \quad (3.43)$$

Ci si rende subito conto che se si adottano le regole di commutazione (3.36) e (3.39) non si riesce a soddisfare questa condizione. Infatti, se si vuole aggiungere una particella a uno

stato di tipo (3.41), ponendola sullo stesso livello già occupato dalla prima, nello schema di queste regole di commutazione si trova che lo stato ottenuto è autostato dell'operatore numero N_α appartenente all'autovalore 2:

$$N_\alpha a_\alpha^\dagger (a_\alpha^\dagger |0\rangle) = a_\alpha^\dagger (N_\alpha + 1) (a_\alpha^\dagger |0\rangle) = 2 a_\alpha^\dagger (a_\alpha^\dagger |0\rangle).$$

Nel caso di fermioni si dovrebbe trovare invece un risultato identicamente nullo. Ciò è il caso se, invece delle regole di commutazione (3.36), si impongono piuttosto regole di *anticommutazione* tra gli operatori di creazione e di distruzione,

$$\{a_\alpha, a_{\alpha'}\} = \{a_\alpha^\dagger, a_{\alpha'}^\dagger\} = 0, \quad \{a_\alpha, a_{\alpha'}^\dagger\} = \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (3.44)$$

dove il simbolo

$$\{A, B\} \equiv AB + BA, \quad (3.45)$$

rappresenta l'*anticommutatore* tra gli operatori A e B .

Le (3.44) garantiscono ancora la validità delle (3.39). Grazie alle regole di anticommutazione (3.44) si impone che $a_\alpha^\dagger a_\alpha^\dagger$ applicato allo stato di vuoto faccia zero così da proibire lo stato con due fermioni identici nello stesso livello. Invece lo stato di due fermioni cambia segno per lo scambio dell'ordine con cui si creano i due fermioni:

$$a_\alpha^\dagger a_{\alpha'}^\dagger |0\rangle = -a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha^\dagger |0\rangle. \quad (3.46)$$

Le (3.44) dunque permettono di soddisfare il principio di Pauli.

Anche per i fermioni, data la loro indistinguibilità, si può solo dire *quanti* siano nello stato α , ma non *quali*: nello spazio delle posizioni, gli stati (3.43) devono infatti corrispondere alle funzioni (3.16), disponendo l'identificazione

$$u_\alpha(1, 2, \dots, N) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots \rangle. \quad (3.47)$$

Si assume infine che anche l'insieme di tutti i possibili stati di tipo (3.43) costituisca una base completa nello spazio di Fock per i fermioni, in modo da essere utilmente adottata anche quando poi si introducano interazioni tra i fermioni.

Esempio 3.4

Le diverse proprietà di simmetria rispetto allo scambio di due particelle che caratterizzano l'insieme di bosoni e quello di fermioni si riflettono anche in un diverso comportamento di tali insiemi in equilibrio termico con l'ambiente alla temperatura T . Per semplicità si supponga di avere a che fare con un *gas perfetto* di N particelle identiche non interagenti. Come nell'Esempio VII.7.1, per descrivere il sistema da un punto di vista quantistico si può definire un operatore densità

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta H}, \quad (3.48)$$

dove $\beta = 1/kT$, con k costante di Boltzmann, e

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} \quad (3.49)$$

Sistemi di molte particelle

è la funzione di partizione quantistica che normalizza la ρ : $\text{Tr } \rho = 1$. L'operatore hamiltoniano H nella (3.48) è la hamiltoniana delle particelle del gas: se si indicano con ϵ_α le energie dei livelli α di particella singola, si può scrivere

$$H = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} N_{\alpha}, \quad (3.50)$$

dove

$$N_{\alpha} = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} \quad (3.51)$$

è l'operatore numero che conta le particelle nel livello α ; gli operatori di creazione e di distruzione soddisfano regole di commutazione, (3.36), o di anticommutazione, (3.44), a seconda che sia abbia un gas di bosoni o di fermioni. La funzione di partizione diventa allora

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha} n_{\alpha}}. \quad (3.52)$$

Il numero medio di particelle che occupano ogni livello risulta

$$\begin{aligned} \langle N_{\alpha} \rangle &= \text{Tr} (\rho N_{\alpha}) \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} (e^{-\beta H} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}), \end{aligned} \quad (3.53)$$

Per la valutazione della traccia nella (3.53) si fa ricorso a un caso particolare della relazione (IV.1.47),

$$e^A B e^{-A} = e^{\gamma} B, \quad (3.54)$$

che vale tutte le volte che sia

$$[A, B] = \gamma B. \quad (3.55)$$

Identificando A con $-\beta H$ e B con a_{α}^{\dagger} , per le (3.39) risulta $\gamma = -\beta \epsilon_{\alpha}$. Perciò

$$\begin{aligned} \langle N_{\alpha} \rangle &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \text{Tr} (a_{\alpha}^{\dagger} e^{-\beta H} a_{\alpha}) \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \text{Tr} (e^{-\beta H} a_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger}) \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \text{Tr} [e^{-\beta H} (1 \pm a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha})], \end{aligned}$$

dove, in accordo con le (3.36) e (3.44), il segno $+$ ($-$) vale per i bosoni (fermioni). Iterando il procedimento con la (3.54), si ottiene lo sviluppo

$$\langle N_{\alpha} \rangle = e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \pm e^{-2\beta \epsilon_{\alpha}} + e^{-3\beta \epsilon_{\alpha}} \pm \dots,$$

che risulta una serie geometrica di ragione $\pm e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}$. Quindi in definitiva si trova

$$\langle N_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\alpha}} \mp 1}, \quad (3.56)$$

che con il segno negativo coincide con la relazione (II.2.39) che è stata utilizzata da Planck per il gas di fotoni e che vale in generale per un gas di bosoni, mentre il segno + riguarda il gas di fermioni.

Similmente, per le fluttuazioni di N_α si ottiene

$$\Delta N_\alpha^2 = \langle N_\alpha^2 \rangle - \langle N_\alpha \rangle^2 = e^{\beta \epsilon_\alpha} \langle N_\alpha \rangle^2, \quad (3.57)$$

cioè

$$\Delta N_\alpha^2 = \langle N_\alpha \rangle [1 \pm \langle N_\alpha \rangle], \quad (3.58)$$

con il segno + (−) che si riferisce a bosoni (fermioni). Si trova dunque un risultato in accordo con la (II.2.41) per il gas di fotoni e si dispone anche di una formula valida per fermioni.

Esercizio 3.1

Facendo uso dei risultati del precedente Esempio, trovare l'espressione del calore molare a volume costante per un gas perfetto monoatomico di bosoni e di fermioni. Confrontare i risultati con quello dell'Esempio I.2.2.

Esempio 3.5

Il formalismo degli operatori densità può essere utilmente impiegato anche quando, come per un sistema di N particelle, lo spazio di Hilbert è il prodotto tensoriale di N spazi di Hilbert di particella singola. In questo Esempio si sottolinea il vantaggio dell'introduzione di un operatore di densità che agisce nel sottospazio di particella singola: la sua conoscenza permette di calcolare il valore di aspettazione di operatori associati a una qualsiasi osservabile del sistema che dipenda dalle coordinate di una sola particella alla volta, senza bisogno di ricorrere all'intera funzione d'onda del sistema di N particelle, la cui determinazione è in generale un problema molto più complicato. Il metodo è qui proposto per fermioni¹⁵, ma può essere opportunamente esteso al caso di bosoni e anche a quello in cui il sistema sia in equilibrio termico con un termostato¹⁶.

Data una funzione normalizzata di N particelle, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, si definisce *matrice densità a un corpo* il seguente integrale:

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3.59)$$

Il significato fisico della matrice densità a un corpo è più trasparente se si assume che Ψ sia un determinante di Slater costruito con N funzioni di particella singola $\phi_i(\mathbf{r})$. In questo caso risulta

¹⁵ A.J. Coleman: *Structure of Fermion Density Matrices [Struttura delle matrici densità di fermioni]*, Reviews of Modern Physics **35** (1963) 668–689.

¹⁶ D. ter Haar: *Theory and Applications of the Density Matrix [Teoria e applicazioni della matrice densità]*, Reports on Progress in Physics **24** (1961) 304–632.

Sistemi di molte particelle

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') \quad (3.60)$$

e gli elementi diagonali $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ rappresentano la densità di probabilità di presenza in \mathbf{r} di una particella del sistema: si giustifica così il nome attribuito alla matrice ρ .

Si può allora introdurre in generale un *operatore densità a un corpo*,

$$\rho = \sum_i |i\rangle \lambda_i \langle i|, \quad (3.61)$$

in cui $\{|i\rangle\}$ è un insieme completo ortonormale di stati che dipendono dalle variabili di una sola particella. Si verifica che $|i\rangle$ è autostato di ρ e λ_i è il corrispondente autovalore. Quando la Ψ è un determinante di Slater (normalizzato) la (3.60) è la rappresentazione matriciale dell'operatore densità ρ nello spazio delle posizioni, con

$$\lambda_i = \begin{cases} \frac{1}{N}, & i \leq N, \\ 0, & \text{altrimenti,} \end{cases} \quad (3.62)$$

e $\phi_i(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | i \rangle$.

Nelle condizioni (3.62) l'operatore $N\rho$, oltre che autoaggiunto, è anche idempotente,

$$(N\rho)^2 = N\rho. \quad (3.63)$$

Inoltre

$$\text{Tr } \rho = \sum_i \lambda_i = 1. \quad (3.64)$$

Invece in generale, per un arbitrario stato antisimmetrico (normalizzato) di N particelle, la (3.59) è la rappresentazione matriciale di un operatore densità a un corpo definito in (3.61), per il quale è ancora $\text{Tr } \rho = 1$, ma $0 \leq \lambda_i \leq 1/N$. Infatti, siccome la ρ è definita positiva, deve essere $\lambda_i \geq 0, \forall i$. D'altra parte, dalla condizione di traccia unitaria, che deriva dalla normalizzazione della Ψ segue che deve anche essere $\sum_i \lambda_i = 1$, cioè $\lambda_i \leq 1/N$. Perciò in generale si ha $(N\rho)^2 \neq N\rho$.

La conoscenza di ρ permette di calcolare il valore di aspettazione di un operatore a un corpo $A = \sum_{i=1}^N A_i$, associato a una qualsiasi osservabile del sistema che dipenda dalle coordinate di una sola particella alla volta:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N A_i | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) A_i \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \text{Tr}(\rho A_i), \end{aligned}$$

cioè

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (3.65)$$

Accoppiamenti LS e jj

La (3.65), valida per ogni operatore a un corpo, ha la stessa struttura formale dell'eq. (VII.7.17).

X.4. Accoppiamenti LS e jj

Nello studio di un sistema di particelle interviene il calcolo degli elementi di matrice dell'interazione, che è stata assunta a coppie. Perciò si ha a che fare con elementi di matrice tra stati di due particelle. Non si può inoltre ignorare che, oltre al momento angolare orbitale, queste particelle sono dotate di spin. Perciò occorre in generale assegnare allo stato di due particelle i buoni numeri quantici dei vari momenti angolari e di spin che caratterizzano lo stato stesso.

Si considerino inizialmente le varie possibilità per gli stati di spin di due fermioni con spin $s = \frac{1}{2}$. Gli stati di base per gli stati di spin di una di tali particelle sono dati dalla (IX.4.23):

$$\alpha \equiv \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \beta \equiv \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}. \quad (4.1)$$

Corrispondentemente, si possono costruire *tre* stati di spin simmetrici e *uno* antisimmetrico rispetto allo scambio di due fermioni:

$$\chi_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad (4.2)$$

$$\begin{cases} \chi_{s1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2), \\ \chi_{s0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \\ \chi_{s-1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2), \end{cases} \quad (4.3)$$

dove gli indici a, s indicano antisimmetria e simmetria, mentre il secondo indice, $m_s = 0, \pm 1$, serve per il momento a distinguere i tre stati simmetrici.

Lo spin totale per i due fermioni è

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 \quad (4.4)$$

e il suo modulo quadrato risulta, per la (IX.4.11),

$$\begin{aligned} S^2 &= s_1^2 + s_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \\ &= \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar^2\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2, \end{aligned} \quad (4.5)$$

che, utilizzando la (IX.4.27), si può anche riscrivere

$$\begin{aligned} S^2 &= \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar^2(\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z}) \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar^2[2(\sigma_{1-}\sigma_{2+} + \sigma_{1+}\sigma_{2-}) + \sigma_{1z}\sigma_{2z}]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Sistemi di molte particelle

È allora immediato riconoscere che $\chi_a(1, 2)$ è autostato di S^2 e di S_z appartenente all'autovalore nullo:

$$S_z \chi_a(1, 2) = 0, \quad (4.7)$$

$$S^2 \chi_a(1, 2) = 0, \quad (4.8)$$

cioè $\chi_a(1, 2)$ è uno stato di *singoleto* antisimmetrico con $S = 0$.

Similmente si può riconoscere che valgono le relazioni

$$S_z \chi_{sm_s}(1, 2) = \hbar m_s \chi_{sm_s}(1, 2), \quad (4.9)$$

$$S^2 \chi_{sm_s}(1, 2) = \hbar^2 S(S+1) \chi_{sm_s}(1, 2), \quad (4.10)$$

con $S = 1$, cioè $\chi_{sm_s}(1, 2)$ è autostato di S^2 e di S_z e costituisce un *tripletto* simmetrico appartenente a $S = 1$ con autovalori di S_z pari a $m_s = 0, \pm 1$.

Esercizio 4.1

Gli stati (4.2) e (4.3) si potrebbero anche costruire mediante la trasformazione dalla base non accoppiata di stati di spin di particella singola del tipo $|\frac{1}{2}\mu\rangle$ alla base in cui i due spin sono accoppiati a uno spin totale S . Utilizzando i coefficienti di Clebsch–Gordan dati nella Tab. IX.1, verificare che lo stato

$$|\frac{1}{2}\frac{1}{2}Sm_s\rangle = \sum_{\mu\mu'} (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\mu\mu' | Sm_s) |\frac{1}{2}\mu\rangle_1 |\frac{1}{2}\mu'\rangle_2, \quad (4.11)$$

per $S = m_s = 0$ corrisponde al singoletto antisimmetrico (4.2) e per $S = 1$ al tripletto simmetrico (4.3).

Esercizio 4.2

Calcolare la separazione energetica tra gli stati di singoletto e di tripletto di due fermioni a spin $\frac{1}{2}$ provocata dalla hamiltoniana

$$H' = a \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2. \quad (4.12)$$

Esercizio 4.3

Costruire gli operatori di proiezione sugli stati di singoletto e di tripletto per un sistema di due particelle identiche con spin $\frac{1}{2}$.

Per costruire la funzione d'onda totale del sistema di due particelle occorre considerare anche la parte spaziale.

Se la hamiltoniana del sistema si compone di due parti separatamente simmetriche nelle coordinate di posizione e di spin e non c'è accoppiamento tra il moto

spaziale e quello di spin, L^2 e S^2 sono costanti del moto e la funzione d'onda totale dei due fermioni deve essere antisimmetrica. In questo caso si può utilizzare lo *schema di accoppiamento LS* o di *Russell–Saunders*¹⁷, imponendo che la funzione d'onda totale sia il prodotto di una parte spaziale e di una parte di spin con le appropriate proprietà di simmetria. Se si costruisce la parte spaziale utilizzando la (3.9), si deve conseguentemente scegliere il singoletto di spin antisimmetrico (4.2); viceversa, per una parte spaziale antisimmetrica come la (3.10) occorre il tripletto simmetrico (4.3). Si ottiene dunque

$$\Psi(1, 2) = u_s(1, 2)\chi_a(1, 2), \quad (4.13)$$

oppure

$$\Phi(1, 2) = u_a(1, 2)\chi_{sm_s}(1, 2). \quad (4.14)$$

D'altra parte queste due funzioni, pur essendo autofunzioni di S^2 e di S_z , non possiedono valori definiti di momento angolare totale. Se

$$\begin{cases} \mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2, \\ \mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2, \\ \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \end{cases} \quad (4.15)$$

con

$$[H, L^2] = [H, S^2] = [H, J^2] = 0, \quad (4.16)$$

può essere conveniente utilizzare lo schema LS in cui gli stati di due fermioni, oltre che autostati di S^2 come le (4.13) e le (4.14), siano anche autostati di L^2 e J^2 . Ciò comporta per esempio che la parte spaziale u_s o u_a sia autostato di L^2 e venga accoppiata alla parte di spin con gli opportuni coefficienti di Clebsch–Gordan per produrre uno stato complessivo autostato anche di J^2 . Più in generale, indicato con $|lsm_l m_s\rangle$ lo stato di un fermione, si costruisce lo stato di due fermioni in accoppiamento LS nel modo seguente:

$$\begin{aligned} & |l_1 l_2 s_1 s_2 LSJM\rangle \\ &= \sum_{m_{l_1} m_{l_2} m_{s_1} m_{s_2}} \sum_{M_L M_S} \sum (l_1 l_2 m_{l_1} m_{l_2} | L M_L) (s_1 s_2 m_{s_1} m_{s_2} | S M_S) \\ & \quad \times (LSM_L M_S | JM) |l_1 s_1 m_{l_1} m_{s_1}\rangle |l_2 s_2 m_{l_2} m_{s_2}\rangle, \end{aligned} \quad (4.17)$$

in cui i momenti angolari L_1 e L_2 sono accoppiati a L , gli spin s_1 e s_2 a S e infine L e S sono accoppiati al momento angolare totale J . In questo modo, oltre che dai singoli

¹⁷ Henry Norris Russell (1877–1957) e Frederick Albert Saunders (1875–1963): *New Regularities in the Spectra of Alkaline Earths* [Nuove regolarità negli spettri delle terre alcaline], *Astrophysical Journal* **61** (1925) 38–69.

momenti angolari e di spin (l_1, l_2, s_1, s_2) delle due particelle, lo stato risultante finale viene caratterizzato dai numeri quantici corrispondenti al momento angolare orbitale totale L , lo spin totale S , il momento angolare totale J e la sua terza componente M .

Alternativamente si potrebbe utilizzare il cosiddetto *schema di accoppiamento jj* , definendo

$$\begin{cases} \mathbf{J}_1 = \mathbf{L}_1 + \mathbf{s}_1, \\ \mathbf{J}_2 = \mathbf{L}_2 + \mathbf{s}_2, \\ \mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2. \end{cases} \quad (4.18)$$

Questo schema è utile se la hamiltoniana del sistema commuta con J_1^2 e J_2^2 , oltre che con J^2 ,

$$[H, J_1^2] = [H, J_2^2] = [H, J^2] = 0, \quad (4.19)$$

perché allora servono autostati di due particelle che siano anche autostati di J_1^2 e di J_2^2 . Partendo dagli stessi stati di particella singola, $|l s m_l m_s\rangle$, nello schema di accoppiamento jj si accoppiano l_1 con s_1 per ottenere j_1 e l_2 con s_2 per ottenere j_2 , per poi accoppiare j_1 con j_2 a un J totale, con il seguente risultato:

$$\begin{aligned} & |l_1 l_2 s_1 s_2 j_1 j_2 J M\rangle \\ &= \sum_{m_{l_1} m_{s_1}} \sum_{m_{l_2} m_{s_2}} \sum_{m_1 m_2} (l_1 s_1 m_{l_1} m_{s_1} | j_1 m_1) (l_2 s_2 m_{l_2} m_{s_2} | j_2 m_2) \\ & \quad \times (j_1 j_2 m_1 m_2 | J M) |l_1 s_1 m_{l_1} m_{s_1}\rangle |l_2 s_2 m_{l_2} m_{s_2}\rangle. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Nell'accoppiamento jj dunque il momento angolare totale J è ottenuto dall'accoppiamento dei due momenti angolari totali J_1 e J_2 delle due particelle, eq. (4.18), mentre in accoppiamento LS lo stesso momento angolare risulta dall'accoppiamento del momento orbitale angolare totale L e dallo spin totale S , eq. (4.15).

L'opportunità della scelta dello schema LS o dello schema jj dipende dalla hamiltoniana del sistema e dal verificarsi delle (4.16) o delle (4.19). Però da un punto di vista geometrico i due schemi sono perfettamente equivalenti e, fissato il sottospazio individuato dai numeri quantici $(l_1 l_2 s_1 s_2)$, si passa da uno schema all'altro con una semplice trasformazione unitaria¹⁸. Procedendo in modo simile a quanto fatto nel paragrafo IX.6, si trova

$$\begin{aligned} |l_1 l_2 s_1 s_2 L S J M\rangle &= \sum_{j_1 j_2} \sqrt{(2S+1)(2L+1)(2j_1+1)(2j_2+1)} \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} l_1 & s_1 & j_1 \\ l_2 & s_2 & j_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix} |l_1 l_2 s_1 s_2 j_1 j_2 J M\rangle, \end{aligned} \quad (4.21)$$

¹⁸ George H. Shortley: *The Theory of Complex Spectra [Teoria degli spettri complessi]*, Physical Review **40** (1932) 185–203; *Transformations in the Theory of Complex Spectra [Trasformazioni nella teoria degli spettri complessi]*, Physical Review **43** (1933) 451–458.

dove compare il simbolo a 9- j così definito:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} \\ &= \sum_{(m_{ij})} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Il simbolo a 9- j è scritto in termini di simboli a 3- j di Wigner (eq. (IX.6.23)) che indicano le varie possibilità di accoppiamento dei nove momenti angolari che intervengono nella trasformazione (4.21). Le proprietà del simbolo a 9- j derivano quindi direttamente da quelle dei simboli a 3- j . Perciò se non sono soddisfatte le proprietà triangolari dei simboli a 3- j , il simbolo si annulla identicamente. Inoltre se si scambiano due righe o due colonne nel simbolo a 9- j , le proprietà (IX.6.24) comportano la comparsa del fattore di fase seguente:

$$(-)^{j_{11}+j_{12}+j_{13}+j_{21}+j_{22}+j_{23}+j_{31}+j_{32}+j_{33}}. \quad (4.23)$$

Esercizio 4.4

Dimostrare la (4.22) esplicitando la trasformazione (4.21).

Esercizio 4.5

Dimostrare la seguente proprietà dei simboli a 9- j :

$$\left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{13} & j_{23} & j_{33} \end{matrix} \right\}. \quad (4.24)$$

Esercizio 4.6

Dimostrare la relazione di ortogonalità tra simboli a 9- j :

$$\begin{aligned} & \sum_{j_{31}j_{32}} (2j_{31} + 1)(2j_{32} + 1) \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j'_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j'_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} \\ &= \frac{\delta_{j_{13}j'_{13}} \delta_{j_{23}j'_{23}}}{(2j_{13} + 1)(2j_{23} + 1)}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Esercizio 4.7

Tenendo presente la relazione di ortogonalità (4.25) dei simboli a 9- j , dimostrare la relazione inversa della (4.21):

$$|l_1 l_2 s_1 s_2 j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{SL} \sqrt{(2S+1)(2L+1)(2j_1+1)(2j_2+1)} \times \begin{Bmatrix} l_1 & s_1 & j_1 \\ l_2 & s_2 & j_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix} |l_1 l_2 s_1 s_2 LSJM\rangle. \quad (4.26)$$

Esempio 4.1

Utilizzando le proprietà dei simboli a 9- j si possono prevedere i numeri quantici degli stati di due particelle permessi dal principio di Pauli. Se per esempio si considera il caso di due particelle identiche, a spin $s = \frac{1}{2}$, il principio di Pauli impone una funzione d'onda che cambia segno per lo scambio delle due particelle. In accoppiamento LS ciò significa riarrangiare i primi due coefficienti di Clebsch–Gordan nella (4.17). Se $l_1 = l_2$, ciò comporta l'introduzione della seguente fase:

$$(-)^{l_1+l_2-L+s_1+s_2-S} = (-)^{L+S+1}, \quad (4.27)$$

da cui risulta

$$L + S = \text{pari}, \quad (4.28)$$

con $S = 0, 1$ e $L = 0, 1, \dots, 2l$. Se $J = \text{pari}$, ci sono allora tre stati globalmente antisimmetrici: il singoletto pari con $S = 0$, $L = J$ e il tripletto dispari con $S = 1$, $L = J \pm 1$. Se $J = \text{dispari}$, c'è solo il tripletto dispari con $S = 1$, $L = J$.

In accoppiamento jj , lo scambio delle due particelle nella (4.20) impone il riarrangiamento del terzo coefficiente di Clebsch–Gordan: ciò comporta la fase

$$(-)^{j_1+j_2-J}. \quad (4.29)$$

Se si ha anche $j_1 = j_2$, la (4.29) impone stati con $J = \text{pari}$.

X.5. Il metodo di Hartree

Si supponga di voler conoscere lo stato fondamentale di un sistema di N particelle identiche, di cui per il momento si ignorano gli effetti di spin e le proprietà di simmetria derivanti dalla loro indistinguibilità. La hamiltoniana del sistema è la (2.1) e il calcolo dello stato fondamentale può essere affrontato con il metodo variazionale esposto al paragrafo VIII.1. Si tratta di scegliere in modo opportuno la funzione di prova che descrive lo stato fondamentale. Nel 1928 Hartree¹⁹, anche se interessato

¹⁹ Cfr. n. 6 p. 389.

allo studio degli elettroni in un atomo, propose di usare un semplice prodotto di funzioni normalizzate di particella singola,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\phi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\dots\phi_{n_N}(\mathbf{r}_N), \quad (5.1)$$

dove l'indice $i = 1, 2, \dots, N$ indica la particella descritta dai numeri quantici n_i . Come avviene con la (2.7) nel caso dipendente dal tempo, questa proposta equivale a pretendere che in prima approssimazione le particelle siano tra di loro indipendenti.

Il valore di aspettazione della hamiltoniana (2.1) sullo stato (5.1) risulta

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle, \end{aligned} \quad (5.2)$$

dove gli elementi di matrice della parte a uno e a due corpi della hamiltoniana sono

$$\langle \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_{n_i}^*(\mathbf{r}) \frac{p^2}{2m} \phi_{n_i}(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

$$\langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_{n_i}^*(\mathbf{r}) \phi_{n_j}^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{n_i}(\mathbf{r}) \phi_{n_j}(\mathbf{r}'). \quad (5.4)$$

Il metodo variazionale consiste nella ricerca del minimo di E al variare delle funzioni $\phi_{n_i}(\mathbf{r})$ utilizzate, con la condizione supplementare che queste funzioni rimangano normalizzate. Questa condizione si realizza (cfr. eq. (VIII.1.6)) aggiungendo a E un termine che tenga conto, mediante opportuni moltiplicatori di Lagrange ϵ_i , degli N vincoli imposti dalla normalizzazione delle funzioni di particella singola:

$$\delta \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \langle \phi_{n_i} | \phi_{n_i} \rangle \right] = 0. \quad (5.5)$$

La variazione va fatta sia sui ket che sui bra, ma si può ritenere che le due variazioni siano analiticamente indipendenti. Perciò basta che sia

$$\sum_{i=1}^N \langle \delta \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \delta \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \langle \delta \phi_{n_i} | \phi_{n_i} \rangle = 0, \quad (5.6)$$

e quindi

$$\left[\frac{p^2}{2m} + \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \phi_{n_j}^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{n_j}(\mathbf{r}') - \epsilon_i \right] \phi_{n_i}(\mathbf{r}) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (5.7)$$

La (5.7) è un sistema di N equazioni, note come *equazioni di Hartree*. Esse possono anche risciversi nella forma di un sistema di equazioni agli autovalori,

$$h \phi_{n_i}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_{n_i}(\mathbf{r}) \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (5.8)$$

dove la hamiltoniana di Hartree h risulta un operatore di particella singola che agisce sulla funzione della i -esima particella,

$$h = \frac{p^2}{2m} + V(\phi), \quad (5.9)$$

ed è costruita come somma dell'energia cinetica di quella particella e di un potenziale $V(\phi)$, noto come *potenziale di Hartree*,

$$V(\phi) = \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \phi_{n_j}^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{n_j}(\mathbf{r}'). \quad (5.10)$$

Il potenziale di Hartree, che agisce sulla particella i -esima nel punto \mathbf{r} , risulta dalla somma di tutti i contributi $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ che questa particella subisce per l'interazione con ogni altra che si trovi nel punto \mathbf{r}' ; ogni contributo però è mediato con la densità di probabilità $|\phi_{n_j}(\mathbf{r}')|^2$ che l'altra particella si trovi localizzata in \mathbf{r}' . Perciò la struttura di $V(\phi)$ lo definisce come il *potenziale medio* che l' i -esima particella apprezza per effetto dell'interazione con tutte le altre.

La presenza del potenziale di Hartree (5.10) rende il sistema di equazioni (5.8) un sistema di N equazioni accoppiate e non lineari nelle N funzioni ϕ_{n_i} : c'è quindi un problema di compatibilità nella risoluzione delle equazioni agli autovalori (5.8), le cui soluzioni devono essere le stesse funzioni che determinano il potenziale che entra nella definizione della hamiltoniana (5.9). In questo senso le equazioni di Hartree sono equazioni non lineari e il metodo di Hartree viene detto *autocompatibile* o *autoconsistente*.

I moltiplicatori di Lagrange ϵ_i , adottati per la ricerca del minimo di E sottoposto alla condizione che le ϕ_{n_i} si mantengano normalizzate, acquistano nella (5.8) il significato di autovalori della hamiltoniana di Hartree h e rappresentano l'energia dello stato di particella singola corrispondente all'*orbitale* descritto da ϕ_{n_i} . Dalla (5.8) deriva che queste energie di particella singola si possono scrivere come valore di aspettazione della hamiltoniana di Hartree sullo stato ϕ_{n_i} :

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \langle \phi_{n_i} | h | \phi_{n_i} \rangle \\ &= \langle \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle + \sum_{j(\neq i)} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle. \end{aligned} \quad (5.11)$$

La soluzione $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ che approssima lo stato fondamentale ha dunque la struttura (5.1), ottenuta come prodotto delle N funzioni di particella singola che risolvono le equazioni di Hartree. Essa risulta autofunzione della hamiltoniana

Il metodo di Hartree

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_i(\phi) \right], \quad (5.12)$$

appartenente all'autovalore

$$\epsilon = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (5.13)$$

La (5.12) ha la stessa forma della (2.6), come somma di contributi di particelle indipendenti, in cui però il potenziale ausiliario U_i viene ora definito in modo non arbitrario mediante il potenziale autoconsistente di Hartree. Dunque la hamiltoniana (5.12) non coincide con la hamiltoniana totale H , ma ne differisce secondo la (2.9) per un'interazione residua,

$$V_{res} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} - \sum_{i=1}^N V_i(\phi), \quad (5.14)$$

che può essere trattata successivamente come una perturbazione. Al primo ordine della teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, si può calcolare l'energia E_0 dello stato fondamentale di H aggiungendo al valore ϵ della (5.13) il valore di aspettazione di V_{res} sullo stato $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ che deriva dalla risoluzione del metodo di Hartree:

$$\begin{aligned} \langle V_{res} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Perciò, al primo ordine in V_{res} , si ottiene

$$E_0 = \epsilon - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle,$$

che, per la (5.11), diventa

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\epsilon_i + \langle \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle \right]. \quad (5.16)$$

A questo risultato si arriva anche utilizzando direttamente nella (5.2) la soluzione $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Per risolvere le equazioni di Hartree conviene procedere con metodo iterativo, partendo da un insieme di N funzioni di prova $\{\phi_{n_i}^{(0)}\}$, con cui costruire il potenziale di Hartree, $V(\phi^{(0)})$, e risolvendo una prima volta le (5.8). Ciò equivale in pratica a diagonalizzare la hamiltoniana di Hartree adottata in partenza. A questo punto si possiede uno spettro di autovalori $\epsilon_i^{(1)}$ della hamiltoniana di Hartree con i corrispondenti orbitali $\{\phi_{n_i}^{(1)}\}$. Occorre un criterio per decidere le N funzioni $\phi_{n_i}^{(1)}$ da utilizzare di nuovo per ricostruire il potenziale di Hartree, $V(\phi^{(1)})$, e procedere a una successiva iterazione. Il criterio con cui popolare gli orbitali dipende dal tipo di particelle in esame. Anche se finora si sono ignorate le conseguenze dell'indistinguibilità delle particelle, si può lo stesso pretendere che il metodo di Hartree sia un buon punto di partenza per descrivere un sistema quantistico di molte particelle. Se si ha a che fare con bosoni, si possono disporre tutte le N particelle nell'orbitale di energia più bassa; nel caso di fermioni si popolano gli N orbitali rispettando il principio di Pauli. Una volta deciso quali siano gli N orbitali occupati, si può ricostruire con queste nuove funzioni il potenziale di Hartree, $V(\phi^{(1)})$, e risolvere di nuovo le (5.8). Il metodo prosegue iterativamente fino ad ottenere convergenza tra le funzioni di prova, $\{\phi_{n_i}^{(r-1)}\}$ e $\{\phi_{n_i}^{(r)}\}$, ottenute in due cicli successivi. Ad ogni ciclo di iterazione, nel costruire $V(\phi)$ è opportuno scegliere le N $\{\phi_{n_i}\}$ che corrispondono agli autovalori ϵ_i più bassi del ciclo precedente, in modo che l'energia E_0 sia la minima possibile a quello stadio di iterazione. Con una scelta giudiziosa degli orbitali di partenza, $\{\phi_{n_i}^{(0)}\}$, il metodo in generale converge rapidamente alla soluzione autoconsistente: con poche iterazioni le $\{\phi_{n_i}\}$ che si ricavano dalla risoluzione delle (5.8) finiscono per coincidere con quelle utilizzate per la costruzione di $V(\phi)$, all'interno dei limiti di precisione numerica adottata.

Esempio 5.1

Per un esame della bontà del metodo di Hartree, si vuole determinare lo stato fondamentale del sistema di due particelle sottoposte a un potenziale di oscillatore armonico comune e interagenti con una forza elastica²⁰. Il problema riguarda la hamiltoniana (1.9),

$$H' = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}kr_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}kr_2^2 + \frac{1}{2}\kappa(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2,$$

ed è già stato risolto in modo esatto nell'Esempio 1.1. Qui si assume la seguente funzione di prova per lo stato delle due particelle

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2). \quad (5.17)$$

Le equazioni di Hartree (5.7) si riducono alla sola equazione

$$\left[\frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}kr_1^2 \right] \phi(\mathbf{r}_1) + \left[\int d\mathbf{r}_2 \phi^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{2}\kappa(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \phi(\mathbf{r}_2) \right] \phi(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \phi(\mathbf{r}_1).$$

²⁰ Marcos Moshinsky: *How good is the Hartree-Fock Approximation [Bontà dell'approssimazione di Hartree-Fock]*, American Journal of Physics **36** (1968) 52-53; E 763.

Il metodo di Hartree

Per considerazioni sulla parità dell'integrando si può eliminare il termine che contiene $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$:

$$\left[\frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}(k + \kappa)r_1^2 \right] \phi(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2}\kappa \left[\int d\mathbf{r}_2 \phi^*(\mathbf{r}_2) r_2^2 \phi(\mathbf{r}_2) \right] \phi(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \phi(\mathbf{r}_1). \quad (5.18)$$

Data la simmetria sferica della hamiltoniana, la dipendenza angolare delle funzioni $\phi(\mathbf{r}_i)$ è determinata dalle armoniche sferiche. Essendo interessati allo stato fondamentale, è ragionevole assumere che intervenga solo la Y_{00} . Inoltre, nella prima iterazione per risolvere la (5.18) si può scegliere una funzione di prova $\phi(\mathbf{r}_2)$ corrispondente allo stato fondamentale di un oscillatore armonico tridimensionale:

$$\phi(\mathbf{r}) = f(r)Y_{00}, \quad f(r) = 2\pi^{-1/4}\beta^{-3/2} e^{-r^2/2\beta^2}, \quad (5.19)$$

dove β è un parametro variazionale. Così l'equazione (5.18) diventa un'equazione per la sola parte radiale $R(r_1) = r_1 f(r_1)$ di $\phi(\mathbf{r}_1)$, che in questo caso coincide con quella radiale per lo stato fondamentale di un oscillatore armonico tridimensionale (cfr. eq. (V.7.5)):

$$\left\{ \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\epsilon_1 - \frac{1}{2}(k + \kappa)r_1^2 - \frac{3}{4}\beta^2\kappa \right] \right\} R(r_1) = 0. \quad (5.20)$$

Perciò, se si sceglie

$$\beta^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{m(k + \kappa)}}, \quad (5.21)$$

si trova

$$\epsilon_1 = \frac{3}{2}\hbar\sqrt{\frac{k + \kappa}{m}} \frac{3\kappa + 2k}{2\kappa + 2k}, \quad (5.22)$$

e il metodo converge già alla prima iterazione: la soluzione di Hartree per lo stato fondamentale risulta

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \pi^{-3/2}\beta^{-3} e^{-(r_1^2+r_2^2)/2\beta^2} \\ &= \pi^{-3/2}\beta^{-3} e^{-(R^2+r^2/4)/\beta^2}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

L'energia dello stato fondamentale si ottiene, secondo la (5.16), sottraendo a $2\epsilon_1$ il valore di aspettazione dell'interazione:

$$E_0 = 3\hbar\sqrt{\frac{k + \kappa}{m}} = 3\hbar\Omega\sqrt{1 + \frac{\kappa}{k}}, \quad (5.24)$$

dove Ω è lo stesso definito nella (1.15). Se si confronta questo risultato con quello esatto (1.14) dell'Esempio 1.1, che per lo stato fondamentale è pari a

$$E = \frac{3}{2}\hbar(\omega + \Omega) = \frac{3}{2}\hbar\Omega \left[1 + \sqrt{1 + \frac{2\kappa}{k}} \right], \quad (5.25)$$

Sistemi di molte particelle

si trova coincidenza di valori solo nel limite di $\kappa \ll k$:

$$E_0 \simeq 3\hbar\Omega \left(1 + \frac{\kappa}{2k}\right). \quad (5.26)$$

Ciò è naturale perché per $\kappa \ll k$ si approssima il limite di due particelle indipendenti. Tuttavia anche per $\kappa = k$, cioè quando l'interazione è della stessa intensità del potenziale in cui ciascuna particella si muove, il valore esatto E di energia è ancora il 96.5% di E_0 , a dimostrazione della bontà del metodo variazionale per determinare l'energia dello stato fondamentale.

Per quanto riguarda la funzione d'onda, questo caso si presenta particolarmente fortunato, perché anche per $\kappa = k$, il quadrato dell'integrale di sovrapposizione tra la funzione esatta e quella di Hartree è pari a 0.94.

X.6. Atomo di elio

Si vuole applicare il metodo di Hartree allo studio dell'atomo di elio, con $Z = 2$ elettroni. La hamiltoniana è la seguente:

$$H = H_0 + V_{12}, \quad (6.1)$$

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}, \quad (6.2)$$

$$V_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (6.3)$$

Se si trascura l'interazione V_{12} tra i due elettroni, la hamiltoniana si limita a H_0 , che è la somma di due hamiltoniane di atomo idrogenoide. I due elettroni possono allora essere descritti da funzioni del tipo

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = f_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (6.4)$$

dove la $f_{nl}(r)$ è data dalla (V.8.26); corrispondentemente, la loro energia di particella singola è

$$\epsilon_n = -\frac{Z^2 e^2}{2an^2}, \quad (6.5)$$

dove a è il raggio di Bohr: $a = \hbar^2/me^2$.

In questa approssimazione, lo stato fondamentale dell'atomo di elio è formato dai due elettroni posti nel livello più basso, $1s$ ($n = 1, l = 0$). L'autovalore di energia risulta quindi

$$E_0 = 2\epsilon_1 = -\frac{Z^2 e^2}{a} \quad (6.6)$$

e l'autofunzione corrispondente è il prodotto di due funzioni (6.4) per lo stato $1s$:

$$\begin{aligned}\Phi_0(1, 2) &= \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \exp\left[-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)\right].\end{aligned}\quad (6.7)$$

Però occorre considerare anche il principio di Pauli. Non essendoci dipendenza dallo spin nell'intera hamiltoniana H , si può usare l'accoppiamento LS per descrivere i due elettroni. Allora la funzione dello stato fondamentale diventa un prodotto del tipo (4.13) in cui la funzione di singoletto di spin ($S = 0$) è moltiplicata per una funzione delle coordinate spaziali ottenuta simmetrizzando la (6.7):

$$\Psi_0(1, 2) = u_s(1, 2)\chi_a(1, 2). \quad (6.8)$$

C'è solo la possibilità di un singoletto di spin, in quanto il tripletto di spin dovrebbe essere accoppiato ad una funzione antisimmetrica nelle coordinate spaziali, che però è identicamente nulla per la (3.14).

L'energia dello stato fondamentale si può ora calcolare col metodo variazionale applicato alla (6.8) oppure col metodo perturbativo, fermandosi al primo ordine. Se $u_s(1, 2)$ è costruita simmetrizzando la (6.7), il risultato in ogni caso è

$$E = E_0 + Q, \quad (6.9)$$

dove E_0 è dato dalla (6.6) e

$$Q = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (6.10)$$

è il cosiddetto *integrale coulombiano*, che fornisce l'energia dovuta all'interazione coulombiana media tra i due elettroni.

Si può continuare col metodo variazionale per studiare anche il primo livello eccitato dell'atomo di elio. A tale scopo è naturale scegliere una funzione di prova, costruita ponendo un elettrone sul livello fondamentale ($n = 1$) e un elettrone sul primo livello eccitato ($n = 2$) dello spettro di energia di particella singola. Si ottiene così una funzione di prova con $L = 0$, sicuramente ortogonale a quella che ha fornito il minimo di energia per lo stato fondamentale. In accordo con la (4.13) e la (4.14), ci sono due possibilità, corrispondenti a uno stato di singoletto o di tripletto di spin:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{2s}(\mathbf{r}_1)] \chi_a(1, 2), \quad (6.11)$$

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{2s}(\mathbf{r}_1)] \chi_s(1, 2). \quad (6.12)$$

Nel calcolo del valore di aspettazione della hamiltoniana H , che non dipende dallo spin, la parte di spin della funzione d'onda produce un fattore pari a uno. Invece il

segno + o – del termine di scambio nella parte spaziale si riflette sul segno di un contributo dell'energia di interazione. Si ottiene:

$$E_s = \langle \Psi(1, 2) | H | \Psi(1, 2) \rangle = \epsilon_1 + \epsilon_2 + Q + A, \quad (6.13)$$

$$E_a = \langle \Phi(1, 2) | H | \Phi(1, 2) \rangle = \epsilon_1 + \epsilon_2 + Q - A, \quad (6.14)$$

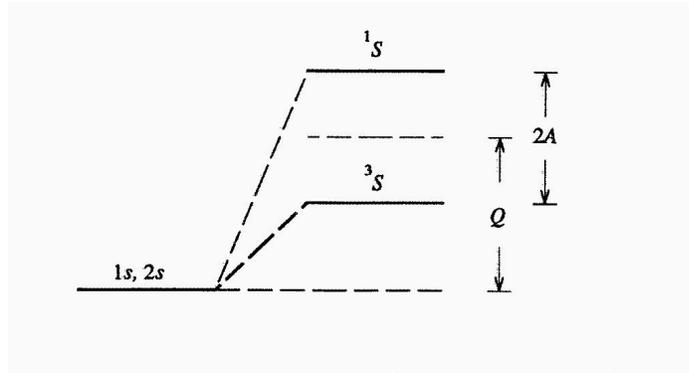


Fig. 6.1. Schema dei livelli eccitati di tripletto (3S) e di singoletto (1S) dell'atomo di elio, costruiti a partire dal primo livello eccitato nello schema di Hartree ($1s, 2s$).

dove ϵ_1 e ϵ_2 sono le energie del livello fondamentale e del primo livello eccitato nello spettro di particella singola (6.5). Q è ancora l'integrale coulombiano,

$$Q = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_{2s}(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (6.15)$$

che deriva dal primo termine (diretto) della funzione d'onda, mentre l'integrale

$$A = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{2s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \phi_{2s}(\mathbf{r}_1) \quad (6.16)$$

è il cosiddetto *integrale di scambio*, in quanto scaturisce proprio dal termine di scambio nella funzione d'onda. Naturalmente il segno opposto con cui tale termine interviene nelle (6.13) e (6.14) trae origine dal diverso segno con cui il termine di scambio entra nelle funzioni (6.11) e (6.12) e causa la separazione dei due livelli corrispondenti al singoletto e al tripletto di spin. Siccome $A > 0$, ne risulta (fig. 6.1)

$$E_a < E_s, \quad (6.17)$$

cioè lo stato di tripletto ($^{2S+1}L = ^3S$) corrisponde a un'energia più bassa di quella dello stato di singoletto ($^{2S+1}L = ^1S$). Questa separazione tra livelli di spin diversi non ha un'origine dinamica, perché la hamiltoniana è indipendente dallo spin; essa è

piuttosto dovuta a un tipo di correlazione particolare tra le particelle, introdotta nella funzione d'onda dal principio di Pauli.

Dei due stati originariamente degeneri ($E = \epsilon_1 + \epsilon_2$), quello che si abbassa rispetto all'altro quando si considerano l'interazione V_{12} e il principio di Pauli, è quello con simmetria spaziale antisimmetrica, cui necessariamente deve corrispondere uno stato di spin simmetrico e quindi con S massimo: il tripletto con $S = 1$. Si verifica qui un caso particolare della *regola di Hund*²¹ che ha un ruolo fondamentale nella classificazione degli stati elettronici negli atomi (cfr. paragrafo X.8 e Tab. 1).

In assenza di interazioni dipendenti dallo spin, la diversa simmetria spaziale tra gli stati di singoletto e di tripletto di spin impedisce di miscelare stati di tripletto con stati di singoletto: la configurazione di tripletto per l'elio (*ortoelio*) risulta perciò particolarmente stabile, anche se corrisponde a uno stato eccitato; invece lo stato di singoletto (*paraelio*) può decadere verso lo stato fondamentale, che è pure un singoletto si spin.

Esercizio 6.1

Valutare gli integrali coulombiano (6.15) e di scambio (6.16) utilizzando le funzioni dell'atomo idrogenoide con $Z = 2$.

X.7. Il metodo di Hartree-Fock

Il metodo di Hartree non tiene conto delle giuste proprietà di simmetria imposte dal principio di Pauli alla funzione d'onda di un sistema di fermioni. D'altra parte l'esempio dell'atomo di elio dimostra che l'uso di funzioni totalmente antisimmetriche rispetto allo scambio di due particelle comporta, oltre a un integrale diretto dell'interazione, come l'integrale coulombiano Q della (6.15), anche l'integrale di scambio A della (6.16), con importanti conseguenze.

Nel 1930 Fock²² ha proposto un miglioramento del metodo di Hartree per un insieme di fermioni. Come funzione di prova nel metodo variazionale viene utilizzato un determinante di Slater, (3.17), costruito con funzioni di particella singola del tipo

$$\phi_{n_i}(j) \equiv \phi_{n_i}(\mathbf{r}_j s_j). \quad (7.1)$$

Allora il valore di aspettazione (5.2) della hamiltoniana (2.1) diventa:

²¹ Friedrich Hund (n. 1896): *Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel [Spiegazione di spettri complessi, con particolare riferimento a quelli dallo scandio al nichel]*, Zeitschrift für Physik **33** (1925) 347–371.

²² Cfr. n. 7 p. 389.

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_{n_i}(1) | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i}(1) \rangle \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) | V_{ij}(1, 2) | \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2) \phi_{n_j}(1) \rangle,
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

dove l'elemento di matrice del potenziale (eventualmente dipendente dallo spin),

$$\begin{aligned}
 &\langle \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) | V_{ij}(1, 2) | \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2) \phi_{n_j}(1) \rangle \\
 &= \sum_{(s)} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{n_i}^*(\mathbf{r}_1 s_1) \phi_{n_j}^*(\mathbf{r}_2 s_2) V_{ij}(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) \phi_{n_i}(\mathbf{r}_1 s_1) \phi_{n_j}(\mathbf{r}_2 s_2) \\
 &\quad - \sum_{(s)} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{n_i}^*(\mathbf{r}_1 s_1) \phi_{n_j}^*(\mathbf{r}_2 s_2) V_{ij}(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) \phi_{n_i}(\mathbf{r}_2 s_2) \phi_{n_j}(\mathbf{r}_1 s_1),
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

è la differenza tra l'integrale diretto e l'integrale di scambio e risulta così antisimmetrizzato rispetto allo scambio delle due particelle. Applicando ora il metodo variazionale secondo la (5.5), si trova

$$\begin{aligned}
 &\sum_{i=1}^N \langle \delta \phi_{n_i}(1) | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i}(1) \rangle \\
 &\quad + \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)} \langle \delta \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) | V_{ij}(1, 2) | \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2) \phi_{n_j}(1) \rangle \\
 &\quad - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \langle \delta \phi_{n_i} | \phi_{n_i} \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

e quindi si ottiene il seguente sistema di equazioni

$$\begin{aligned}
 &\left[\frac{p_1^2}{2m} + \sum_{j(\neq i)} \sum_{(s)} \int d\mathbf{r}_2 \phi_{n_j}^*(2) V_{ij}(1, 2) \phi_{n_j}(2) - \epsilon_i \right] \phi_{n_i}(1) \\
 &\quad - \left[\sum_{j(\neq i)} \sum_{(s)} \int d\mathbf{r}_2 \phi_{n_j}^*(2) V_{ij}(1, 2) \phi_{n_i}(2) \right] \phi_{n_j}(1) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N),
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

noto come sistema di *equazioni di Hartree–Fock*. La presenza dell'integrale di scambio rende queste equazioni molto più complicate del sistema di equazioni differenziali

non lineari accoppiate di Hartree (5.7): nell'integrando dell'integrale di scambio compare anche la funzione incognita $\phi_{n_i}(2)$, soluzione della stessa i -esima equazione. Perciò il sistema diventa ora un sistema di equazioni *non lineari integro-differenziali*.

La tecnica di risoluzione può essere ancora quella del metodo iterativo, ma non sempre questo si può facilmente applicare nella rappresentazione delle posizioni. Spesso può essere conveniente cambiare rappresentazione, utilizzando una base nota di funzioni di particella singola $\{u_\alpha\}$, e sviluppare su questa base le funzioni incognite (7.1):

$$\phi_{n_i} = \sum_{\alpha} X_{\alpha}^i u_{\alpha}. \quad (7.6)$$

In tal modo le incognite sono diventate i coefficienti di sviluppo X_{α}^i , che in linea di principio sono infiniti, ma in pratica possono essere in numero molto ridotto, se si esegue una scelta opportuna della base $\{u_{\alpha}\}$. Il vantaggio della rappresentazione (7.6) è che il problema di risolvere le equazioni di Hartree–Fock diventa ora un problema di diagonalizzazione della matrice che rappresenta la hamiltoniana di Hartree–Fock sulla base $\{u_{\alpha}\}$:

$$\sum_{\alpha} \langle u_{\beta} | h | u_{\alpha} \rangle X_{\alpha}^i = \epsilon_i X_{\beta}^i \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (7.7)$$

dove

$$\begin{aligned} \langle u_{\beta} | h | u_{\alpha} \rangle &= \langle u_{\beta}(1) | \frac{p^2}{2m} | u_{\alpha}(1) \rangle \\ &+ \sum_{j(\neq i)} \sum_{\gamma\delta} \langle u_{\beta}(1) u_{\delta}(2) | V_{ij}(1, 2) | u_{\alpha}(1) u_{\gamma}(2) - u_{\alpha}(2) u_{\gamma}(1) \rangle X_{\delta}^{j*} X_{\gamma}^j. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Il problema resta non lineare, per la presenza dei coefficienti incogniti nella costruzione della hamiltoniana di particella singola h , però è diventato un problema algebrico, che può essere risolto con diagonalizzazioni iterate, a partire da una scelta iniziale dei coefficienti X_{α}^i con cui costruire h per la prima iterazione.

Nella pratica, la base $\{u_{\alpha}\}$ ha una dimensionalità M maggiore di N . Perciò la diagonalizzazione della matrice (7.8) produce M autostati e corrispondenti autovalori a ogni iterazione. Nel ricostruire il potenziale di Hartree–Fock per la successiva iterazione, si facilita la ricerca del minimo di E se si popolano gli N orbitali più bassi in accordo col principio di Pauli. A convergenza ottenuta, entro i limiti di precisione numerica imposti ai coefficienti X_{α}^i , si dispone di uno spettro di M orbitali di cui solo gli N più bassi risultano popolati: lo stato fondamentale di Hartree–Fock è un determinante di Slater Ψ_0 costruito con questi N orbitali.

Analogamente alla (5.13) per il metodo di Hartree, l'energia di Hartree–Fock ϵ risulta dalla somma delle energie degli orbitali occupati,

$$\epsilon = \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \quad (7.9)$$

e rappresenta l'autovalore della hamiltoniana di Hartree–Fock

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i, \quad (7.10)$$

cui appartiene l'autostato Ψ_0 . Su questo stato la hamiltoniana originale H ha un valore di aspettazione E_0 che è somma di ϵ e del valore di aspettazione dell'interazione residua $V_{res} = H - H_0$,

$$\langle V_{res} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) | V_{ij}(1, 2) | \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2) \phi_{n_j}(1) \rangle, \quad (7.11)$$

e che rappresenta l'energia dello stato fondamentale ottenuta al primo ordine della teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo:

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) | V_{ij}(1, 2) | \phi_{n_i}(1) \phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2) \phi_{n_j}(1) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\epsilon_i + \langle \phi_{n_i}(1) | \frac{p^2}{2m} | \phi_{n_i}(1) \rangle \right]. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Esercizio 7.1

Verificare che la (7.12) può porsi nella forma

$$E_0 = \frac{1}{2} N \left[\text{Tr}(\rho h) + \text{Tr} \left(\rho \frac{p^2}{2m} \right) \right], \quad (7.13)$$

dove ρ è l'operatore densità a un corpo, definito nell'Esempio 3.5 (cfr. eq. (3.60)), corrispondente al determinante di Slater Ψ_0 che risolve il problema di Hartree–Fock²³.

²³ In realtà la (7.12) e la (7.13) sono un caso particolare di una forma più generale, nota come *regola di somma per l'energia*,

$$E = \frac{1}{2} N \left[\sum_i \lambda_i \epsilon_i + \text{Tr} \left(\rho \frac{p^2}{2m} \right) \right],$$

che vale per una hamiltoniana con forze al più a due corpi e per uno stato antisimmetrico qualsiasi di

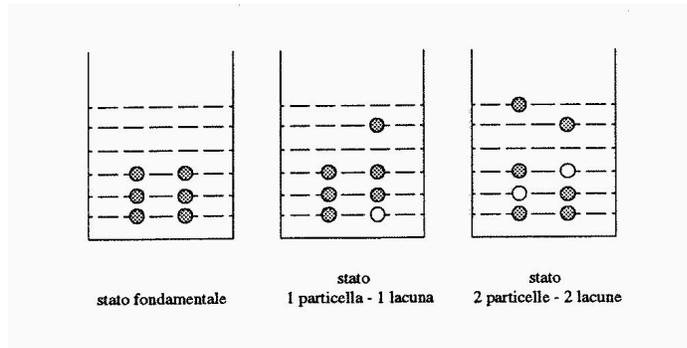


Fig. 7.1. Configurazioni diverse ottenute popolando diversamente gli orbitali di Hartree-Fock.

A partire dalla base degli M orbitali di Hartree-Fock ottenuti dalla diagonalizzazione della (7.8) e dal determinante di Slater che ha minimizzato l'energia, si possono costruire gli stati eccitati del sistema di N particelle promuovendo $1, 2, \dots$ particelle in orbitali di energia superiore, nel rispetto del principio di Pauli. In tal modo si provocano $1, 2, \dots$ lacune nella configurazione occupazionale di Hartree-Fock, andando a popolare contemporaneamente $1, 2, \dots$ orbitali che nello stato di Hartree-Fock sono vuoti. I corrispondenti determinanti di Slater sono detti *stati a 1-particella-1-lacuna, 2-particelle-2-lacune, \dots* e costituiscono una base adatta per lo sviluppo di uno stato eccitato di N particelle (fig. 7.1).

Esercizio 7.2

Lo stato a 1-particella-1-lacuna, ottenuto a partire da un determinante di Slater, è ancora un determinante di Slater?

Esercizio 7.3

Scelta una base $\{u_i\}$ di funzioni di particella singola, l'insieme di tutti i determinanti di Slater che si possono costruire popolando N di questi stati di particella singola è un insieme completo?

All'ordine zero in V_{res} l'energia di eccitazione di tali stati è semplicemente la differenza tra le energie ϵ_{p_i} dei nuovi orbitali di particella occupati e le energie ϵ_{h_i} degli orbitali di lacuna resi vacanti.

N particelle, cui corrisponde un operatore densità ρ definito in (3.61) e con $(N\rho)^2 \neq N\rho$ in generale. Proprietà di particella singola, come l'operatore ρ e i livelli di energia ϵ_i , determinano quindi non solo i valori di aspettazione di osservabili a un corpo, ma anche l'energia che contiene interazioni a coppie.
S. Boffi: *On the One-Particle Nuclear-Density Matrix* [La matrice densità nucleare a una particella], Lettere al Nuovo Cimento **1** (1971) 931-933; D.S. Koltun: *Total Binding Energies of Nuclei, and Particle-Removal Experiments* [Energie di legame totale dei nuclei e esperimenti di rimozione di particella], Physical Review Letters **28** (1972) 182-185.

Esercizio 7.4

Dimostrare il *teorema di Koopmans*²⁴, per il quale l'energia E'_0 dello stato fondamentale di un sistema di $N - 1$ particelle risulta

$$E'_0 = E_0 - \epsilon_i, \quad (7.14)$$

dove ϵ_i è l'energia dell'orbitale mancante nello stato di $N - 1$ particelle rispetto allo stato fondamentale di N particelle. Perciò ϵ_i acquista il significato di *energia di separazione* dell' i -esima particella.

[Suggerimento: si assumano uguali gli orbitali dei sistemi con N e $N - 1$ particelle.]

Esempio 7.1

All'interno dell'insieme completo di determinanti di Slater per le N particelle in esame, il metodo di Hartree–Fock scopre il determinante di Slater che minimizza l'energia dello stato fondamentale. Ciò viene fatto, secondo la (7.4), facendo variare di volta in volta *una sola* funzione di particella singola tra le N che compongono il determinante di Slater di prova. Le equazioni di Hartree–Fock (7.5) che ne derivano sono equivalenti a risolvere la (VIII.1.23) nell'Esempio VIII.1.2 con la scelta per A di un operatore di particella singola,

$$A = \sum_{i=1}^N A_i. \quad (7.15)$$

Infatti in questo caso la (VIII.1.23) diventa

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \Psi | \left[\sum_{i=1}^N A_i, H \right] | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_n \left[\langle \Psi | A_i | n \rangle \langle n | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | n \rangle \langle n | A_i | \Psi \rangle \right], \end{aligned} \quad (7.16)$$

dove si è inserita la spettralizzazione dell'identità in termini di stati $|n\rangle$ di N particelle. Siccome però A_i agisce solo sulle coordinate dell' i -esima particella, l'elemento di matrice $\langle n | A_i | \Psi \rangle$ risulta del tipo

$$\langle n | A_i | \Psi \rangle = \sum_{(s)} \int d\mathbf{r} \psi_{n_i}^*(\mathbf{r} s) A_i \phi_{n_i}(\mathbf{r} s) \quad (7.17)$$

e quindi gli stati $|n\rangle$, in linea di principio sovrapposizione di stati a 1-particella–1-lacuna, 2-particelle–2-lacune, . . . , possono intervenire solo se sono stati a 1-particella–1-lacuna. Ma questi stati sono determinanti di Slater che differiscono da $|\Psi\rangle$ per la sola sostituzione della funzione di particella ϕ_i con ψ_i e che quindi appartengono alla classe di stati entro la quale si compie l'esplorazione del minimo di E nel metodo di Hartree–Fock. Perciò la condizione

²⁴ T.H. Koopmans: *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms* [Assegnazione delle funzioni d'onda e degli autovalori ai singoli elettroni di un atomo], *Physica* **1** (1933) 104–113.

$$\langle n | H | \Psi \rangle = 0, \quad (7.18)$$

che garantisce la (7.16), equivale anche alla condizione di Hartree–Fock. Il risultato (7.18), noto come *teorema di Brillouin*²⁵, indica inoltre esplicitamente che la hamiltoniana totale del sistema di N particelle non è in grado di connettere lo stato di Hartree–Fock con stati a 1-particella–1-lacuna.

Esercizio 7.5

Scegliendo per A l'operatore densità a un corpo ρ dell'Esempio 3.5 (cfr. eq. (3.60)), verificare che la (7.16) equivale alla condizione

$$[h, \rho] = 0, \quad (7.19)$$

cioè l'operatore densità a un corpo ρ e la hamiltoniana di Hartree–Fock h possiedono lo stesso insieme completo di autofunzioni e possono essere diagonalizzate sulla stessa base di particella singola.

Esercizio 7.6

Verificare che l'operatore densità a un corpo relativo allo stato di Hartree–Fock è idempotente.

Sia il metodo di Hartree, sia il metodo di Hartree–Fock sono fondati sul metodo variazionale: dunque sono metodi che permettono di raggiungere una buona approssimazione per l'energia dello stato fondamentale anche partendo da una funzione d'onda relativamente buona. Infatti, se si riscrive la hamiltoniana (2.1) nella forma (2.9) utilizzando il potenziale di Hartree o di Hartree–Fock come potenziale ausiliario, l'interazione residua V_{res} che ne consegue può essere trattata con metodi perturbativi, sia per migliorare l'approssimazione allo stato fondamentale, sia per costruire gli stati eccitati del sistema di molte particelle. È interessante che, per migliorare l'approssimazione (7.12) per l'energia dello stato fondamentale occorre andare al secondo ordine in V_{res} ; ma, così facendo, per la (7.18) la correzione deve coinvolgere stati del tipo almeno 2-particelle–2-lacune. Tale correzione è negativa per la (VIII.3.9) e abbassa correttamente l'energia calcolata per lo stato fondamentale. Ciò conferma la bontà del metodo per la valutazione dell'energia. Altri criteri sono invece più utili se si è interessati ad avere una buona funzione d'onda per poter descrivere con accuratezza altre osservabili del sistema²⁶, ma per questo argomento si rimanda a testi specialistici di teoria dei molti corpi²⁷.

²⁵ L.N. Brillouin: *Les problèmes de perturbations et les champs self-consistents*, loc. cit. (cfr. n. 4 p. 341).

²⁶ Werner Kutzelnigg e Vedene H. Smith, jr.: *On Different Criteria for the Best Independent–Particle Model Approximation [Differenti criteri per la migliore approssimazione di modello a particelle indipendenti]*, Journal of Chemical Physics **41** (1964) 896–897.

²⁷ Si veda ad esempio il testo di N.H. March, W.H. Young e S. Sampanthar: *The Many–Body Problem in Quantum Mechanics*, The Cambridge University Press, Cambridge, 1967.

Comunque, il metodo di Hartree–Fock ha prodotto notevoli successi nella descrizione dei sistemi atomici e nucleari e rappresenta la base di partenza per qualsiasi teoria di un sistema di molti corpi: nei prossimi paragrafi viene presentata una breve rassegna di questi successi.

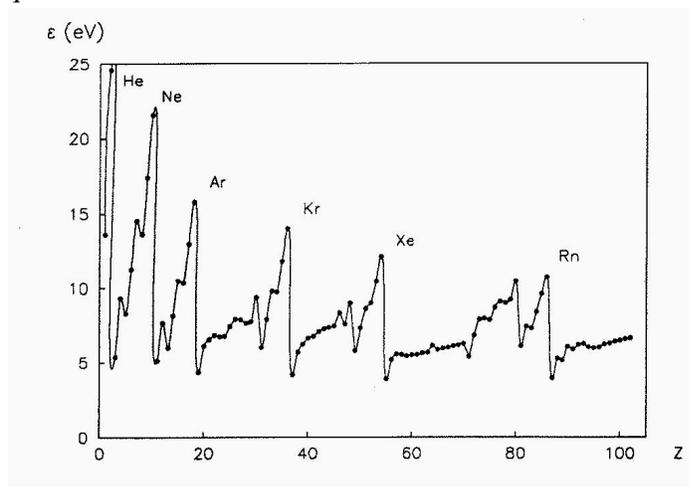


Fig. 8.1. Potenziale di ionizzazione degli atomi in funzione del numero atomico Z .

X.8. Modello a shell atomico

Se si osserva l'ammontare di energia necessaria per ionizzare gli atomi, si scoprono quantità particolarmente elevate in corrispondenza di ben precisi valori del numero Z di elettroni presenti nell'atomo stesso: $Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$ (fig. 8.1). Questi numeri, per la loro particolarità, sono stati definiti *numeri magici*²⁸. Essi corrispondono altresì ad atomi di gas cosiddetti inerti per la loro scarsa affinità chimica con altri elementi. Questa loro particolare stabilità può essere interpretata proprio alla luce delle considerazioni fatte per determinare lo stato fondamentale di un sistema di particelle e che sono alla base del *modello a shell* atomico. Se si risolvono le equazioni di Hartree–Fock per un sistema di elettroni tra di loro interagenti, in presenza del campo coulombiano generato dagli Z protoni presenti nel nucleo atomico, i possibili livelli energetici per ognuno di questi elettroni si succedono con una sequenza assai simile a quella dell'atomo di idrogeno (fig. 8.2). In particolare, se non si considera l'interazione spin–orbita degli elettroni, la sequenza è tale da permettere livelli con uguale numero quantico principale n , ma diverso numero quantico orbitale l , in regioni energetiche ristrette, quasi a formare degli strati (in inglese: *shell*). Per ogni

²⁸ L'evidenza dei numeri magici era stata affermata già da Bohr in connessione con la classificazione degli spettri atomici e fu una delle premesse per l'enunciato del principio di esclusione di Pauli. Lo schema a multipletti fu definito da Edmund C. Stoner e successivamente ripreso da Pauli.

N. Bohr: *Atomic Structure [Struttura atomica]*, Nature **107** (1921) 104–107.

E.C. Stoner: *The Distribution of Electrons among Atomic Levels [La distribuzione degli elettroni nei livelli atomici]*, Philosophical Magazine **48** (1924) 719–726.

Modello a shell atomico

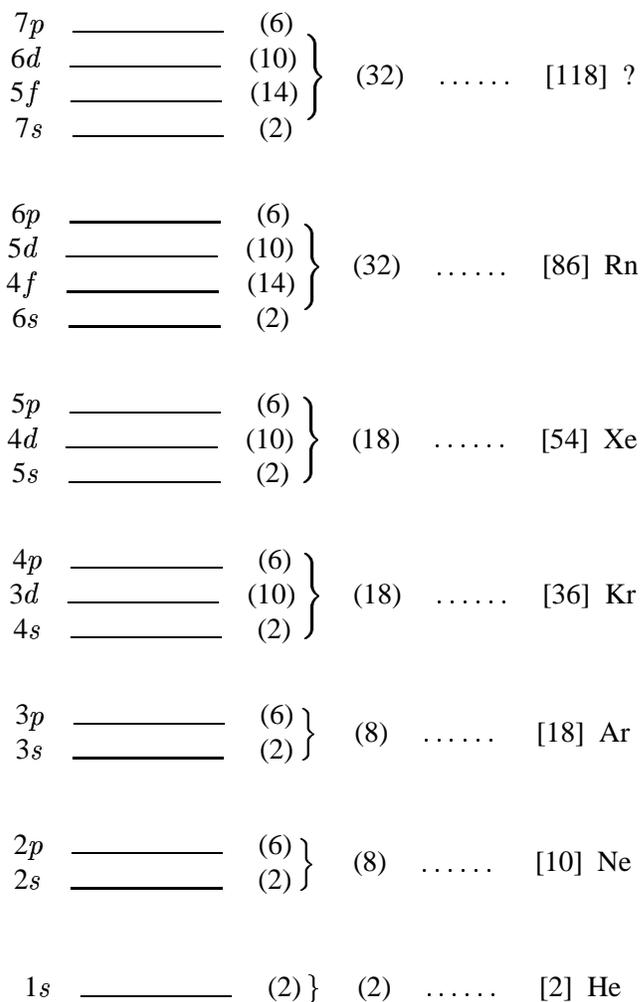


Fig. 8.2. Schema dei livelli di particella singola e numeri magici atomici.

livello, o *orbitale*, fissati cioè n e l , in accordo con il principio di Pauli si possono sistemare $2(2l + 1)$ elettroni. La configurazione fondamentale, soluzione del metodo di Hartree–Fock, si ottiene popolando con gli Z elettroni gli Z orbitali di energia più bassa. Ad esempio, per lo stato fondamentale dell’atomo di sodio, con $Z = 11$, si possono riempire con 2 elettroni l’orbitale $1s$, con 2 l’orbitale $2s$, con 6 l’orbitale $2p$ e infine l’undicesimo elettrone non può che andare nell’orbitale $3s$, immediatamente superiore nella scala di energia. Pertanto la configurazione fondamentale del sodio (Na) è data dalla sequenza $(1s)^2(2s)^2(2p)^63s$. In Tab. 1 vengono indicate le sequenze fondamentali degli atomi della tabella di Mendeleev, in accordo con lo schema di popolamento proposto per gli orbitali di Hartree–Fock.

Esercizio 8.1

Dimostrare che, per uno stato a shell completa, è nulla la terza componente del momento angolare totale, di quello orbitale e di quello di spin.

Dallo spettro di particella singola risulta ora evidente l'origine dei numeri magici atomici, in quanto atomi con un numero di elettroni pari a uno dei numeri magici completano con i loro elettroni il popolamento di uno strato di orbitali. Aggiungere un altro elettrone a questi atomi costa molta energia rispetto per esempio al caso del Na, il quale, infatti, come tutti i metalli alcalini, predilige la perdita del suo ultimo elettrone per raggiungere la più stabile configurazione elettronica del Ne. Questo meccanismo di ionizzazione ha un parallelo nella facile cattura di un elettrone da parte dell'atomo di Cl ($Z = 17$) per configurarsi più stabilmente come gli elettroni nell'atomo di Ar ($Z = 18$). Questo scambio di elettroni tra uno ione positivo (Na) e uno ione negativo (Cl) dà origine a composti come il cristallo ionico NaCl. Perciò questo tipo di legame è detto *legame ionico*. In generale, tutte le proprietà chimiche sono interpretabili alla luce delle proprietà degli *elettroni di valenza*, cioè di quegli elettroni che popolano l'ultima shell incompleta e che sono dotati di maggiore mobilità di quelli che completano una shell.

La funzione d'onda di Hartree-Fock non ha la giusta proprietà di simmetria rispetto alle rotazioni né nello spazio ordinario, né in quello di spin. È però pur sempre possibile da essa costruire lo stato con i buoni numeri quantici associati ai vari momenti angolari orbitali e di spin. Tra i possibili accoppiamenti di momenti angolari, la natura delle forze in gioco nel caso atomico fa preferire l'accoppiamento LS . Inoltre, sperimentalmente si può verificare la seguente regola, detta *regola di Hund*: lo spin S , risultante dall'accoppiamento dei vari spin degli elettroni nello stato fondamentale di un atomo, ha il più grande valore possibile compatibilmente con il principio di esclusione di Pauli.

Questa regola è già stata verificata nel caso dell'atomo di elio (paragrafo X.6) e può essere riscontrata nella Tab. 1. Essa può essere compresa considerando che nello stato fondamentale la repulsione tra gli elettroni deve essere minima per massimizzare l'energia di legame. Ciò richiede massima antisimmetria nella parte orbitale della funzione d'onda rispetto allo scambio di due qualunque degli elettroni: corrispondentemente, la parte di spin deve possedere massima simmetria rispetto a questo scambio. La situazione di massima simmetria si ottiene allineando tra di loro quanto più è possibile gli spin degli elettroni, ottenendo quindi il valore massimo per lo spin S risultante ²⁹.

²⁹ Per la struttura degli spettri atomici si rimanda al classico testo di E.U. Condon e G.H. Shortley: *Theory of Atomic Spectra*, The University Press, Cambridge, 1935, e successive edizioni. In particolare una riedizione ampliata è stata curata da Halis Odabasi, alla memoria di Condon.

E.U. Condon e H. Odabasi: *Atomic Structure*, The University Press, Cambridge, 1980.

Modello a shell atomico

Tab. 1. Configurazione elettronica e energia di ionizzazione degli atomi †.

Elemento			Configurazione	$2S+1 L_J$	ϵ (eV)
1	H	Idrogeno	(1s)	$^2S_{1/2}$	13.5984
2	He	Elio	(1s) ²	1S_0	24.5874
3	Li	Litio	(He)(2s)	$^2S_{1/2}$	5.3917
4	Be	Berillio	(He)(2s) ²	1S_0	9.3227
5	B	Boro	(He)(2s) ² (2p)	$^2P_{1/2}$	8.2980
6	C	Carbonio	(He)(2s) ² (2p) ²	3P_0	11.2603
7	N	Azoto	(He)(2s) ² (2p) ³	$^4S_{3/2}$	14.5341
8	O	Ossigeno	(He)(2s) ² (2p) ⁴	3P_2	13.6181
9	F	Fluoro	(He)(2s) ² (2p) ⁵	$^2P_{3/2}$	17.4228
10	Ne	Neo	(He)(2s) ² (2p) ⁶	1S_0	21.5646
11	Na	Sodio	(Ne)(3s)	$^2S_{1/2}$	5.1391
12	Mg	Magnesio	(Ne)(3s) ²	1S_0	7.6462
13	Al	Alluminio	(Ne)(3s) ² (3p)	$^2P_{1/2}$	5.9858
14	Si	Silicio	(Ne)(3s) ² (3p) ²	3P_0	8.1517
15	P	Fosforo	(Ne)(3s) ² (3p) ³	$^4S_{3/2}$	10.4867
16	S	Zolfo	(Ne)(3s) ² (3p) ⁴	3P_2	10.3600
17	Cl	Cloro	(Ne)(3s) ² (3p) ⁵	$^2P_{3/2}$	12.9676
18	Ar	Argo	(Ne)(3s) ² (3p) ⁶	1S_0	15.7596
19	K	Potassio	(Ar) (4s)	$^2S_{1/2}$	4.3407
20	Ca	Calcio	(Ar) (4s) ²	1S_0	6.1132
21	Sc	Scandio	(Ar)(3d) (4s) ²	$^2D_{3/2}$	6.5615
22	Ti	Titanio	(Ar)(3d) ² (4s) ²	3F_2	6.8281
23	V	Vanadio	(Ar)(3d) ³ (4s) ²	$^4F_{3/2}$	6.7463
24	Cr	Cromo	(Ar)(3d) ⁵ (4s)	7S_3	6.7665
25	Mn	Manganese	(Ar)(3d) ⁵ (4s) ²	$^6S_{5/2}$	7.4340
26	Fe	Ferro	(Ar)(3d) ⁶ (4s) ²	5D_4	7.9024
27	Co	Cobalto	(Ar)(3d) ⁷ (4s) ²	$^4F_{9/2}$	7.8810
28	Ni	Nichel	(Ar)(3d) ⁸ (4s) ²	3F_4	7.6398
29	Cu	Rame	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s)	$^2S_{1/2}$	7.7264
30	Zn	Zinco	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s) ²	1S_0	9.3942
31	Ga	Gallio	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s) ² (4p)	$^2P_{1/2}$	5.9993
32	Ge	Germanio	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ²	3P_0	7.8994
33	As	Arsenico	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ³	$^4S_{3/2}$	9.7886
34	Se	Selenio	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁴	3P_2	9.7524
35	Br	Bromo	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁵	$^2P_{3/2}$	11.8138
36	Kr	Cripto	(Ar)(3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁶	1S_0	13.9996
37	Rb	Rubidio	(Kr) (5s)	$^2S_{1/2}$	4.1771
38	Sr	Stronzio	(Kr) (5s) ²	1S_0	5.6949
39	Y	Ittrio	(Kr)(4d) (5s) ²	$^2D_{3/2}$	6.2171
40	Zr	Zirconio	(Kr)(4d) ² (5s) ²	3F_2	6.6339
41	Nb	Niobio	(Kr)(4d) ⁴ (5s)	$^6D_{1/2}$	6.7589
42	Mo	Molibdeno	(Kr)(4d) ⁵ (5s)	7S_3	7.0924
43	Tc	Tecnezio	(Kr)(4d) ⁵ (5s) ²	$^6S_{5/2}$	7.28
44	Ru	Rutenio	(Kr)(4d) ⁷ (5s)	5F_5	7.3605
45	Rh	Rodio	(Kr)(4d) ⁸ (5s)	$^4F_{9/2}$	7.4589
46	Pd	Palladio	(Kr)(4d) ¹⁰	1S_0	8.3369
47	Ag	Argento	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s)	$^2S_{1/2}$	7.5762
48	Cd	Cadmio	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s) ²	1S_0	8.9938
49	In	Indio	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s) ² (5p)	$^2P_{1/2}$	5.7864
50	Sn	Stagno	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s) ² (5p) ²	3P_0	7.3439
51	Sb	Antimonio	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s) ² (5p) ³	$^4S_{3/2}$	8.6084
52	Te	Tellurio	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s) ² (5p) ⁴	3P_2	9.0096
53	I	Iodio	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s) ² (5p) ⁵	$^2P_{3/2}$	10.4513
54	Xe	Xeno	(Kr)(4d) ¹⁰ (5s) ² (5p) ⁶	1S_0	12.1298

Tab. 1. (Continua)

Elemento			Configurazione	$2S+1 L_J$	ϵ (eV)
55	Cs	Cesio	(Xe) (6s)	$^2S_{1/2}$	3.8939
56	Ba	Bario	(Xe) (6s) ²	1S_0	5.2117
57	La	Lantanio	(Xe) (5d) (6s) ²	$^2D_{3/2}$	5.5770
58	Ce	Cerio	(Xe)(4f) (5d) (6s) ²	1G_4	5.5387
59	Pr	Praseodimio	(Xe)(4f) ³ (6s) ²	$^4I_{9/2}$	5.464
60	Nd	Neodimio	(Xe)(4f) ⁴ (6s) ²	5I_4	5.5250
61	Pm	Promezio	(Xe)(4f) ⁵ (6s) ²	$^6H_{5/2}$	5.58
62	Sm	Samario	(Xe)(4f) ⁶ (6s) ²	7F_0	5.6436
63	Eu	Europio	(Xe)(4f) ⁷ (6s) ²	$^8S_{7/2}$	5.6704
64	Gd	Gadolinio	(Xe)(4f) ² (5d) (6s) ²	9D_2	6.1498
65	Tb	Terbio	(Xe)(4f) ⁹ (6s) ²	$^6H_{15/2}$	5.8638
66	Dy	Disprozio	(Xe)(4f) ¹⁰ (6s) ²	5I_8	5.9389
67	Ho	Olmio	(Xe)(4f) ¹¹ (6s) ²	$^4I_{15/2}$	6.0215
68	Er	Erbio	(Xe)(4f) ¹² (6s) ²	3H_6	6.1077
69	Tm	Tulio	(Xe)(4f) ¹³ (6s) ²	$^2F_{7/2}$	6.1843
70	Yb	Itterbio	(Xe)(4f) ¹⁴ (6s) ²	1S_0	6.2542
71	Lu	Lutezio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) (6s) ²	$^2D_{3/2}$	5.4259
72	Hf	Afnio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ² (6s) ²	3F_2	6.8251
73	Ta	Tantalio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ³ (6s) ²	$^4F_{3/2}$	7.5496
74	W	Tungsteno	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ⁴ (6s) ²	5D_0	7.8640
75	Re	Renio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ⁵ (6s) ²	$^6S_{5/2}$	7.8335
76	Os	Osmio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ⁶ (6s) ²	5D_4	8.4382
77	Ir	Iridio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ⁷ (6s) ²	$^4F_{9/2}$	8.9670
78	Pt	Platino	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ⁹ (6s)	3D_3	8.9587
79	Au	Oro	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s)	$^2S_{1/2}$	9.2255
80	Hg	Mercurio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ²	1S_0	10.4375
81	Tl	Tallio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ² (6p)	$^2P_{1/2}$	6.1082
82	Pb	Piombo	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ² (6p) ²	3P_0	7.4167
83	Bi	Bismuto	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ² (6p) ³	$^4S_{3/2}$	7.2855
84	Po	Polonio	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ² (6p) ⁴	3P_2	8.4167
85	At	Astato	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ² (6p) ⁵	$^2P_{3/2}$	
86	Rn	Rado	(Xe)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ² (6p) ⁶	1S_0	10.7485
87	Fr	Francio	(Rn) (7s)	$^2S_{1/2}$	4.0727
88	Ra	Radio	(Rn) (7s) ²	1S_0	5.2784
89	Ac	Attinio	(Rn) (6d) (7s) ²	$^2D_{3/2}$	5.17
90	Th	Torio	(Rn) (6d) ² (7s) ²	3F_2	6.3067
91	Pa	Protoattinio	(Rn)(5f) ² (6d) (7s) ²	$^4K_{11/2}$	5.89
92	U	Uranio	(Rn)(5f) ³ (6d) (7s) ²	5L_6	6.1941
93	Np	Nettunio	(Rn)(5f) ⁴ (6d) (7s) ²	$^6L_{11/2}$	6.2657
94	Pu	Plutonio	(Rn)(5f) ⁶ (7s) ²	7F_0	6.0262
95	Am	Americio	(Rn)(5f) ⁷ (7s) ²	$^8S_{7/2}$	5.9738
96	Cm	Curio	(Rn)(5f) ⁷ (6d) (7s) ²	9D_2	5.9915
97	Bk	Berchelio	(Rn)(5f) ⁹ (7s) ²	$^6H_{15/2}$	6.1979
98	Cf	Californio	(Rn)(5f) ¹⁰ (7s) ²	5I_8	6.2817
99	Es	Einsteinio	(Rn)(5f) ¹¹ (7s) ²	$^4I_{15/2}$	6.42
100	Fm	Fermio	(Rn)(5f) ¹² (7s) ²	3H_6	6.50
101	Md	Mendelevio	(Rn)(5f) ¹³ (7s) ²	$^2F_{7/2}$	6.58
102	No	Nobelio	(Rn)(5f) ¹⁴ (7s) ²	1S_0	6.65
103	Lr	Lawrencio	(Rn)(5f) ¹⁴ (7s) ² (7p)?	$^2P_{1/2}?$	
104	Rf	Rutherfordio	(Rn)(5f) ¹⁴ (6d) ² (7s) ² ?	$^3F_2?$	6.0?

† Dati ripresi dalla raccolta di *Particle Data Group: Review of Particle Properties*, The European Physical Journal C **15** (2000) 1–878.

X.9. Forze nucleari

Per poter studiare un sistema di molte particelle con i metodi fin qui esposti è preliminare la conoscenza dell'interazione di due di queste particelle, anche se occorre sottolineare che in generale l'interazione tra due particelle nel vuoto non è la stessa che le due particelle subiscono se sono poste in presenza di altre. Tuttavia l'interazione a due corpi da porre nella hamiltoniana (2.1) può essere costituita in prima approssimazione da quella nel vuoto.

Nel caso di due particelle all'interno del nucleo atomico, siano esse protoni o neutroni, collettivamente indicati col nome di *nucleoni*, questa avvertenza è particolarmente importante data la tuttora scarsa, o per lo meno incompleta, conoscenza delle forze nucleari. Si possono comunque individuare alcune caratteristiche fondamentali del potenziale di interazione tra due nucleoni.

1. Il potenziale nucleare è a corto raggio d'azione. Il raggio di efficacia di tale potenziale non supera i 3 fm, oltre i quali i due nucleoni possono in pratica ignorarsi.
2. Il potenziale nucleare ha un nocciolo fortemente repulsivo alle corte distanze, tipicamente per distanze inferiori a $\sim 0,4$ fm. Ciò è indicato dal fatto che l'energia di legame dei nuclei atomici e il volume nucleare sono proporzionali al numero $A (= N + Z)$ di nucleoni presenti nel nucleo.
3. L'interazione nucleare non è puramente centrale. Se lo fosse, l'unico sistema legato di due nucleoni, il deutone, costituito da un protone e da un neutrone, sarebbe descritto da un'onda s isotropa nello spazio, incapace di rendere conto del momento magnetico e del momento di quadrupolo elettrico del deutone stesso.
4. L'interazione nucleare dipende dallo spin. Infatti il deutone con $S = 1$ è un sistema legato, mentre protone e neutrone in uno stato con $S = 0$ non formano uno stato legato.
5. Il potenziale nucleare è indipendente dalla carica elettrica. Infatti tutti i dati sperimentali riguardanti i sistemi protone-protone, protone-neutrone e neutrone-neutrone vengono a coincidere se vengono spogliati degli effetti elettromagnetici dovuti alla presenza di una carica nel protone.

Quest'ultima proprietà giustifica il nome di nucleone e una trattazione unificata per protoni e neutroni, proposta da Heisenberg subito dopo la scoperta del neutrone, avvenuta nel 1932 per opera di Chadwick³⁰.

Heisenberg propose di trattare protoni e neutroni come due stati quantistici della stessa particella, il nucleone, dotata di un grado di libertà a due valori come lo spin e chiamato *spin isotopico* o *isospin*. In perfetta analogia formale con gli operatori di spin, equazioni (IX.4.12) – (IX.4.14), si può introdurre l'operatore

³⁰ James Chadwick (1891–1974): *Possible Existence of a Neutron [Possibile esistenza del neutrone]*, *Nature* **129** (1932) 312.

W. Heisenberg: *Über den Bau der Atomkerne [Costituzione dei nuclei atomici]*, *Zeitschrift für Physik* **77** (1932) 1–11; **78** (1932) 156–169; **80** (1933) 587–596.

$$\mathbf{t} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\tau}, \quad (9.1)$$

con caratteristiche di momento angolare e con autovalore di t^2 pari a $t(t+1)$, con $t = \frac{1}{2}$. Analogamente alla (IX.4.24) si possono introdurre gli autostati di τ_z ,

$$\tau_z \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (9.2)$$

per indicare lo stato di neutrone, e

$$\tau_z \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} \quad (9.3)$$

per indicare lo stato di protone ³¹.

Naturalmente, la rappresentazione di τ_x, τ_y e τ_z , che obbediscono alla stessa algebra di σ_x, σ_y e σ_z , può essere adottata uguale a quella delle matrici di Pauli:

$$\tau_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \tau_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \tau_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \quad (9.4)$$

La funzione d'onda complessiva di un nucleone viene quindi a dipendere, oltre che dalle coordinate spaziali e di spin, anche dalla coordinata di isospin: lo spazio di Hilbert in gioco è quindi il prodotto diretto $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathcal{C}^{2s+1} \otimes \mathcal{C}^{2t+1}$.

Per lo stato di due nucleoni occorre considerare l'isospin totale

$$\mathbf{T} = \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2. \quad (9.5)$$

I possibili autostati di T^2 e di T_z , analogamente a quanto succede per lo spin di due particelle, equazioni (4.2) e (4.3), sono il singoletto di isospin con $T = T_3 = 0$ e il tripletto di isospin con $T = 1, T_3 = 0, \pm 1$. Naturalmente il singoletto è uno stato antisimmetrico di un neutrone e un protone, mentre il tripletto è un sistema simmetrico di un neutrone e di un protone ($T_3 = 0$) oppure di due neutroni ($T_3 = 1$) o di due protoni ($T_3 = -1$).

La proprietà 5 indica che T^2 commuta con il potenziale nucleare, cioè i nucleoni sentono la stessa forza nei vari stati di tripletto ($T = 1$), mentre sentono una forza diversa nello stato di singoletto ($T = 0$).

In una teoria del nucleo atomico fondata sull'equazione di Schrödinger non relativistica, le forze nucleari sono derivabili da un potenziale che deve obbedire alle caratteristiche 1-5 prima elencate; di conseguenza risulta che questo potenziale deve essere uno scalare nello spazio $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathcal{C}^{2s+1} \otimes \mathcal{C}^{2t+1}$. Trascurando termini di minore importanza, una forma abbastanza generale di questo potenziale è la seguente:

$$V(1, 2) = V_C(1, 2) + V_T(1, 2) + V_{LS}(1, 2), \quad (9.6)$$

³¹ Ovviamente è del tutto arbitrario scegliere l'uno o l'altro autostato di τ_z per descrivere il neutrone. In letteratura infatti spesso la scelta è opposta a quella qui adottata con le (9.2) e (9.3).

dove

$$V_C(1, 2) = V_0(r) + V_\sigma(r)\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + V_\tau(r)\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2 + V_{\sigma\tau}(r)\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2, \quad (9.7)$$

con $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ è il termine centrale,

$$V_T(1, 2) = \left[V_{T0}(r) + V_{T\tau}(r)\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2 \right] S_{12}, \quad (9.8)$$

è il termine tensoriale in cui appare l'operatore S_{12} che dà il carattere tensoriale all'interazione,

$$S_{12} = 3\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{r}) - \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2, \quad (9.9)$$

e infine

$$V_{LS}(1, 2) = V_{LS}(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (9.10)$$

è il termine di spin-orbita in cui $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ è lo spin totale dei due nucleoni e \mathbf{L} è il loro momento angolare orbitale relativo:

$$\mathbf{L} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2). \quad (9.11)$$

In queste definizioni si è messa in evidenza la parte operatoriale che dipende dagli operatori di spin e di isospin, lasciando solo indicata come funzione della distanza reciproca r la dipendenza spaziale. Il termine $V_0(r)$ nella (9.7) è l'unico termine puramente centrale, ma anche per lui la forma esplicita è poco nota. Nella teoria mesonica delle forze nucleari³², responsabile della mediazione della forza che un nucleone esercita sull'altro è una particella di massa m , intermedia tra quella del nucleone e quella dell'elettrone e perciò chiamata *mesone*; la funzione $V_0(r)$ acquista l'espressione del *potenziale di Yukawa*:

$$V_0(r) = V_0 \frac{e^{-\mu r}}{\mu r}, \quad (9.12)$$

dove $\mu = mc/\hbar$ è l'inverso della lunghezza d'onda Compton λ del mesone scambiato. Tale mesone si sa oggi che è il pione, la cui massa è circa 280 volte quella

³² La teoria fu proposta nel 1935 dal fisico giapponese Hideki Yukawa (1907–1981): *On the Interaction of Elementary Particles. I.* [Sull'interazione delle particelle elementari. I.] Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan **17** (1935) 48–57.

dell'elettrone ³³. In effetti in una teoria quantistica del campo nucleare, basata sulla teoria relativistica dei campi quantistici, scaturisce in modo naturale l'idea che l'interazione tra due particelle sia imputabile allo scambio di altre particelle a carattere bosonico come il pione. Nel limite non relativistico tale interazione produce sempre un contributo del tipo (9.12), il cui raggio d'azione è determinato dalla lunghezza d'onda Compton $\bar{\lambda} = 1/\mu$, associata alla particella scambiata: nel caso del pione per le forze nucleari risulta $\bar{\lambda} \simeq 1.4$ fm e infatti per grandi valori di r tutti i potenziali nucleari fenomenologici hanno un comportamento del tipo (9.12). Per distanze più piccole, diventano possibili scambi di due o più pioni o anche scambi di oggetti più complessi e una teoria adeguata non è ancora disponibile. Si ricorre perciò a formulazioni fenomenologiche, parametrizzando le varie funzioni $V_\alpha(r)$ che intervengono nella definizione di $V(1, 2)$, in modo da riprodurre i dati sperimentali ³⁴.

A tale scopo è forse più opportuno riscrivere il termine centrale (9.7) nella forma

$$V_C(1, 2) = V_W(r) + V_M(r)P^M + V_B(r)P^B + V_H(r)P^H, \quad (9.13)$$

in cui intervengono gli operatori di Majorana P^M , di Bartlett P^B e di Heisenberg P^H , con le seguenti proprietà:

$$\begin{cases} P^M \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) = \Psi(\mathbf{r}_2 s_1, \mathbf{r}_1 s_2), \\ P^B \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) = \Psi(\mathbf{r}_1 s_2, \mathbf{r}_2 s_1), \\ P^H \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) = \Psi(\mathbf{r}_2 s_2, \mathbf{r}_1 s_1). \end{cases} \quad (9.14)$$

Gli operatori P^M , P^B e P^H sono dunque operatori di scambio, rispettivamente delle coordinate spaziali, di spin e di tutte le coordinate.

³³ Nella ricerca del mesone di Yukawa, fu identificato a Roma da Marcello Conversi (1917–1988), Ettore Pancini (1915–1981) e Oreste Piccioni (n. 1915) il leptone μ , o *muone*, che si presenta sia positivo che negativo con massa $mc^2 = 105.658\ 39(6)$ MeV. Esso però non è in grado di interagire con i nucleoni se non per via elettromagnetica o debole e quindi, anche se inizialmente identificato con il mesone di Yukawa, non è il mediatore della forza forte nucleare.

Il mesone π , o *pione*, si presenta nella varietà neutra (π^0) e carica, sia positiva che negativa (π^\pm), con massa mc^2 , rispettivamente, pari a $134.973\ 4(25)$ MeV e $139.567\ 55(33)$ MeV. Esso fu scoperto a Bristol dal gruppo di Cecil Frank Powell (1903–1969), Césare Mansuelo Giulio Lattes (n. 1924) e Giuseppe Paolo Stanislao Occhialini (1907–1993) mediante analisi di lastre di emulsioni nucleari, impressionate da raggi cosmici.

M. Conversi, E. Pancini e O. Piccioni: *On the Disintegration of Negative Mesons [Disintegrazione di mesoni negativi]*, Physical Review **71** (1947) 209–210.

C.M.G. Lattes, H. Muirhead, G.P.S. Occhialini e C.F. Powell: *Processes Involving Charged Mesons [Processi con mesoni carichi]*, Nature **159** (1947) 694–697.

³⁴ Va inoltre detto che da questi studi fenomenologici risulta sempre più evidente che le forze nucleari a due corpi non sono sufficienti per rendere conto dell'energia di legame dei nuclei. Occorre considerare anche un piccolo, ma determinante, contributo di forze a *tre* corpi, sulla cui natura per altro c'è ancora molta discussione.

Esercizio 9.1

Verificare che l'operatore

$$P^B = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) \quad (9.15)$$

ha l'effetto di scambiare le coordinate di spin.

Esercizio 9.2

Verificare che l'operatore

$$P^\tau = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2) \quad (9.16)$$

ha l'effetto di scambiare le coordinate di isospin.

In base a un principio di Pauli generalizzato la funzione d'onda $\Psi(1, 2)$ di due nucleoni nello spazio $\mathcal{L}^2(R^3) \otimes \mathcal{C}^{2s+1} \otimes \mathcal{C}^{2t+1}$ deve essere totalmente antisimmetrica rispetto allo scambio dei due nucleoni. Dunque deve essere

$$P^H P^\tau \Psi(1, 2) = \Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2), \quad (9.17)$$

cioè

$$P^H \Psi(1, 2) = -P^\tau \Psi(1, 2). \quad (9.18)$$

Quindi, operando su funzioni $\Psi(1, 2)$ antisimmetriche, si ha

$$P^H = -\frac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2). \quad (9.19)$$

Inoltre

$$P^B = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) = \frac{1}{2} \left[\mathbb{1} + \frac{2}{\hbar^2} (\mathbf{S}^2 - s_1^2 - s_2^2) \right] = \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S}^2 - \mathbb{1}$$

e quindi l'azione di P^B equivale a

$$P^B = \begin{cases} 1, & \text{negli stati di tripletto di spin,} \\ -1, & \text{negli stati di singoletto di spin.} \end{cases} \quad (9.20)$$

Allora, siccome è

$$P^M \Psi(1, 2) = P^B P^H \Psi(1, 2), \quad (9.21)$$

se si opera su funzioni $\Psi(1, 2)$ antisimmetriche risulta

$$P^M = -\frac{1}{4}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)(\mathbb{1} + \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2). \quad (9.22)$$

Con le espressioni esplicite (9.15), (9.19) e (9.22), il confronto della (9.13) con la (9.7) permette di correlare le funzioni $V_0(r)$, $V_\sigma(r)$, $V_\tau(r)$ e $V_{\sigma\tau}(r)$, costruendo le seguenti combinazioni:

$$\begin{aligned} V_W(r) &= V_0(r) - V_\sigma(r) - V_\tau(r) + V_{\sigma\tau}(r), \\ V_M(r) &= -4V_{\sigma\tau}(r), \\ V_B(r) &= 2V_\sigma(r) - 2V_{\sigma\tau}(r), \\ V_H(r) &= -2V_\tau(r) + 2V_{\sigma\tau}(r), \end{aligned} \tag{9.23}$$

che vengono indicate rispettivamente come *forza di Wigner*³⁵, *forza di Majorana*³⁶, *forza di Bartlett*³⁷ e *forza di Heisenberg*³⁸, giustificando quindi l'indice corrispondente.

Tab. 2.

	tripletto pari	singoleto pari	tripletto dispari	singoleto dispari
$\sigma_1 \cdot \sigma_2$	1	-3	1	-3
$\tau_1 \cdot \tau_2$	-3	1	1	-3
$\sigma_1 \cdot \sigma_2 \tau_1 \cdot \tau_2$	-3	-3	1	9
P^B	1	-1	1	-1
P^H	1	-1	-1	1
P^M	1	1	-1	-1

D'altra parte, sperimentalmente il sistema di due nucleoni può trovarsi descritto da un singoletto o da un tripletto di spin, accoppiato a una corrispondente funzione d'onda spaziale pari o dispari rispetto allo scambio dei due nucleoni, in modo tale che l'intera funzione d'onda sia antisimmetrica. Ciò però rende più comoda una distinzione dell'interazione nei vari stati possibili. Si introducano i proiettori

³⁵ E.P. Wigner: *On the Mass Defect of Helium [Difetto di massa dell'elio]*, Physical Review **43** (1933) 252–257; *Über die Streuung von Neutronen an Protonen [Diffusione di neutroni da parte di protoni]*, Zeitschrift für Physik **83** (1933) 253–258.

³⁶ Ettore Majorana (1906–1938): *Über die Kerntheorie [Teoria del nucleo]*, Zeitschrift für Physik **82** (1933) 137–145.

³⁷ James H. Bartlett, jr.: *Exchange Forces and the Structure of the Nucleus [Forze di scambio e struttura del nucleo]*, Physical Review **49** (1936) 102.

³⁸ W. Heisenberg: *loc. cit.* (n. 30 p. 437).

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_s^\sigma &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} - P^B), & \mathcal{P}_t^\sigma &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + P^B), \\
 \mathcal{P}_s^\tau &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} - P^\tau), & \mathcal{P}_t^\tau &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + P^\tau), \\
 \mathcal{P}_d^r &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} - P^M), & \mathcal{P}_p^r &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + P^M),
 \end{aligned}
 \tag{9.24}$$

che proiettano sugli stati di singoletto (s) o di tripletto (t) di spin (σ) o di isospin (τ) e sulle parti spaziali (r) pari (p) o dispari (d) della funzione d'onda. Si può allora equivalentemente riscrivere la (9.13), o la (9.7), nella forma

$$V_C(1, 2) = V_{tp}(r)\mathcal{P}_p^r\mathcal{P}_t^\sigma + V_{sp}(r)\mathcal{P}_p^r\mathcal{P}_s^\sigma + V_{td}(r)\mathcal{P}_d^r\mathcal{P}_t^\sigma + V_{sd}(r)\mathcal{P}_d^r\mathcal{P}_s^\sigma, \tag{9.25}$$

dove

$$\begin{aligned}
 V_{tp}(r) &= V_0 - V_\sigma - 3V_\tau - 3V_{\sigma\tau} = V_W + V_M + V_B + V_H, \\
 V_{sp}(r) &= V_0 - 3V_\sigma + V_\tau - 3V_{\sigma\tau} = V_W + V_M - V_B - V_H, \\
 V_{td}(r) &= V_0 + V_\sigma + V_\tau + V_{\sigma\tau} = V_W - V_M + V_B - V_H, \\
 V_{sd}(r) &= V_0 - 3V_\sigma - 3V_\tau + 9V_{\sigma\tau} = V_W - V_M - V_B + V_H.
 \end{aligned}
 \tag{9.26}$$

Con l'aiuto della Tab. 2 è possibile verificare il carattere di proiettore degli operatori \mathcal{P} . Il vantaggio della scrittura (9.25) è la visualizzazione immediata dei quattro casi possibili di tripletto o singoletto, pari o dispari.

Esercizio 9.3

Verificare che l'operatore tensoriale S_{12} , dato dalla (9.9), può scriversi anche nella forma seguente:

$$S_{12} = 6\frac{1}{r^2}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})^2 - 2S^2. \tag{9.27}$$

Esercizio 9.4

Utilizzando gli stati di singoletto e di tripletto di spin, (4.2) e (4.3), e la definizione (9.9) dell'operatore tensoriale S_{12} , verificare che $S_{12}\chi_\alpha = 0$ e

$$\begin{aligned}
 S_{12} & \begin{vmatrix} \chi_{s1} \\ \chi_{s0} \\ \chi_{s-1} \end{vmatrix} \\
 &= \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \begin{vmatrix} Y_{20}(\theta\phi)\chi_{s1} + \sqrt{3}Y_{2-1}(\theta\phi)\chi_{s0} + \sqrt{6}Y_{2-2}(\theta\phi)\chi_{s-1} \\ -\sqrt{3}Y_{21}(\theta\phi)\chi_{s1} - 2Y_{20}(\theta\phi)\chi_{s0} - \sqrt{3}Y_{2-1}(\theta\phi)\chi_{s-1} \\ \sqrt{6}Y_{22}(\theta\phi)\chi_{s1} + \sqrt{3}Y_{21}(\theta\phi)\chi_{s0} + Y_{20}(\theta\phi)\chi_{s-1} \end{vmatrix}.
 \end{aligned}$$

Esercizio 9.5

Verificare i seguenti valori di aspettazione dell'operatore tensoriale S_{12} , dato dalla (9.9), sugli stati di tripletto di spin:

$$\begin{aligned}\langle \chi_{s\pm 1} | S_{12} | \chi_{s\pm 1} \rangle &= 3 \cos^2 \theta - 1, \\ \langle \chi_{s0} | S_{12} | \chi_{s0} \rangle &= 2(1 - 3 \cos^2 \theta),\end{aligned}$$

dove θ è l'angolo tra \mathbf{r} e l'asse z di quantizzazione.

Per quanto riguarda il termine tensoriale (9.8), occorre ricordare che il suo ruolo è essenziale per spiegare le proprietà del deutone, la cui funzione d'onda è caratterizzata da $S = 1$, $T = 0$ e quindi deve essere quella di un tripletto pari. Se ci fosse solo l'interazione centrale, la parte spaziale sarebbe un'onda s con $L = 0$, invece la presenza del termine tensoriale impone anche un contributo di onda d con $L = 2$. Agendo su uno stato di singoletto di spin, l'operatore S_{12} dà risultato nullo (Esercizio 9.4); agendo su uno stato di tripletto esso dà valore massimo uguale a 2 se gli spin sono entrambi allineati con \mathbf{r} (Esercizio 9.5). Inoltre la media angolare del termine tensoriale si azzera,

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega_r S_{12} = 0, \quad (9.28)$$

a conferma della necessità di una distribuzione non sfericamente simmetrica, come nel caso dell'onda d , per apprezzare il contributo del termine tensoriale.

Esercizio 9.6

Usando della (9.27) verificare la (9.28).

Il termine di spin-orbita (9.10) è essenziale per spiegare la distribuzione angolare dei nucleoni diffusi dopo l'urto con un altro nucleone quando si è in grado di misurarne anche la polarizzazione, cioè il grado di orientazione dello spin in una direzione prefissata. In termini microscopici l'origine del termine di spin-orbita è collegata anch'essa allo scambio di mesoni e quindi, come nel caso atomico, a effetti relativistici. È però tuttora incerta l'intensità di questo contributo all'interazione nucleare, che viene per lo più fissata solo da un'analisi fenomenologica. È pensabile che in ultima analisi l'interazione nucleare spin-orbita sia spiegabile, una volta capita la dinamica a quark e gluoni del nucleone.

X.10. Modello a shell nucleare

Lo studio del nucleo atomico in termini di un sistema costituito di $A = N + Z$ nucleoni non ebbe inizio subito dopo la scoperta del neutrone per varie ragioni. L'interesse per il neutrone aveva fatto concentrare principalmente la ricerca sui nuclei

pesanti e sui fenomeni di fissione, col risultato che furono proposti modelli di tipo collettivo in cui i nucleoni avevano perso completamente la loro individualità. Il cosiddetto modello a goccia, proposto nel 1939 da Bohr e Wheeler ³⁹, trattava infatti il nucleo atomico come una goccia di liquido in grado di subire rotazioni e vibrazioni di superficie: per grandi deformazioni la goccia può spezzarsi e simulare la fissione nucleare. La lunga parentesi della seconda guerra mondiale non permise di studiare in modo dettagliato le proprietà dei nuclei, se non con finalità extra scientifiche.

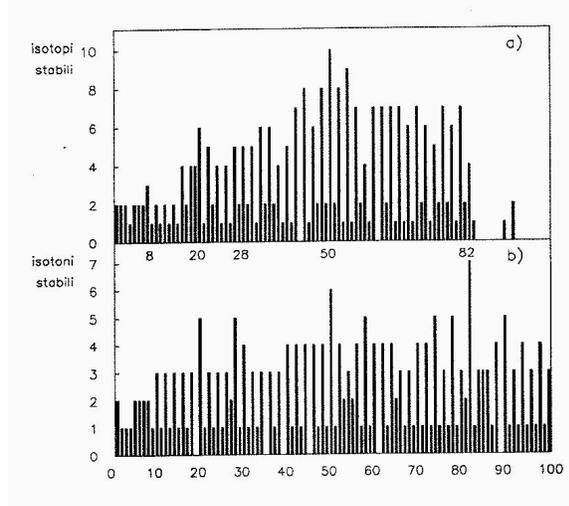


Fig. 10.1. Numero di nuclidi stabili in funzione del numero di protoni (a) e del numero di neutroni (b).

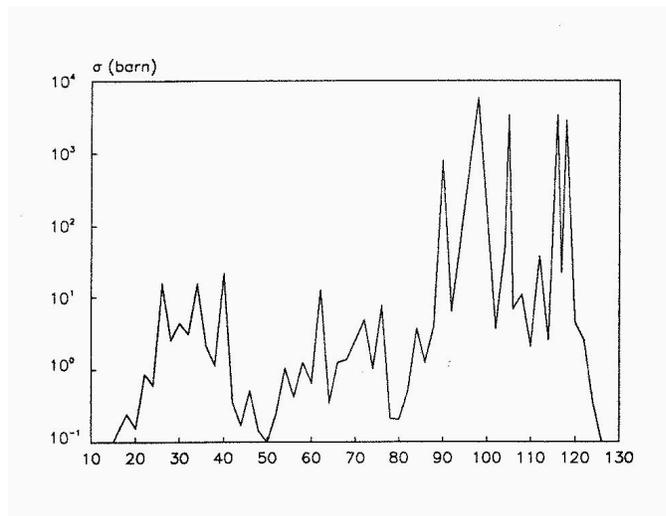


Fig. 10.2. Sezione d'urto di cattura di neutrone da parte di un nucleo pari in funzione del numero di neutroni.

³⁹ N. Bohr e John Archibald Wheeler (n. 1911): *The Mechanism of Nuclear Fission* [Il meccanismo della fissione nucleare], *Physical Review* **56** (1939) 426–450.

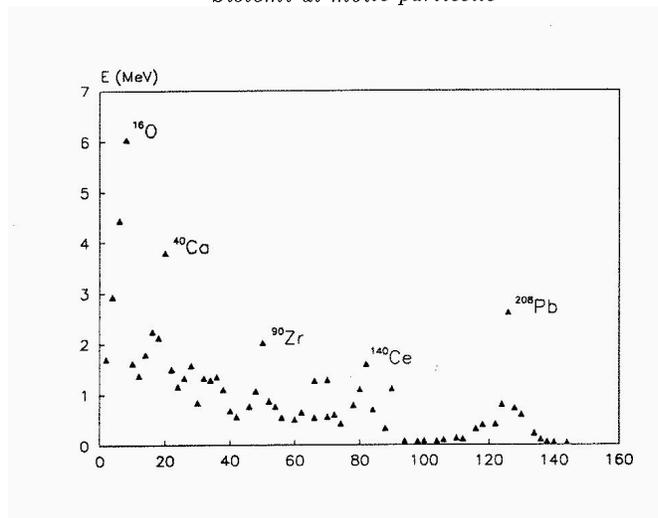


Fig. 10.3. Energia del primo livello eccitato dei nuclei pari-pari in funzione del numero di neutroni.

D'altra parte un'esame dei nuclidi stabili in funzione del numero Z di protoni e del numero N di neutroni indica chiaramente che per certi valori di Z e di N l'abbondanza è superiore ⁴⁰ (fig. 10.1). Si presentano anche in fisica nucleare i numeri magici: $N, Z = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126$. Essi sono confermati per esempio osservando la probabilità di catturare un neutrone in funzione del numero di neutroni già presenti nel nucleo ⁴¹ (fig. 10.2). Questa probabilità ha minimi in corrispondenza dei numeri magici, quasi che il sistema non voglia alterare la sua stabilità. Ciò trova riscontro nell'energia del primo livello eccitato dei numeri pari-pari, cioè con N e Z pari, per i quali la configurazione magica è particolarmente stabile ⁴² (fig. 10.3).

L'idea di usare il metodo di Hartree-Fock per spiegare i numeri magici nucleari non venne immediatamente accettata, perché non esiste nel nucleo atomico un centro di forze comuni che possa costituire l'origine di un sistema di riferimento nel quale descrivere il moto dei nucleoni, così come nell'atomo il nucleo crea il potenziale coulombiano per gli elettroni. Nel nucleo tutti i nucleoni sono equivalenti e risultava difficile accettare l'idea di un campo medio solidale col centro di massa. Per di più l'interazione nucleare, repulsiva alle corte distanze reciproche e a breve raggio d'azione, ha caratteristiche che non rendono intuitiva la possibilità di un campo medio che si estende su tutto il nucleo, con una piccola interazione residua.

Però l'esistenza dei numeri magici, e quindi di una struttura a strati per i livelli di particella singola nucleare, è la migliore prova che gli effetti di campo medio

⁴⁰ B.H. Flowers: *The Nuclear Shell Model [Il modello a shell nucleare]*, Progress in Nuclear Physics **2** (1952) 235-270.

⁴¹ B.H. Flowers: *loc. cit.*

⁴² Gertrude Scharff-Goldhaber: *Excited States of Even-Even Nuclei [Stati eccitati dei nuclei pari-pari]*, Physical Review **90** (1953) 587-602.

Modello a shell nucleare

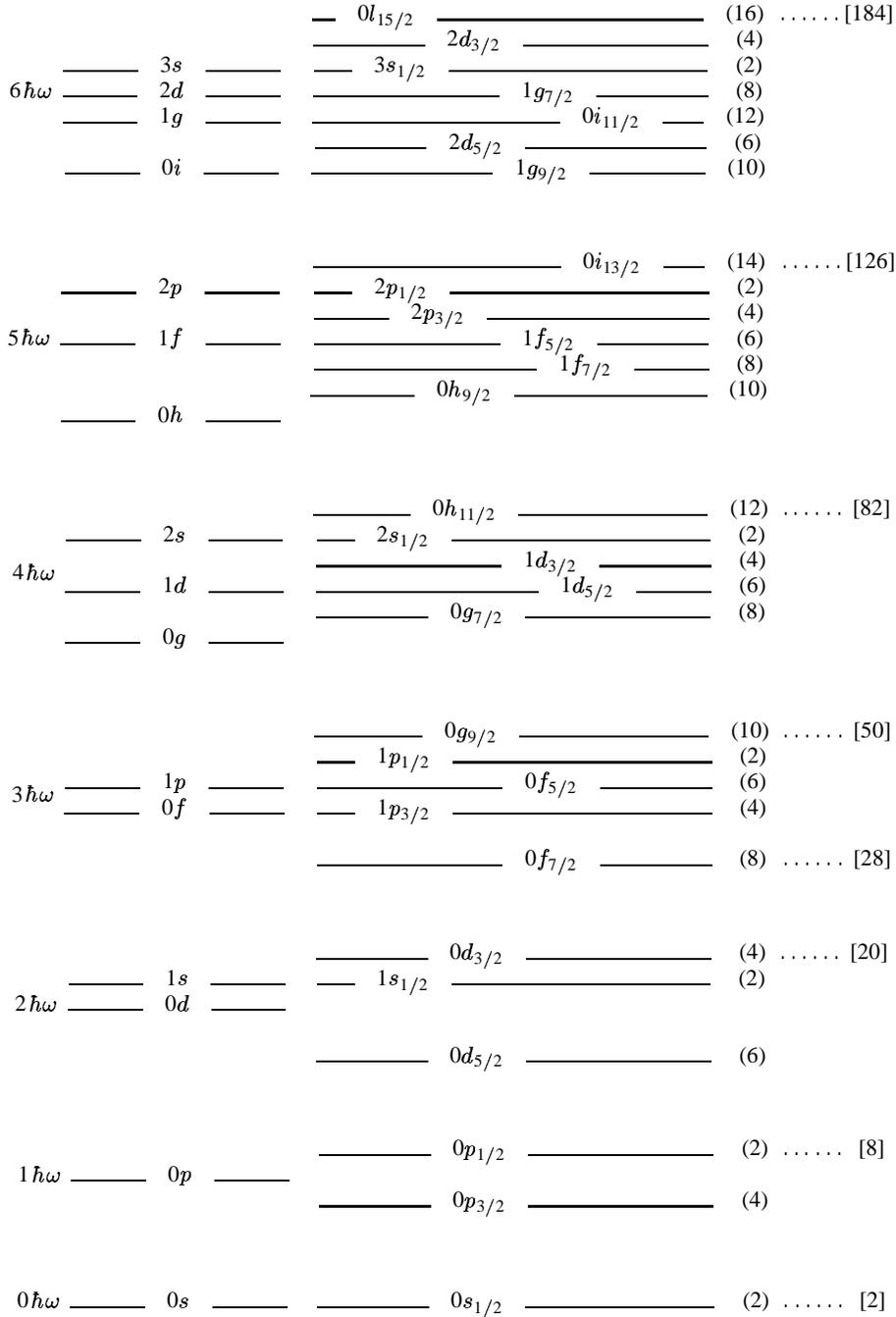


Fig. 10.4. Schema dei livelli di particella singola e numeri magici nucleari.

sono importanti. Secondo un suggerimento di Fermi ⁴³, se si inserisce un termine di spin-orbita in una hamiltoniana di particella singola, in cui il potenziale è quello di un oscillatore armonico tridimensionale isotropo, la disposizione dei livelli, raggruppati in strati con energia di eccitazione $n\hbar\omega$, si arricchisce per la rimozione della degenerazione prodotta dal potenziale di spin-orbita: la struttura a strati risultante spiega perfettamente l'esistenza dei numeri magici (fig. 10.4). Naturalmente in questo schema esiste uno spettro di particella singola per protoni e uno per neutroni, che però differiscono di poco, essenzialmente per correzioni dovute agli effetti coulombiani.

Il successo del modello a shell nucleare indusse la scuola di Copenhagen ⁴⁴ a tentarne un'unificazione col modello a goccia, valida per nuclei non sferici, in cui i gradi di libertà collettivi di rotazione e di vibrazione si accoppiano ai gradi di libertà di eccitazione di particella singola.

Una giustificazione del modello a shell nucleare fu possibile solo negli anni '60, con l'avvento di tecniche di calcolo automatico applicate alla risoluzione delle equazioni di Hartree-Fock e all'uso di potenziali nucleari efficaci, in cui la repulsione alle corte distanze è soffice oppure viene simulata introducendo una dipendenza dall'impulso. La costruzione di questi potenziali efficaci fa ricorso a raffinate tecniche di teoria dei molti corpi.

È interessante rilevare che la parte radiale locale del potenziale di Hartree-Fock assomiglia al cosiddetto potenziale di Woods-Saxon ⁴⁵ (fig. 10.5), la cui espressione analitica è la seguente:

⁴³ Nel 1949 Fermi diede questo suggerimento a Maria Mayer-Göppert (1906-1972), che ne sviluppò l'idea. Per avere dimostrato la struttura a strati dei livelli nucleari, la Mayer e Hans Daniel Jensen (1907-1973) condivisero il premio Nobel per la Fisica del 1963 con Wigner, che quell'anno vedeva riconosciuta la sua applicazione dei principi di simmetria nella costruzione di una teoria dei nuclei e delle particelle elementari.

M.G. Mayer: *On Closed Shells in Nuclei [Shell chiuse nei nuclei]*, Physical Review **74** (1949) 235-239; *On Closed Shells in Nuclei. II [Shell chiuse nei nuclei. II]*, Physical Review **75** (1949) 1969-1970.

O. Haxel, J.H.D. Jensen e H.E. Suess: *On the "Magic Numbers" in Nuclear Structure ["Numeri magici" nella struttura nucleare]*, Physical Review **75** (1949) 1766.

⁴⁴ Negli anni 1952-1953 Aage Niels Bohr (n. 1922), figlio di Niels Bohr, e Ben Mottelson (n. 1926) svilupparono un'idea di James Rainwater (n. 1917) che li portò allo sviluppo della teoria dei nuclei atomici basata sulla connessione tra moti collettivi e moti di particella singola: per questo i tre furono insigniti del premio Nobel per la Fisica del 1975.

J. Rainwater: *Nuclear Energy Level Argument for a Spheroidal Nuclear Model [Un argomento basato sui livelli energetici nucleari per un modello nucleare sferoidale]*, Physical Review **79** (1950) 432-434.

A. Bohr: *The Coupling of Nuclear Surface Oscillations to the Motion of Individual Nucleons [L'accoppiamento di oscillazioni nucleari di superficie al moto di nucleoni individuali]*, Matematisk-Fysiske Meddelelser det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab **26** n. 14 (1952) 1-40.

A. Bohr e B. Mottelson: *Collective and Individual-Particle Aspects of Nuclear Structure [Aspetti collettivi e di particella individuale della struttura nucleare]*, Matematisk-Fysiske Meddelelser det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab **27** n. 16 (1953) 1-174.

⁴⁵ Goger D. Woods e David S. Saxon: *Diffuse Surface Optical Model for Nucleon-Nucleon Scattering [Modello ottico con superficie diffusa per l'urto nucleone-nucleone]*, Physical Review **95** (1954) 577-578.

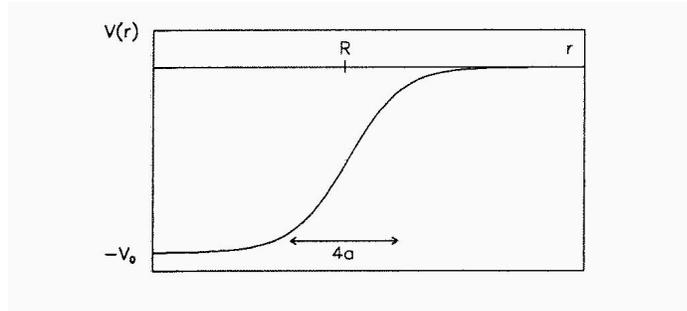


Fig. 10.5. Il potenziale di Woods–Saxon.

$$V(r) = V_0 \left[1 + \exp \frac{r - R}{a} \right]^{-1} \quad (10.1)$$

e che nella regione di minimo ha un andamento simile a quello di un potenziale di oscillatore armonico (fig. V.4.1). Però il fatto che $V(r)$ vada a zero per $r \gg R$ permette di avere anche stati nel continuo. Tipici valori dei parametri del potenziale di Woods–Saxon sono:

$$\begin{aligned} R &= r_0 A^{1/3}, & r_0 &= 1.2 \text{ fm}, \\ V_0 &= -50 \text{ MeV}, & a &= 0.5 \text{ fm}, \end{aligned} \quad (10.2)$$

Tale potenziale riflette la distribuzione di materia nucleare all'interno del nucleo, $\rho(r)$, che si atteggia a una funzione di Woods–Saxon cambiata di segno.