



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRENTO

Dipartimento di Fisica

Percorso di Approfondimento in Fisica

**SOLUZIONE NUMERICA ED ANALITICA
DELL'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER
PER L'ATOMO DI IDROGENO**

Leonardo Goller

Gabriele Libardi

Anno Accademico 2018-2019

Indice

Elenco delle figure	5
1 Onde di Materia e L'equazione di Schrödinger	7
1.1 L'ipotesi di De Broglie	7
1.1.1 La Trasformata di Fourier	7
1.1.2 Dualismo(?) Onda-Particella	9
1.2 L'equazione di Schrödinger	13
1.2.1 Derivazione dell'equazione di Schrödinger	13
1.2.2 Interpretazione Statistica della funzione d'onda	18
1.3 L'operatore di Schrödinger	19
1.3.1 La soluzione fondamentale dell'operatore di Schrödinger e le sue Proprietà .	19
1.3.2 Proprietà dell'operatore hamiltoniano \hat{H}	22
1.3.3 Soluzione generale dell'equazione di Schrödinger	28
2 L'Atomo di Idrogeno	31
2.1 Quantizzazione dell'atomo di Bohr-Sommerfeld	31
2.2 Soluzione dell'equazione stazionaria nell'Approssimazione di Born-Oppenheimer .	34
2.2.1 Soluzione dell'equazione Angolare	36
2.2.2 Soluzione dell'equazione radiale	40
2.3 Soluzione dell'equazione di Schrödinger	45
2.4 Risoluzione Numerica	48
2.4.1 Tecniche Numeriche	48
2.4.2 Equazione di Schrödinger per l'idrogeno	51
2.4.3 Soluzione numerica radiale per E fissato e normalizzazione	52
2.4.4 Autovalori E	52
2.4.5 Formula di Rydberg	55
A Soluzione per serie di un'equazione differenziale lineare	59
A.1 Integrazione per serie nell'intorno di un punto regolare	59
A.2 Integrazione per serie attorno ad un punto fuchsiano	60
A.3 Integrazione per serie nell'intorno del punto all'infinito	61
B Cenni di Teoria Spettrale	63
B.1 Identità di Green	63
B.2 Autoaggiuntezza dell'operatore \hat{H}	63
B.2.1 Operatori e Funzionali	63
B.3 Il teorema di risoluzione spettrale e di sviluppo di un operatore autoaggiunto in uno spazio $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$	65
C Soluzione Fondamentale di un operatore differenziale	69
C.1 Distribuzioni	69
C.1.1 Distribuzioni di Schwartz	70
C.1.2 Distribuzioni Temperate e Trasformata di Fourier	82
C.2 Impostazione Moderna dei Problemi Differenziali	84
C.2.1 Soluzioni Forti e Deboli	84

C.2.2 Soluzioni generalizzate delle equazioni differenziali	85
Bibliografia	89

Elenco delle figure

1.1	Un pacchetto d'onda con trasformata di Fourier $e^{-\frac{\alpha(\ \mathbf{k}-\mathbf{k}_0\ ^2)}{2}}$	11
1.2	Successione $t_{i+1} < t_i$ di soluzioni fondamentali dell'operatore di Schrödinger unidimensionale dopo la trasformazione $t \rightarrow -it$	22
2.1	Alcune Armoniche Sferiche reali	39
2.2	Alcune Armoniche Sferiche reali	40
2.3	Primi polinomi di Laguerre generalizzati $\mathcal{L}_n^\alpha(x)$ per $\alpha = 0, 1, 2, 3$	42
2.4	Orbitali s, p, d dei primi 3 livelli energetici dell'idrogeno. Si è utilizzato il programma Orbital Viewer per queste rappresentazioni.	43
2.5	Orbitali s, p, d dei primi 3 livelli energetici dell'idrogeno. Si è utilizzato il programma Orbital Viewer per queste rappresentazioni.	44
2.6	Grafico delle prime funzioni di Bessel sferiche, proporzionali alla densità probabilità radiale della particella libera	47
2.7	Soluzione radiale numerica $R(r)^2$ per orbitale 1s normalizzata a 1	53
2.8	Densità di probabilità per orbitali di tipo s di diversi livelli energetici	53
2.9	Densità di probabilità per orbitali di tipo p di diversi livelli energetici	54
2.10	Densità di probabilità per orbitali di tipo d e f di diversi livelli energetici	54
2.11	Diversi cicli per trovare gli autovalori E con il metodo della bisezione, man mano che i cicli aumentano, più piccola è la modifica del autovalore E , in pratica questo convergerà	55
2.12	Spettro di emissione dell'idrogeno con evidenziata la regione dello spettro del visibile	56
2.13	Spettro di emissione dell'idrogeno nel visibile. Serie di Balmer per quattro lunghezze d'onda: viola ($\Delta n : 6 \rightarrow 2$), blu ($\Delta n : 5 \rightarrow 2$), azzurro ($\Delta n : 4 \rightarrow 2$) e rosso ($\Delta n : 3 \rightarrow 2$)	57
2.14	Lunghezza d'onda del rosso dello spettro di emissione dell'idrogeno per diversi isotopi, è riportato a fianco il valore delle diverse lunghezze d'onda calcolate tramite soluzione numerica.	58
C.1	Famiglia di Funzioni a campana	72

Capitolo 1

Onde di Materia e L'equazione di Schrödinger

1.1 L'ipotesi di De Broglie

1.1.1 La Trasformata di Fourier

Fissiamo le convenzioni sui multi-indici, ovvero sui vettori $\alpha \in \mathbb{N}^n$, che verranno usate nella trattazione. Con α^i e $|\alpha|$ si indicheranno rispettivamente la componente i -esima di α e la "norma" del multi-indice, definita come la somma delle componenti $|\alpha| \doteq \sum_i^n \alpha^i$. Con il simbolo:

$$\frac{\partial^{|\alpha|}}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \Phi \quad (1.1)$$

si indicherà la derivata parziale $|\alpha|$ -esima di una certa funzione $\Phi \in \mathcal{C}^{|\alpha|}(\Omega)$ (con $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ aperto) in cui la funzione Φ verrà derivata α^i volte nella componente i -esima.

Lo **spazio di Schwartz**, $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$, è lo spazio vettoriale complesso delle funzioni $\Phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^n, \mathbb{C})$, tali che per ogni multiindice $\alpha \in \mathbb{N}^n$ e per ogni $m \in \mathbb{N}_0$ esiste una costante reale $C_{\alpha,m}$ tale che:

$$\left| \frac{\partial^{|\alpha|} \Phi(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \right| \leq \frac{C_{\alpha,m}}{1 + |\mathbf{x}|^m} \quad (1.2)$$

In altre parole lo spazio di Schwartz è lo spazio vettoriale delle funzioni lisce che decadono all'infinito più velocemente di una qualunque funzione fratta.

Definizione 1.1.1 (Trasformata di Fourier). Sia $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ e $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^n$, allora l'operatore lineare:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} : \mathcal{S}(\mathbb{R}^n) &\rightarrow \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^n) \\ f(\mathbf{x}) &\mapsto \mathcal{F}[f](\mathbf{k}) \doteq \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^n \mathbf{x} \end{aligned} \quad (1.3)$$

è detto **trasformata di Fourier**² della funzione f

In realtà si può essere più specifici sul codominio della trasformata; usando il teorema della convergenza dominata ed integrando per parti otteniamo che:

$$|\mathbf{k}|^{|\beta|} \frac{\partial^{|\alpha|} \mathcal{F}[f](\mathbf{k})}{(\partial k^1)^{\alpha^1} \dots (\partial k^n)^{\alpha^n}} = \frac{(-i)^{|\alpha|+|\beta|}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{\partial^{|\beta|} (|\mathbf{x}|^{|\alpha|} f(\mathbf{x}))}{(\partial x^1)^{\beta^1} \dots (\partial x^n)^{\beta^n}} d^n \mathbf{x}$$

¹O eventualmente totale se la funzione dipende da una sola variabile

²La scelta della costante di normalizzazione è del tutto arbitraria. Nella trattazione verranno usate due convenzioni diverse: la prima che è quella qui riportata per mettere in luce la natura isometrica della trasformata e una seconda in cui non vi è costante di normalizzazione che risulta più comoda per svolgere i conti

Poiché l'integrale a destra esiste limitato per via di maggiorazioni del tipo (C.14), allora a sua volta la funzione $\mathcal{F}[f](\mathbf{k})$ soddisfa una stima del tipo (C.14). Infatti:

$$\begin{aligned} (2\pi)^{\frac{n}{2}} \cdot |\mathbf{k}|^{|\beta|} \left| \frac{\partial^{|\alpha|} \mathcal{F}[f](\mathbf{k})}{(\partial k^1)^{\alpha^1} \dots (\partial k^n)^{\alpha^n}} \right| &= \left| \int_{\mathbb{R}^n} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{\partial^{|\beta|} (|\mathbf{x}|^{|\alpha|} f(\mathbf{x}))}{(\partial x^1)^{\beta^1} \dots (\partial x^n)^{\beta^n}} d^3 \mathbf{x} \right| \\ &\leq \int_{\mathbb{R}^n} \left| \frac{\partial^{|\beta|} (|\mathbf{x}|^{|\alpha|} f(\mathbf{x}))}{(\partial x^1)^{\beta^1} \dots (\partial x^n)^{\beta^n}} \right| d^n \mathbf{x} \\ &\leq C_{\alpha, m} \cdot (2\pi)^{\frac{n}{2}} \end{aligned}$$

Ora, al netto di riscalfare gli indici e la costante moltiplicativa, abbiamo che:

$$\left| \frac{\partial^{|\alpha|} \mathcal{F}[f](\mathbf{k})}{(\partial k^1)^{\alpha^1} \dots (\partial k^n)^{\alpha^n}} \right| \leq \frac{C_{\alpha, m}}{1 + |\mathbf{k}|^m}$$

e quindi abbiamo che $\mathcal{F} : \mathcal{S}(\mathbb{R}^n) \rightarrow \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$. Inoltre l'operatore \mathcal{F} è iniettivo con inversa sinistra e destra data dalla cosiddetta **antitrasformata di Fourier**:

$$\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} f(\mathbf{k}) d^n \mathbf{k} \quad (1.4)$$

Pertanto l'operatore (1.3) è un **isomorfismo degli spazi vettoriali**. Benché in matematica l'uso delle variabili \mathbf{x} e \mathbf{k} non riveste un ruolo significativo in quanto l'operatore considerato è un isomorfismo, in fisica si attribuiscono ruoli e significati molto diversi alle due variabili come vedremo della prossima sezione.

Vale inoltre il seguente fondamentale risultato:

Teorema 1.1.2 (Teorema di Plancherel). *Sia $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$, allora, usando la seminorma naturale di $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n, d^n \mathbf{x})$, la trasformata di Fourier e la sua inversa sono delle **isometrie**; in altre parole:*

$$\int_{\mathbb{R}^n} |\mathcal{F}[f](\mathbf{k})|^2 d^n \mathbf{k} = \int_{\mathbb{R}^n} |\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{x})|^2 d^n \mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{x})|^2 d^n \mathbf{x}$$

Dimostrazione. Dimostriamo la proprietà per la trasformata di Fourier, nel caso dell'anti-trasformata il conto è analogo e vi si perviene con una semplice sostituzione $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$. Dunque, usando il teorema di Fubini:

$$\begin{aligned} \|\mathcal{F}[f]\|_{\mathcal{L}^2}^2 &= \int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{F}[f] \cdot \mathcal{F}^*[f] d^n \mathbf{k} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} \left[\int_{\mathbb{R}^n} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} f(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \right] \mathcal{F}^*[f] d^n \mathbf{k} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \left[\int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{F}^*[f] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^n \mathbf{k} \right] d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \left[\int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{F}[f] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^n \mathbf{k} \right]^* d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) f^*(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \\ &= \|f\|_{\mathcal{L}^2}^2 \end{aligned}$$

□

Fortunatamente³ tale risultato può essere esteso anche allo spazio $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n, d^n \mathbf{x})$, sfruttando la densità di \mathcal{S} in \mathcal{L}^2 rispetto alla topologia naturale di quest'ultimo. Grazie al teorema di Plancherel e alla densità sopra menzionata, possiamo estendere per continuità \mathcal{F} e \mathcal{F}^{-1} ad operatori lineari ed isometrici da \mathcal{L}^2 in sé. Sia infatti $f \in \mathcal{L}^2$, allora consideriamo la successione $\{f_n\}_{n \in \mathbb{N}} \subset \mathcal{S}$

³Lo spazio S è molto restrittivo ed inoltre non è uno spazio di Hilbert non essendo completo rispetto alla norma indotta dal prodotto scalare di \mathcal{L}^2

convergente (nel senso di \mathcal{L}^2) ad f ; tale successione esiste sicuramente in virtù della densità di \mathcal{S} in \mathcal{L}^2 . Definiamo quindi le estensioni:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[f] &\doteq \lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{F}[f_n] \\ \mathcal{F}^{-1}[f] &\doteq \lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{F}[f_n]\end{aligned}\tag{1.5}$$

Tale definizione è ben posta nel senso che non dipende dalla successione scelta. Infatti sia $\{g_n\}_{n \in \mathbb{N}} \rightarrow f$, allora nella pseudometrica di \mathcal{L}^2 , $\|f_n - g_n\| \rightarrow 0$. Dunque per linearità della trasformata e per il teorema di Plancherel, abbiamo che:

$$\|\mathcal{F}[f_n] - \mathcal{F}[g_n]\| = \|\mathcal{F}[f_n - g_n]\| = \|f_n - g_n\| \rightarrow 0$$

Una volta estesa per continuità la trasformata di Fourier ad \mathcal{L}^2 è sufficiente considerare il quoziente su insiemi di misura di Lebesgue nulla, per ottenere un operatore lineare, isometrico dallo spazio di Hilbert $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n, d^n \mathbf{x})$ in sé. L'operatore così ottenuto è detto **Trasformata di Fourier-Plancherel**

1.1.2 Dualismo(?) Onda-Particella

In seguito al modello semiclassico proposto da Bohr per spiegare lo spettro di emissione dell'atomo di Idrogeno, il mondo della fisica vagava nel caos alla ricerca di una soluzione. Il modello di Bohr offriva predizioni accurate solamente per gli atomi idrogenoidi e tutto ciò in ogni caso appariva come un correzione della fisica classica con raffazzonate ipotesi ad hoc prive di fondamento teorico. Rimaneva, inoltre, ancora irrisolta la questione della duplice natura della luce. Nel 1925, **Louis de Broglie**, partendo dalla dinamica relativistica einsteiniana⁴, ipotizzò di poter associare all'energia E e alla quantità di moto \mathbf{p} di una particella, rispettivamente una frequenza ω e un vettore d'onda \mathbf{k} nel seguente modo:

$$\left(\frac{E}{c}, \mathbf{p}\right) \equiv \hbar \left(\frac{\omega}{c}, \mathbf{k}\right)$$

usando la relazione $|\mathbf{p}| = \frac{E}{c}$ valida nel caso di un **campo elettromagnetico**⁵. L'uguaglianza delle prime componenti dei due quadrivettori, è nota come **relazione di Planck**, introdotta dal fisico tedesco Planck ad inizio '900 per spiegare la distribuzione spettrale della densità di energia della radiazione emessa dal corpo nero. Grazie a questa ipotesi è possibile ottenere la regola di quantizzazione introdotta da Bohr per spiegare lo spettro di emissione degli atomi. Infatti se si pensa ad un elettrone come ad un'onda delocalizzata su tutta l'orbita, affinché quest'ultima possa essere stabile, è necessario che l'onda sia stazionaria. Possiamo impostare dunque un problema differenziale misto con condizioni periodiche al bordo:

$$\begin{cases} \square^2 \Phi(s, t) = 0 \\ \Phi(0, t) = \Phi(2\pi R, t) \\ \Phi(s, 0) = \Phi_0(s)^6 \end{cases}$$

⁴in cui si descrive il moto di una particella in termini del **quadrivettore momento**:

$$\mathcal{P} \doteq \left(\frac{E}{c}, \mathbf{p}\right) \in \mathbb{M}^4$$

⁵La Lagrangiana relativistica di una particella libera, che si ottiene dal principio di minima azione, è:

$$\mathcal{L}(\dot{\mathbf{q}}) = mc^2 \sqrt{1 - \frac{\|\dot{\mathbf{q}}\|^2}{c^2}}$$

Mediante una trasformazione di Legendre, si ottiene la funzione di Hamilton relativistica:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}) = \sqrt{m^2 c^4 + \|\mathbf{p}\|^2 c^2}$$

Come è noto, la radiazione elettromagnetica è veicolata da particelle di massa nulla dette **fotoni**, la cui energia è dunque $\mathcal{H}(\mathbf{p}) = \|\mathbf{p}\|c$

Separando le variabili ed imponendo le condizioni al contorno otteniamo lo sviluppo in serie di Fourier della soluzione:

$$\Phi(s, t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{C_n^+}{\sqrt{2\pi R}} e^{i(\frac{2\pi n}{L}x - E_n t)} + \frac{C_n^-}{\sqrt{2\pi R}} e^{-i(\frac{2\pi n}{L}x - E_n t)}$$

Abbiamo quindi trovato che la lunghezza della circonferenza deve essere un numero intero di lunghezze d'onda $\lambda_n = \frac{2\pi R}{n}$. Usando la relazione $\|\mathbf{p}\| = \hbar \|\mathbf{k}\|$, troviamo che:

$$\begin{aligned} \|\mathbf{p}\| &= \hbar \|\mathbf{k}\| \\ &= \hbar \frac{2\pi}{\lambda_n} \\ &= \hbar \frac{n}{R} \end{aligned}$$

che non è altro che la nota **relazione di quantizzazione di Bohr**:

$$\|\mathbf{L}\| \doteq \|\mathbf{p}\| R = n\hbar$$

Con l'introduzione dell'ipotesi di de Broglie, nascevano nuove problematiche, in primis conciliare le tanto diverse natura particellare ed ondulatoria che coesistono nella materia in movimento. In particolare la più grande ed evidente differenza tra le particelle e le onde è che le prime sono localizzate mentre le seconde sono delocalizzate in tutto lo spazio. L'idea di de Broglie fu quella di associare ad una particella un **pacchetto d'onde** molto concentrato ottenuto mediante una trasformata di Fourier:

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \hat{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^3 \mathbf{x}$$

Intuitivamente un pacchetto d'onda è una combinazione lineare (discreta o continua a seconda che il segnale sia o meno periodico⁷) di onde piane di diversa frequenza. Mediante la trasformata di Fourier è possibile associare:

$$\begin{aligned} t &\xrightarrow{\mathcal{F}} \omega \\ \mathbf{x} &\xrightarrow{\mathcal{F}} \mathbf{k} \end{aligned}$$

Nel gergo fisico le variabili (t, \mathbf{x}) si dicono coordinate dello **spazio reale** (legato alle particelle), mentre (ω, \mathbf{k}) si dicono coordinate dello **spazio di Fourier** (legato alle onde).

⁷ Nel caso di un segnale periodico continuo $f(t)$ di periodo T , sappiamo che esso può essere espresso come una serie di Fourier uniformemente convergente $f(t) = \sum_{n \in \mathbb{N}} C_n e^{i\frac{2\pi}{T}nt}$. La sua trasformata di Fourier, usando la seconda convenzione sulle costanti di normalizzazione (per coerenza sulla definizione dei coefficienti di Fourier), è:

$$\mathcal{F}[f](\omega) = \int_{\mathbb{R}} f(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{\mathbb{R}} \left[\sum_{n \in \mathbb{N}} C_n e^{i\frac{2\pi}{T}nt} \right] e^{-i\omega t} dt = \sum_{n \in \mathbb{N}} C_n \int_{\mathbb{R}} e^{-i(\omega - \frac{2\pi}{T}n)t} dt = \sum_{n \in \mathbb{N}} C_n \delta\left(\omega - \frac{2\pi}{T}n\right)$$

Comunque scelta una funzione test $\psi \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$, $\langle \mathcal{F}[f](\omega) | \psi(\omega) \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} C_n \psi\left(\frac{2\pi}{T}n\right)$ che sono i coefficienti classici di Fourier. Pertanto possiamo impropriamente dire che la trasformata di Fourier di una funzione periodica sono i suoi coefficienti di Fourier

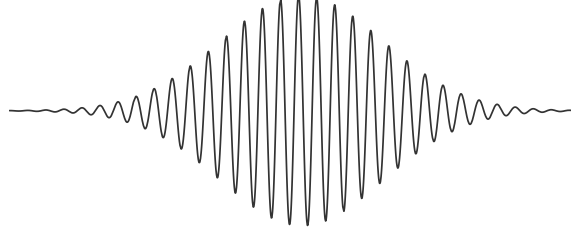


Figura 1.1: Un pacchetto d'onda con trasformata di Fourier $e^{-\frac{\alpha(\|\mathbf{k}-\mathbf{k}_0\|^2)}{2}}$

E'interessante notare che se antitrasformiamo una gaussiana di ampiezza $|\Delta \mathbf{k}| \propto \frac{1}{\alpha}$, otteniamo ancora una gaussiana di ampiezza $|\Delta \mathbf{x}| \propto \alpha$. In generale dunque più è concentrata l'informazione nello spazio di Fourier, più è dispersa nello spazio reale e viceversa, in modo tale che:

$$|\Delta \mathbf{x}| \cdot |\Delta \mathbf{k}| \propto 1$$

Tale proprietà è in realtà generale ed è uno dei risultati maggiori dell'analisi armonica:

Teorema 1.1.3 (Teorema di Paley-Wiener). *Sia $\Psi \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ avente supporto compatto, allora la sua trasformata (C.1.2) non ha supporto compatto*

Tale teorema è alla base del **Principio di Indeterminazione di Heisemberg**⁸.

Teorema 1.1.4 (Teorema di Indeterminazione di Heisemberg). *Sia $\phi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n, d^n \mathbf{x})$, definiamo, mediante il teorema di Plancherel, la seguente grandezza:*

$$E \doteq \|\phi\|_{\mathcal{L}^2}^2 = \|\hat{\phi}\|_{\mathcal{L}^2}^2$$

in modo che $\frac{\|\phi\|_{\mathcal{L}^2}^2}{E}$ e $\frac{\|\hat{\phi}\|_{\mathcal{L}^2}^2}{E}$ siano densità di probabilità. Supponendo che le rispettive medie m_1 , m_2 e varianze σ_1 e σ_2 esistano finite, allora:

$$\sigma_1 \sigma_2 \geq \frac{1}{2}$$

In particolare vale l'uguaglianza se $\phi(\mathbf{x}) \doteq A^{-\frac{n}{2}} \exp\left(-\frac{\|\mathbf{x}\|^2}{2A^2}\right)$

Dimostrazione. Dimostriamo per comodità il caso \mathbb{R}^n con $n = 1$, in quanto l'estensione al caso generale è una banale conseguenza. Assumiamo senza perdere di generalità che $m_1 = m_2 = 0$, allora le varianze sono:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{E} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\phi(x)|^2 dx \\ \sigma_2 &= \frac{1}{E} \int_{-\infty}^{+\infty} k^2 |\hat{\phi}(k)|^2 dk \end{aligned}$$

Supponiamo inizialmente che $\phi \in \mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R})$ normalizzata a 1, allora:

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} k^2 |\hat{\phi}(k)|^2 dk \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{\phi}'(k)|^2 dk \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi'(x)|^2 dx \end{aligned}$$

⁸E'interessante notare che le onde monocromatiche sono in certo senso la massima espressione del non avere supporto compatto o massima delocalizzazione, in quanto le loro trasformate, o più propriamente della funzione costante 1, è la delta di Dirac massima espressione della localizzazione

Osservando che:

$$\begin{aligned}
2\Re \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\phi^*(x)}{dx} x \phi(x) dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \left[\frac{d\phi^*(x)}{dx} \phi(x) + \frac{d\phi(x)}{dx} \phi^*(x) \right] dx \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} x \left[\frac{d\phi^*(x)}{dx} \phi(x) + \frac{d\phi(x)}{dx} \phi^*(x) \right] dx \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{d}{dx} |\phi'(x)|^2 dx \\
&= x |\phi'(x)|^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \|\phi(x)\|_{\mathcal{L}^2}^2 \\
&= -\|\phi(x)\|_{\mathcal{L}^2}^2
\end{aligned}$$

Di conseguenza:

$$\begin{aligned}
\|\phi(x)\|_{\mathcal{L}^2} &= \left| \Re \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\phi^*(x)}{dx} x \phi(x) dx \right| \\
&\leq \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\phi^*(x)}{dx} x \phi(x) dx \right| \\
&\leq \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\phi(x)}{dx} \right|^2 dx \right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\phi(x)|^2 dx \right) \\
&= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\hat{\phi}(k)}{dk} \right|^2 dk \right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\phi(x)|^2 dx \right) \\
&= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} k^2 |\hat{\phi}(k)|^2 dk \right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\phi(x)|^2 dx \right)
\end{aligned}$$

Ovvero:

$$\sigma_1 \sigma_2 \geq \frac{1}{2}$$

Utilizzando la trasformata di Fourier-Plancherel, per la densità di $\mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R})$ in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}, dx)$, si ha la tesi. L'uguaglianza nel caso delle Gaussiane segue svolgendo banalmente il conto. \square

Ad un'onda a monocromatica è possibile associare una fase $\Phi \doteq \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t$, pertanto i punti equifase si muovono con la stessa legge oraria, che in componenti assume la forma $x^i = \frac{\omega}{k^i} t + a$. Tale legge corrisponde ad un moto uniforme di **velocità di fase** $\mathbf{v}_f^i = \frac{\omega}{k^i}$. Per poter identificare un pacchetto d'onde sufficientemente concentrato è necessario potergli associare una velocità. In particolare un pacchetto d'onda può essere rappresentato come:

$$f(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} f(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega(\mathbf{k})t)} d^3 \mathbf{k} \quad (1.6)$$

dove si è supposto che ω abbia una dipendenza funzionale liscia da \mathbf{k} . Supponendo che ω vari poco in un intervallo centrato in \mathbf{k}_0 di larghezza $|\Delta \mathbf{k}|$, possiamo svilupparlo al primo ordine:

$$\omega(\mathbf{k}) \approx \omega(\mathbf{k}_0) + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}$$

Inserendo l'espressione approssimata della **legge di dispersione** nell'integrale (1.6), otteniamo:

$$f(\mathbf{x}, t) \approx \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} f(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - (\omega(\mathbf{k}_0) + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0})t]} d^3 \mathbf{k}$$

La grandezza $\nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}$ è detta **velocità di gruppo**, poiché è la velocità con cui trasla il pacchetto d'onda

1.2 L'equazione di Schrödinger

1.2.1 Derivazione dell'equazione di Schrödinger

De Broglie aveva intuito come ad una particella dovesse essere associata un'onda, ma non riuscì a dare a questa idea una formulazione matematica rigorosa. Nel 1926, Erwin Schrödinger derivò l'equazione differenziale che regola la propagazione dell'onda di materia, la cui esistenza era stata postulata l'anno precedente

1.2.1.1 Rudimenti di Calcolo delle Variazioni

Prima di mostrare la derivazione dell'equazione di Schrödinger, introduciamo qualche rudimento di calcolo delle variazioni:

Definizione 1.2.1 (Funzionale). Sia $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ aperto, allora un operatore

$$F : \mathcal{M}_L \subset \mathcal{L}^2(\Omega, d^n \mathbf{x}) \rightarrow \mathbb{R}$$

si dice **funzionale** (Per approfondire si veda (C.21))

In generale, il **calcolo delle variazioni** è la branca dell'analisi matematica che si occupa dei **punti stazionari** detti **estremali** dei funzionali e delle loro proprietà. Per trovare questi punti stazionari, storicamente sono state introdotte due estensioni del gradiente di una funzione: la **derivata debole di Gateaux** e la **derivata di Frechet**. Per evitare di appesantire ulteriormente la trattazione, utilizziamo la prima nozione di derivata "funzionale", in quanto la seconda, nonostante sia molto più potente, necessita di strumenti più raffinati⁹ che non sono rilevanti al fine del discorso elementare che vogliamo fare.

La derivata di Gateaux si ottiene estendendo il concetto di **derivata direzionale** in \mathbb{R}^n . E' noto infatti che una funzione $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, per il teorema di Fermat, ammette un punto stazionario $p \in \Omega$, se e soltanto se:

$$\nabla f|_p = 0$$

Chiamiamo derivata direzionale di una funzione f differenziabile nella direzione $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^n$, la quantità:

$$\nabla f|_p \cdot \mathbf{u} \tag{1.7}$$

Se $p \in \Omega$ è stazionario, la quantità (1.7) si annulla per ogni \mathbf{u} . Tale nozione può essere facilmente estesa nel caso di funzionali:

Definizione 1.2.2 (Derivata Debole di Gateaux). Dato un funzionale differenziabile¹⁰ $F : \mathcal{M}_L \subset \mathcal{L}^2([a, b], dx) \rightarrow \mathbb{R}$, siano $f, g \in \mathcal{M}_L$ ed $\alpha \in (-\delta_g, \delta_g)$ (dipendente da g) tali che $f + \alpha g \in \mathcal{M}_L$, se esiste il seguente limite:

$$\delta F[f, g] \doteq \left. \frac{d}{d\alpha} F[f + \alpha g] \right|_{\alpha=0} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{F[f + \alpha g] - F[f]}{\alpha}$$

viene detto **derivata debole di Gateaux**. Nelle ipotesi precedenti, la funzione $f \in \mathcal{M}_L$ è un punto stazionario secondo Gateaux per il funzionale F , se e solo se:

$$\delta F[f, g] = 0$$

per ogni $g \in \mathcal{M}_L$

⁹come gli spazi vettoriali topologici localmente convessi

¹⁰Un funzionale $F : \mathcal{M}_L \subset \mathcal{L}^2([a, b], dx) \rightarrow \mathbb{R}$ si dice differenziabile, se comunque scelta una funzione $f \in \mathcal{M}_L \cap \mathcal{C}^1$, $F[f]$ è differenziabile per ogni $x \in [a, b]$; la differenziabilità sul bordo in un chiuso è definita come differenziabilità negli stessi punti visti come elementi di un aperto che include il chiuso

1.2.1.2 Il Principio di Minima Azione e di Fermat

Sfruttando la nozione di derivata di Gateaux, dimostriamo l'equivalenza con le equazioni del moto con il principio cardine della meccanica classica: il **Principio di Minima azione**. A partire da questo verranno derivati il **principio di Maupertuis** e quello di **Fermat**.

Consideriamo un sistema di N punti materiali, descritti da un sistema di coordinate naturali naturali (t, q^1, \dots, q^n) su \mathbb{V}^{n+1} variabili nell'insieme $[a, b] \times \Omega$ con $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ aperto. Supponiamo che il sistema sia descritto unicamente da una lagrangiana $\mathcal{L} : I \times \Omega \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ di classe \mathcal{C}^2 congiuntamente in tutte le variabili, definita rispetto ad un certo sistema di riferimento \mathcal{I} , che in seguito ometteremo per evitare di appesantire la trattazione. Fissati due punti $\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b \in \Omega$, definiamo il **funzionale d'azione**:

$$\mathcal{I}_{\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b}[\gamma] \doteq \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(t, \mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) dt$$

dove le curve:

$$\begin{aligned} \gamma : I &\rightarrow \Omega \\ t &\mapsto (q^1, \dots, q^n) \end{aligned}$$

sono di classe \mathcal{C}^2 e sono tali che $\gamma(t_a) = \mathbf{q}_a$ e $\gamma(t_b) = \mathbf{q}_b$. Poiché Ω è aperto e $\gamma(I)$ è compatto, possiamo considerare un ricoprimento finito di $\gamma(I)$ totalmente contenuto in Ω . Possiamo dunque considerare una perturbazione parametrizzata in α di γ dovuta ad un'altra curva η di classe \mathcal{C}^2 (tale che $\eta(t_a) = \eta(t_b) = \mathbf{0}$) che sia totalmente contenuta in questo ricoprimento; in questo modo $\gamma + \alpha\eta$ ha le stesse proprietà di γ ed ha senso usare la derivata di Gateaux per trovare i punti stazionari del funzionale d'azione.

Teorema 1.2.3 (Principio di Minima Azione). *Nelle ipotesi precedenti, una curva $\gamma : I \rightarrow (q^1(t), \dots, q^n(t))$ tale che $\gamma(t_a) = \mathbf{q}_a$ e $\gamma(t_b) = \mathbf{q}_b$, risolve le equazioni di Eulero-Lagrange per la lagrangiana $\mathcal{L} : I \times \Omega \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ di classe \mathcal{C}^2 se e soltanto se:*

$$\delta \mathcal{I}[\gamma] = 0$$

Dimostrazione. Consideriamo una curva $\eta : I \rightarrow \Omega$ di classe \mathcal{C}^2 , tale che $\eta(t_a) = \eta(t_b) = \mathbf{0}$ e per ogni $\alpha \in (-\delta_\eta, \delta_\eta)$, la curva $\gamma + \alpha\eta \in \Omega$, allora per costruzione:

$$\mathcal{I}_{\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b}[\gamma + \alpha\eta] = \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(t, \gamma(t) + \alpha\eta(t), \dot{\gamma}(t) + \alpha\dot{\eta}(t)) dt$$

Calcoliamone la derivata di Gateaux usando il teorema della convergenza dominata:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{I}_{\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b}[\gamma] &= \left. \frac{d}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} \mathcal{I}_{\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b}[\gamma + \alpha\eta] \\ &= \left. \frac{d}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(t, \gamma(t) + \alpha\eta(t), \dot{\gamma}(t) + \alpha\dot{\eta}(t)) dt \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \eta \cdot \nabla_{\gamma} \mathcal{L}(t, \gamma(t), \dot{\gamma}(t)) + \dot{\eta} \cdot \nabla_{\dot{\gamma}} \mathcal{L}(t, \gamma(t), \dot{\gamma}(t)) dt \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \eta \cdot \left(\nabla_{\gamma} \mathcal{L}(t, \gamma(t), \dot{\gamma}(t)) - \frac{d}{dt} \nabla_{\dot{\gamma}} \mathcal{L}(t, \gamma(t), \dot{\gamma}(t)) \right) \Big|_{(t, \gamma, \dot{\gamma})} dt \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \sum_{k=1}^n \eta^k \left(\frac{\partial \mathcal{L}(t, \gamma(t), \dot{\gamma}(t))}{\partial q^k} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}(t, \gamma(t), \dot{\gamma}(t))}{\partial \dot{q}^k} \right) \Big|_{(t, \gamma, \dot{\gamma})} dt^{11} \end{aligned}$$

Da ciò si vede facilmente che se la curva γ risolve le equazioni di Eulero-Lagrange, allora è un punto stazionario del funzionale d'azione. Di contro per arbitrarietà di η , se il termine tra parentesi non si annullasse (quasi)ovunque su $[t_a, t_b]$, si riuscirebbe a scegliere una funzione η in modo tale da rendere non nullo l'integrale, il che è assurdo \square

Scelto un sistema di coordinate solidali con un sistema di riferimento inerziale in cui i vincoli sono scleronomi, abbiamo che, per il teorema di Jacobi, $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ è un integrale primo e coincide con E . Possiamo dunque specializzare il principio di minima azione per sistemi di questo tipo, definendo l'azione ridotta \mathcal{A} tra due punti $\mathbf{q}_a \doteq \mathbf{q}(t_a)$ e $\mathbf{q}_b \doteq \mathbf{q}(t_b)$:

$$\mathcal{A}_{\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b}[\gamma] \doteq \int_{t_a}^{t_b} (\mathcal{L}(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t)) - \mathcal{H}) dt$$

E' evidente che nelle ipotesi fatte, essendo \mathcal{H} un integrale primo del sistema, l'annullarsi della derivata di Gateaux di \mathcal{A} e della derivata di Gateaux di \mathcal{I} è equivalente. Possiamo dunque definire il **principio di Maupertuis**:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{A}_{\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b}[\gamma] &\doteq \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t)) - \mathcal{H} dt \\ &\equiv \int_{t_a}^{t_b} \mathbf{p}(t) \cdot \dot{\mathbf{q}}(t) dt \\ &= \int_{\mathbf{q}(t_a)}^{\mathbf{q}(t_b)} \sum_{i=1}^N p_i(q^1, \dots, q^n) dq^i \\ &\equiv \int_{\gamma} \sqrt{\mathcal{H} - U(\mathbf{x})} ds = 0 \end{aligned}$$

Nel caso invece di corpi localmente liberi, che attraversano svariate barriere di potenziale, possiamo reinterpretare il principio di minima azione, come principio di **tempo minimo**, ricercando il funzionale che stazionarizza il funzionale tempo di percorrenza del tragitto tra due punti:

$$\delta \mathcal{T}_{\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b} = \delta \int_{t_a}^{t_b} dt = \int_{\mathbf{q}_a}^{\mathbf{q}_b} \frac{ds}{v(\mathbf{q})} \equiv \delta \int_{\mathbf{q}_a}^{\mathbf{q}_b} n(\mathbf{q}) ds = 0$$

Tale principio è detto **principio di Fermat** ed è uno dei cardini dell'ottica geometrica. Nel caso in cui sia possibile trascurare effetti dovuti alla diffrazione, si può estendere il principio di Fermat anche all'ottica ondulatoria considerando come velocità di propagazione la velocità di fase.

Riassumendo il tutto con una notazione più snella, abbiamo dunque che, nel caso di particelle materiali, la traiettoria percorsa da una particella di energia E per portarsi da un punto A ad un punto B nello spazio euclideo sotto l'azione di un campo di forze descritto dal potenziale $U(\mathbf{x})$ è dato dal principio di Maupertuis:

$$\delta \int_A^B \sqrt{E - U(\mathbf{x})} ds = 0 \quad (1.8)$$

mentre nel caso della propagazione di un gruppo di onde, di cui è possibile trascurarne gli effetti dovuti alla diffrazione, il cammino geometrico seguito da un pacchetto d'onde di frequenza media ν in un mezzo avente legge di rifrazione $v_f(\mathbf{x}, \nu)$ è dato dal principio di Fermat:

$$\delta \int_A^B \frac{1}{v_f(\mathbf{x}, \nu)} ds = 0 \quad (1.9)$$

1.2.1.3 Derivazione di Fermi

Dal punto di vista formale vi sono evidenti analogie tra il moto di una particella e la propagazione di un pacchetto d'onde in approssimazione di ottica geometrica:

Tabella 1.1: Confronto analogie moto particella e propagazione onde

Particella materiale	Gruppo di onde
Energia della particella E	Frequenza media del gruppo $< \nu >$
Potenziale del campo $U(\mathbf{x})$	Legge di rifrazione $v_f = v_f(\mathbf{x}, \nu)$
Principio di Maupertuis	Legge di Fermat
Velocità della particella $v_p = \sqrt{\frac{2}{m}[E - U(\mathbf{x})]}$	Velocità di gruppo $v_g = \frac{1}{v_f(\mathbf{x}, \nu)} + \nu \frac{d}{d\nu} \frac{1}{v_f(\mathbf{x}, \nu)}$

Una volta assegnati $U(\mathbf{x})$ e $v_f(\mathbf{x}, \nu)$ di classe \mathcal{C}^2 , se i punti A e B sono sufficientemente vicini, le velocità con cui sono percorse le traiettorie ℓ ed ℓ' rispettivamente dalla particella materiale e dal gruppo di onde sono univocamente determinate¹³.

Per identificare la propagazione ondosa del pacchetto localizzato, in modo tale da poter utilizzare il principio di corrispondenza, con il moto di una particella, è necessario stabilire una corrispondenza tra $U(\mathbf{x})$ e $E(\nu)$ rispettivamente con la legge di rifrazione $v_f(\mathbf{x}, \nu)$ e la frequenza media del pacchetto $< \nu >$. Per tale motivo, affinché $\ell \equiv \ell'$, sono necessarie le seguenti condizioni:

1. $\frac{1}{v_f(\mathbf{x}, \nu)} = f(\nu) \sqrt{E(\nu) - U(\mathbf{x})}$ dove $f(\nu)$ è una costante di proporzionalità
2. $v = v_g$

Usando le relazioni in tabella (1.1), le equazioni (1.8) e (1.9), si può riscrivere l'uguaglianza sulle velocità come:

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m}(E(\nu) - U(\mathbf{x}))}} = f(\nu) \sqrt{E(\nu) - U(\mathbf{x})} + \nu \left(\frac{df}{d\nu} \sqrt{E(\nu) - U(\mathbf{x})} + \frac{f(\nu)}{2\sqrt{E(\nu) - U(\mathbf{x})}} \frac{dE(\nu)}{d\nu} \right) \quad (1.10)$$

Tale identità deve essere valida per ogni \mathbf{x} , pertanto, poiché l'unico termine in cui compare la dipendenza da \mathbf{x} è in $\sqrt{E(\nu) - U(\mathbf{x})}$, i coefficienti relativi a questi termini a sinistra e a destra dell'uguaglianza devono coincidere:

$$\begin{cases} f(\nu) + \nu \frac{df(\nu)}{d\nu} = 0 \\ \frac{\nu f(\nu)}{2} \frac{dE(\nu)}{d\nu} = \sqrt{\frac{m}{2}} \end{cases}$$

La prima equazione può essere riscritta usando la regola di Leibniz come $\frac{d(f(\nu)\nu)}{d\nu} = 0$, da cui otteniamo che la soluzione è $f = \frac{a}{\nu}$. La seconda equazione, si risolve facilmente tenendo conto che $f = \frac{a}{\nu}$, e dà come risultato $E(\nu) = \frac{\sqrt{2m}}{a} \nu + b$. Poiché le equazioni di Eulero-Lagrange sono invarianti per addizione alla Lagrangiana del sistema $\mathcal{L}|_{\mathcal{I}}$ di una derivata totale nel tempo di una funzione $g = g(t, q^1, \dots, q^n)$, possiamo omettere il termine costante b all'energia che non dà contributo alle equazioni del moto. Dalla relazione di Plack, abbiamo che $\frac{\sqrt{2m}}{a} = h$ e quindi $f = \frac{\sqrt{2m}}{h\nu}$. Sostituendo quanto trovato nella (1.10) abbiamo che:

$$v_t(\mathbf{x}, \nu) = \frac{h\nu}{\sqrt{2m}} \frac{1}{\sqrt{h\nu - U(\mathbf{x})}} \quad (1.11)$$

e quindi la lunghezza d'onda media relativa al pacchetto è:

$$< \lambda > = \frac{h}{|\mathbf{p}|} = \frac{v_t}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2m}} \frac{1}{\sqrt{h\nu - U(\mathbf{x})}}$$

che è la relazione di de Broglie ricavata nel paragrafo precedente.

¹³I sistemi di equazioni differenziali ordinarie del primo ordine $\dot{\mathbf{X}} = \mathbf{F}(\mathbf{X}, t)$ con \mathbf{F} Lipschitziana, ammettono un'unica soluzione locale quando vengono assegnate condizioni iniziali e non al contorno. E' possibile mostrare che se i punti delle condizioni al contorno sono sufficientemente vicini allora la soluzione comunque esiste ed è unica

Abbiamo quindi trovato un'onda avente relazione di dispersione (1.11), pertanto sfruttando la teoria della propagazione ondosa in mezzi dispersivi, possiamo rappresentare la soluzione come sovrapposizione di componenti monocromatiche:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\Phi}(\mathbf{x}, \omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.12)$$

ciascuna delle quali soddisfa l'equazione:

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{x}, t, \omega) - \frac{1}{v_f(\mathbf{x}, \omega)} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x}, t, \omega)}{\partial t^2} = 0$$

Possiamo dunque passare a studiare il problema nello spazio di Fourier, in cui i coefficienti $\hat{\Phi}(\mathbf{x}, \omega)$, soddisfano l'equazione di Helmholtz:

$$\nabla^2 \hat{\Phi}(\mathbf{x}, \omega) + \frac{\omega^2}{v_t^2(\mathbf{x}, \omega)} \hat{\Phi}(\mathbf{x}, \omega) = 0$$

Utilizzando la relazione di dispersione (1.11) e moltiplicando a destra e sinistra per $\frac{\hbar^2}{2m}$, otteniamo:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \hat{\Phi}(\mathbf{x}, \omega) + [\hbar\omega - U(\mathbf{x})] \hat{\Phi}(\mathbf{x}, \omega) = 0$$

Per comodità riscriviamo la trasformata di Fourier (1.12), nel seguente modo:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \int_0^{+\infty} [\hat{\Phi}_+(\mathbf{x}, \omega) e^{-i\omega t} + \hat{\Phi}_-(\mathbf{x}, \omega) e^{i\omega t}] d\omega$$

La derivata temporale di ciascuna componente monocromatica è:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t, \omega)}{\partial t} = -i\omega \hat{\Phi}_+(\mathbf{x}, \omega) e^{-i\omega t} + i\omega \hat{\Phi}_-(\mathbf{x}, \omega) e^{i\omega t}$$

Pertanto il primo addendo soddisfa l'**equazione di Schrödinger**:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_+(\mathbf{x}, t, \omega)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{x}) \right] \Phi_+(\mathbf{x}, t, \omega) \quad (1.13)$$

mentre il secondo soddisfa l'**equazione di Schrödinger coniugata** :

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_-(\mathbf{x}, t, \omega)}{\partial t} = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{x}) \right] \Phi_-(\mathbf{x}, t, \omega) \quad (1.14)$$

L'aspetto notevole dell'equazione (1.13) è che in nessun coefficiente appare la frequenza, pertanto, sono soluzioni non solo le componenti monocromatiche, ma anche il pacchetto d'onda totale. Tale equazione è stata ricavata per pacchetti d'onda molto localizzati, sfruttando le leggi dell'ottica geometrica che valgono quando la lunghezza d'onda della luce esaminata sia molto maggiore delle dimensioni degli oggetti con cui interagisce. Pertanto quanto meno teoricamente, tale legge dovrebbe valere solo quando $U(\mathbf{x})$ varia molto lentamente rispetto alla lunghezza d'onda. In realtà è possibile porre come caposaldo della nuova teoria quantistica proprio questa equazione utilizzandola come predizione teorica per dati sperimentali.

E' comunque interessante notare come l'equazione (1.13) per come è stata ricavata non è relativisticamente invariante, in quanto il principio di Maupertuis utilizzato coinvolge l'azione ridotta classica calcolata a partire dalla Lagrangiana ed Hamiltoniana classica. La correzione ovvia a questo problema consiste nel ripercorrere gli stessi passi partendo dalla varianti relativistiche delle due funzioni. Nel caso di una particella libera se sostituiamo ad \mathcal{L} e \mathcal{H} :

$$\mathcal{L}_{rel} = -mc^2 \sqrt{1 + g_{ij} \partial_0 dq^i \partial_0 dq^j}$$

$$\mathcal{H}_{rel} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + g_{ij} \partial_0 dq^i \partial_0 dq^j}}$$

otteniamo la cosiddetta **equazione di Klein-Gordon**¹⁴:

$$\square^2 \Phi(\mathbf{x}, t) + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Phi(\mathbf{x}, t) = 0$$

Tale equazione descrive egregiamente il moto di particelle scalari, ovvero prive di spin, ma presenta l'inconveniente di non ammettere un'interpretazione probabilistica naturale.

Nel caso di particelle di spin semi-intero aventi massa m_0 , l'equazione che li descrive è invece quella di **Dirac**, ottenuta come una sorta di fattorizzazione matriciale dell'equazione di Klein-Gordon:

$$(i\gamma^k \partial_k - m_0 I) \Psi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}) = 0$$

dove $\Psi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x})$ è una funzione d'onda a quattro componenti detta **spinore**, I è la matrice identità mentre γ^k sono le matrici di Dirac:

$$\begin{aligned} \gamma^0 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \gamma^1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \gamma^2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & -1 & 0 \\ -i & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \gamma^3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dall'operatore di Dirac si può ottenere l'operatore di Klein-Gordon:

$$(i\gamma_{\mu\nu}^k \partial_k - m_0 I_{\mu\nu})(i\gamma_{\mu\nu}^k \partial_k + m_0 I_{\mu\nu}) = -(\partial^l \partial_l + m_0^2) I_{\mu\nu}$$

1.2.2 Interpretazione Statistica della funzione d'onda

Una volta ricavata l'equazione di Schrödinger, occorre dare un'interpretazione fisica alla funzione d'onda $\Phi(\mathbf{x}, t)$ e trovarne la relazione con la dinamica materiale di un sistema. A tale problema diede una risposta Born sulla base di esperimenti di scattering eseguiti in quel periodo per dimostrare la validità dell'ipotesi di De Broglie. Nei processi di diffusione infatti, una particella libera come ad esempio un'elettrone o una particella α , a cui è associata un'onda piana ben confinata, va ad occupare dopo l'interazione con i nuclei dei reticoli tutto lo spazio come un'onda sferica. Ora, poiché gli esperimenti di diffusione comunque rilevano uno ad uno gli urti delle particelle su delle lastre fotografiche, la funzione d'onda non può coincidere con la particella stessa. In tal caso infatti la carica e soprattutto la massa si distribuirebbero in tutto lo spazio, rendendo impossibile l'identificazione dell'elettrone in termini di particella puntiforme compatibile con l'evidenza sperimentale di lampi localizzati in piccole regioni della lastra. Facendo i calcoli, Born si rese conto che il modulo quadro della funzione d'onda $|\Phi(\mathbf{x}, t)|^2$ varia con l'angolo di deflessione in modo tale che, laddove $|\Phi(\mathbf{x}, t)|^2$ è maggiore, il numero di particelle rivelate, a parità di flusso incidente, è maggiore. Sulla base di questi ragionamenti, Born concluse che la grandezza $|\Phi(\mathbf{x}, t)|^2$ è proporzionale alla probabilità di trovare un elettrone nella posizione \mathbf{x} al tempo t , e dunque, grazie a questo tipo di argomentazione, la funzione d'onda acquisisce un **carattere statistico**. In questo modo si riesce ad accordare due comportamenti tanto diversi come quello ondulatorio e particellare che coesistono nel moto della materia. Quelle che vengono classicamente chiamate particelle, sono ancora localizzabili nel senso che lasciano una loro traccia materiale nell'urto con altri oggetti come ad esempio nell'effetto fotoelettrico, ma la loro traiettoria non è osservabile né predicibile, se non nel limite del principio di corrispondenza. Tutto ciò che si riesce ad associare in generale al moto di una particella è la probabilità di trovarla in una determinata posizione \mathbf{x} ad un determinato tempo t e grazie a ciò fare delle **predizioni statistiche sul possibile esito delle misure di**

¹⁴E'doveroso dire che Schrödinger derivò tale equazione ben prima di Klein-Gordon e anche della stessa equazione di Schrödinger, ma si accontentò della versione non relativistica che si accordava meglio alle osservazioni sperimentali. Oggi sappiamo che gli effetti dovuti allo spin bilanciano parzialmente gli effetti relativistici

grandezze fisiche correlate. In virtù dell'interpretazione statistica della funzione d'onda, la grandezza $|\Phi(\mathbf{x}, t)|^2$ deve rappresentare una **densità di probabilità** e quindi:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Phi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3\mathbf{x} = 1$$

Pertanto affinché una funzione possa essere considerata una funzione d'onda è necessario che sia al quadrato sommabile, in modo tale da poter essere normalizzata. Nella soluzione dell'equazione di Schrödinger dovrà essere posta come ulteriore condizione che $\Phi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$

1.3 L'operatore di Schrödinger

Nella sezione precedente abbiamo ricavato l'equazione di Schrödinger usando il principio di corrispondenza e due cardini della fisica classica, il principio di minima azione e quello di Fermat:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\mathbf{x}, t) \quad (1.15)$$

dove $\hat{H} \doteq -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{x}, t)$. Nelle ipotesi del teorema di Jacobi (vincoli scleronomi)¹⁵, $U(\mathbf{x}, t) \equiv U(\mathbf{x})$ e \hat{H} coincide con l'operatore di Energia. D'ora in poi supporremo che il potenziale $U(\mathbf{x})$ sia della forma:

$$U(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \frac{g_i}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} + V(\mathbf{x})$$

dove $g_i \in \mathbb{R}$ e $V(\mathbf{x})$ è una funzione **continua** ad eccezione di un **numero finito di superfici su cui possiede discontinuità finite, inferiormente limitata** e dominata all'infinito da un polinomio di qualche grado¹⁶. Quasi tutti i potenziali elementari di interesse fisico rientrano nella categoria, come ad esempio:

1. Potenziale Coulombiano

$$U(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$$

2. Potenziale di Yukawa

$$U(\mathbf{x}) = -g \frac{e^{-\mu|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$$

3. Buca Quadrata

$$U(\mathbf{x}) = \begin{cases} -U_0 & |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \leq \alpha \\ 0 & |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| > \alpha \end{cases}$$

4. Potenziale Armonico

$$U(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}(a^2 x^2 + b^2 y^2 + c^2 z^2)$$

1.3.1 La soluzione fondamentale dell'operatore di Schrödinger e le sue Proprietà

Consideriamo il caso di una **particella quantistica non relativistica libera**, allora l'equazione (1.15) diventa:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi(\mathbf{x}, t) = 0$$

Ricerchiamone la soluzione fondamentale (C.2.3):

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) = \delta(\mathbf{x}) \delta(t) \quad (1.16)$$

¹⁵Di seguito nella trattazione, supporremo sempre di essere nelle ipotesi del teorema di Jacobi

¹⁶Funzioni di questo tipo sono dette **a crescita algebrica**

Trasformiamo a destra e sinistra nello spazio, ottenendo:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2 \right] \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k}, t) = \delta(t)$$

Ora, in virtù del teorema (C.2.4), studiamo il problema di Cauchy:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2 \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k}, t) \\ \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k}, 0) = \frac{1}{i\hbar} \end{cases}$$

la cui soluzione è:

$$\hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{i\hbar} \exp\left(-\frac{i\hbar t}{2m} |\mathbf{k}|^2\right)$$

Pertanto la soluzione fondamentale dell'operatore (1.16) nello spazio di Fourier è:

$$\hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k}, t) = \frac{\theta(t)}{i\hbar} \exp\left(-\frac{i\hbar t}{2m} |\mathbf{k}|^2\right) \quad (1.17)$$

Antitrasformando, otteniamo la soluzione fondamentale dell'operatore di Schrödinger:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) &= \frac{\theta(t)}{i\hbar(2\pi)^n} \prod_{j=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{i\hbar t}{2m} (k^j k_j) + ik^j x_j\right) dk^j \\ &= \frac{\theta(t)}{i\hbar(2\pi)^n} \prod_{j=1}^n \exp\left(\frac{im(x^j)^2}{2\hbar t}\right) \sqrt{\frac{2m}{\hbar t}} e^{-i\frac{\pi}{4}\sqrt{\frac{2m}{\hbar t}}} \\ &= \frac{\theta(t)}{\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \exp\left(\frac{im|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right) \exp\left(-i\frac{(2+n)\pi}{4}\right) \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Ad esempio nel caso di una particella libera con un grado di libertà, la soluzione fondamentale è:

$$\mathcal{E}(x, t) = -\frac{\theta(t)}{\sqrt{2\hbar}} (1+i) \sqrt{\frac{m}{2\hbar t\pi}} \exp\left(\frac{im}{2\hbar t} x^2\right)$$

Teorema 1.3.1 (Proprietà della soluzione fondamentale dell'operatore di Schrödinger). *La distribuzione (1.18) presenta le seguenti proprietà:*

1. $\int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) d^n \mathbf{x} = \frac{\theta(t)}{i\hbar}$
2. $\lim_{t \rightarrow 0} \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{i\hbar} \delta(\mathbf{x})$
3. Sia \mathcal{D} la classe di funzioni finite che si annullano per $t < 0$, allora esiste ed è unica in \mathcal{D} , la convoluzione:

$$F(\mathbf{x}, t) \doteq \int_0^t \int_{\mathbb{R}^n} f(\boldsymbol{\xi}, \tau) \mathcal{E}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}, t - \tau) d^n \boldsymbol{\xi} d\tau$$

La funzione $F(\mathbf{x}, t)$ soddisfa la stima:

$$|F(\mathbf{x}, t)| \leq \frac{t}{\hbar} \sup_{0 \leq t \leq T} |f(\boldsymbol{\xi}, t)| \quad (1.19)$$

e la condizione iniziale $F(\mathbf{x}, t) \rightarrow 0$ per ogni $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ se $t \rightarrow 0$

4. Se $f \in \mathcal{C}^2(t \geq 0)$ e tutte le sue derivate fino al secondo ordine incluso sono limitate in ogni banda, si ha che $F(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{C}^2(t > 0) \cap \mathcal{C}^1(t \geq 0)$

Dimostrazione. La somiglianza dell'equazione di Schrödinger con l'equazione del calore, suggerisce la trasformazione di coordinate $t \rightarrow -it'$, per ricondurre la prima alla seconda. Grazie a questo

stratagemma, possiamo utilizzare la soluzione fondamentale dell'equazione del calore¹⁷, per dimostrare le proprietà precedenti. Dunque la soluzione fondamentale di (1.18) dopo la rotazione immaginaria, diventa:

$$\mathcal{E}(\mathbf{x}, -it) = \frac{\theta(-it)}{i\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \exp\left[-\frac{m|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right] \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}}$$

Dunque, dimostriamo le proprietà di (1.18):

1. Calcoliamo l'integrale spaziale di $\mathcal{E}(\mathbf{x}, -it)$:

$$\begin{aligned} \frac{\theta(-it)}{i\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \int_{\mathbb{R}^n} \exp\left[-\frac{m|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right] d^n \mathbf{x} &= \frac{\theta(-it)}{i\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \prod_{j=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{mx^j x_j}{2\hbar t}\right] dx^j \\ &= \frac{\theta(-it)}{i\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \prod_{j=1}^n \sqrt{\frac{2\hbar t\pi}{m}} \\ &= \frac{\theta(-it)}{i\hbar} \end{aligned}$$

Tornando al tempo reale e considerando solo $t \geq 0$, abbiamo che:

$$\frac{\theta(-it)}{i\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \int_{\mathbb{R}^n} \exp\left[-\frac{m|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right] d^n \mathbf{x} = \frac{1}{i\hbar}$$

2. Per dimostrare l'asserto, valutiamo il limite debole della successione $\{\mathcal{E}_{-it}(\mathbf{x})\}_{t \in \mathbb{R}}$, scegliendo una funzione test reale $\psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} |\langle \mathcal{E}_{-it}(\mathbf{x}) | \psi(\mathbf{x}) - \psi(\mathbf{0}) \rangle| &= \lim_{t \rightarrow 0} \left| \frac{\theta(-it)}{i\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \int_{\mathbb{R}^n} \exp\left[-\frac{m|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right] \psi(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \right| \\ &= \lim_{t \rightarrow 0} \left| \frac{\theta(-it)}{i\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\int_{\mathbb{R}^n} \exp\left[-\frac{m|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right] [\psi(\mathbf{x}) - \psi(\mathbf{0})] d^n \mathbf{x} \right) \right| \\ &\leq \lim_{t \rightarrow 0} \frac{|\theta(-it)|}{\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{n}{2}} \left[\sup_{\mathbb{R}^n} |\psi(\mathbf{x}) - \psi(\mathbf{0})| \int_{\mathbb{R}^n} \exp\left[-\frac{m|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right] d^n \mathbf{x} \right] \\ &\leq \lim_{t \rightarrow 0} \frac{|\theta(-it)|}{\hbar} \sup_{\mathbb{R}^n} \left| \psi\left(\mathbf{y} \sqrt{\frac{2\hbar t}{m}}\right) - \psi(\mathbf{0}) \right| \\ &= \lim_{t \rightarrow 0} \frac{|\theta(t)|}{i\hbar} \sup_{\mathbb{R}^n} \left| \psi\left(\mathbf{y} \sqrt{\frac{2\hbar t}{m}}\right) - \psi(\mathbf{0}) \right| \\ &= 0 \end{aligned}$$

Dunque abbiamo che $\lim_{t \rightarrow 0} |\langle \mathcal{E}_{-it}(\mathbf{x}) | \psi \rangle| \rightarrow \frac{\psi(\mathbf{0})}{i\hbar}$, perciò la successione $\{\mathcal{E}_{-it}(\mathbf{x})\}_{t \in \mathbb{R}} \rightarrow \frac{\delta(\mathbf{x})}{i\hbar}$.

¹⁷che è una distribuzione assolutamente integrabile ed estremamente forte in termini di convergenza

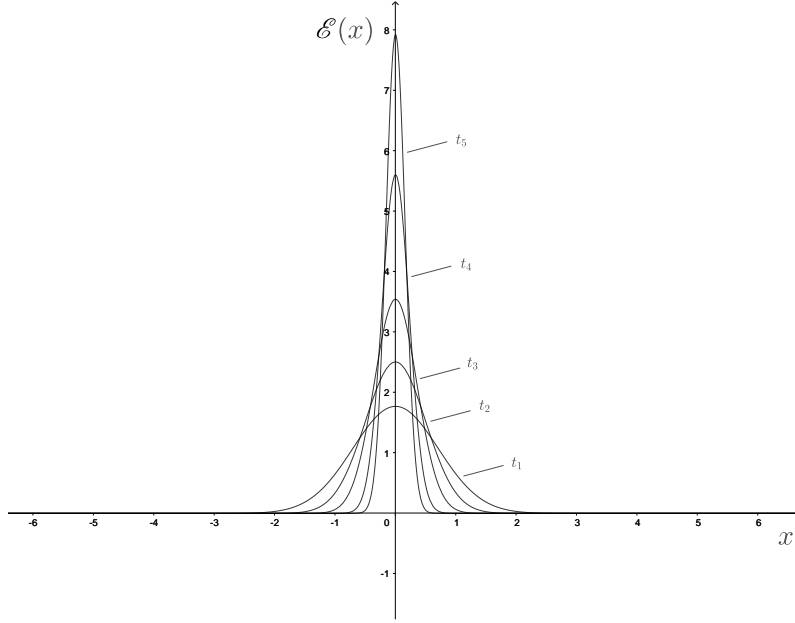


Figura 1.2: Successione $t_{i+1} < t_i$ di soluzioni fondamentali dell'operatore di Schrödinger unidimensionale dopo la trasformazione $t \rightarrow -it$

3. Nelle ipotesi fatte, le funzioni \mathcal{E} ed f sono localmente integrabili in \mathbb{R}^{n+1} , pertanto la loro convoluzione:

$$\mathcal{E} * f = i \int_0^{it} \int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{E}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}, -it + i\tau) f(\boldsymbol{\xi}, -i\tau) d^n \boldsymbol{\xi} d\tau$$

è localmente integrabile in \mathbb{R}^{n+1} . Considerando semplicemente il caso $t > 0$, infatti possiamo scrivere la seguente catena di disuguaglianze:

$$\begin{aligned} h(\mathbf{x}, -it) &\doteq \int_0^{it} \int_{\mathbb{R}^n} |f(\boldsymbol{\xi}, -i\tau)| \frac{1}{\hbar(4\pi)^{\frac{n}{2}}} \exp\left[-\frac{m|\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}|^2}{2\hbar(t - \tau)}\right] \left(\frac{2m}{\hbar(t - \tau)}\right)^{\frac{n}{2}} d^n \boldsymbol{\xi} d\tau \\ &\leq \sup_{0 \leq \tau \leq it} |f(\boldsymbol{\xi}, -i\tau)| \int_0^{it} \frac{1}{i\hbar} d\tau \\ &= \frac{t}{\hbar} \sup_{0 \leq \tau \leq it} |f(\boldsymbol{\xi}, -i\tau)| \\ &= \frac{t}{\hbar} \sup_{0 \leq \tau \leq t} |f(\boldsymbol{\xi}, \tau)| \end{aligned} \tag{1.20}$$

Quindi la funzione $|F(\mathbf{x}, t)| \leq h(\mathbf{x}, t)$ e si annulla per $t < 0$, di conseguenza appartiene alla classe \mathcal{D} . Inoltre dalla stima (1.19), abbiamo immediatamente che F soddisfa la condizione iniziale di annullamento.

4. A partire dalla definizione di $F(\mathbf{x}, -it)$, possiamo usare il teorema della convergenza dominata e la stima (1.19) per dimostrare l'asserto

□

1.3.2 Proprietà dell'operatore hamiltoniano \hat{H}

Per poter studiare le proprietà dell'operatore \hat{H} , occorre specificarne il dominio di definizione (C.21); inizialmente supponiamo che l'operatore \hat{H} sia definito sull'insieme:

$$\mathcal{D}_0(\hat{H}) \doteq \{f(\mathbf{x}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3 \mathbf{x}) \cap C^2(\mathbb{R}^3) | \hat{H}f(\mathbf{x}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3 \mathbf{x})\}$$

Nelle ipotesi fatte sul potenziale, abbiamo che $\mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R}^3) \subset \mathcal{S}(\mathbb{R}^3) \subset \mathcal{D}_0(\hat{H})$. Usando la seconda identità di Green (B.2), abbiamo subito che l'operatore \hat{H} è autoaggiunto ed hermitiano in quanto $\mathcal{D}_0(\hat{H})$ è denso in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$. Inoltre nella classe scelta per i potenziali $U(\mathbf{x})$, l'operatore \hat{H} risulta non solo autoaggiunto, ma anche **essenzialmente autoaggiunto** sui domini $\mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R}^3)$, $\mathcal{S}^\infty(\mathbb{R}^3)$ e $\mathcal{D}_0(\hat{H})$. In virtù di ciò abbiamo che l'insieme degli autovalori propri di \hat{H} è discreto e pertanto è detto **spettro discreto**. Se gli autovalori sono tutti semplici, gli autovettori potranno essere numerati con gli stessi numeri degli autovalori corrispondenti. In caso contrario si scriverà ad esempio l'autovettore s -esimo relativo all'autovalore n -esimo come ϕ_{ns} . Studiamo dunque l'equazione agli autovalori per l'operatore \hat{H} :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{x}) \right) \phi(\mathbf{x}) = E \phi(\mathbf{x}) \quad (1.21)$$

intesa come equazione differenziale alle derivate parziali per un operatore ellittico per funzioni $\mathcal{C}^2(\mathbb{R})$. Se $U(\mathbf{x})$ è ovunque continuo, l'equazione ammette infinite soluzioni dipendenti da funzioni arbitrarie, definite nelle **condizioni al bordo**. In particolare possono essere assegnati i valori della soluzione sul bordo di una determinata superficie (**condizioni di Dirichlet**), il valore della sua derivata normale (**condizioni di Neumann**) o perfino una combinazione lineare delle due precedenti (**condizioni di Robin**). Il problema però deve essere studiato nel dominio dell'operatore \hat{H} , pertanto è necessario richiedere inoltre che le funzioni siano $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$. E' dunque evidente che la soluzione potrà soddisfare tale richiesta aggiuntiva solamente in corrispondenza di determinati valori reali e discreti di E , ovvero gli autovalori propri di \hat{H} in $\mathcal{D}(\hat{H})$. Nel caso di potenziali discontinui, l'equazione (1.21) non ammette soluzioni nella classe $\mathcal{C}^2(\mathbb{R}^3)$, poiché generalmente le soluzioni hanno almeno una derivata seconda discontinua quando vengono estese alle singolarità del potenziale. Inoltre anche nel caso in cui non vi siano singolarità nel potenziale $U(\mathbf{x})$, le autofunzioni di \hat{H} potrebbero trovarsi in un insieme più ampio di $\mathcal{D}_0(\hat{H})$. L'equazione agli autovalori (1.21) su $\mathcal{D}(\hat{H})$ può essere riscritta per ogni $\psi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}_0(\hat{H})$ come:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \phi^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = E \int_{\mathbb{R}^3} \phi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}$$

Poiché \hat{H} è essenzialmente autoaggiunto in $\mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R}^3)$, supponendo che $\psi(\mathbf{x})$ appartenga a questa classe, possiamo estendere l'identità precedente ad ogni $\phi(\mathbf{x})$ localmente integrabile; dunque si può estendere il concetto di soluzione dell'equazione (1.21) anche a funzioni non in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$ che verranno chiamate, in tal caso, **soluzioni in senso generalizzato**. Le autofunzioni di \hat{H} nella più generale classe $\mathcal{D}(\hat{H})$ sono le soluzioni in senso generalizzato di (1.21) appartenenti ad $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$. Le soluzioni generalizzate dell'equazione (1.21) godono delle seguenti proprietà:

1. Se \mathbf{x} non è punto singolare per $U(\mathbf{x})$, allora $\phi(\mathbf{x})$ è di classe \mathcal{C}^2
2. Al di fuori delle singolarità di $U(\mathbf{x})$, $\phi(\mathbf{x})$ soddisfa l'equazione nel senso ordinario
3. Sulle superfici di singolarità, $\phi(\mathbf{x})$ e la sua derivata normale $\frac{\partial \phi(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{n}}$ ammettono un'estensione continua
4. Per ogni \mathbf{x}_0 punto singolare isolato di $U(\mathbf{x})$, vale che $\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} |\phi(\mathbf{x})| < \infty$

Se $U(\mathbf{x})$ ha delle singolarità, ciò che accade solitamente è che lo spazio viene diviso dalle superfici di discontinuità in regioni connesse dentro cui il potenziale è sufficientemente regolare per far sì che l'equazione (1.21) ammetta una soluzione classica. Grazie alle condizioni sulla continuità della funzione e della derivata normale negli intorni delle superfici singolari, è possibile connettere in modo univoco le varie soluzioni in tutto lo spazio ad eccezione dei punti isolati di singolarità. Le soluzioni ottenute che soddisfano la proprietà 4., sono proprio le soluzioni generalizzate del problema. E' evidente che se il potenziale $U(\mathbf{x})$ risulta una funzione continua, allora le autofunzioni generalizzate in $\mathcal{D}(\hat{H})$ andranno a coincidere con quelle in $\mathcal{D}_0(\hat{H})$.

Come noto, gli autovettori $\{y_{j, s_j}\}_{1 \leq j \leq N}^{\sum_j s_j = N}$ di un operatore autoaggiunto in uno spazio di Hilbert \mathcal{H} di dimensione N formano una base ortonormale di \mathcal{H} . In particolare ogni vettore di $v \in \mathcal{H}$ può essere scritto come:

$$v = \sum_j a^{j, s_j} y_{j, s_j}$$

con $a^{j,s_j} \doteq \langle v | y_{j,s_j} \rangle$. Inoltre possiamo esprimere le seguenti quantità in coordinate come:

1. $\|f\|^2 = a_{j,s_j}^* a^{j,s_j}$
2. Posto $w = b^{j,s_j} y_{j,s_j}$, allora $\langle v | w \rangle = a_{j,s_j}^* b^{j,s_j}$
3. $\hat{H}v = a^{j,s_j} h_{j,s_j} y_{j,s_j}$

Questi risultati non valgono in generale negli spazi infinito dimensionale né per operatori simmetrici né autoaggiunti. Nel caso di questi ultimi però, esistono due generalizzazioni dei corollari del teorema spettrale: la prima si basa sulla definizione di insiemi di proiettori e di una misura a valori di proiezione (**Teorema di risoluzione spettrale**) mentre la seconda introduce accanto agli autovettori propri, una famiglia di autovettori impropri relativi ad uno spettro continuo di autovalori con cui è possibile costruire ogni vettore di \mathcal{H} come serie degli autovalori propri ed integrale degli autovalori impropri (**teorema di sviluppo spettrale**). Grazie a questo metodo si generalizza il concetto di base ortonormale completa, usando autovettori impropri di \hat{H} che non appartengono ad \mathcal{H} . Tali vettori sono soluzioni generalizzate dell'equazione agli autovalori per l'operatore \hat{H} in uno spazio vettoriale più grande di \mathcal{H} in cui \mathcal{H} è denso secondo un'appropriata topologia. Ad esempio nel caso di $\mathcal{H} \equiv \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, lo spazio più generale può essere ad esempio lo spazio delle distribuzioni temperate $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^3)$. Nel caso dell'operatore \hat{H} solitamente gli autovettori impropri sono funzioni ordinarie.

Definizione 1.3.2 (Schiera di Autovettori Impropri per l'operatore \hat{H}). Siano $\{y_E(\mathbf{x})\}$ una famiglia di funzioni ad un parametro tali che:

1. Ogni funzione risulta localmente integrabile rispetto ad E per ogni $\sigma_{c,y}$ elemento della σ Algebra di Lebesgue della retta reale avente misura non nulla
2. Ogni elemento $y_E(\mathbf{x})$ è una soluzione generalizzata dell'equazione agli autovalori (1.21) avente autovalore E
3. Per ogni intervallo $(E, E + \Delta E)$ avente intersezione con $\sigma_{c,y}$ di misura strettamente positiva, l'espressione:

$$\Delta_{(E, E + \Delta E) \cap \sigma_{cy}} y(\mathbf{x}) = \int_{(E, E + \Delta E) \cap \sigma_{cy}} y_{E'}(\mathbf{x}) dE'$$

detta **autodifferenziale** relativo all'insieme di autofunzioni nell'intervallo $(E, E + \Delta E) \cap \sigma_{cy}$, appartiene ad $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ ed è non nulla

allora tale famiglia è detta **schiera di autovettori impropri per l'operatore \hat{H}**

L'elemento della famiglia che corrisponde ad un specifico valore di E è detto **autofunzione impropria** relativa all'**autovalore improprio** E . L'insieme degli autovalori impropri:

$$\sigma_c(\hat{H}) \doteq \bigcup_{y(\mathbf{x}) \in \{y_E(\mathbf{x})\}} \sigma_{c,y}^{18}$$

è detto **spettro continuo** di \hat{H} . La chiusura dell'unione di spettro continuo e discreto:

$$\sigma(\hat{H}) = \overline{\sigma_c(\hat{H}) \cup \sigma_d(\hat{H})}$$

è detto **spettro di \hat{H}** . Singolarmente presi, è possibile che lo spettro continuo e discreto siano vuoti (ed in tal caso si parla rispettivamente di spettro puramente discreto e puramente continuo), ma lo spettro è sempre un insieme non vuoto. Grazie al teorema di sviluppo spettrale, possiamo costruire ogni $v \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$ come:

$$v(\mathbf{x}) = \sum_{n, s_n} a^{n, s_n} y_{n, s_n} + \sum_s \int_{\sigma_{c,s}} a_s(E) y_{E_s}(\mathbf{x}) dE \quad (1.22)$$

¹⁸l'unione è intesa su ogni possibile insieme di autofunzioni

dove $\{y_{n,s_n}\}$ è un possibile sistema massimale di autofunzioni proprie indipendenti e $\{y_{E_1}\}, \{y_{E_2}\}, \dots$ sono collezioni di schiere di autofunzioni improprie subordinate al sistema di autofunzioni proprie. La convergenza della serie è ovviamente da intendersi nel senso della convergenza in norma quadratica di $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, mentre gli integrali non sono altro che un'estensione dell'antitrasformata di Fourier in $\mathcal{S}'(\mathbb{R})$ con E come parametro¹⁹ Chiaramente se lo spettro è puramente discreto, lo sviluppo si riduce al canonico sviluppo in serie su una base di vettori ortonormali, mentre se lo spettro è puramente continuo, lo sviluppo diventa un antitrasformata di Fourier. Come sempre nel caso di operatori autoaggiunti, è possibile scegliere le autofunzioni proprie in modo tale che:

$$\langle y_{n',s_{n'}} | y_{n,s_n} \rangle = \delta_{n',n} \delta_{s_{n'},s_n}$$

I criteri sulla scelta delle autofunzioni improprie sono invece più delicati. Siano $\{y_E\}$ e $\{z_E\}$ due generiche schiere di autofunzioni improprie, posto:

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{x}) &= \int_{\sigma_{c,y}} a(E) y_E(\mathbf{x}) dE \\ \psi(\mathbf{x}) &= \int_{\sigma_{c,z}} b(E) z_E(\mathbf{x}) dE \end{aligned} \quad (1.23)$$

si ha che:

$$1. \quad \langle y_{n,s_n} | \phi \rangle = \langle y_{n,s_n} | \psi \rangle = 0$$

2.

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{\sigma_{c,y} \cap \sigma_{c,z}} a^*(E) b(E) \gamma_{(y,z)}(E) dE$$

3.

$$\|\phi\|^2 = \int_{\sigma_{c,y}} |a(E)|^2 \gamma_{(y,z)}(E) dE$$

dove $\gamma_{(y,z)}(E)$ è una funzione che dipende dalle due schiere di autofunzioni improprie considerate. La prima proprietà esprime l'ortogonalità di autofunzioni proprie ed improprie mentre la seconda generalizza il concetto di ortogonalità di autovettori impropri relativi ad autovalori diversi. Infatti, presi due intervalli disgiunti I_1 ed I_2 , la relazione 2. equivale a:

$$\langle \Delta_{I_1} y(\mathbf{x}) | \Delta_{I_2} z(\mathbf{x}) \rangle = 0$$

Inoltre vale che:

$$\gamma_{(y,z)}(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \langle \Delta_{(E,E+\Delta E)} y(\mathbf{x}) | \Delta_{(E,E+\Delta E)} z(\mathbf{x}) \rangle \quad (1.24)$$

Comunque scelte due funzioni continue $a(E), b(E)$, la combinazione lineare $a(E)y_E + b(E)z_E$ è ancora una schiera di autofunzioni improprie, pertanto, fissato E , l'insieme delle autofunzioni improprie relative all'autovalore E , formano uno spazio vettoriale \mathcal{H}_E detto **autospatio improprio (relativo all'autovalore E)**. Quest'ultimo può essere reso uno spazio di Hilbert, introducendo il prodotto scalare:

$$\langle y_E | z_E \rangle_{\mathcal{H}_E} \doteq \gamma_{(y,z)}(E) \quad (1.25)$$

che induce la norma:

$$\|y_E\|_{\mathcal{H}_E} \doteq \sqrt{\langle y_E | y_E \rangle_{\mathcal{H}_E}} = \sqrt{\gamma_{(y,y)}(E)}$$

¹⁹

$$\int_{\sigma_{c,y}} a(E) y_E(\mathbf{x}) dE \doteq \lim_{l \rightarrow \infty} \int_{\sigma_{c,y}^l} a(E) y_E(\mathbf{x}) dE \doteq \lim_{l \rightarrow \infty} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \sum_n a(E_n) \Delta_{(E_n, E_{n+1}) \cap \sigma_{c,y}^l} y(\mathbf{x})$$

dove $\{\sigma_{c,y}^l\}_{l \in \mathbb{R}}$ è una successione di compatti che invade e converge a $\sigma_{c,y}$ per $l \rightarrow \infty$ mentre (E_n, E_{n+1}) è un elemento della partizione di $\sigma_{c,y}^l$. Affinché i limiti con cui abbiamo definito questo integrale esistano, è sufficiente che:

$$\int_{\sigma_{c,y}} |a(E)|^2 \gamma_{(y,z)}(E) dE = \lim_{l \rightarrow \infty} \int_{\sigma_{c,y}^l} |a(E)|^2 \gamma_{(y,z)}(E) dE < +\infty$$

Tuttavia, come già anticipato, gli elementi di ciascun autospazio improprio non appartengono ad $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, pertanto non sono funzioni a quadrato sommabile in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$. Per poter decomporre ogni funzione di $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, mediante l'identità (1.22), le schiere $\{y_{E_1}\}$, $\{y_{E_2}\}$, ... devono essere scelte in modo tale da generare tutto \mathcal{H}_E per ogni E dello spettro continuo. Tale sistema può essere supposto ortonormale di \mathcal{H}_E , nel senso del prodotto scalare (1.25):

$$\langle y_{E_s} | z_{E_{s'}} \rangle_{\mathcal{H}_E} = \delta_{s, s'}$$

dove le autofunzioni improprie $\{y_E\}$ sono state normalizzate effettuando la sostituzione $y_E \rightarrow \frac{y_E}{\sqrt{\gamma(y, y)(E)}}$. Sia ora $g(\mathbf{x}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, allora è possibile decomporla come:

$$w(\mathbf{x}) = \sum_{n, s_n} b^{n, s_n} y_{n, s_n} + \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} b_s(E) u_E(\mathbf{x}) dE$$

Pertanto, segue che:

$$\langle v | w \rangle = \sum_{n, s_n} a^{n, s_n} b_{n, s_n}^* + \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} a_s(E) b_s^*(E) dE \quad (1.26)$$

ed anche che:

$$\|v\|^2 = \sum_{n, s_n} a^{n, s_n} a_{n, s_n}^* + \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} |a_s(E)|^2 dE$$

Affinché dunque l'integrale in (1.22) converga, è sufficiente che:

$$\sum_{n, s_n} a^{n, s_n} a_{n, s_n}^* + \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} |a_s(E)|^2 dE < \infty \quad (1.27)$$

E' evidente che i coefficienti della parte discreta dello sviluppo in autofunzioni, siano dati da:

$$a^{n, s_n} = \langle v | y_{n, s_n} \rangle$$

Per quanto riguarda la componente continua, si può scrivere che:

$$\langle v | \Delta_{E, E+\Delta E} y_s \rangle = \int_E^{E+\Delta E} a_s(E') dE'$$

da cui:

$$a_s(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \langle v | \Delta_{(E, E+\Delta E)} y_s \rangle = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \int_E^{E+\Delta E} v(\mathbf{x}) y_{E'}^*(\mathbf{x}) dE'$$

Quest'ultima equazione assume una forma molto più semplice, nel caso in cui sia lecito usare il teorema di Tonelli per scambiare gli integrali:

$$a_s(E) = \int_{\mathbb{R}^3} y_{E'}^*(\mathbf{x}) v(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \quad (1.28)$$

Di conseguenza il sistema di coefficienti $\{a^{n, s_n}, a_s(E)\}$ che soddisfa la condizione (1.27), può essere visto come un elemento dello spazio di Hilbert, $\ell^2[\sigma(\hat{H})]$ il cui prodotto scalare è dato da (1.26). I risultati che abbiamo esposto precedentemente dimostrano che tale spazio è isomorfo al canonico $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$. In particolare sono equivalenti i seguenti limiti (intesi nel senso rispettivamente del secondo e del primo spazio):

$$v_\nu(\mathbf{x}) \xrightarrow[\nu \rightarrow \infty]{\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)} v(\mathbf{x}) \iff \{a_\nu^{n, s_n}, a_\nu^s(E)\} \xrightarrow[\nu \rightarrow \infty]{\ell^2[\sigma(\hat{H})]} \{a^{n, s_n}, a_s(E)\}$$

Tale espressione può essere utilizzata quando l'integrale (1.28) non convergente in senso ordinario. Ad esempio possiamo definire:

$$v_\nu(\mathbf{x}) \doteq \begin{cases} v(\mathbf{x}) & \|\mathbf{x}\| < \nu \\ 0 & \|\mathbf{x}\| > \nu \end{cases}$$

per poter scrivere:

$$a_s(E) = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \int_{\|\mathbf{x}\| < \nu} v(\mathbf{x}) y_{E'_s}(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}$$

In virtù delle proprietà della soluzione generalizzata, tale integrale esteso ad una regione di misura finita esiste sempre finito. In seguito scriveremo sempre (1.28) sottintendendo la costruzione appena fatta. In virtù all'analogia tra (1.28) e il prodotto scalare di $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, scriviamo:

$$a_s(E) = \langle v | y_{E_s} \rangle$$

Per $v \in \mathcal{D}(\hat{H})$, vale l'identità:

$$\hat{H}v = \sum_{n, s_n} a^{n, s_n} E_n y_{n, s_n} + \sum_s \int_{\sigma_{-c, s}} a_s(E) E y_{E_s} dE \quad (1.29)$$

Dalla (1.29) e (1.27) segue che $f \in \mathcal{D}(\hat{H})$ si ha che:

$$\sum_{n, s_n} E_n^2 a^{n, s_n} a_{n, s_n} + \sum_s \int_{\sigma_{-c, s}} |a_s(E)|^2 E^2 dE < \infty$$

Viceversa se quest'ultima espressione è soddisfatta, la (1.29) definisce un'estensione simmetrica di \hat{H} ; in virtù dell'autoaggiunzione di \hat{H} , $v \in \mathcal{D}(\hat{H})$. Inoltre sempre dalla (1.29), segue che:

$$\langle v | \hat{H}v \rangle = \sum_{n, s-n} a_{n, s} a_{n, s_n} E_n + \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} E^2 |a_s(E)|^2 dE$$

Scelta v di norma unitaria, vale che:

$$\sum_{n, s-n} a_{n, s} a^{n, s_n} + \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} |a_s(E)|^2 dE = 1$$

e quindi:

$$\inf \sigma(\hat{H}) = \inf_{\|v\|=1} \langle v | \hat{H}v \rangle$$

Nelle ipotesi fatte sul potenziale $U(\mathbf{x})$, si ha che \hat{H} è inferiormente limitato, pertanto anche il suo spettro lo è.

Tutto quello che abbiamo esposto fin ora, dipende dall'identità

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{\sigma_{c, y} \cap \sigma_{c, z}} a^*(E) b(E) \gamma_{(y, z)}(E) dE \quad (1.30)$$

che esprime il concetto di ortonormalità delle autofunzioni improprie. Tuttavia il calcolo di $\gamma_{(y, z)}$ non è agevole attraverso la definizione (1.24). Dalle relazioni (1.23), possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \int_{\sigma_{c, u}} dE' \int_{\sigma_{c, v}} a(E') b^*(E) y_{E'}(\mathbf{x}) z_E^*(\mathbf{x}) dE \\ &= \lim_{\nu \rightarrow \infty} \int_{\sigma_{c, u}} a(E') dE' \int_{\sigma_{c, v}} b^*(E) dE \int_{\|\mathbf{x}\| < \nu} y_{E'}(\mathbf{x}) z_E^*(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \end{aligned}$$

Confrontando quest'ultima identità con (1.30), abbiamo che, per arbitrarietà di $b(E)$:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \int_{\sigma_{c, u}} dE' a(E') \int_{\|\mathbf{x}\| < \nu} y_{E'}(\mathbf{x}) z_E^*(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = a(E) \gamma_{(y, z)}(E)$$

Dunque, nel limite $\nu \rightarrow \infty$, si può scrivere:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \int_{\|\mathbf{x}\| < \nu} y_{E'}(\mathbf{x}) z_E^*(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = \gamma_{(y, z)}(E) \delta(E - E') \quad (1.31)$$

Quest'ultima espressione dà un modo esplicito per calcolare $\gamma_{(y,z)}(E)$. Inoltre la relazione:

$$\int |\Delta_{E,E+\Delta E} y(\mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x} = \int_E^{E+\Delta E} \gamma_{(y,y)}(E') dE' \quad (1.32)$$

mostra che il verificarsi di (C.5) con $z_{E'} = y_{E'}$ e $\gamma_{y,y}(E)$ finita per una certa $y_E(\mathbf{x})$ soluzione generalizzata di (1.21), garantisce che la $y_E(\mathbf{x})$ sia un'autofunzione impropria. Possiamo scrivere dunque al posto di (C.5) per semplicità:

$$\langle y'_E | z_E \rangle = \gamma_{(y,z)}(E) \delta(E - E')$$

Dunque possiamo riscrivere le relazioni di ortonormalità delle autofunzioni come:

$$\begin{aligned} \langle y_{n',s_{n'}} | y_{n,s_n} \rangle &= \delta_{s_n, s_{n'}} \delta_{n, n'} \\ \langle y_{n',s_{n'}} | y_{E_s} \rangle &= 0 \\ \langle y_{E'_s} | y_{E_s} \rangle &= \delta_{s, s'} \delta(E - E') \end{aligned}$$

Da queste relazioni possiamo scrivere i coefficienti dello sviluppo come:

$$\begin{aligned} \langle v | y_{E'_s} \rangle &= \sum_{n, s_n} a^{n, s_n} \langle y_{n', s_{n'}} | y_{E'_s} \rangle + \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} a_s(E) \langle y_{E_s} | y_{E'_s} \rangle dE \\ &= \sum_s \int_{\sigma_{c, s}} a_s(E) \delta(E - E') \delta_{s, s'} dE \\ &= a_{s'}(E) \end{aligned}$$

1.3.3 Soluzione generale dell'equazione di Schrödinger

1.3.3.1 Il problema di Cauchy Generalizzato per la Particella Libera

Grazie alle proprietà della soluzione fondamentale dell'operatore di Schrödinger, possiamo risolvere il problema di Cauchy:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\mathbf{x}, t) \\ \Phi(\mathbf{x}, 0) = \Phi_0(\mathbf{x}) \end{cases} \quad (1.33)$$

dove si sono assunti $\Phi_0(\mathbf{x}) \in \mathcal{C}(\mathbb{R}^n) \cap \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$ il potenziale $U(x)$ della forma definita nella sezione precedente. Supponiamo esista una soluzione classica $\Phi(\mathbf{x}, t)$ del problema (1.33)²⁰, allora mostriamo che la funzione $\bar{\Phi}(t, \mathbf{x}) \doteq \theta(t) \Phi(t, \mathbf{x})$ soddisfa la seguente equazione in \mathbb{R}^{n+1} :

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\mathbf{x}, t) + \Phi_0(\mathbf{x}) \delta(t) \quad (1.34)$$

Scelta una funzione test $\psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^{n+1})$, abbiamo che:

$$\begin{aligned} \left\langle \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right] \bar{\Phi} \middle| \psi \right\rangle &= \left\langle \bar{\Phi} \middle| \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right] \psi \right\rangle \\ &= \int_0^{+\infty} \int_{\mathbb{R}^n} \Phi(\mathbf{x}, t) \left[-i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) - U(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t) \right] d^n \mathbf{x} dt \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{\varepsilon}^{+\infty} \int_{\mathbb{R}^n} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right] \Phi(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) d^n \mathbf{x} dt + \int_{\mathbb{R}^n} \Phi(\mathbf{x}, \varepsilon) \psi(\mathbf{x}, \varepsilon) d^n \mathbf{x} \right) \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} \Phi_0(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, 0) d^n \mathbf{x} \\ &= \langle \Phi_0(\mathbf{x}) \delta(t) | \psi(\mathbf{x}, t) \rangle \end{aligned}$$

²⁰ $\mathcal{C}^2(t > 0) \cap \mathcal{C}(t \geq 0)$

da cui segue l'uguaglianza (1.34)²¹. Grazie a quest'ultima notiamo inoltre che la condizione iniziale funge da sorgente istantanea per la soluzione $\bar{\Phi}(\mathbf{x}, t)$ e che le soluzioni classiche sono contenute nell'insieme soluzione dell'equazione (1.34) (tra le soluzioni che si annullano per $t < 0$). Il problema differenziale in cui si ricerca una distribuzione di Schwartz $\Phi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^{n+1})$ che risolva (1.34) è detto **Problema di Cauchy Generalizzato**.

In relazione alle ipotesi precedentemente fatte sulle funzioni $\Phi_0(\mathbf{x})$ e $U(\mathbf{x})$, possiamo ridurre il problema di Cauchy (1.34) per l'equazione di Schrödinger all'**equazione integrale di Volterra**:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{h} \left(\frac{m}{2\pi h} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-i \frac{(2+n)\pi}{4}} \left[\int_0^t \int_{\mathbb{R}^n} \exp \left[i \frac{m|\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}|}{2h(t-\tau)} \right] \frac{U(\boldsymbol{\xi}, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} \Phi(\boldsymbol{\xi}, \tau) d^n \boldsymbol{\xi} d\tau + \frac{\theta(t)h}{\sqrt{t}} \int_{\mathbb{R}^n} \exp \left[i \frac{m|\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}|}{2ht} \right] \Phi_0(\boldsymbol{\xi}) d^n \boldsymbol{\xi} \right]$$

Nel caso di una particella libera, la soluzione è data da:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{h} \left(\frac{m}{2\pi h} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-i \frac{(2+n)\pi}{4}} \frac{\theta(t)h}{\sqrt{t}} \int_{\mathbb{R}^n} \exp \left[i \frac{m|\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}|}{2ht} \right] \Phi_0(\boldsymbol{\xi}) d^n \boldsymbol{\xi} \quad (1.35)$$

e dunque si vede immediatamente che questa **dipende con continuità dal dato iniziale**. Dati due problemi (1.34) con condizioni iniziali $\Phi_0(\mathbf{x})$ e $\Phi'_0(\mathbf{x})$ tali che $|\Phi_0(\mathbf{x}) - \Phi'_0(\mathbf{x})| \leq \varepsilon$, allora, dette rispettivamente $\Phi(\mathbf{x}, t)$ e $\Phi'(\mathbf{x}, t)$ la soluzione del problema relativo alla prima e alla seconda condizione iniziale, vale che:

$$|\Phi(\mathbf{x}, t) - \Phi'(\mathbf{x}, t)| \leq \varepsilon'$$

1.3.3.2 Soluzione con i metodi dell'analisi spettrale

Grazie all'analisi dello spettro dell'operatore hamiltoniano \hat{H} , inteso nella sua estensione autoaggiunta, possiamo risolvere il problema (1.33). Supponiamo che la soluzione possa essere scritta come:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{x})T(t) \quad (1.36)$$

Allora riscrivendo (1.33) per il tentativo di soluzione, si ha che:

$$i\hbar \Psi(\mathbf{x}) \frac{dT(t)}{dt} = \hat{H}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) T(t)$$

Dunque possiamo separare le funzioni del tempo t e della posizione \mathbf{x} ²²:

$$\frac{i\hbar}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{\hat{H}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x})}{\Psi(\mathbf{x})} \quad (1.37)$$

Poiché tale uguaglianza deve essere verificata per ogni t e \mathbf{x} e le funzioni a destra e sinistra dipendono da variabili diverse, l'unico modo affinché (1.37) sia verificata è che:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = \mathcal{E}T(t) \\ \hat{H}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{x}) \end{cases}$$

dove \mathcal{E} è una costante avente le dimensioni di un'energia. La prima equazione è di facile soluzione (ad esempio separando le variabili o usando il polinomio caratteristico) e dà:

$$T_n(t) = A(\mathbf{x}) \exp \left(- \frac{iE}{\hbar} t \right)$$

²¹In realtà dimostrando l'uguaglianza (1.34), abbiamo dimostrato che:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \Phi(\mathbf{x}, t) = \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{x}, t) - \hat{H} \Phi(\mathbf{x}, t) \right\} + \Phi(\mathbf{x}, 0) \delta(t)$$

dove $\{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{x}, t) - \hat{H} \Phi(\mathbf{x}, t)\}$ indica l'applicazione classica dell'operatore di Schrödinger a Φ

²²Per fare questo è necessaria l'indipendenza di \hat{H} dal tempo t

²³Per eseguire questo passaggio abbiamo supposto che $\Phi(\mathbf{x}, t)$ fosse mai nulla, riservandoci di controllare questa ipotesi a posteriori

La seconda equazione può essere vista come un'equazione agli autovalori per l'operatore \hat{H} , in quanto $\Phi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{D}_0(\hat{H})$ può essere scomposto come (1.36) soltanto se $\Psi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}_0(\hat{H})$. Tale equazione è detta **equazione di Schrödinger stazionaria** e di fatto a questa per prima pervenne Schrödinger nel 1926.

Siano $\{E_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ gli autovalori propri di \hat{H} e $\Psi_n(\mathbf{x})_{n \in \mathbb{N}}$ le relative autofunzioni ortonormalizzate con l'algoritmo di Gram-Schmidt, allora una prima classe di soluzioni è data da:

$$\Phi_n(\mathbf{x}, t) = \Psi_n(\mathbf{x}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)$$

Tali soluzioni sono l'analogo quantistico delle onde stazionarie in una cavità, in quanto a ciascuna di esse è associata una frequenza $\nu_n = \frac{|E_n|}{\hbar}$. Inoltre tali funzioni presentano la proprietà di rappresentare una densità di probabilità indipendente dal tempo.

La seconda classe di soluzioni è data da:

$$\Phi_{\mathcal{E}_n}(\mathbf{x}, t) = \Psi_{\mathcal{E}_n}(\mathbf{x}) \exp \frac{-i\mathcal{E}t}{\hbar}$$

dove $\Psi_{\mathcal{E}_n}(\mathbf{x})$ sono le autofunzioni improprie dell'operatore hamiltoniano, che non appartengono a priori come già detto ad $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$. Supponiamo di poter scrivere la soluzione come:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n \Phi_n(\mathbf{x}, t) + \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{\mathcal{I}_{c_n}} c_n(\mathcal{E}) \Phi_{\mathcal{E}_n}(\mathbf{x}, t) d\mathcal{E}$$

imponendo la condizione:

$$\sum_{n=1}^{+\infty} |c_n|^2 E_n^2 + \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{\mathcal{I}_{c_n}} |c_n(\mathcal{E})|^2 \mathcal{E}^2 d\mathcal{E} < +\infty \quad (1.38)$$

in modo tale che $\Phi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{D}(\hat{H})$. Sotto queste ipotesi possiamo passare l'operatore \hat{H} e la derivata ∂_t sotto i simboli di serie ed integrale, grazie al teorema della convergenza dominata:

$$\begin{cases} \hat{H}\Phi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n E_n \Phi_n(\mathbf{x}, t) + \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{\mathcal{I}_{c_n}} c_n(\mathcal{E}) \mathcal{E} \Phi_{\mathcal{E}_n}(\mathbf{x}, t) d\mathcal{E} \\ i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n E_n \Phi_n(\mathbf{x}, t) + \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{\mathcal{I}_{c_n}} c_n(\mathcal{E}) \mathcal{E} \Phi_{\mathcal{E}_n}(\mathbf{x}, t) d\mathcal{E} \end{cases}$$

Grazie alla condizione (1.38), abbiamo inoltre che l'integrale e la serie sono uniformemente convergenti; pertanto otteniamo, non solo una serie convergente in norma, ma anche in modo uniforme in modo tale da garantire la continuità della funzione risultante.

I coefficienti c_n e $c_n(\mathcal{E})$ devono essere scelti in modo tale che, per $t = 0$, $\Phi(\mathbf{x}, 0) = \Phi_0(\mathbf{x})$ per ogni $\Phi_0(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\hat{H})$. L'esistenza di questi coefficienti è garantita dal fatto che l'insieme di autofunzioni proprie ed improprie forma una base ortonormale completa in senso generalizzato. I coefficienti sono per definizione:

$$\begin{aligned} c_n &= \langle \Phi_0(\mathbf{x}) | \Psi_n(\mathbf{x}) \rangle \\ c_n(\mathcal{E}) &= \langle \Phi_0(\mathbf{x}) | \Psi_{\mathcal{E}_n}(\mathbf{x}) \rangle \end{aligned}$$

Capitolo 2

L'Atomo di Idrogeno

In questo capitolo studiamo l'equazione di Schrödinger dell'atomo di Idrogeno in primis nell'approssimazione di massa del nucleo infinita ed in seguito come problema a due corpi. Le funzioni d'onda e gli orbitali stazionari ottenuti in modo teorico verranno confrontati con i risultati ottenuti usando l'algoritmo di Numerov e il metodo di Shooting.

L'idrogeno (H) è l'elemento chimico più abbondante e leggero che si possa trovare in natura, avente numero atomico $Z = 1$. Esso si presenta sotto forma di tre diversi isotopi, ovvero forme aventi la stesse proprietà chimiche in virtù dello stesso numero di elettroni e protoni, ma proprietà fisiche diverse dovute al diverso numero di neutroni. Il più comune di questi è il **prozio** non avente nessun neutrone, segue in abbondanza il **deuterio** formato da un solo neutrone, infine il **trizio** che possiede due neutroni. L'idrogeno occupa il primo posto della tavola periodica, è un non metallo, a temperatura ambiente si presenta allo stato gassoso, ha una massa di $m = 1.008 \text{uma}$, un raggio atomico di $R = 53 \text{pm}$, elettronegatività di 2.20, è facilmente ionizzabile infatti possiede una prima energia di ionizzazione di $E_i = 1312.0 \text{KJ/mol}$ e di affinità elettronica di $E_a = 72.8 \text{KJ/mol}$. La configurazione elettronica dell'idrogeno più stabile è la $1s$.

2.1 Quantizzazione dell'atomo di Bohr-Sommerfeld

Modellizziamo l'atomo come un sistema a due corpi costituito da una particella puntiforme, il nucleo, fissa nel centro del sistema di riferimento scelto, ed un'altra, l'elettrone, libera di ruotare attorno ad esso. Entrambe le particelle sono assunte cariche, pertanto l'energia potenziale dell'elettrone è $U(r) = -k/r$ con $k = Ze^2/4\pi\epsilon_0$, dove r è la coordinata radiale, Z è il numero di protoni nel nucleo, e è la carica elementare e ϵ_0 è la costante dielettrica nel vuoto. La lagrangiana dell'elettrone è data al solito dall'energia cinetica meno l'energia potenziale

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\|\dot{\mathbf{q}}\|^2 - U(r) \quad (2.1)$$

Per sfruttare la simmetria del problema conviene passare alle coordinate sferiche, da $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$.

$$\begin{cases} x = r \sin \phi \cos \theta \\ y = r \sin \phi \sin \theta \\ z = r \cos \phi \end{cases} \quad (2.2)$$

Si riscrive velocità $\|\dot{\mathbf{q}}\|^2$ in funzione di queste coordinate.

$$\|\dot{\mathbf{q}}\|^2 = \langle \dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{q}} \rangle = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 \sin^2 \phi \quad (2.3)$$

La lagrangiana in queste coordinate dunque si riscrive

$$\mathcal{L}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2}m \left[\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 \sin^2 \phi \right] - U(r) \quad (2.4)$$

Vanno ora calcolate le variabili coniugate $p_k = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{q}_k$ con $q = r, \theta, \phi$

$$\begin{cases} p_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \\ p_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = mr^2 \dot{\theta} \sin^2 \phi \\ p_\phi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} = mr^2 \dot{\phi} \end{cases} \quad (2.5)$$

Partendo dalla lagrangiana si può scrivere la hamiltoniana del sistema

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k p_k - \mathcal{L} = \frac{1}{2m} \left[p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2 \sin^2 \phi} + \frac{p_\phi^2}{r^2} \right] + U(r) \quad (2.6)$$

Ricordiamo che la regola di quantizzazione impone che

$$J_r = \oint dr p_r = n_r h \quad J_\theta = \oint d\theta p_\theta = n_\theta h \quad J_\phi = \oint d\phi p_\phi = n_\phi h \quad (2.7)$$

Dalla forma della lagrangiana si nota che questa non dipende esplicitamente dalla variabile θ , in altri termini la variabile θ è ciclica ($\partial \mathcal{L} / \partial \theta = 0$), dunque abbiamo simmetria del problema lungo l'angolo θ , come ci si aspetta. Da qui si trova allora che il momento coniugato della variabile θ (p_θ) è costante o si conserva. Questo lo si evince anche risolvendo esplicitamente l'equazione di Eulero-Lagrange per la variabile $q_k = \theta$.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0 \quad (2.8)$$

Possiamo già calcolare dunque l'integrale azione J_θ e applicare la regola di quantizzazione

$$J_\theta = \oint d\theta p_\theta = p_\theta \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi p_\theta = n_\theta h \quad \Leftrightarrow \quad p_\theta = n_\theta \hbar \quad (2.9)$$

Rappresenta la quantizzazione della proiezione del momento angolare lungo l'asse z , n_θ è il numero quantico magnetico.

Dal teorema di Noether si trova un'altra quantità conservata, che rappresenta il momento angolare totale L (costante), ovvero

$$\frac{d}{dt} \left[p_\phi + \frac{p_\theta}{\sin^2 \phi} \right] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad p_\phi + \frac{p_\theta}{\sin^2 \phi} = L^2 \quad (2.10)$$

Sfruttando questa sostituzione possiamo andare ad esprimere la hamiltoniana in altri termini, ricordando così la condizione classica tipica dei moti centrali.

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left[p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \right] + U(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r) \quad (2.11)$$

Dato che L^2 si conserva, significa che il moto resta confinato solo in un piano, cioè la traiettoria è contenuta in un piano fisso. Si sceglie quindi un sistema di riferimento con l'asse z perpendicolare al piano del moto (o equivalentemente parallelo al vettore momento angolare), poi si sceglie ad esempio $\phi = \pi/2$ e $p_\phi = mr^2 \dot{\phi} = 0$. Con questa scelta si è ridotto il problema a 2 coordinate libere (r, θ) su un piano. La hamiltoniana ora si esprime

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left[p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} \right] + U(r) \quad (2.12)$$

dove il modulo costante del momento angolare si riduce ad essere $p_\theta = L$. Per il teorema di Jacobi l'energia meccanica del sistema (E) coincide con la hamiltoniana ($H = E$), possiamo dunque scrivere

$$E = \frac{1}{2m} \left[p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \right] + U(r) = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r) \quad (2.13)$$

Riscriviamo ora il momneto coniugato p_r in funzione dell'energia E .

$$p_r = \sqrt{2m[E - U(r)] - \frac{L^2}{r^2}} \quad (2.14)$$

Si può ora ricavarsi J_r e di conseguenza la regola di quantizzazione dell'energia. Assumiamo che $E < 0$, si ha

$$\begin{aligned} J_r &= \oint dr p_r = \oint dr \sqrt{2m[E - U(r)] - \frac{L^2}{r^2}} \\ &= \oint dr \sqrt{\frac{1}{r^2} (2mEr^2 - 2mU(r)r^2 - L^2)} \\ &= \oint \frac{dr}{r} \sqrt{2m|E|} \sqrt{r^2 + \frac{U(r)}{|E|}r^2 + \frac{L^2}{2m|E|}} \\ &= \sqrt{2m|E|} \oint \frac{dr}{r} \sqrt{r^2 - \frac{k}{|E|}r + \frac{L^2}{2m|E|}} \\ &= \sqrt{2m|E|} \oint \frac{dr}{r} \sqrt{(r - r_1)(r - r_2)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Qui r_1, r_2 rappresentano le radici del polinomio interno alla radice. Si è usata questa forma per semplificare la notazione e per sfruttare le proprietà dei polinomi di secondo grado, ovvero

$$(r - r_1)(r - r_2) = r^2 - rr_1 - rr_2 + r_1r_2 = r^2 - r(r_1 + r_2) + r_1r_2 \quad (2.16)$$

In questo modo seguono le identità seguenti

$$r_1 + r_2 = \frac{k}{|E|} \quad r_1r_2 = \frac{L^2}{2m|E|} \quad (2.17)$$

Ora si può risolvere l'integrale utilizzando il metodo dei residui.

$$\oint_{\gamma} \frac{dr}{r} \sqrt{(r - r_1)(r - r_2)} \quad (2.18)$$

Questo integrale presenta due punti di diramazione nel piano complesso r_1, r_2 , scegliamo come branch cut il percorso che unisce questi due punti, ed andiamo ad integrare lungo la curva chiusa γ composta da due circonferenze di raggio infinitesimo ε centrate nei punti di diramazione e unite da due segmenti rettilinei, paralleli ed orientati attorno al branch cut.

La funzione $f(z) = z^{-1} \sqrt{(z - r_1)(z - r_2)}$ è analitica in tutto il piano complesso a meno dei punti interni alla curva di integrazione del branch cut e dei punti singolari $r = 0$ e $z = \infty$ esterni alla curva γ . Dal teorema dei residui segue la tesi

$$\oint_{\gamma} f(z) dz = -2\pi i [Res(f(z), z = 0) + Res(f(z), z = \infty)] \quad (2.19)$$

Dove il segno meno è dovuto al fatto che si sta integrando in senso orario, infatti si stanno considerando i punti singolari esterni alla curva.

Ricordiamo la formula per il calcolo di un residuo in un polo di ordine n .

$$Res(f(z), z = z_k) = \frac{1}{(n-1)!} \lim_{z \rightarrow z_k} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} [(z - z_k)^n f(z)] \quad (2.20)$$

Andiamo ora a calcolare i residui nei due punti singolari $z = 0$ e $z = \infty$. Il punto $z = 0$ è un polo semplice, quindi si procede così

$$Res(f(z), z = 0) = \lim_{z \rightarrow 0} z \frac{1}{z} \sqrt{(z - r_1)(z - r_2)} = \sqrt{(-r_1)(-r_2)} = \sqrt{r_1 r_2} \quad (2.21)$$

Per calcolarsi il residuo all'infinito facciamo riferimento alla relazione

$$Res(f(z), z = \infty) = -Res\left(\frac{1}{w^2} f\left(\frac{1}{w}\right), w = 0\right) \quad (2.22)$$

Facendo queste sostituzioni si trova che il punto singolare $w = 0$ è un polo di ordine $n = 2$.

$$\begin{aligned}
 \text{Res} \left(\frac{1}{w^2} f \left(\frac{1}{w} \right), w = 0 \right) &= \text{Res} \left(\frac{1}{w} \sqrt{\left(\frac{1}{w} - r_1 \right) \left(\frac{1}{w} - r_2 \right)} \right) \\
 &= \text{Res} \left(\frac{1}{w^2} \sqrt{(1 - wr_1)(1 - wr_2)} \right) = \lim_{w \rightarrow 0} \frac{d}{dw} \sqrt{(1 - wr_1)(1 - wr_2)} \\
 &= \lim_{w \rightarrow 0} \frac{-(r_1 + r_2) + 2wr_1r_2}{2\sqrt{(1 - wr_1)(1 - wr_2)}} = -\frac{r_1 + r_2}{2}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Quindi si conclude

$$\text{Res}(f(z), z = \infty) = \frac{r_1 + r_2}{2} \tag{2.24}$$

Possiamo ora completare il calcolo dell'integrale passando alla quantizzazione di quest'ultimo per la variabile r .

$$\begin{aligned}
 J_r &= i\sqrt{2m|E|} \oint_{\gamma} f(z) dz \\
 &= i\sqrt{2m|E|}(-2\pi i) \left(-\sqrt{r_1 r_2} + \frac{r_1 + r_2}{2} \right) \\
 &= i\sqrt{2m|E|}(-2\pi i) \left(-\frac{L^2}{2m|E|} + \frac{k}{2|E|} \right) \\
 &= 2\pi \left(-L + \sqrt{\frac{m}{2|E|}} k \right) \\
 &= n_r h
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Ricordiamo la scelta del sistema di riferimento in cui abbiamo scelto $\phi = \pi/2$ e $p_{\phi} = mr^2 \dot{\phi} = 0$ e di conseguenza abbiamo posto come momento angolare $L = p_{\theta}$, quindi ricordando la quantizzazione dell'integrale J_{θ} (2.9) possiamo scrivere

$$\begin{aligned}
 2\pi \left(-L + \sqrt{\frac{m}{2|E|}} k \right) &= n_r h \quad \Leftrightarrow \quad \left(-n_{\theta} \hbar + \sqrt{\frac{m}{2|E|}} k \right) = n_r h \\
 \Leftrightarrow \quad \hbar(n_r + n_{\theta}) &= \sqrt{\frac{m}{2|E|}} k \quad \Leftrightarrow \quad (\hbar n)^2 = \frac{m}{2|E|} \left(\frac{Ze^2}{a\pi\epsilon_0} \right)^2
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Infine da qui si può isolare l'energia per trovare i valori che essa può assumere in funzione dei numeri quantici $n = (n_r + n_{\theta})$.

$$|E| = \frac{Z^2 e^4 m}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \tag{2.27}$$

2.2 Soluzione dell'equazione stazionaria nell'Approssimazione di Born-Oppenheimer

Usando il formalismo di Dirac nella rappresentazione di Schrödinger, l'atomo di idrogeno è un sistema quantistico a due corpi, un elettrone ed un protone, descritto dall'operatore Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_E} \nabla_E^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_E|} \tag{2.28}$$

dove m_E , m_N sono rispettivamente la massa a riposo dell'elettrone e del nucleo e \mathbf{x}_E e \mathbf{x}_N sono rispettivamente la posizione dell'elettrone e del nucleo rispetto ad un sistema di coordinate cartesiane solidale con un sistema di riferimento inerziale.

Nelle prossime sezioni ricaveremo le soluzioni stazionarie dell'equazione di Schrödinger dell'atomo di Idrogeno, ovvero i vettori di una conveniente base ortonormale dello spazio di Hilbert

$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, grazie a cui è possibile esprimere ogni stato legato (in virtù della linearità dell'equazione supponendo una sufficiente regolarità) in funzione della condizione iniziale fornita dal problema di Cauchy.

Iniziamo a trattare in modo semplificato il problema dell'atomo di idrogeno introducendo l' **approssimazione di Bohr-Oppenheimer**. Poiché la massa del nucleo è di 3 ordini di grandezza superiore a quella dell'elettrone, possiamo ipotizzare che, almeno in prima approssimazione, il moto dei nuclei sia molto più lento rispetto a quello degli elettroni. Qualitativamente, quindi, possiamo immaginare che gli elettroni trovino il loro stato stazionario prima che i nuclei comincino a muoversi in modo notevole. Pertanto possiamo formalmente ottenere la seguente Hamiltoniana del sistema, prendendo il $\lim_{m_N \rightarrow \infty}$ di (2.28). L'Hamiltoniana approssimata è dunque:

$$\hat{H} \approx \hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2m_E} \nabla_E^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} \quad (2.29)$$

Risolviamo quindi il problema misto per l'equazione di Schrödinger con l'Hamiltoniana approssimata (2.29):

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H}'(|\mathbf{x}|) \Phi(\mathbf{x}, t) \\ \Phi(\mathbf{x}, 0) = \Phi_0(\mathbf{x}) \\ \lim_{\|\mathbf{x}\| \rightarrow \infty} \Phi(\mathbf{x}, t) = 0 \end{cases} \quad (2.30)$$

Separando le variabili temporali e spaziali, ci siamo ricondotti a studiare un problema agli autovalori per un operatore ellittico:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_E^2 \Psi(\mathbf{x}) - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} \Psi(\mathbf{x}) = E_n \Psi(\mathbf{x}) \quad (2.31)$$

In virtù della simmetria sferica del potenziale coulombiano, conviene riscrivere il Laplaciano in coordinate sferiche (r, θ, ϕ) , usando le classiche trasformazioni di coordinate:

$$\begin{cases} x = r \cos(\theta) \sin(\phi) \\ y = r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ z = r \cos(\phi) \end{cases} \quad (2.32)$$

con $r \in (0, +\infty)$, $\theta \in (0, 2\pi)$ e $\phi \in (0, \pi)$. Otteniamo dunque:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\Psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2(\phi)} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin(\phi)} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin(\phi) \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \right) \right] - \frac{e^2}{r} \Psi = E_n \Psi^1$$

Tale trasformazione cessa di essere biettiva per $r = 0$, $\phi = 0, \pi$ e $\theta = 0, 2\pi$, pertanto il laplaciano presenta delle discontinuità completamente assenti nella sua versione cartesiana. Le soluzioni che andremo a cercare soddisfano nell'origine e sull'asse z i requisiti di cui abbiamo discusso nella sezione dedicata allo spettro di \hat{H} .

Supponiamo nuovamente che la soluzione possa essere scritta come:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = Y(\theta, \phi) \cdot \frac{R(r)}{r}$$

Inserendo questo tentativo di soluzione nel laplaciano, otteniamo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{Y}{r} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{R}{r} \Lambda^2 Y \right] - e^2 \frac{RY}{r^2} = E_n \frac{RY}{r} \quad (2.33)$$

Separiamo le variabili angolari da quelle radiali:

¹Per comodità nel seguito della trattazione si indicherà $\Lambda^2 \doteq \frac{1}{r^2 \sin^2(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin(\phi)} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$

$$\frac{r^2}{R} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E_n + \frac{e^2}{r} \right) R \right] = -\frac{r^2 \Lambda^2 Y}{Y}$$

ed otteniamo il sistema:

$$\begin{cases} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E_n + \frac{e^2}{r} \right) R = \alpha_l \frac{R}{r^2} \\ r^2 \Lambda^2 Y = -\alpha_l Y \\ \lim_{(\theta, \phi) \rightarrow (0, 0)} Y(\theta, \phi) = \lim_{(\theta, \phi) \rightarrow (2\pi, \pi)} Y(\theta, \phi) \end{cases}$$

In cui sono stati posti dei vincoli di periodicità dovuti alla struttura geometrica del sistema di coordinate scelto.

2.2.1 Soluzione dell'equazione Angolare

L'equazione angolare può essere riscritta come:

$$\frac{1}{\sin^2(\phi)} \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin(\phi)} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin(\phi) \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \phi} \right) = -\alpha_l Y \quad (2.34)$$

Supponiamo una soluzione separabile del tipo:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

per cui l'equazione (2.34) diventa:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} = -\beta_m \Theta(\theta) \\ \lim_{\theta \rightarrow 0} \Theta(\theta) = \lim_{\theta \rightarrow 2\pi} \Theta(\theta) \\ \lim_{\theta \rightarrow 0} \Theta'(\theta) = \lim_{\theta \rightarrow 2\pi} \Theta'(\theta) \\ \lim_{\theta \rightarrow 0} \Theta''(\theta) = \lim_{\theta \rightarrow 2\pi} \Theta''(\theta) \\ \sin(\phi) \frac{d}{d\phi} \left(\sin(\phi) \frac{d}{d\phi} \Phi(\phi) \right) + (\alpha_l \sin^2(\phi) - \beta_m) \Phi(\phi) = 0 \end{cases}$$

L'equazione in θ è di facile soluzione e dà:

$$\Theta_m(\theta) = A_m \exp \sqrt{-\beta_m} \theta$$

Imponendo le condizioni di periodicità appare evidente che β_m debba essere positivo o al più nullo; dunque detto $\beta_m = m^2 \in \mathbb{N}$, le soluzioni sono:

$$\Theta_m(\theta) = A_m \exp im\theta$$

Poiché vogliamo costruire una base ortonormale di $\mathcal{L}^2((0, 2\pi), d\theta)$, scegliamo i coefficienti di normalizzazione A_m in modo tale che:

$$\int_0^{2\pi} |A_m|^2 d\theta = 1$$

da cui $A_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. Inoltre per $m \neq m'$, abbiamo che:

$$\int_0^{2\pi} \Theta_m(\theta) \Theta_{m'}^*(\theta) d\theta = \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} e^{i(m-m')\theta} d\theta = 0$$

pertanto $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta} \right\}_{m \in \mathbb{Z}}$ è la base ortonormale completa di $\mathcal{L}^2((0, 2\pi), d\theta)$.

In virtù di quanto scritto sono necessarie due ulteriori condizioni al contorno per l'equazione in ϕ . Poiché per $\phi = 0$ e $\phi = \pi$, stiamo sui poli indipendentemente da θ , è necessario che $\Theta(\theta)\phi(0)$ e $\Theta(\theta)\phi(\pi)$ siano indipendenti da θ . Per $m = 0$ questa condizione è soddisfatta automaticamente

in quando $\Phi(\phi)$ è costante, mentre per $m \neq 0$ dobbiamo imporre che $\Phi(0) = \Phi(\pi) = 0$. Quindi risolviamo il problema:

$$\begin{cases} \sin(\Phi) \frac{d}{d\phi} \left(\sin(\phi) \frac{d}{d\phi} \Phi(\phi) \right) + (\alpha_l \sin^2(\phi) - m^2) \Phi(\phi) = 0 \\ \lim_{\phi \rightarrow 0} \Phi(\phi) = \lim_{\phi \rightarrow \pi} \Phi(\phi) \\ \Phi(0) = \Phi(\pi) = 0 \quad m \neq 0 \end{cases} \quad (2.35)$$

Sostituendo $\xi \doteq \cos(\phi)$ nell'equazione (2.35), otteniamo l'**equazione di Legendre**:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\xi^2} - \frac{2\xi}{1-\xi^2} \frac{d\Phi}{d\xi} + \left(\frac{\alpha_l}{1-\xi^2} - \frac{m^2}{(1-\xi^2)(1+\xi^2)} \right) \Phi = 0 \quad (2.36)$$

dove $\xi \in (-1, 1)$. L'equazione presenta due punti singolari regolari in ± 1 , pertanto per il teorema di Fuchs, le sue soluzioni sono sempre analitiche regolari nell'aperto $(-1, 1)$. L'equazione determinante è la stessa per entrambi i punti:

$$\lambda^2 - \frac{m^2}{4} = 0$$

le cui radici sono $\lambda_{1,2} = \pm \frac{|m|}{2}$. In virtù del fatto che $\lambda_1 - \lambda_2 = |m| \in \mathbb{N}$, l'equazione ammette due integrali indipendenti della forma:

$$\begin{aligned} \Phi_1(\xi) &= (1-\xi)^{\frac{|m|}{2}} g_1(\xi) \\ \Phi_2(\xi) &= (1-\xi)^{\frac{|m|}{2}} g_1(\xi) \log(1-\xi) + (1-\xi)^{-\frac{|m|}{2}} g_2(\xi) \\ \Phi_3(\xi) &= (1+\xi)^{\frac{|m|}{2}} g_3(\xi) \\ \Phi_4(\xi) &= (1+\xi)^{\frac{|m|}{2}} g_1(\xi) \log(1+\xi) + (1+\xi)^{-\frac{|m|}{2}} g_4(\xi) \end{aligned}$$

dove g_1, g_2 sono funzioni regolari in $\xi = 1$, mentre g_3, g_4 sono funzioni regolari in $\xi = -1$. Poiché le funzioni Φ_2, Φ_4 divergono logaritmicamente nelle singolarità non sono accettabili per le condizioni al contorno. Una soluzione deve comportarsi come Φ_1 in un intorno di $\xi = -1$ e come Φ_3 in un intorno di $\xi = 1$, pertanto la soluzione deve essere della forma:

$$\Phi(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \quad (2.37)$$

con $f(\xi)$ regolare nel chiuso $[-1, 1]$. Sostituendo il tentativo (2.37) di soluzione nell'equazione (2.36), otteniamo:

$$(1-\xi^2) \frac{d^2 f}{d\xi^2} - 2(|m|+1)\xi \frac{df}{d\xi} + [\alpha_l - |m|(|m|+1)]f = 0 \quad (2.38)$$

Possiamo risolvere questa equazione, utilizzando il metodo di Frobenius:

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \xi^k \quad (2.39)$$

ottenendo la relazione ricorsiva:

$$c_{k+2} = \frac{(k+|m|)(s+|m|+1) - \alpha_l}{(k+2)(k+1)} c_k \quad (2.40)$$

Scelti c_0 e c_1 , possiamo calcolare, grazie a (2.40), i coefficienti dello sviluppo in serie (2.39). Se poniamo $c_0 \neq 0$ e $c_1 = 0$ otteniamo una soluzione pari, mentre per $c_0 = 0$ e $c_1 \neq 0$ ne otteniamo una dispari. Pertanto la soluzione generale di (2.38) è:

$$f(\xi) = c_0 F(\xi^2) + c_1 \xi G(\xi^2)$$

dove:

$$\begin{cases} F(\xi^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{c_{2k}}{c_0} \xi^{2k} \\ G(\xi^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{c_{2k+1}}{c_1} \xi^{2k} \end{cases} \quad (2.41)$$

Tali serie in generale presentano un raggio di convergenza $R = 1$, in quanto per il criterio del rapporto:

$$\frac{1}{R} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \left| \frac{c_k}{c_{k+2}} \right| = \lim_{k \rightarrow +\infty} \left| \frac{(k+2)(k+1)}{(k+|m|)(k+|m|+1) - \alpha_l} \right| = 1$$

Studiando la convergenza puntuale in $\xi = \pm 1$ di (2.39), troviamo delle serie numeriche che si comportano asintoticamente come la serie armonica, e sono pertanto divergenti. Tali soluzioni non sono valide per ogni α_l generico; supponiamo esista un $\nu \in \mathbb{N}$, tale che, supposto $c_\nu \neq 0$, risulta $c_{\nu+2} = 0$. In altre parole, supponiamo che:

$$\alpha_l = (\nu + |m|)(\nu + |m| + 1) \quad (2.42)$$

In questo modo una delle due serie (A.2) si riduce ad un polinomio finito, mentre l'altra continua ad essere una serie di potenze. In particolare per ν pari avremo la soluzione con $c_1 = 0$ mentre per ν dispari avremo la soluzione con $c_0 = 0$. In definitiva l'equazione (2.36) ammette soluzioni della forma (2.37) soltanto se α_l è della forma (2.42) con $f(\xi)$ polinomio finito di grado ν . Sostanzialmente possiamo vedere tale problema come un problema di Sturm-Liouville per l'operatore:

$$\hat{L}_m = -\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{d}{d\xi} \right] + \frac{m^2}{1 - \xi^2}$$

definito sulle funzioni $\mathcal{C}^2(-1, 1)$ aventi limite finito agli estremi con condizioni al bordo (2.35). Tale operatore è simmetrico e a risolvete compatto in $\mathcal{L}^2((-1, 1), d\xi)$, pertanto l'insieme dei suoi autovettori costituisce un sistema ortogonale completo di $\mathcal{L}^2((-1, 1), d\xi)$. Detto $l \doteq \nu + |m|$, abbiamo che gli autovalori e gli autovettori di \hat{L} sono:

$$\begin{cases} \alpha_l = l(l+1) \\ \Phi_l^{|m|}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} f_l^{|m|}(\xi) \end{cases}$$

dove $f_l^{|m|}(\xi)$ è un polinomio di grado $|m| - l$. Nel caso in cui $m = 0$, i $\Phi_l^{|m|}(\xi)$ si riducono, al netto di una costante moltiplicativa C_l^0 , ad un sistema di polinomi mutuamente ortogonali detti **polinomi di Legendre**; tali polinomi sono definiti attraverso la **formula di Rodriguez** come:

$$\Phi_l(\xi) = C_l^0 (-1)^l \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (1 - \xi^2)^l$$

Nel caso in cui $m \neq 0$, abbiamo che se $f^0(\xi)$ è soluzione della (2.38) con $m = 0$, allora $\frac{d^{|m|} f^0(\xi)}{d\xi^{|m|}}$ è soluzione della (2.38) con m qualsiasi, pertanto nel caso generale la soluzione è:

$$\Phi_l^{|m|}(\xi) = C_l^{|m|} P_l^{|m|}(\xi)$$

dove i $P_l^{|m|}(\xi) \doteq (-1)^{|m|} (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_l(\xi)}{d\xi^{|m|}}$ sono dette **funzioni associate di Legendre**. Scegliamo ora i coefficienti $C_l^{|m|}$, in modo che il sistema $\{\Phi_l^{|m|}\}_{l=|m|, l=|m|+1, \dots}^{m \in \mathbb{Z}}$, per ogni $|m|$ fissato sia una base ortonormale di $\mathcal{L}^2((-1, 1), d\xi)$. Notiamo innanzitutto che:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_l^{|m|}(\xi) P_{l'}^{|m|}(\xi) d\xi &= \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \delta_{ll'} \\ \int_{-1}^1 P_l^{|m'|}(\xi) P_l^{|m|}(\xi) d\xi &\neq 0 \end{aligned}$$

poiché $\{\Phi_l^{|m|}\}_{l=|m|, l=|m|+1, \dots}$ e $\{\Phi_l^{|m'|}\}_{l=|m'|, l=|m'|+1, \dots}$ sono sistemi di autovettori di due diversi operatori. E' sufficiente dunque scegliere:

$$C_l^{|m|} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

per ottenere dei sistemi ortonormali per ogni $|m|$ fissato.

A partire dai due set di autofunzioni $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta} \right\}_{m \in \mathbb{Z}}$ e $\{\Phi_l^{|m|}(\phi)\}_{l=|m|, l=|m|+1, \dots}^{m \in \mathbb{Z}}$ con m fissato, basi ortonormali complete rispettivamente di $\mathcal{L}^2((0, 2\pi), d\theta)$ e $\mathcal{L}^2((0, \pi), \sin(\phi)d\phi)$, possiamo ricostruire la nostra soluzione angolare:

$$Y_l^m(\theta, \phi) \doteq (-1)^{\frac{|m|-m}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \sin^{|m|}(\phi) \frac{d^{|m|}}{d(\cos(\phi))^{|m|}} P_l(\cos(\phi)) e^{im\theta}$$

con $l = 0, 1, 2, \dots$ e $m = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-1, l$. Le funzioni $Y_l^m(\theta, \phi)$ sono dette **armoniche sferiche** e sono per costruzione una base ortonormale completa di $\mathcal{L}^2(\mathbb{S}^2, d\Omega)$ con $d\Omega$ misura naturale della frontiera della palla tridimensionale. Infatti vale che:

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{S}^2, d\Omega) = \mathcal{L}^2[(0, 2\pi) \oplus (0, \pi), \sin(\phi)d\theta d\phi] = \mathcal{L}^2[(0, 2\pi), d\theta] \otimes \mathcal{L}^2[(0, \pi), \sin(\phi)d\phi]$$

che giustifica il metodo di separazione delle variabili. Osserviamo che la in virtù di:

$$\int_{-1}^1 P_l^{|m|'}(\xi) P_l^{|m|}(\xi) d\xi \neq 0$$

$\Phi_l^{|m|}$ e $\Phi_l^{|m'|}$ non sono elementi della stessa base se $m \neq m'$, pertanto queste sono da considerarsi separatamente, in corrispondenza con $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta}$. Nella costruzione degli orbitali, si è soliti utilizzare un sistema reale, ottenuto con combinazioni lineari dei vettori Y_l^m . Ad esempio nel caso di Y_1^{-1} e Y_1^1 , invece che:

$$Y_1^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{i\phi}$$

$$Y_1^{-1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{-i\phi}$$

si considerano:

$$(Y_1^1)' = \frac{Y_1^1 - Y_1^{-1}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\theta) \cos(\phi)$$

$$(Y_1^{-1})' = \frac{Y_1^1 + Y_1^{-1}}{\sqrt{2}i} = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\theta) \sin(\phi)$$

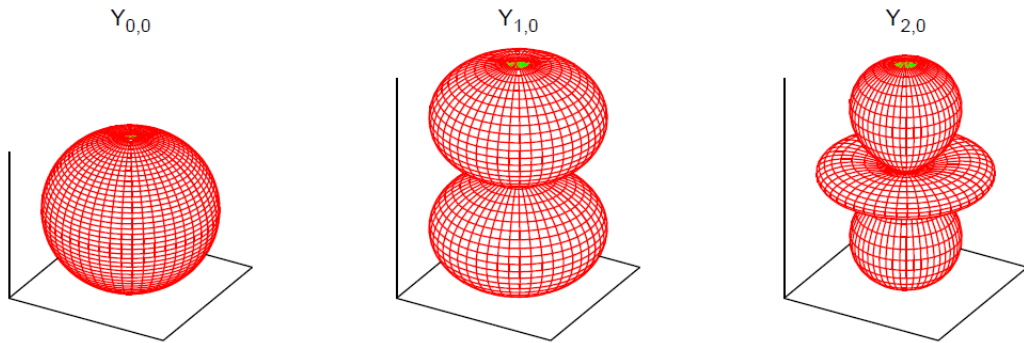


Figura 2.1: Alcune Armoniche Sferiche reali

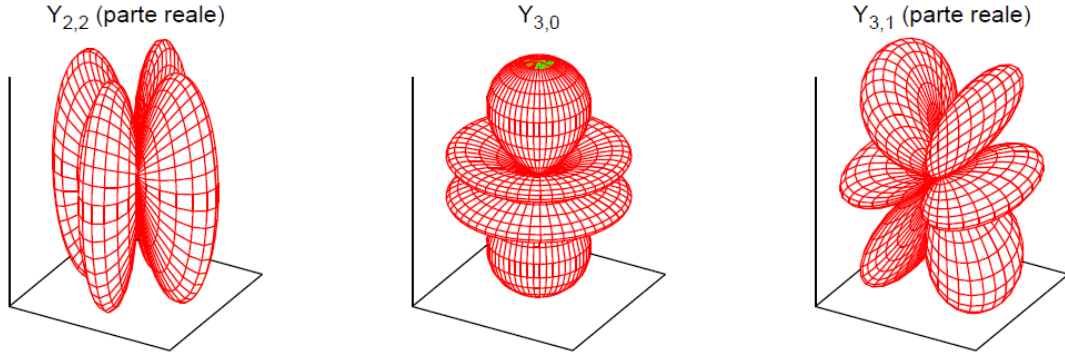


Figura 2.2: Alcune Armoniche Sferiche reali

2.2.2 Soluzione dell'equazione radiale

Alla luce dei ragionamenti fatti sulla struttura di α_l , abbiamo che la parte radiale dell'equazione diventa:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E_n + \frac{e^2}{r} \right) R = l(l+1) \frac{R}{r^2} \quad (2.43)$$

Per svolgere i conti usiamo il sistema GCS, in modo tale da eliminare la costante elettrica nell'equazione (2.2.2), e poniamo d'ora in poi:

$$\begin{aligned} k &\doteq \frac{\sqrt{2m_e|E_n|}}{\hbar} \\ a_0 &= \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \\ \zeta &= \frac{1}{ka_0} \end{aligned}$$

Poiché vogliamo trovare gli orbitali dell'elettrone nel caso dell'atomo di idrogeno, consideriamo il caso di spettro discreto per $E_n < 0$. In questa ipotesi, l'equazione precedente con le sostituzioni descritte, diventa:

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

dove $\rho = 2kr$. Tale equazione presenta singolarità in $\rho = 0$ e le radici dell'polinomio determinante sono $-l$ e $l+1$. Poiché la funzione d'onda radiale è proporzionale al rapporto $R(\rho)/(\rho)$, è necessario, per evitare divergenze nell'origine, che R sia $O(\rho)$ per $\rho \rightarrow 0$; inoltre per $\rho \rightarrow \infty$, le soluzioni si comportano asintoticamente come $\exp(-\rho/2)$ ed $\exp(\rho/2)$; pertanto tali considerazioni suggeriscono una soluzione del tipo:

$$R(\rho) = \rho^{l+1} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) v_l(\rho) \quad (2.44)$$

Sostituendo (2.44) nell'equazione (2.43), otteniamo:

$$\rho \frac{d^2 v_l}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{dv_l}{d\rho} - (l+1-\xi) v_l = 0 \quad (2.45)$$

Tale equazione è un caso particolare della nota **equazione ipergeometrica confluyente**:

$$xy'' + (c-x)x' - ay = 0 \quad (2.46)$$

Tale equazione presenta una singolarità regolare in $x = 0$ di indice 0 e una essenziale all'infinito di indice $1-c$. Per $c \neq 0, -1, -2$ tale equazione ammette una soluzione trascendente intera,

detta **funzione ipergeometrica di Kummer** esprimibile in serie di potenze tramite il metodo di Frobenius:

$$\Phi(a, c, x) = 1 + \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)}{c(c+1)\dots(c+n-1)} \frac{x^n}{n!}$$

Se invece $c \neq 1, 2, \dots$ una seconda soluzione linearmente indipendente si ottiene dalla precedente nel seguente modo, $x^{1-c}\Phi(a-c+1, 2-c, x)$. Se c è un intero positivo, non è possibile esprimere la seconda soluzione linearmente indipendente nel modo appena visto, pertanto si utilizza la **funzione ipergeometrica di Tricomi**. Tale funzione però non rispetta le condizioni al bordo che abbiamo posto, avendo questo comportamento logaritmico per $x \rightarrow 0$. La soluzione dell'equazione (2.43) è dunque:

$$R_l(\rho) = A\rho^{l+1}e^{-\frac{1}{2}\rho}\Phi(l+1-\zeta, 2l+2, \rho)$$

Se $a \neq 0, -1, -2, \dots$, per grandi x , la funzione ipergeometrica di Kummer si comporta come:

$$\Phi(a, c, x) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^x x^{a-c} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-x)^{-a} \quad (2.47)$$

Di conseguenza in questo caso $R_l(\rho) \approx A \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1-\zeta)} \rho^{-\zeta} e^{\frac{1}{2}\rho}$, non può essere autofunzione. Facendo in modo che non valga l'espressione asintotica (2.47), imponiamo che $l+1-\zeta = -n_r$ e dunque la funzione di Kummer, si riduce ad un polinomio di grado n_r e dunque $R_l(\rho)$ è un'autofunzione propria. Gli autovalori propri associati alla autofunzione $R_l(\rho)$ sono:

$$E_{n_r, l} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{(n_r + l + 1)^2}$$

Il numero n_r , detto a volte **numero quantico radiale**, permette di introdurre il **numero quantico principale**:

$$n = n_r + l + 1$$

con cui possiamo riscrivere l'autovalore E_n come:

$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

L'autofunzione si può scrivere come:

$$R_{nl}(r) = (2k_n r)^{l+1} \Phi(-n+l+1, 2l+2, 2k_n r) e^{-k_n r}$$

dove si è posto:

$$k_n = \frac{\sqrt{2m_e |E_n|}}{\hbar} = \frac{1}{na_0}$$

Se usiamo la costante di Rydberg, $R \doteq \frac{e^2}{2\hbar c a_0}$, l'autovalore n -esimo può essere scritto come:

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

che coincide con l'espressione trovata da Bohr nella sua teoria semiclassica. Sfruttando il fatto che:

$$\mathcal{L}^2 \left[\mathbb{R}^+ \oplus (0, 2\pi) \oplus \left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right), r^2 dr d\theta \sin(\Phi) d\Phi \right] = \mathcal{L}[\mathbb{R}^+, r^2 dr] \otimes \mathcal{L}[(0, 2\pi), d\theta] \otimes \mathcal{L} \left[\left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right), \sin(\phi) d\phi \right]$$

possiamo scrivere le autofunzioni dello spettro discreto come:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi) (2k_n r)^l \Phi(-n+l+1, 2l+2, 2k_n r) e^{-k_n r}$$

Ad eccezione del livello $n = 1$, tutti gli altri livelli energetici sono degeneri ovvero presentano più autofunzioni relative allo stesso autovalore. In particolare per ogni numero quantico principale esistono esattamente:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2$$

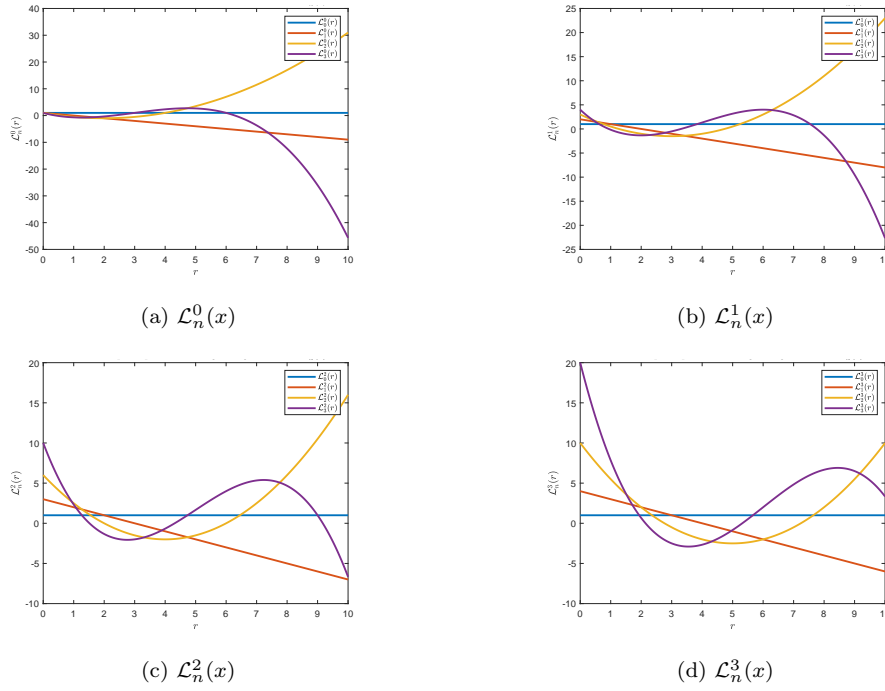


Figura 2.3: Primi polinomi di Laguerre generalizzati $\mathcal{L}_n^\alpha(x)$ per $\alpha = 0, 1, 2, 3$

autofunzioni indipendenti. Nella pratica si è soliti esprimere le autofunzioni radiali $R_{nl}(r)$ tramite i **Polinomi di Laguerre Generalizzati** $\mathcal{L}_n^\alpha(r)$, soluzioni dell'equazione:

$$\rho \mathcal{L}_n^{\alpha''}(\rho) + (\alpha + 1 - \rho) \mathcal{L}_n^{\alpha'}(\rho) + (n - \alpha) \mathcal{L}_n^\alpha(\rho) = 0$$

Le funzioni:

$$\phi_n^\alpha(\rho) = \rho^{\frac{\alpha}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} \mathcal{L}_{(n+\alpha)}^\alpha(\rho)$$

sono autofunzioni dell'operatore differenziale definito in $\mathcal{C}^2(0, +\infty)$:

$$\left[-\frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \left(\frac{\rho}{4} - \frac{\alpha+1}{2} + \frac{\alpha^2}{4\rho} \right) \right]$$

Tale operatore risulta autoaggiunto e a risolvente compatto in $\mathcal{L}^2((0, +\infty), e^{-\rho} d\rho)$, pertanto le $\{\phi_n^\alpha(\rho)\}_{n \in \mathbb{N}}$ formano un sistema ortogonale completo dello spazio $\mathcal{L}^2((0, +\infty), e^{-\rho} d\rho)$. I polinomi di Laguerre generalizzati sono legati alla funzione ipergeometrica di Kummer dalla relazione:

$$L_n^\alpha(\rho) = (-1)^\alpha n! \binom{n}{\alpha} \Phi(-n + \alpha, 1 + \alpha, \rho)$$

Grazie a questa identità possiamo riscrivere le autofunzioni radiali come:

$$R_{nl}(r) = C_{nl} (2nr)^{l+1} e^{-k_n r} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(2k_n r)$$

dove C_{nl} è un opportuno coefficiente di normalizzazione. Tale coefficiente è in particolare:

$$\int_0^\infty \rho^{2l+2} e^{-\rho} |\mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho)|^2 d\rho = \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}$$

Pertanto le autofunzioni dell'idrogeno sono:

$$\Psi_{nl}^m(r, \theta, \phi) = -\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \left(\frac{2}{na_0}r\right)^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2}{na_0}r\right) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Tale formula può essere facilmente generalizzata nel caso di **atomi idrogenoidi**, moltiplicando la carica dell'elettrone per il numero di protoni nel nucleo.

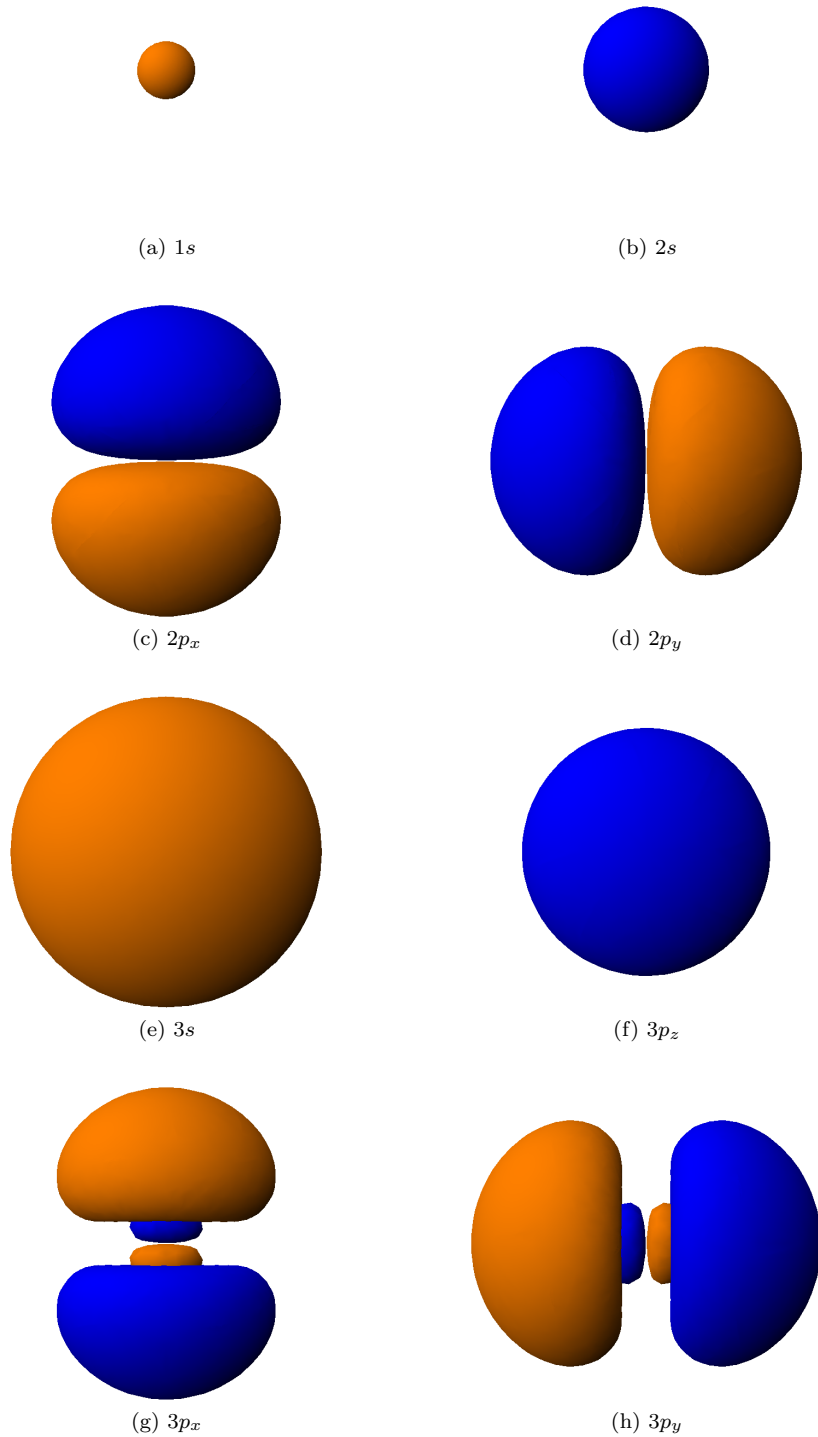


Figura 2.4: Orbitali s, p, d dei primi 3 livelli energetici dell'idrogeno. Si è utilizzato il programma Orbital Viewer per queste rappresentazioni.

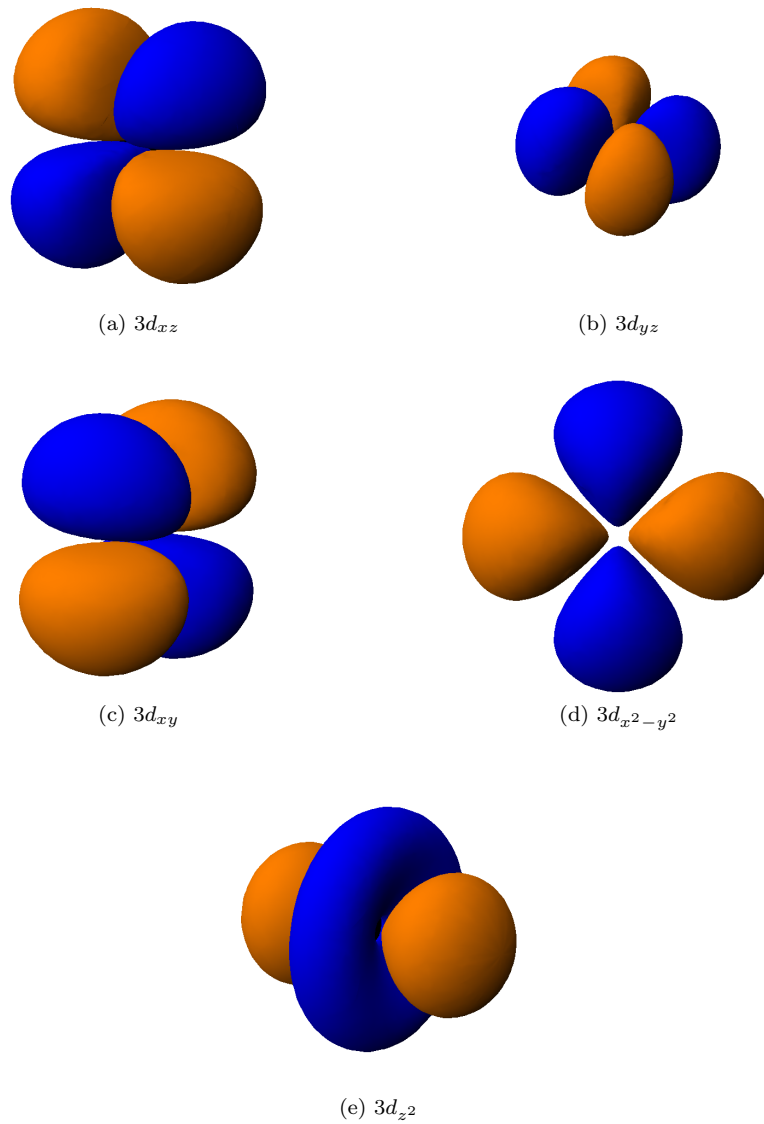


Figura 2.5: Orbitali s, p, d dei primi 3 livelli energetici dell'idrogeno. Si è utilizzato il programma Orbital Viewer per queste rappresentazioni.

2.3 Soluzione dell'equazione di Schrödinger

Nella sezione precedente, abbiamo di fatto risolto l'equazione di Schrödinger per un elettrone soggetto ad un potenziale coulombiano. Tale problema è un'ottima descrizione di ciò che accade veramente nel caso dell'atomo di Idrogeno. In realtà, un vero atomo di idrogeno è un sistema costituito da due particelle quantistiche descritte dall'hamiltoniano (2.28).

L'equazione di Schrödinger è in questo caso:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{x}_E, \mathbf{x}_N, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_E} \nabla_E^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_E|} \right] \Phi(\mathbf{x}_E, \mathbf{x}_N, t)$$

Separando nuovamente le variabili spaziali da quella temporale, giungiamo all'equazione stazionaria per $\Psi(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_E)$:

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + \frac{\hbar^2}{2m_E} \nabla_E^2 + \frac{e^2}{|\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_E|} \right] \Psi(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_E) = E_n \Psi(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_E) \quad (2.48)$$

Poiché l'interazione dipende solamente dal **posizione relativa**, per separare l'hamiltoniano in due componenti non interagenti, conviene introdurre rispettivamente le **coordinate del centro di massa** \mathbf{x}_{CM} , e **coordinate relative** \mathbf{x}_R :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{CM} = \frac{m_E \mathbf{x}_E + m_N \mathbf{x}_N}{m_E + m_N} \\ \mathbf{x}_R = \mathbf{x}_E - \mathbf{x}_N \end{cases} \quad (2.49)$$

di modo che:

$$\hat{H}(\mathbf{x}_{CM}, \mathbf{x}_R) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_R|}$$

dove $M = m_E + m_N$ e $\mu = \frac{m_E \cdot m_N}{m_E + m_N}$. Notiamo dunque che l'hamiltoniana del sistema presenta due parti non interagenti: una relativa alla funzione d'onda del centro di massa e una per la funzione d'onda della posizione relativa. In questo caso vale che la funzione d'onda complessiva del sistema è data dal prodotto delle due funzioni d'onda².

Nel primo capitolo abbiamo risolto l'equazione di Schrödinger libera nel caso di un problema di Cauchy, ora cerchiamo di utilizzare il formalismo dell'analisi spettrale per trovare una base ortonormale dello spazio degli stati legati. Un esempio particolare di potenziale centrale è il potenziale $U(\mathbf{x}_{CM}) = 0$, pertanto possiamo riscrivere il laplaciano in coordinate sferiche e risolvere separando le variabili angolari da quelle radiali. Chiaramente le soluzioni angolari, che non dipendono dal potenziale, sono le stesse già viste; l'equazione radiale (2.43) nel sistema GCS diventa:

$$\frac{d^2 R(r_{CM})}{dr^2} + \left(\frac{2m_{CM} E_n}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R(r_{CM}) = 0 \quad (2.50)$$

Supponiamo inizialmente che $l = 0$, allora la soluzione di (2.50) è:

²Siano $\Psi_R(\mathbf{x}_R)$ e $\Psi_{CM}(\mathbf{x}_{CM})$ le funzioni d'onda relative rispettivamente agli hamiltoniani:

$$\begin{aligned} \hat{H}_R &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_R|} \\ \hat{H}_{CM} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 \end{aligned}$$

vale che:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\Psi_R \cdot \Psi_{CM}) &= \Psi_R \cdot \hat{H}_{CM} \Psi_{CM} + \Psi_{CM} \cdot \hat{H}_R \Psi_R \\ &= \Psi_R \cdot E_n^{CM} \Psi_{CM} + \Psi_{CM} \cdot E_n^R \Psi_R \\ &= (E_n^{CM} + E_n^R) \Psi_R \cdot \Psi_{CM} \end{aligned}$$

Inoltre abbiamo mostrato che l' n -esimo autovalore del sistema è dato dalla somma degli n -esimi autovalori delle due parti non interagenti. Ciò significa che l'energia del sistema è data dalla somma delle energie delle sue parti qualora queste non interagiscano tra di loro, come vale in meccanica classica

1. per $E_n < 0$, $y(r) = A \exp -kr + B \exp kr$ con $k \doteq \sqrt{\frac{-2m_{CM}E_n}{\hbar^2}}$. Tali soluzioni non sono accettabili perché non sono $O(r)$ per $r \rightarrow 0$
2. Per $E_n > 0$, $y(r) = A \cos(kr) + B \sin(kr)$ $k \doteq \sqrt{\frac{2m_{CM}E_n}{\hbar^2}}$. Delle due è necessario scartare il $\cos(kr) \approx 1 - \frac{k^2 r^2}{2}$ per $x \approx 0$

La soluzione normalizzata, $R_0(p, r) = \sqrt{\frac{2}{\pi \hbar}} \sin\left(\frac{pr}{\hbar}\right)$ dove $p = \hbar k$, è evidentemente un'autofunzione impropria dell'operatore hamiltoniano.

Per $l \neq 0$, conviene introdurre la variabile $\rho = kr$ per riscrivere (2.50) come:

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) R(\rho) = 0 \quad (2.51)$$

Da considerazione asintotiche, per $\rho \rightarrow 0$ l'equazione ammette due soluzioni che si comportano come ρ^{l+1} e ρ^{-l} . Per gli stessi motivi di prima la seconda ipotesi è da scartare, pertanto supponiamo una soluzione del tipo:

$$R_l(\rho) = \rho^{l+1} \chi_l(\rho) \quad (2.52)$$

Sostituendo (2.52) nell'equazione (2.51), otteniamo:

$$\frac{d^2 \chi_l(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2(l+1)}{\rho} \frac{d\chi_l(\rho)}{d\rho} + \chi_l(\rho) = 0$$

Derivando quest'ultima equazione in ρ , otteniamo

$$\frac{d^2}{d\rho^2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{d\chi_l(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{2(l+2)}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\frac{1}{\rho} \frac{d\chi_l(\rho)}{d\rho} \right) + \left(\frac{1}{\rho} \frac{d\chi_l(\rho)}{d\rho} \right) = 0$$

Quest'equazione coincide la precedente al netto di una sostituzione $l \rightarrow l+1$ e $\chi_l(\rho) \rightarrow \frac{1}{\rho} \frac{d\chi_l(\rho)}{d\rho}$. Pertanto le soluzioni di (2.51) sono definite grazie alla relazione ricorsiva:

$$\chi_{l+1}(\rho) = C_l \frac{1}{\rho} \frac{d\chi_l(\rho)}{d\rho}$$

Pertanto:

$$\chi_l(\rho) = N_l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \chi_0(\rho)$$

dove N_l e C_l sono costanti di normalizzazione. Tenendo conto della soluzione trovata per $l = 0$, abbiamo che:

$$\chi_l(\rho) = N_l \rho^{l+1} \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left(\frac{\sin(\rho)}{\rho} \right) \quad (2.53)$$

Tale funzione è $O(\rho)$ per $\rho \rightarrow 0$ e $N_l (-1)^l \sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right)$ per $\rho \rightarrow \infty$. In definitiva troviamo che nel caso della particella libera, lo spettro di \hat{H} è continuo come era già possibile intuire. Abbiamo inoltre trovato il sistema completo di autofunzioni di \hat{H} :

$$y_{pl}(r) = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi \hbar}} p \left[\left(\frac{pr}{\hbar} \right)^l \left(\frac{\hbar^2}{p^2 r} \frac{d}{dr} \right)^l \left(\frac{\hbar \sin\left(\frac{pr}{\hbar}\right)}{pr} \right) \right]$$

Dunque la soluzione radiale è

$$\begin{aligned} R_{pl}(r) &= \frac{y_{pl}(r)}{r} \\ &= (-1)^l \frac{1}{\hbar^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} p \left[\left(\frac{pr}{\hbar} \right)^l \left(\frac{\hbar^2}{p^2 r} \frac{d}{dr} \right)^l \left(\frac{\hbar \sin\left(\frac{pr}{\hbar}\right)}{pr} \right) \right] \end{aligned}$$

Per semplificare la scrittura, introduciamo le **funzioni di Bessel sferiche di prima specie**, $j_l(r)$:

$$j_l(r) = (-1)^l \left(\frac{pr}{\hbar} \right)^l \left(\frac{\hbar^2}{p^2 r} \frac{d}{dr} \right)^l \left(\frac{\hbar \sin\left(\frac{pr}{\hbar}\right)}{pr} \right)$$

Tale funzioni presentano i seguenti comportamenti asintotici:

$$j_l(r) \approx \frac{(pr)^l}{\hbar^l (2l+1)!!} \quad \text{per } r \rightarrow 0$$

$$j_l(r) \approx \frac{\hbar}{pr} \cos\left(\frac{pr}{\hbar} - (l+1)\frac{\pi}{2}\right) \quad \text{per } r \rightarrow \infty$$

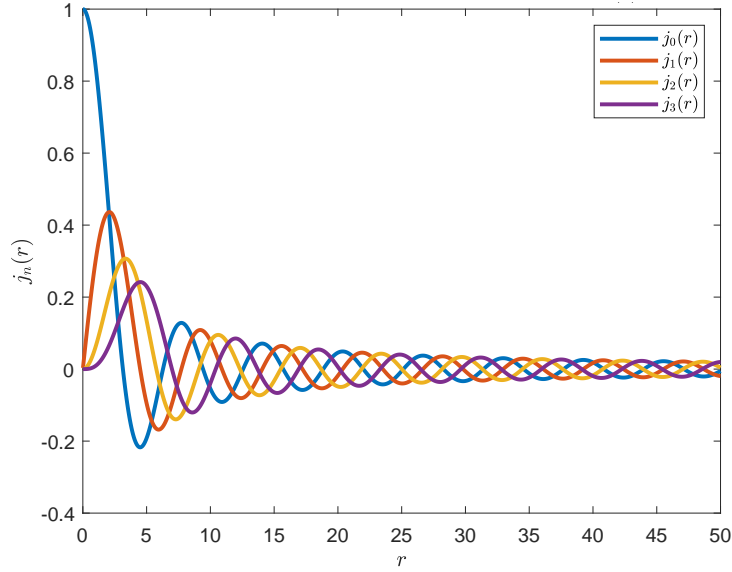


Figura 2.6: Grafico delle prime funzioni di Bessel sferiche, proporzionali alla densità probabilità radiale della particella libera

In conclusione le autofunzioni della particella libera in coordinate sferiche sono date da:

$$\Phi_{n,l}^m(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\hbar^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} p j_l(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Pertanto la funzione d'onda complessiva associata al sistema è:

$$\Phi_{n,l}^m(r, \theta, \phi) = -\frac{1}{\hbar^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} p j_l(r) \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \left(\frac{2}{na_0}r\right)^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2}{na_0}r\right) (Y_l^m)^2(\theta, \phi)$$

dove in questo caso $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$. Se ci mettiamo in un sistema di riferimento solidale con il moto del centro di massa, gli autovalori del sistema sono:

$$E_n = -\frac{e^2 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.54)$$

Grazie a questo, possiamo vedere la differenza nella distribuzione spettrale nei vari isotopi dell'idrogeno. Si rimanda alla sezione dell'analisi numerica per i confronti tra i vari isotopi.

Notiamo che per $m_N \gg m_E$, supponendo che $\mathbf{x}_N = \mathbf{0}$, valgono le seguenti approssimazioni:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{CM} &\approx \mathbf{x}_N = \mathbf{0} \\ \mathbf{x}_R &\approx \mathbf{x}_E \\ \mu &\approx m_E \end{aligned}$$

Pertanto (2.54) si riconduce alla formula trovata nell'approssimazione di nucleo fermo.

2.4 Risoluzione Numerica

Nel campo delle equazioni differenziali, non esiste sempre una soluzione analitica facilmente calcolabile, per questo motivo vengono spesso utilizzati dei metodi numerici con lo scopo di risolvere localmente tali equazioni. Esistono diversi approcci per fare questo, tra i quali ricordiamo il metodo di Eulero, che si basa su una locale linearizzazione della funzione in un piccolo intorno. Il problema principale di questo metodo è che si propagano sempre più gli errori dovuti alle approssimazioni lineari, ottenendo alla fine apprezzabili discostamenti dalla funzione reale. Per questa ragione si predilige utilizzare il metodo di Runge-Kutta che si basa sull'utilizzare approssimazioni superiori a quelle lineari di primo grado.

Nella fattispecie della equazione di Schrödinger emerge un altro metodo di calcolo numerico che sfrutta la sua forma, e questo è chiamato il metodo di Numerov.

2.4.1 Tecniche Numeriche

2.4.1.1 Metodo di Numerov

Il metodo numerico di Numerov permette di trasformare equazioni differenziali in equazioni algebriche, naturalmente con un grado di approssimazione stabilito. Questo metodo viene applicato alle equazioni differenziali che hanno la forma seguente:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = f(x) \Psi(x) + g(x) \quad (2.55)$$

Questo tipo di risoluzione può essere applicato alla equazione di Schrödinger, qualora si abbia un potenziale centrale indipendente dal tempo. Infatti, separando le variabili, si ottiene l'equazione radiale (2.43) che è della forma (2.55) con:

$$\begin{cases} f(x) = \frac{2m}{\hbar^2} \left(-\frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{e^2}{|x|} - E \right) + \frac{l(l+1)}{x^2} \\ g(x) = 0 \end{cases} \quad (2.56)$$

Partiamo con l'esprimere la funzione $\Psi(x)$ con il suo sviluppo di Taylor attorno ai punti x .

$$\begin{aligned} \Psi(x + \Delta x) &= \Psi(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Psi^{(n)}(x)}{n!} \Delta x^n \\ \Psi(x - \Delta x) &= \Psi(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Psi^{(n)}(x)}{n!} (-1)^n \Delta x^n \end{aligned} \quad (2.57)$$

Andiamo ora a sommare questi due punti trovati utilizzando i termini dello sviluppo di Taylor fino al grado di approssimazione voluto. Per i nostri scopi abbiamo sviluppato fino al 4 ordine:

$$\Psi(x + \Delta x) + \Psi(x - \Delta x) = 2\Psi(x) + \Psi^{(2)}(x) \Delta x^2 + \frac{\Psi^{(4)}(x)}{12} \Delta x^4 + o(\Delta x^6) \quad (2.58)$$

Per semplicità eseguiamo la sostituzione:

$$\delta(\Psi(x), \Delta x) \doteq \Psi(x + \Delta x) + \Psi(x - \Delta x) - 2\Psi(x) = \Psi^{(2)}(x) \Delta x^2 + \frac{\Psi^{(4)}(x)}{12} \Delta x^4 + o(\Delta x^6) \quad (2.59)$$

Allo stesso modo è possibile definire la stessa quantità per la derivata seconda di Ψ :

$$\delta(\Psi^{(2)}(x), \Delta x) \doteq \Psi^{(4)}(x) \Delta x^2 + \frac{\Psi^{(6)}(x)}{12} \Delta x^4 + o(\Delta x^6) \quad (2.60)$$

Moltiplicando poi ambo i termini di (2.60) per $\Delta x^2/12$ si ottiene:

$$\frac{\Delta x^2}{12} \delta(\Psi^{(2)}(x), \Delta x) = \frac{\Psi^{(4)}(x)}{12} \Delta x^4 + \frac{\Psi^{(6)}(x)}{144} \Delta x^6 + o(\Delta x^8) \quad (2.61)$$

Sostituendo il termine di quarto grado nella relazione (2.59), si trova l'identità:

$$\delta(\Psi(x), \Delta x) = \Psi^{(2)}(x)\Delta x^2 + \frac{\Delta x^2}{12}\delta(\Psi^{(2)}(x), \Delta x) + o(\Delta x^6) \quad (2.62)$$

Considerando l'equazione differenziale (2.55), otteniamo la relazione:

$$\delta(\Psi(x), \Delta x) = f(x)\Psi(x)\Delta x^2 + \frac{\Delta x^2}{12}\delta(f(x)\Psi(x), \Delta x) + o(\Delta x^6) \quad (2.63)$$

Tale relazione è equivalente, ricordando la (2.60), all'equazione:

$$\begin{aligned} \Psi(x + \Delta x) + \Psi(x - \Delta x) - 2\Psi(x) &= f(x)\Psi(x)\Delta x^2 + \frac{\Delta x^2}{12}(f(x + \Delta x)\Psi(x + \Delta x) + f(x - \Delta x)\Psi(x - \Delta x) - 2f(x)\Psi(x)) \\ &= \frac{5}{6}f(x)\Psi(x)\Delta x^2 + \frac{\Delta x^2}{12}f(x + \Delta x)\Psi(x + \Delta x) + \frac{\Delta x^2}{12}f(x - \Delta x)\Psi(x - \Delta x) \end{aligned} \quad (2.64)$$

Per semplificare la notazione, chiamiamo $\Psi(x - \Delta x)$, $\Psi(x)$, $\Psi(x + \Delta x)$ rispettivamente come Ψ_{n-1} , Ψ_n , Ψ_{n+1} , in modo che la relazione precedente possa essere riscritta così:

$$\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} - 2\Psi_n = \frac{5}{6}f_n\Psi_n\Delta x^2 + \frac{\Delta x^2}{12}f_{n+1}\Psi_{n+1} + \frac{\Delta x^2}{12}f_{n-1}\Psi_{n-1} \quad (2.65)$$

Isoliamo Ψ_{n+1} :

$$\Psi_{n+1} = \frac{2\Psi_n(1 - \frac{5}{6}f_n\Delta x^2) - \Psi_{n-1}(1 - f_{n-1}\frac{\Delta x^2}{12})}{(1 - f_{n+1}\frac{\Delta x^2}{12})} \quad (2.66)$$

Siamo dunque riusciti ad ottenere un'equazione algebrica che prende in ingresso due valori della funzione Ψ e restituisce il valore successivo in una approssimazione che può essere via via migliorata. Numericamente la risoluzione di una equazione differenziale del tipo (2.55) è immediatamente risolta grazie alla equazione appena trovata (2.66). Infatti una volta scelto il range delle x dove integrare l'equazione, si sa che f_{n-1}, f_n, f_{n+1} sono automaticamente noti perché si conosce la loro forma funzionale e soprattutto dipendono solo dalla variabile x . Le uniche condizioni iniziali che devono essere poste per assicurare l'unicità della soluzione sono la conoscenza di Ψ_{n-1} e di Ψ_n . Fissare queste due condizioni iniziali coincide con il risolvere il problema di Cauchy, infatti dalle relazioni precedenti si trova che sapere il valore di Ψ_{n-1} e di Ψ_n equivale a conoscere $\Psi(x_0)$ e $\Psi'(x_0)$.

Per trovare una soluzione numerica con una buona approssimazione è essenziale la scelta delle condizioni iniziali. Infatti, si osserva che per valori di energia E diversi (anche leggermente) dagli autovalori, si ottengono delle soluzioni numeriche con una forte divergenza man mano che ci si allontana dall'origine. Per questo motivo la scelta della condizione iniziale deve essere fatta attentamente, altrimenti si rischia di iniziare il calcolo numerico in prossimità della divergenza, e questo produrrebbe degli errori significativi. La scelta migliore del punto dove iniziare la risoluzione numerica è quindi il punto $x = 0$, infatti la divergenza della funzione in vicinanza a questo punto può essere controllata dopo aver scelto un valore di E sensato.

Entrando più nello specifico riguardo alla risoluzione delle equazioni di Schrödinger, nell'ipotesi (facilitata) di avere come potenziali delle funzioni pari ($V(x) = V(-x)$), sappiamo che possiamo ottenere due tipi di funzioni d'onda come soluzioni nel caso unidimensionale: le funzioni d'onda pari (numero quantico principale pari) o dispari (numero quantico principale dispari).

Per trovare questi due tipi di soluzione il metodo è analogo a quello già spiegato nel precedente paragrafo, l'unica cosa che cambia è la scelta delle condizioni iniziali. Nel caso di Ψ dispari si può fissare $\Psi(0) = 0$ (scelta obbligata essendo una funzione dispari), mentre la sua derivata $\Psi'(0)$ o il punto successivo $\Psi(\Delta x)$ può essere scelto arbitrariamente, purché alla fine la funzione Ψ venga opportunamente normalizzata per restituire un valore di probabilità 1 se integrata in tutto lo spazio. Questo stratagemma deriva dalla linearità delle soluzioni di Schrödinger, quindi se si moltiplica per una costante una soluzione, si ottiene sempre una soluzione. Per la scelta delle condizioni iniziali delle funzioni d'onda pari, invece si fissa arbitrariamente il valore della funzione d'onda $\Psi(0)$, mentre questa volta la condizione per $\Psi(\Delta x)$ calcolata nel punto successivo, deve essere:

$$\Psi(\Delta x) = \Psi(0) \frac{1 - \frac{5}{12}\Delta x^2 f(0)}{1 - \frac{\Delta x^2}{12}f(\Delta x)} \quad (2.67)$$

Tale condizione è ottenuta tenendo presente le relazioni trovate con il metodo di Numerov e dalla proprietà delle funzioni pari $\Psi(\Delta x) = \Psi(-\Delta x)$.

2.4.1.2 Metodo di Shooting

Nel paragrafo precedente, si è visto che l'equazione di Schrödinger può essere risolta per ogni valore di energia E ; tuttavia, solo in corrispondenza di alcuni di questi, si ottengono delle soluzioni aventi significato fisico. Ricordiamo infatti che, secondo l'interpretazione probabilistica della funzione d'onda dovuta a Born, solo le soluzioni normalizzabili sono ammesse. Proprio da questo fenomeno si capisce cosa si intende quando si parla di quantizzazione di energia, infatti solo dei valori discreti di E sono autovalori ammissibili per l'equazione di Schrödinger stazionaria in natura. Da questo fatto emerge l'importanza di trovare i valori di energia che ci permettono di studiare molto più in particolare la struttura degli atomi. Siccome abbiamo parlato di valori discreti di energia andiamo a chiamare le varie energie E_n con $n = 1, 2, \dots, \infty$. Quello che ci si aspetta è che man mano che aumenta il modulo dell'energia, quindi aumenta n , allora la differenza $|E_n - E_{n-1}| \rightarrow 0$, in accordo con il principio di corrispondenza. Per questo motivo si va di solito a studiare i valori di energia con n piccoli, nei quali si riesce ad apprezzare molto di più la quantizzazione dell'energia. Per queste energie vale il *principio dei nodi*, che prevede che la funzione Ψ unidimensionale con energia E_n ha un numero di nodi (zeri) equivalente ad n . In più considerando le code della funzione che tendono a zero all'infinito, si contano in totale $n + 2$ nodi in tutto lo spazio unidimensionale. Partendo da questo principio, si può implementare un metodo che trova gli autovalori di energia E_n contando il numero di nodi della soluzione dell'equazione di Schrödinger. A garantire la validità di questo metodo è la linearità e differenziabilità dell'equazione di Schrödinger grazie a cui le soluzioni dipendono in maniera continua dal parametro E . Quindi, se ho un valore di energia $E \in [E_n, E_{n+1}]$, sono sicuro che la soluzione dell'equazione differenziale avrà n nodi, la cui divergenza sarà man mano posticipata all'avvicinarsi al valore corretto di E . Dunque se ottengo $n + 1$ o più nodi significa che $E > E_n$, mentre se ho meno di n nodi allora sarà che $E < E_n$. Nel momento in cui ho n nodi e la funzione d'onda Ψ si annulla all'infinito allora avrò trovato il giusto valore di energia $E = E_n$. Solitamente si risolve l'equazione di Schrödinger unidimensionale solamente nel semipiano positivo delle x (soluzione radiale), di conseguenza il numero di zeri della funzione Ψ con energia E_n in questo semipiano è $(n + 2)/2$ per n pari e $(n + 3)/2$ per n dispari nei quali va contato anche il punto a $x = 0$. Per implementare questo metodo (Shooting), si ricorre al metodo della bisezione che permette in pochi cicli di trovare una convergenza. Supponiamo di voler trovare il valore n -esimo dell'autovalore E_n . L'energia è una quantità finita quindi possiamo scegliere con facilità un intervallo che contiene questo valore, delimitato da un valore di energia minimo E_{min} e uno massimo E_{max} . Iniziamo il ciclo prendendo il valor medio tra questi due valori $E_m = \frac{E_{max} + E_{min}}{2}$, poi risolviamo l'equazione di Schrödinger (con Numerov, Runge-Kutta, ...) e infine andiamo a contare i nodi della soluzione. Se i nodi della soluzione sono maggiori di n allora significa che $E_m > E_n$ e dunque l'autovalore n -esimo si trova nell'intervallo $E_n \in [E_{min}, E_m]$; al contrario, se i nodi della soluzione sono meno di n vuol dire che $E_m < E_n$ perciò l'energia si trova nell'intervallo $E_n \in [E_m, E_{max}]$. Una volta ottenuto il nuovo intervallo, si prende nuovamente il valor medio tra i suoi estremi E_{m_1} e si itera il ragionamento precedente finché non si trova un range di energie in cui si contano n nodi. L'algoritmo non è ancora concluso: vanno infatti analizzati anche i nodi all'infinito. Bisogna quindi studiare per quali valori di energia si trovano n zeri ed in più la soluzione converge a zero per $x \rightarrow \infty$. Utilizzando lo stesso metodo di bisezione, si va ora a considerare l'intervallo di energia in cui la soluzione conta n nodi. Studiando la funzione negli estremi del dominio, si va infine a dividere l'intervallo di partenza finché non si ottiene un valor medio E_{m_η} con $\eta = 1, \dots, \infty$, la cui soluzione ha $n + 2$ nodi con l'approssimazione voluta. Lo stesso identico ragionamento va fatto se si studia la soluzione dell'equazione di Schrödinger solo nel semipiano positivo, facendo attenzione al numero corretto di nodi da contare. Spesso è utile procedere in quest'ultimo modo, data la simmetria del problema e delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger. Una nota importante da aggiungere è che, nonostante si possa migliorare infinitamente la approssimazione, comunque la divergenza dopo un particolare valore di x non sarà mai eliminabile del tutto. Questo può portare a dei seri problemi di normalizzazione della funzione d'onda. Nonostante ciò esistono delle strategie per fronteggiare questo problema, una delle quali consiste nell'integrare non per $x \rightarrow \infty$, ma solo fino a quando inizia la divergenza. Questo metodo è

tanto più buono quanto più si riesce a posticipare l'inizio della divergenza; infatti si può trascurare a tutti gli effetti la parte di integrale dopo una certa x , perché si suppone che questo vada a zero abbastanza velocemente. Un altro metodo consiste nel sostituire la parte di soluzione divergente per grandi x , con la soluzione dell'equazione di Schrödinger unidimensionale con $V = 0$; l'espressione asintotica di quest'ultima è infatti:

$$\frac{d\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar} \Psi(x) \quad (2.68)$$

La soluzione di quest'ultima è infatti esponenziale, pertanto è possibile svolgere normalmente l'integrale improprio da $x \in (0, \infty)$:

$$\int_0^\infty h(x) dx$$

con:

$$h(x) \doteq \begin{cases} \Psi(x) & x \in (0, x_0) \\ A \exp\left(-\sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}\right) & x \in (x_0, +\infty) \end{cases}$$

dove x_0 è il punto di divergenza ed A è un parametro scelto per raccordare al meglio le due soluzioni.

2.4.2 Equazione di Schrödinger per l'idrogeno

Ricordiamo la forma dell'equazione di Schrödinger nel caso non relativistico, che rappresenta una buona approssimazione.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.69)$$

dove i è l'unità immaginaria, \hbar è la costante di Plank ridotta, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ è la funzione d'onda alla cui base sta l'ipotesi di de Broglie sull'onda di materia, t è la variabile temporale, $\mathbf{r} = (x, y, z) = (r, \theta, \Phi)$ è la variabile spaziale ed infine \hat{H} è l'operatore Hamiltoniano che ha l'importante proprietà di essere hermitiano. La risoluzione dell'equazione di Schrödinger può essere semplificata andando a separare la funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$ in due funzioni nelle variabili temporali e spaziali indipendenti l'una dalle altre. Una volta separate, si va a risolvere indipendentemente. Dalla soluzione a variabili separabile dell'equazione di Schrödinger si trova infine che va risolta l'equazione di Schrödinger stazionaria della forma

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

dove E rappresenta un autovalore dell'autofunzione $\psi(\mathbf{r})$ che ha le dimensioni di un'energia. Risolvendo anche per la funzione dipendente dal tempo t si ottiene che la funzione d'onda si calcola così

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (2.71)$$

L'operatore Hamiltoniano ha la forma seguente

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.72)$$

qui ∇^2 rappresenta l'operatore di Laplace e $V(\mathbf{r})$ invece è l'energia potenziale associata al sistema. La Hamiltoniana di un sistema rappresenta sotto alcune ipotesi l'energia totale di un sistema (teorema di Jacobi). Per l'atomo di idrogeno le ipotesi di questo teorema sono soddisfatte, quindi possiamo esprimere la Hamiltoniana come l'energia totale di un sistema di particelle soggette solo alla forza conservativa Coulombiana. In prima analisi si considera il nucleo dell'atomo fisso a cui ruota intorno solo l'elettrone (1936 volte più leggero), in seconda analisi invece si andrà a considerare il centro di massa di queste due particelle, ma il calcolo finale sarà identico, cambierà solo a livello di costanti per l'introduzione della massa ridotta μ . Possiamo considerare perciò la hamiltoniana nel caso dell'atomo di idrogeno come

$$H = E_{tot} = E_k + V \quad (2.73)$$

dove E_k è l'energia cinetica associata alla particella, mentre V è l'energia potenziale (coulombiana).

Come già anticipato per risolvere l'atomo di idrogeno dobbiamo calcolare la soluzione dell'equazione di Schrödinger stazionaria utilizzando come energia potenziale l'energia di interazione coulombiana tra due particelle in cui una è fissa nella sua posizione (approssimazione di Bohr-Hopenheimer). In questo caso possiamo riscrivere l'operatore Hamiltoniano come

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}} \quad (2.74)$$

Per agevolare la risoluzione passiamo dalle coordinate cartesiane a quelle sferiche $\mathbf{r} = (x, y, z) = (r, \theta, \Phi)$, trasformando opportunamente il laplaciano. Passando alle coordinate sferiche si può considerare la funzione d'onda come il prodotto di tre funzioni che dipendono solo da una variabile $\psi(r, \theta, \Phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\Phi)$. Di particolare importanza è la funzione radiale $R(r)$, dalla quale si possono estrarre gli autovalori di energia E . L'equazione di Schrödinger per la funzione radiale $R(r)$ è espressa nella forma

$$\frac{d^2}{dr^2}R + \left[\frac{2m}{\hbar^2}E + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (2.75)$$

dove q è la carica elementare, m è la massa dell'elettrone, l è il numero quantico secondario, è stato introdotto nel fine di poter separare le variabili nella funzione d'onda. Nella parte computazionale si andrà a risolvere questa equazione differenziale (2.75) per ottenere le soluzioni radiali dell'atomo di idrogeno. In particolare si andranno a trovare i valori di energia E per i quali l'equazione di Schrödinger ammette soluzioni compatibili con la realtà.

2.4.3 Soluzione numerica radiale per E fissato e normalizzazione

Per risolvere l'equazione (2.75) è necessario conoscere il valore corretto dell'autovalore E . La conoscenza di questo valore permette di conoscere l'atomo di idrogeno. Ovviamente ad ogni valore del numero quantico principale n e secondario l corrisponde un diverso valore di E . La procedura per ottenere E verrà trattata nel paragrafo successivo. Partiamo ad esempio con l'orbitale ad energia minore, quindi $1s$, la cui energia associata è $E = 13.6 \text{ eV} = 2.17896 \times 10^{-18} \text{ J}$ ed andiamo a risolvere l'equazione differenziale con il metodo di Numerov o Runge-Kutta partendo dalle condizioni iniziali $R(0) = 0$, perché l'elettrone non si può trovare collassato nel nucleo, e ad esempio $R'(0) = 1$, perché come già spiegato il valore della derivata prima in $r = 0$ è irrilevante purché non sia nulla, infatti in ogni caso si può normalizzare la funzione ottenuta.

Come già spiegato sopra nella risoluzione numerica di questa equazione non si potrà mai ottenere una funzione che tende a zero per $r \rightarrow \infty$, infatti ci saranno inevitabilmente errori numerici propagati, che in termini pratici significa che ad un certo valore di r (dipende quanto è buona la risoluzione) la funzione $R(r)$ divergerà. Per questo motivo quando si va a scegliere il valore di r dove risolvere l'equazione, bisogna stare attenti a scegliere il valore di r prima a quando c'è la divergenza.

Per risolvere questo problema della divergenza si potrebbe altrimenti graficare la soluzione compresa la divergenza, e poi andare a sostituire la parte con la divergenza con la soluzione dell'equazione (2.75) in cui è stato posto la parte dell'energia potenziale uguale a zero che è un esponenziale decrescente. Utilizzando questo metodo si può inoltre integrare, quindi normalizzare senza problemi (a meno di errori numerici).

Di seguito verranno riportati alcuni grafici ottenuti con MATLAB riguardo alla soluzioni della (2.75). Per il primo livello energetico ($n = 1$) abbiamo ottenuto questi grafici rispettivamente della soluzione radiale e della densità di probabilità radiale.

Si osserva che il picco della funzione si trova in prossimità del raggio atomico dell'atomo di idrogeno. Riportiamo anche le soluzioni radiali per altri numeri principali e secondari

2.4.4 Autovalori E

Si sono trovati gli autovalori E di energia con il metodo della bisezione enunciato nel paragrafo precedente. Si è scelto di far tendere a zero la coda dell'integrale, prendendo ad esempio per il calcolo di $R(r)$ con $n = 1$ e $l = 0$ il valore massimo di $r = 4 \times 10^{-10} \text{ m}$. Si è in più deciso di

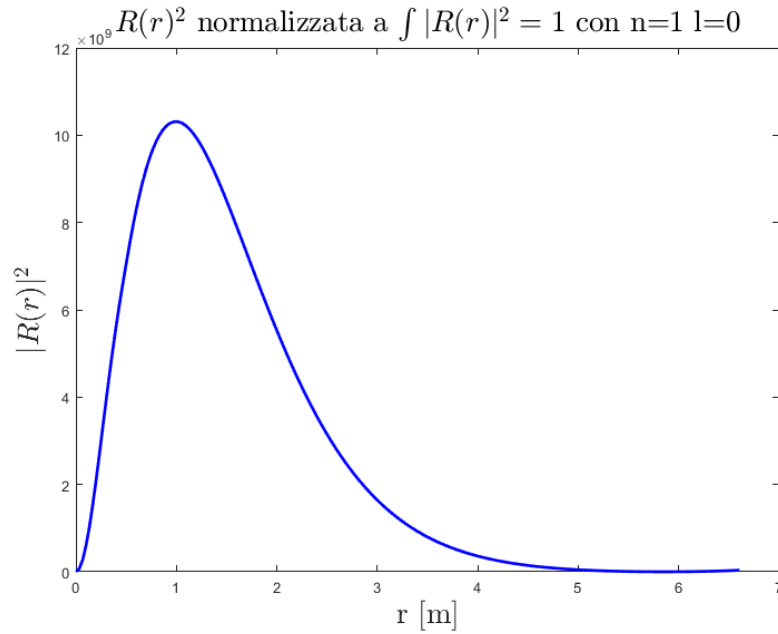


Figura 2.7: Soluzione radiale numerica $R(r)^2$ per orbitale 1s normalizzata a 1

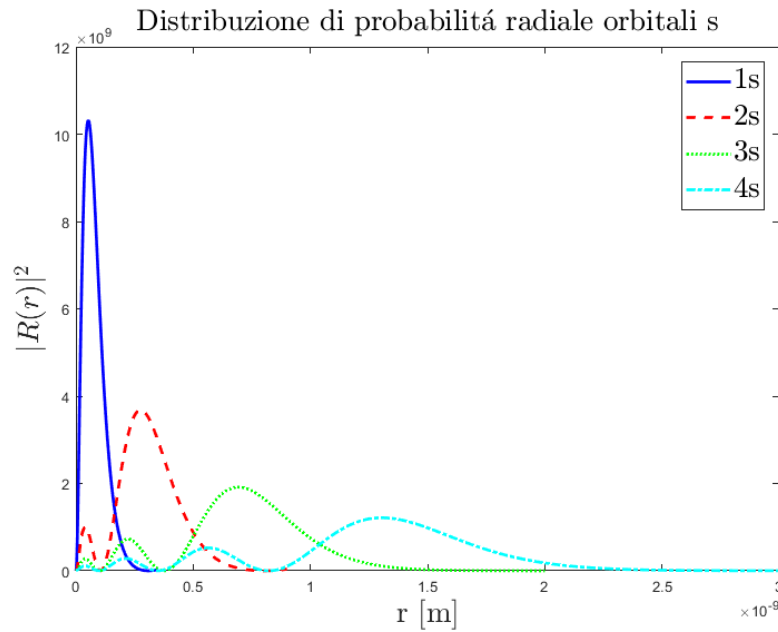


Figura 2.8: Densità di probabilità per orbitali di tipo s di diversi livelli energetici

iniziare l'integrazione ad un valore di $r = 1 \times 10^{-20}$, questo perché l'equazione differenziale in $r = 0$ diverge (l'equazione è in forma normale). Abbiamo verificato che facendo diverse prove a valori iniziali di integrazione diversi (minori) l'autovalore E non veniva modificato.

Sotto è riportato un grafico in cui si vede ad ogni ciclo come migliora la funzione con il metodo della bisezione nel caso della soluzione radiale del primo livello energetico $n = 1$.

Un'osservazione da fare è riguardo alla rapidità con cui il metodo della bisezione converge ad un valore di energia. Nel grafico si osserva come nei primi cicli il comportamento della funzione cambia molto, invece quando si raggiungono numeri alti di cicli si tratta solo di ottenere valori sempre più precisi di energia, tenendo sempre presente gli errori numerici che ne derivano. Nel grafico si

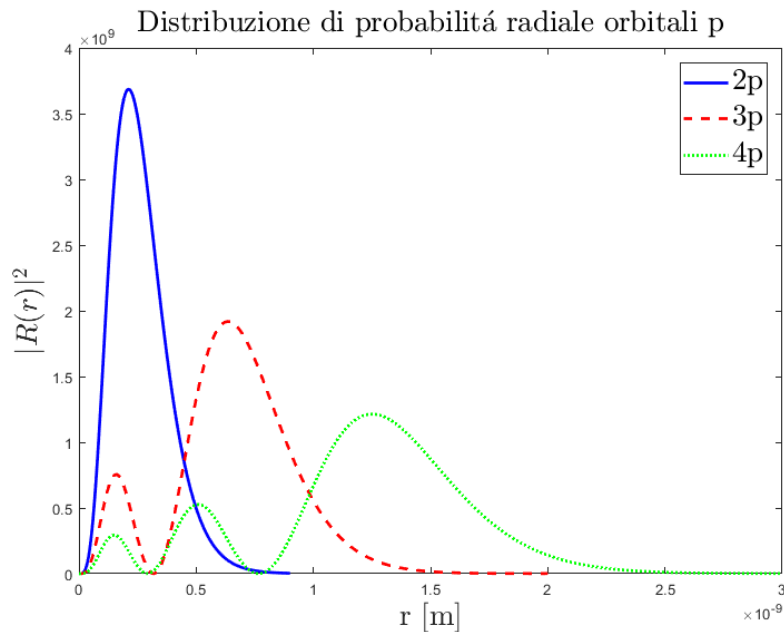


Figura 2.9: Densità di probabilità per orbitali di tipo p di diversi livelli energetici

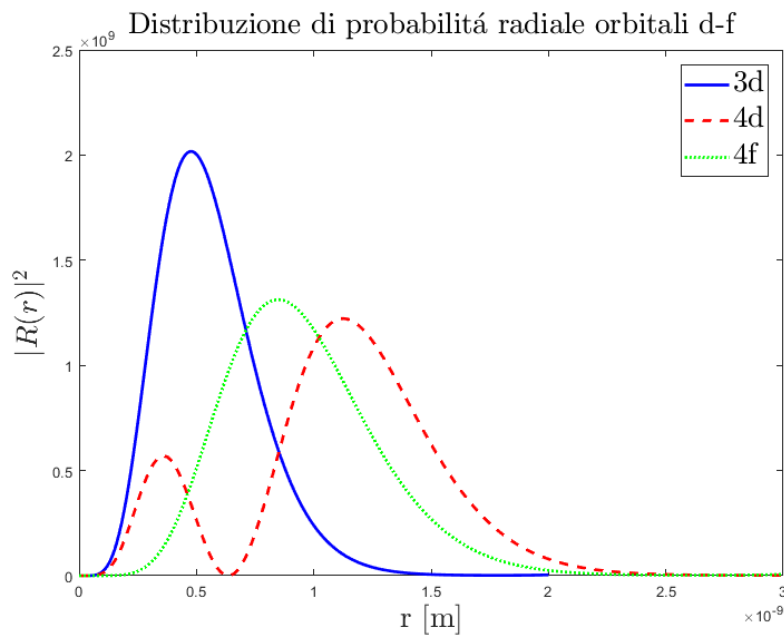


Figura 2.10: Densità di probabilità per orbitali di tipo d e f di diversi livelli energetici

nota che è stata già fatta una buona stima per il valore di E prima del 20-esimo ciclo. Come si è già discusso, si vede come si ha comunque divergenza nonostante si aumentino di molto i cicli. In ogni caso la divergenza non è mai eliminabile, e questo è intrinsecamente legato alla forma della equazione differenziale. Ogni volta che si risolve numericamente vengono fatte delle approssimazioni e ovviamente queste si accumulano sempre più finché ad un certo punto la funzione diverge. Va inoltre aggiunto che per il metodo della bisezione va risolta più volte la stessa equazione, quindi anche il calcolo dell'autovalore E necessariamente avrà un grado di incertezza mai eliminabile del tutto. Si sono però spiegati dei modi nei paragrafi precedenti per risolvere questo problema.

Per rendere evidente questo problema si è deciso di riportare un grafico dove è presente la soluzione

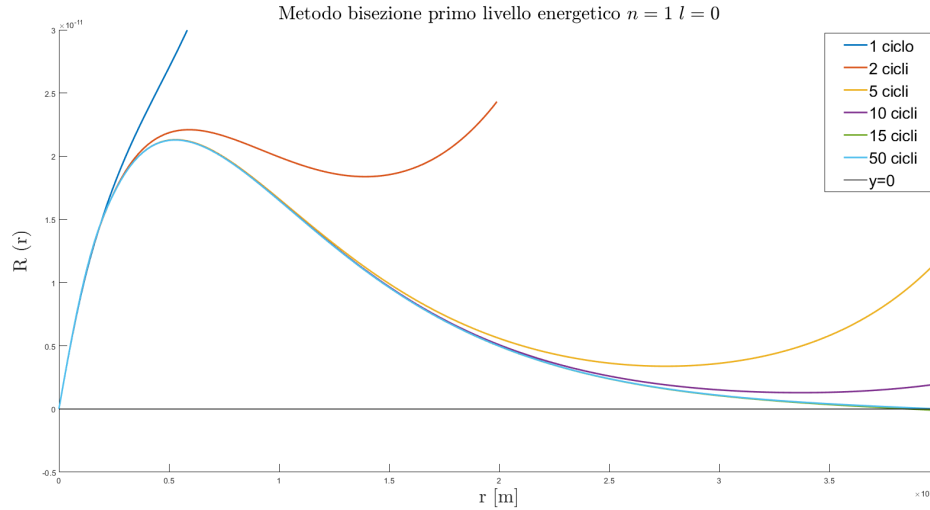


Figura 2.11: Diversi cicli per trovare gli autovalori E con il metodo della bisezione, man mano che i cicli aumentano, più piccola è la modifica del autovalore E , in pratica questo convergerà

analitica del primo livello energetico in confronto alla soluzione trovata numericamente. Come ci si aspetta la funzione differisce significativamente l'una dall'altra solo nella coda, dove quella numerica diverge.

Si sono riportati in tabella i valori di E trovati per i diversi livelli energetici, sia quelli calcolati con il metodo della bisezione, sia quelli teorici calcolati dall'equazione (2.2.2) ricavata nel paragrafo (2.2.2) che riportiamo:

$$E_{teorico} = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Come ci si aspetta i valori non risultano essere perfettamente gli stessi, ci sono errori circa dell'ordine della 3^a cifra significativa. Ancora una volta sottolineiamo che le differenze tra valori teorici e numerici si possono spiegare a errori numerici dovuto ai metodi di risoluzione, approssimazioni delle costanti universali e algoritmo di bisezione non perfettamente efficiente. Man mano che si aumenta n perde senso parlare di stati legati, perché la differenza di energia tra un livello ed un altro diventa talmente piccola da essere percepito come un intervallo continuo e non discreto.

n	$E_{numerico}[J]$	$E_{teorico}[J]$
1	-2.1727×10^{-18}	-2.1706×10^{-18}
2	-5.4271×10^{-19}	-5.4266×10^{-19}
3	-2.4121×10^{-19}	-2.4118×10^{-19}
4	-1.3569×10^{-19}	-1.3567×10^{-19}
5	-8.6836×10^{-20}	-8.6826×10^{-20}
6	-6.0306×10^{-20}	-6.0296×10^{-20}
7	-4.4307×10^{-20}	-4.4299×10^{-20}
8	-3.3922×10^{-20}	-3.3916×10^{-20}
9	-2.6608×10^{-20}	-2.6798×10^{-20}
10	-2.1758×10^{-20}	-2.1706×10^{-20}

2.4.5 Formula di Rydberg

Gli atomi emettono o assorbono fotoni solo di alcune particolari lunghezze d'onda, che dipendono essenzialmente dai salti energetici che devono fare gli elettroni quando passano da un livello ad un altro. Questi salti energetici sono strettamente legati agli autovalori dell'energia di ogni singolo atomo. Sappiamo che questi autovalori identificano gli atomi, cioè sono sempre diversi per atomi di specie diversa, e di conseguenza anche lo spettro di emissione e assorbimento di un elemento identifica univocamente una specie atomica, infatti conoscendo lo spettro si può risalire all'atomo

rispettivo. Questo fenomeno è stato descritto la prima volta da Einstein che cercò una possibile soluzione all'emissione di fotoni quando viene eccitato un gas. In pratica quando un elettrone salta da un livello ad un altro questo emette o assorbe un fotone di frequenza proporzionale alla differenza tra le energie dei livelli in gioco (ΔE). La famosa equazione che lega lunghezza d'onda λ e energia è data da

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (2.76)$$

dove h e c sono la costante di Plank e la velocità della luce nel vuoto.

Per ciò che riguarda l'idrogeno nei capitoli precedenti si sono calcolati i diversi autovalori di energia E , facendone le differenze si ottengono i ΔE dai quali si ricavano le lunghezze d'onda λ . Da tenere presente che nello spettro di emissione o assorbimento solitamente si intende solo il range di lunghezze d'onda che stanno nel visibile ($380 - 780 \text{ nm}$), in realtà gli atomi possono emettere anche nell'ultravioletto e nell'infrarosso. Nel caso specifico dell'atomo di idrogeno si identificano diverse serie di emissione che dipendono dalla loro collocazione nello spettro elettromagnetico. La serie di Lyman si trova nell'ultravioletto e questa è formata dalle lunghezze d'onda dei fotoni emessi quando un elettrone passa dal livello energetico qualunque a quello di livello $n = 1$ (es $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 1$, $4 \rightarrow 1 \dots$). La serie di Balmer si trova nel visibile, è il tipico spettro di emissione caratteristico per l'idrogeno, questi fotoni si ottengono quando gli elettroni saltano da un livello (non $n = 1$) a quello con livello energetico $n = 2$ (es $3 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 2 \dots$). La serie di Paschen si trova nell'infrarosso, questa volta si ottiene quando un elettrone da un livello energetico (non $n = 1, 2$) passa al livello $n = 3$ (es $4 \rightarrow 3$, $5 \rightarrow 3$, $6 \rightarrow 3 \dots$). Esistono poi altre serie solo che sono sempre meno energetiche, quindi tenderanno alle onde radio. Le diverse energie tra le serie derivano dal fatto che più ci si allontana dal nucleo dell'atomo più si riducono le differenze tra livelli energetici, fino a diventare stati continui (non legati).

Graficando il tutto si trovano le serie di Lyman nell'ultravioletto, di Balmer nel visibile e di Paschen nell'infrarosso.

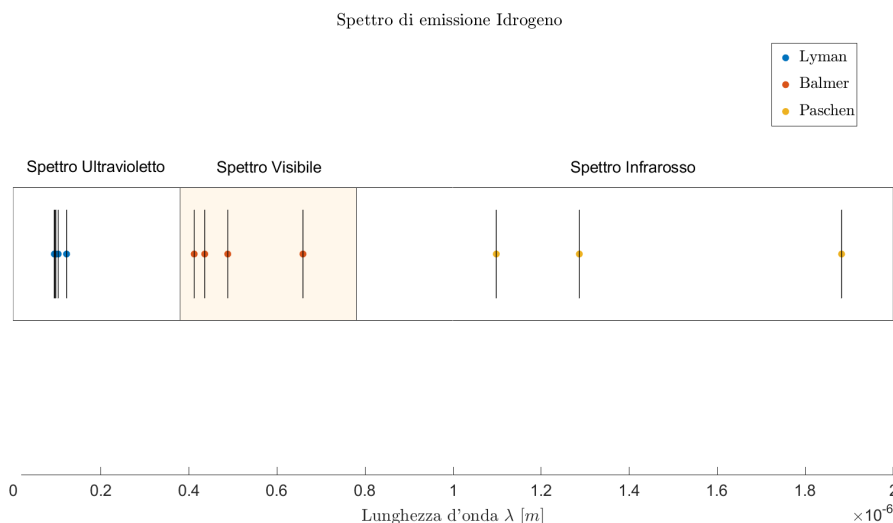


Figura 2.12: Spettro di emissione dell'idrogeno con evidenziata la regione dello spettro del visibile

Grafico spettro di emissione nel visibile, raffigurate le quattro tipiche lunghezze d'onda nel visibile dell'atomo di idrogeno caso nucleo fisso (serie di Balmer).

Per via teorica lo spettro dell'atomo di idrogeno si trova utilizzando la formula di Rydberg che è espressa

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.77)$$

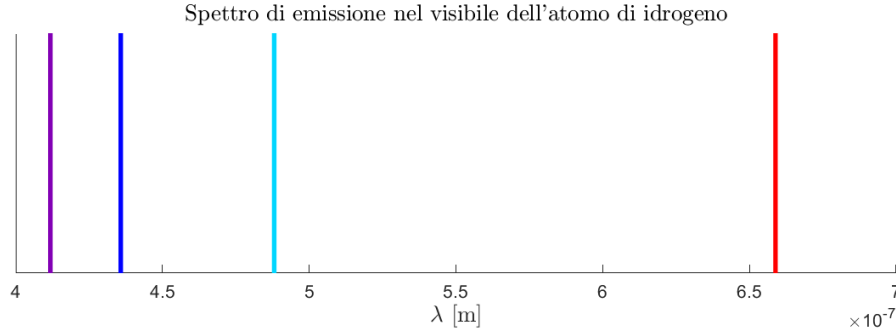


Figura 2.13: Spettro di emissione dell'idrogeno nel visibile. Serie di Balmer per quattro lunghezze d'onda: viola ($\Delta n : 6 \rightarrow 2$), blu ($\Delta n : 5 \rightarrow 2$), azzurro ($\Delta n : 4 \rightarrow 2$) e rosso ($\Delta n : 3 \rightarrow 2$)

dove n_1, n_2 sono numeri quantici principali del livello energetico indicato (nell'esempio $n = 1, 2$), R_H è la costante di Rydberg, e λ è la lunghezza d'onda. Questa forma è stata trovata quando si era risolto l'atomo di Bohr prima dell'introduzione della meccanica quantistica e nella fattispecie dell'equazione di Schrödinger. La costante di Rydberg contiene in se tutto il discorso fatto per l'energia, infatti questa formula funziona solo per l'atomo di idrogeno, per il quale vale la (2.2.2). La costante di Rydberg si ricava da

$$R_H^\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \quad (2.78)$$

La notazione R_H^∞ sta a significare che il calcolo della costante è fatto ipotizzando il nucleo dell'atomo fisso ($M \rightarrow \infty$) quindi si considera solo la massa dell'elettrone nel sistema di riferimento fisso con il nucleo. Nel caso in cui non si considera fisso il nucleo va introdotto il sistema di riferimento del centro di massa e la massa ridotta. Da questo ci si aspetta che nel caso in cui consideriamo non più massa fissa, ma massa ridotta, avremo di conseguenza un leggero spostamento delle barre di emissione o assorbimento. Nello specifico possiamo studiare le differenze tra le linee di emissione per atomi idrogenoidi, quindi stessa carica dell'idrogeno, ma massa differente (isotopi). In natura si conoscono tre isotopi dell'idrogeno: il prozio 1_1H , il deuterio 2_1H e il trizio 3_1H . Ci si aspetta che il trizio si avvicini di più al comportamento dell'atomo con nucleo fisso, in quanto come si è visto in questo caso $M \rightarrow \infty$. Per fare una tale analisi si sono calcolati gli autovalori di energia in maniera numerica per ogni isotopo indipendentemente, si sono poi osservate le loro differenze (seppur minime). In particolare si è riportato il grafico che confronta la barra della lunghezza d'onda del rosso ($3 \rightarrow 2$) in quattro casi: per l'idrogeno con nucleo fisso ($M \rightarrow \infty$), il prozio, il deuterio e il trizio. Come ci si aspettava la differenza più significativa si ha nel caso tra il prozio e quello con il nucleo fisso. Questa differenza esprime l'approssimazione che si fa quando si considera l'atomo fisso e non in moto.

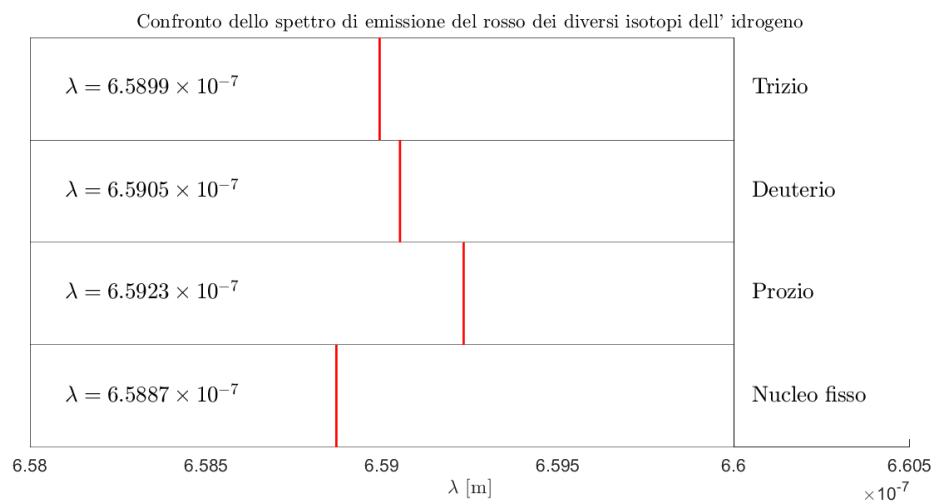


Figura 2.14: Lunghezza d'onda del rosso dello spettro di emissione dell'idrogeno per diversi isotopi, è riportato a fianco il valore delle diverse lunghezze d'onda calcolate tramite soluzione numerica.

Appendice A

Soluzione per serie di un'equazione differenziale lineare

A.1 Integrazione per serie nell'intorno di un punto regolare

Consideriamo l'equazione differenziale:

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + p(x) \frac{dy(x)}{dx} + q(x)y(x) = 0 \quad (\text{A.1})$$

dove $p(x), q(x)$ sono funzioni analitiche, rappresentabili in serie di potenze attorno al punto $x = 0$ aventi raggio di convergenza non nullo:

$$p(x) = \sum_{n \in \mathbb{N}} p_n(0)x^n$$
$$q(x) = \sum_{n \in \mathbb{N}} q_n(0)x^n$$

Cerchiamo soluzioni di (A.1) analitiche attorno al punto $x = 0$, ovvero soluzioni della forma:

$$y(x) = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n x^n \quad (\text{A.2})$$

Sostituendo (A.2) in (A.1), otteniamo:

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

Eseguendo i prodotti alla Cauchy e raccogliendo i termini relativi alla stessa potenza abbiamo:

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1)c_{n+2} + \sum_{k=0}^{\infty} p_k(0)(n+1-k)c_{n+1-k} + \sum_{k=0}^{\infty} q_k(0)c_{n-k}]x^n = 0 \quad (\text{A.3})$$

Essendo la soluzione (A.2) analitica, deve valere che:

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} + \sum_{k=0}^n p_k(0)(n+1-k)c_{n+1-k} + \sum_{k=0}^n q_k(0)c_{n-k} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Grazie alla relazione (A.4), possiamo ricorsivamente definire tutti coefficienti della serie di potenze (A.2) una volta fissati arbitrariamente i valori di c_0 e c_1 . Infatti, per linearità dell'equazione (A.1), è indifferente la scelta dei valori precisi di c_0 e c_1 , poiché in ogni caso si otterranno due soluzioni linearmente indipendenti relative rispettivamente a $c_0 = 0$ e $c_1 = 0$ moltiplicate proprio per il valore scelto di c_0 e c_1 :

$$y(x) = c_1 y_1(x) + c_0 y_0(x) \quad (\text{A.5})$$

In virtù di quest'ultima osservazione, è sufficiente considerare $c_0 = 1, c_1 = 0$ e $c_0 = 0, c_1 = 1$. Una volta definita la soluzione come una serie formale di potenze, è necessario dimostrare che questa ammette un raggio di convergenza non nullo. Tale proprietà è effettivamente verificata, pertanto abbiamo un'unica soluzione locale dell'equazione (A.1) che sia della forma (A.2). Quanto detto può essere riproposto per ogni altro punto x_0 appartenente all'intersezione dei due domini di analiticità di $p(x)$ e $q(x)$

A.2 Integrazione per serie attorno ad un punto fuchsiano

Come si è visto durante la trattazione, è necessario estendere il metodo visto nella sezione precedente, ai casi in cui $x = 0$ sia un punto singolare per $p(x)$ o $q(x)$. Una casistica particolarmente semplice si presenta quando le funzioni $p(x)$ e $q(x)$ hanno in $x = 0$ al più un polo rispettivamente del primo e del secondo ordine, ovvero:

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{A(x)}{x} \\ q(x) &= \frac{B(x)}{x^2} \end{aligned}$$

con $A(x)$ e $B(x)$ analitiche:

$$\begin{aligned} A(x) &= \sum_{n \in \mathbb{N}} a_n x^n \\ B(x) &= \sum_{n \in \mathbb{N}} b_n x^n \end{aligned}$$

In questo caso si dice che l'equazione (A.1) presenta in $x = 0$ un **punto fuchsiano**. In presenza di una singolarità fuchsiana non esiste una soluzione analitica non banale, pertanto è necessario modificare la forma di (A.2). Una soluzione non banale si trova ponendo:

$$y(x) = x^\alpha \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n x^n \quad (\text{A.6})$$

dove $\alpha \in \mathbb{C}$ e $c_0 \neq 0$. Sostituendo (A.6) in (A.1), con manipolazioni analoghe a quelle della sezione precedente, troviamo che:

$$\begin{aligned} [\alpha(\alpha - 1) + \alpha a_0 + b_0]c_0 &= 0 \\ [(\alpha + n)(\alpha + n - 1) + (\alpha + n)a_0 + b_0]c_n + \sum_{r=1}^{n-1} [(\alpha + r)a_{n-r} + b_{n-r}]c_r &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Poiché $c_0 \neq 0$, dalla prima condizione otteniamo la cosiddetta **equazione determinante**:

$$\alpha(\alpha - 1) + \alpha a_0 + b_0 = 0 \quad (\text{A.8})$$

Essa in generale ammette due radici α_1 ed α_2 . Supponendo che $\alpha_1 \neq \alpha_2$, in corrispondenza di ciascuna di queste, l'identità ricorsiva (A.7) fornisce i coefficienti delle due soluzioni linearmente indipendenti:

$$\begin{aligned} y_1(x) &= x^{\alpha_1} \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n^{(1)} x^n \\ y_2(x) &= x^{\alpha_2} \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n^{(2)} x^n \end{aligned}$$

Se α_1 ed α_2 differiscono al più per un numero intero, esiste un'unica soluzione del tipo (A.6) (ad esempio per $\alpha = \alpha_1$). Per $\alpha = \alpha_2$ invece si annulla il termine c_p con $p = \alpha_2 - \alpha_1$ dell'equazione (A.7) e l'equazione diviene impossibile. In tal caso la seconda soluzione linearmente indipendente è:

$$y_2(x) = y_1(x) \ln(x) + x^{\alpha_2} \sum_{n \in \mathbb{N}} d_n x^n \quad (\text{A.9})$$

Grazie a questo metodo risolviamo esplicitamente l'equazione ipergeometrica confluyente (2.46) che si incontra nella soluzione radiale dell'atomo di idrogeno. Scrivendo l'equazione in forma normale:

$$y'' + \left(\frac{c}{x} - 1\right)y' - \frac{a}{x}y = 0 \quad (\text{A.10})$$

abbiamo che il punto $x = 0$ è fuchsiano. L'equazione determinante è dunque:

$$\alpha^2 + (c - 1)\alpha = 0$$

Le sue soluzioni sono $\alpha = 0$ ed $\alpha = 1 - c$. Se $c \neq \mathbb{Z}$, esistono due soluzioni linearmente indipendenti della forma:

$$\begin{aligned} y_1(x) &= f_1(x) \\ y_2(x) &= x^{1-c} f_2(x) \end{aligned}$$

con $f_1(x), f_2(x)$ analitiche in $x = 0$. Per $\alpha = 0$, l'identità (A.7) diviene:

$$c_n = \frac{1}{n} \frac{\alpha + n - 1}{c + n - 1} c_{n-1} \quad (\text{A.11})$$

Allora, introducendo la funzione intera:

$$\Phi(a, c, x) = 1 + \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)}{c(c+1)\dots(c+n-1)} \frac{x^n}{n!}$$

che prende il nome di **funzione ipergeometrica confluyente di Kummer**, si può scrivere ponendo $c_0 = 1$:

$$y_1(x) = \Phi(a, c, x) \quad (\text{A.12})$$

Similmente si ottiene:

$$y_2(x) = x^{1-c} \Phi(a - c + 1, 2 - c, x) \quad (\text{A.13})$$

Se $c \in \mathbb{N}$, si ha sempre una soluzione data da (A.12) mentre la seconda soluzione ha la forma (A.9). Precisamente, ponendo $c = n + 1$, si dimostra che si può scrivere:

$$\begin{aligned} y_2(x) &= \Psi(a, n + 1, x) \\ &= \frac{(-1)^{n-1}}{n! \Gamma(a-n)} \left[\Phi(a, n + 1, x) \ln(x) + \sum_{k \in \mathbb{N}} \frac{a(a+1)\dots(a+k-1)}{(n+1)(n+2)\dots(n+k-1)} [\psi(a+k) - \psi(k+1) - \psi(n+k+1)] \frac{x^k}{k!} \right] + \\ &+ \frac{x^{-n}}{\Gamma(a)} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(a-n)(a-n+1)\dots(a-n+k-1)(n-k-1)!}{k!} (-x)^k \end{aligned}$$

dove $\psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}$. Il caso in cui $c \in \mathbb{Z} \setminus \mathbb{N} \cup \{0\}$ si riconduce ai casi precedenti con la sostituzione $y \rightarrow x^{1-c}y$.

A.3 Integrazione per serie nell'intorno del punto all'infinito

Con il cambiamento di variabile $x = \frac{1}{\xi}$ l'equazione (A.1) prende la forma:

$$\frac{d^2 y(\xi)}{d\xi^2} + \left[\frac{2}{\xi} - \frac{1}{\xi^2} p\left(\frac{1}{\xi}\right) \right] \frac{dy(\xi)}{d\xi} + \frac{1}{\xi^4} q\left(\frac{1}{\xi}\right) y(\xi) = 0 \quad (\text{A.14})$$

Si dice che il punto all'infinito è regolare o singolare fuchsiano per l'equazione (A.1) se e solo se il punto $\xi = 0$ è rispettivamente regolare o singolare fuchsiano per l'equazione (A.14). Supponendo che le funzioni $p(x)$ e $q(x)$ possano essere sviluppate in serie di Laurent nell'intorno del punto all'infinito:

$$\begin{aligned} p(x) &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} p_n x^n \\ q(x) &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} q_n x^n \end{aligned}$$

si ha che:

$$\begin{aligned}\frac{2}{\xi} - \frac{1}{\xi^2} p\left(\frac{1}{\xi}\right) &= - \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{p_n}{\xi^{n+2}} + \frac{2-p_{-1}}{\xi} - \sum_{n=2}^{\infty} p_{-n} \xi^{n-2} \\ \frac{1}{\xi^4} q\left(\frac{1}{\xi}\right) &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} q_{-n} \xi^{n-4}\end{aligned}\tag{A.15}$$

Il punto $\xi = 0$ è quindi:

1. Un punto regolare per l'equazione differenziale se:

$$\begin{cases} p_n = 0 & n \geq 0 \\ p_{-1} = 2 \\ q_n = 0 & n \geq -3 \end{cases}$$

cioè se $p(x)$ e $q(x)$ hanno la forma:

$$\begin{aligned}p(x) &= \frac{2}{x} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{p_{-n}}{x^n} \\ q(x) &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{q_{-n}}{x^n}\end{aligned}$$

2. Un punto singolare fuchsiano per l'equazione differenziale se:

$$\begin{cases} p_n = 0 & n \geq 0 \\ q_n = 0 & n \geq -1 \end{cases}$$

cioè se $p(x)$ e $q(x)$ hanno la forma:

$$\begin{aligned}p(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p_{-n}}{x^n} \\ q(x) &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{q_{-n}}{x^n}\end{aligned}$$

Nel primo caso l'equazione (A.14) ammette due soluzioni linearmente indipendenti della forma (A.2) e quindi la (A.1) due soluzioni linearmente indipendenti della forma:

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_{-n}}{x^n}$$

Nel secondo caso la (A.14) ammette o due soluzioni linearmente indipendenti della forma (A.6) oppure una della forma (A.6) ed una della forma (A.9); di conseguenza l'equazione (A.1) o ammette due soluzioni linearmente indipendenti della forma:

$$y_i(x) = \frac{1}{x^{\alpha_i}} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{c_{-n}^{(i)}}{x^n}\tag{A.16}$$

dove α_1 ed α_2 sono radici dell'equazione:

$$\alpha(\alpha - 1) + (2 - p_{-1})\alpha + q_{-2} = 0\tag{A.17}$$

oppure una della forma (A.16) ed un'altra della forma:

$$y_2(x) = y_1(x) \ln(x) + \frac{1}{x^{\alpha_2}} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{d_{-n}}{x^n}$$

Se nessuna delle due condizioni in 1. e 2. sono verificate, si parla di **punto singolare essenziale**.

Appendice B

Cenni di Teoria Spettrale

B.1 Identità di Green

Teorema B.1.1 (Prima Identità di Green). *Siano $\hat{H} : \mathcal{D}_0(\hat{H}) \rightarrow \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})^1$ l'operatore hamiltoniano, $\phi \in \mathcal{C}^2(\mathbb{R}^3) \cap \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$ e $\psi \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R}^3) \cap \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, allora vale la **prima identità di Green**:*

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi(\mathbf{x}) \hat{H} \phi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla \phi(\mathbf{x}) \cdot \nabla \psi(\mathbf{x})] d^3\mathbf{x} + \int_{\mathbb{R}^3} U(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \quad (\text{B.1})$$

Dimostrazione. Sia G relativamente compatto di \mathbb{R}^3 , allora:

$$\begin{aligned} \int_G \psi(\mathbf{x}) \hat{H} \phi(\mathbf{x}) d^n\mathbf{x} &= \int_G \psi(\mathbf{x}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\mathbf{x}) + U(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) \right] d^3\mathbf{x} \\ &= - \int_G \frac{\hbar}{2m} \nabla \cdot (\psi(\mathbf{x}) \nabla \phi(\mathbf{x})) d^3\mathbf{x} + \int_G \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla \phi(\mathbf{x}) \cdot \nabla \psi(\mathbf{x})] d^3\mathbf{x} + \int_G U(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \\ &= - \int_{\partial G} \frac{\hbar}{2m} \psi(\mathbf{x}) \frac{\partial \phi(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{n}} dS + \int_G \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla \phi(\mathbf{x}) \cdot \nabla \psi(\mathbf{x})] d^3\mathbf{x} + \int_G U(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \end{aligned}$$

Scegliamo una successione strettamente crescente di regioni relativamente compatte che invade tutto \mathbb{R}^3 , $\{G_\varepsilon\}_{\varepsilon \in \mathbb{R}} \rightarrow \mathbb{R}^3$. Allora in virtù della regolarità delle funzioni ϕ, ψ , abbiamo che il limite esiste ed è proprio (B.1), dove l'integrale è da interpretarsi indifferentemente nel senso improprio di Riemann o di Lebesgue \square

Teorema B.1.2 (Seconda Identità di Green). *Siano $\phi, \psi \in \mathcal{C}^2(\mathbb{R}^3) \cap \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x})$, allora vale la **seconda identità di Green**:*

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi(\mathbf{x}) \hat{H} \phi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^3} \phi(\mathbf{x}) \hat{H} \psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \quad (\text{B.2})$$

Dimostrazione. Poiché sia ϕ che ψ soddisfano le ipotesi della prima identità di Green, possiamo scrivere sottrarre termine a termine gli addendi delle due uguaglianze ottenendo (B.2) \square

B.2 Autoaggiuntezza dell'operatore \hat{H}

B.2.1 Operatori e Funzionali

Definizione B.2.1 (Operatore Lineare). Siano \mathbb{V} e \mathbb{W} spazi vettoriali complessi, una funzione:

$$L : \mathbb{V} \rightarrow \mathbb{W}$$

¹In realtà tale proprietà vale per ogni operatore ellittico, con del tipo $L\Phi(\mathbf{x}, t) \doteq -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot (p(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}} \Phi(\mathbf{x}, t)) + q(\mathbf{x}) \Phi(\mathbf{x}, t)$, tale che:

$$\begin{cases} p \in \mathcal{C}^1(\bar{G}) & p(\mathbf{x}) > 0 \\ q \in \mathcal{C}(\bar{G}) & q(\mathbf{x}) \geq 0 \\ \Phi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{C}^2(G) \cap \mathcal{C}^1(\bar{G}) & \forall t \in (0, +\infty) \end{cases}$$

dove G è un aperto di \mathbb{R}^n relativamente compatto la cui frontiera è regolare e \mathcal{C}^1 a tratti ed orientabile

tale che per ogni $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{V}$ e $\lambda, \mu \in \mathbb{C}$:

$$L(\lambda\mathbf{x} + \mu\mathbf{y}) = \lambda L(\mathbf{x}) + \mu L(\mathbf{y})$$

si dice **operatore lineare**. In particolare se $\mathbb{W} \equiv \mathbb{C}$ l'operatore L si dice **funzionale lineare**. L'insieme $\mathcal{D}_L \doteq \mathbb{V}$ è detto **dominio dell'operatore** L .

Supponiamo che negli insiemi \mathbb{V} e \mathbb{W} siano definite delle nozioni di convergenza in cui le combinazioni lineari finite sono operazioni continue, allora l'operatore L è detto **continuo** se, comunque scelti $\mathbf{x} \in \mathbb{V}$, per ogni successione $\{\mathbf{x}_k\}$ convergente rispettivamente a \mathbf{x} , vale che:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} L(\lambda\mathbf{x}_k + \mu\mathbf{y}_k) = \lambda L(\mathbf{x}) + \mu L(\mathbf{y})$$

Formalmente per ogni $\varepsilon > 0$ esiste $\delta > 0$ tale che se $\|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}\|_{\mathbb{V}} < \varepsilon$ allora $\|L(\mathbf{x}_k) - L(\mathbf{x})\|_{\mathbb{W}} < \delta$. In realtà, grazie alla linearità dell'operatore è necessario e sufficiente mostrare che la proprietà precedente vale per ogni successione tendente a 0.

Definizione B.2.2 (Operatore Limitato). Siano $(\mathbb{V}, \|\cdot\|_{\mathbb{V}})$ e $(\mathbb{W}, \|\cdot\|_{\mathbb{W}})$ due spazi normati ed $L : \mathbb{V} \rightarrow \mathbb{W}$ un operatore, allora se esiste $C \in \mathbb{R}^+$ tale che per ogni $\mathbf{x} \in \mathbb{V}$, vale la disuguaglianza:

$$\|L(\mathbf{x})\|_{\mathbb{W}} \leq C\|\mathbf{x}\|_{\mathbb{V}}$$

si dice che L è un **operatore limitato**.

Grazie a questa definizione, abbiamo il seguente teorema:

Teorema B.2.3. Siano $(\mathbb{V}, \|\cdot\|_{\mathbb{V}})$ e $(\mathbb{W}, \|\cdot\|_{\mathbb{W}})$ due spazi normati ed $L : \mathbb{V} \rightarrow \mathbb{W}$ un operatore limitato, allora L è un operatore continuo da $\mathbb{V} \rightarrow \mathbb{W}$.

Dimostrazione. Consideriamo una successione $\{\mathbf{x}_k\} \rightarrow \mathbf{x}$, allora per la limitatezza e la linearità dell'operatore L :

$$\|L(\mathbf{x}_k) - L(\mathbf{x})\|_{\mathbb{W}} = \|L(\mathbf{x}_k - \mathbf{x})\|_{\mathbb{W}} < C\varepsilon$$

Scelto $\varepsilon \doteq \frac{\delta}{C}$, abbiamo l'asserto □

B.2.1.1 Equazioni Lineari

Definizione B.2.4 (Equazione Lineare). Siano L un operatore di dominio \mathcal{D}_L ed $F \in L^2(\Omega, d^n \mathbf{x})$, allora l'equazione:

$$L\Phi = F \tag{B.3}$$

si dice **equazione lineare**. Se $F \equiv 0$, l'equazione è detta **lineare omogenea** e l'insieme delle sue soluzioni forma uno spazio vettoriale.

In virtù della linearità dell'operatore L , ogni soluzione Φ dell'equazione (B.3) può essere espressa come una somma di una soluzione particolare Φ' e della soluzione generale dell'equazione omogenea Φ_0 , infatti:

$$L(\Phi - \Phi') = L(\Phi) - L(\Phi') = F - F = 0 \tag{B.4}$$

Di conseguenza, affinché la soluzione dell'equazione (B.3) sia unica è necessario e sufficiente che l'omogenea associata ammetta un'unica soluzione nulla in \mathcal{D}_L . Supponendo che siano verificate le ipotesi precedenti, allora, detto \mathcal{R}_L lo spazio vettoriale di elementi della forma $L\Phi$ con $\Phi \in \mathcal{D}_L$, se $F \in \mathcal{R}_L$, allora l'equazione (B.3) ammette un'unica soluzione della forma $L^{-1}F$. Tale operatore, che associa in modo biunivoco un elemento di \mathcal{R}_L ad un elemento di \mathcal{D}_L , viene detto **operatore inverso** di L . Per le proprietà dell'operatore inverso vale che:

$$\begin{cases} LL^{-1}F = F & \forall F \in \mathcal{R}_L \\ L^{-1}L\Phi = \Phi & \forall \Phi \in \mathcal{D}_L \end{cases}$$

ovvero L^{-1} è inverso destro e sinistro di L .

Proposizione B.2.1. Siano $L : \mathcal{D}_L \rightarrow \mathcal{R}_L$ un operatore avente un inverso $L^{-1} : \mathcal{R}_L \rightarrow \mathcal{D}_L$ e $\{\Phi_k\}_{k \in \mathcal{K}}$ un sistema di funzioni linearmente indipendenti in \mathcal{D}_L , allora il sistema di funzioni $\{L\Phi_k\}_{k \in \mathcal{K}}$ è linearmente indipendente in \mathcal{R}_L

Dimostrazione. Supponiamo che il sistema $\{\Phi_k\}_{k \in \mathcal{K}}$ sia linearmente dipendente, allora scelto un insieme di coefficienti $\{c_k\}_{k \in \mathcal{K}}$ dei quali solo un numero finito è non nullo, abbiamo che:

$$\mathbf{0} = \sum_{k=1}^n c_k \Phi_k \quad (\text{B.5})$$

da cui applicando l'operatore L , per linearità, otteniamo:

$$\mathbf{0} = L(\mathbf{0}) = \sum_{k=1}^n c_k L\Phi_k$$

dunque il sistema $\{L\Phi_k\}_{k \in \mathcal{K}}$ è linearmente dipendente. Di contro, se il sistema $\{L\Phi_k\}_{k \in \mathcal{K}}$ è linearmente dipendente, applicando l'operatore inverso L^{-1} otteniamo la tesi. \square

Definizione B.2.5 (Autovalore ed Autofunzione). Nelle ipotesi precedenti, le soluzioni non nulle dell'equazione:

$$L\Phi = \lambda\Phi \quad (\text{B.6})$$

con $\lambda \in \mathbb{C}$ e $\Phi \in \mathcal{D}_L$ vengono dette **autofunzioni** relative all'**autovalore** λ . Il numero totale di autofunzioni linearmente indipendenti relative all'autovalore λ viene detta **molteplicità dell'autovalore**

Dalla definizione appena data, se un autovalore λ ha molteplicità finita, ogni combinazione lineare di autofunzioni linearmente indipendenti è a sua volta una soluzione dell'equazione (B.6). Di conseguenza ogni equazione del tipo:

$$L\Phi = \lambda\Phi + f$$

ammette come soluzione generale una combinazione lineare delle autofunzioni linearmente indipendenti relative all'autovalore λ con una soluzione particolare dell'equazione:

$$L\Phi = f$$

B.3 Il teorema di risoluzione spettrale e di sviluppo di un operatore autoaggiunto in uno spazio $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$

In questa appendice richiamiamo brevemente il teorema di risoluzione spettrale per un operatore autoaggiunto e mostrare come da esso derivino i risultati sullo spettro continuo e discreto dell'operatore hamiltoniano.

Sia $\hat{E}(S)$ la misura a valori di proiezione definita sui Boreliani σ di \mathbb{R} , tale che:

1. $\hat{E}(\mathbb{R}) = 1$
2. Per ogni coppia insiemi $S_1, S_2 \in \sigma(\mathbb{R})$, vale che:

$$\hat{E}(S_1 \cap S_2) = \hat{E}(S_1)\hat{E}(S_2) \quad (\text{B.7})$$

Secondo il teorema di risoluzione spettrale, ogni operatore autoggiunto \hat{H} nello spazio di Hilbert \mathcal{H} , può essere rappresentato come:

$$\hat{H} = \int_{-\infty}^{+\infty} h d\hat{E}(h) \quad (\text{B.8})$$

Quest'ultimo integrale è definito come:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(h) d\hat{E}(h) f \doteq \lim_{r \rightarrow \infty} \lim_{\Delta h \rightarrow 0} \sum_k g(h_k) \hat{E}(\Delta_k) f$$

dove $\Delta_k \doteq h_k \leq h \leq h_{k+1}$ generica decomposizione dell'intervallo $[-r, r)$ e Δ_h la norma della partizione, per ogni $f \in \mathcal{H}$ tale che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |g(h)|^2 d \left\langle f | \hat{E}(h) f \right\rangle < \infty \quad (\text{B.9})$$

Il dominio di (B.8), è dato dalle funzioni:

$$\mathcal{D}(\hat{H}) \doteq \left\{ f \left| \int_{-\infty}^{\infty} h^2 d \left\langle f | \hat{H}(h) f \right\rangle < \infty \right. \right\} \quad (\text{B.10})$$

Un elemento $e \in \mathcal{H}$ si dice **ciclico** rispetto alla misura $\hat{E}(S)$ se l'insieme dei vettori $\hat{E}(S)e$, al variare di S , è denso in \hat{H} . Supponiamo la misura ammetta un elemento del genere, allora ogni $f \in \mathcal{H}$ si può rappresentare come:

$$f = \int_{-\infty}^{\infty} a(h) d\hat{E}(h)e \quad (\text{B.11})$$

Tenendo conto delle relazioni (B.7) e (B.8), abbiamo che:

$$\hat{H}f = \int_{-\infty}^{\infty} ha(h) d\hat{E}(h)e$$

Dalle (B.11), seguono inoltre che:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\Delta)f &= \int_h^{h+\Delta h} a(h) d\hat{H}(h)e \\ \left\langle \hat{E}(\Delta)f | e \right\rangle &= \int_h^{h+\Delta h} a(h) d\mu(h) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

con $\mu(S) \doteq \left\langle \hat{E}(S)e | e \right\rangle$. Si ha dunque che vale quasi ovunque l'identità:

$$\lim_{\Delta h \rightarrow 0} \left\langle f \left| \frac{\hat{E}(\Delta)e}{\mu(\Delta)} \right. \right\rangle = \lim_{\Delta h \rightarrow 0} \frac{1}{\mu(\Delta)} \left\langle \hat{E}(\Delta)f | e \right\rangle = a(h) \quad (\text{B.13})$$

Supponiamo che $\mathcal{H} \equiv \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$, e che $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$, allora vale che l'insieme di misura nulla in cui non viene soddisfatta la proprietà (B.13) non dipende dalla funzione f e per completezza di $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ vale che $\frac{\hat{E}(\Delta)e}{\mu(\Delta)}$ per $\Delta h \rightarrow 0$ converge in $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$. Poniamo $\phi_h = \lim_{\Delta h \rightarrow 0} \frac{\hat{E}(\Delta)e}{\mu(\Delta)}$, si ha che:

$$\langle f | \phi_h \rangle = a(h)$$

Per ogni $f \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$ ed $\alpha \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ si ha che:

$$\begin{aligned} \langle f | \alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} a^*(h) d \left\langle \hat{E}(\Delta)\alpha | e \right\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} a^*(h) \langle \alpha | \phi_h \rangle d\mu(h) \\ &= \left\langle \alpha \left| \int_{-\infty}^{\infty} a(h) \phi_h d\mu(h) \right. \right\rangle \end{aligned}$$

dove si è usata l'identità:

$$d \left\langle \hat{E}(\Delta)\alpha | e \right\rangle = \langle \alpha | \phi_h \rangle d\mu(h)$$

In definitiva possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} f &= \int_{-\infty}^{\infty} a(h) \phi_h d\mu(h) \\ \hat{H}f &= \int_{-\infty}^{\infty} ha(h) \phi_h d\mu(h) \\ \langle f | g \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} a(h) b^*(h) d\mu(h)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Supponiamo inoltre che \hat{H} sia essenzialmente autoaggiunto in $\mathcal{S}^\infty(\mathbb{R}^n)$ e continuo secondo la topologia di quest'ultimo. Per ogni $f \in \mathcal{S}^\infty(\mathbb{R}^n)$ si ha che:

$$\langle \hat{H}f | \phi_h \rangle = ha(h) = h \langle f | \phi_h \rangle$$

Tale identità non rappresenta altro che l'estensione dell'operatore ad $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$. Grazie a quest'ultima, possiamo considerare l'equazione agli autovalori in $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$:

$$\hat{H}\phi_h = h\phi_h \quad (\text{B.15})$$

Se \hat{H} non è più continuo in $\mathcal{S}^\infty(\mathbb{R}^n)$, quest'ultima espressione perde di significato, ma continua a valere (B.14) (che ha lo stesso contenuto per le applicazioni pratiche).

Prendiamo ora in considerazione punti singoli h_0 di misura a valori di proiezione non nulla. Per ciclicità di e , se $\hat{E}(\{h_0\}) \neq 0$, deve valere anche che $\mu(\{h_0\}) = \langle \hat{E}(\{h_0\})e | e \rangle \neq 0$. Per $\Delta = (h_0, h_0 + \Delta h)$, l'identità (B.13) dà che:

$$\phi_{h_0} = \frac{1}{\mu(\{h_0\})} \hat{E}(\{h_0\})e$$

Abbiamo dunque che $\phi_{h_0} \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$ ed è pertanto autovettore proprio di \hat{H} avente come autovalore associato h_0 . Poiché gli autovalori propri relativi ad autovalori distinti sono ortogonali tra loro, è immediato verificare che in uno spazio di Hilbert Separabile (che ammette un sistema ortonormale completo numerabile) l'insieme degli autovalori degli autovettori propri è discreto. Siano $h_1, h_2, \dots, h_n, \dots$, introduciamo la misura:

$$\mu_c(S) = \mu(s) - \sum_{n=1}^{\infty} \mu(\{h_n\}) \quad (\text{B.16})$$

Detti:

$$\begin{aligned} \phi_n &= \frac{1}{\sqrt{\mu(\{h_n\})}} \hat{H}(\{h_n\})e \\ a_n &= \sqrt{\mu(\{h_n\})} a(h_n) \end{aligned}$$

si può riscrivere (B.11) come:

$$f = \sum_n a_n \phi_n + \int_{\sigma_c} a(h) p_h d\mu_c(h)$$

dove:

$$\begin{aligned} a_n &= \langle f | \phi_n \rangle \\ \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle &= \delta_{n, n'} \end{aligned}$$

σ_c è il complemento di N , il più grande sottoinsieme aperto di \mathbb{R} per cui $\mu_c(N) = 0$. Infatti affinché (B.13) abbia senso, è necessario che comunque Δh sia piccolo, valga che $\mu(\Delta) > 0$. Per come è costruito N , è evidente che $\mu(\sigma_c) = \mu(\mathbb{R})$, pertanto se $\sigma_c \neq \emptyset$, vale che $\mu_c(\sigma_c) > 0$. Poiché σ_c non ha punti di misura nulla, deve avere la cardinalità del continuo.

Da (B.9), si ha che la condizioni necessaria e sufficiente affinché (B.11) converga in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$ è che:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |a(h)|^2 d\mu(h) = \sum_n |a_n|^2 + \int_{\sigma_c} |a(h)|^2 d\mu_c(h) < \infty$$

L'impianto teorico che abbiamo costruito funziona anche se non esiste un vettore ciclico di \mathcal{H} ; infatti, scelto $e_1 \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$, possiamo costruire il sottospazio generato da $\hat{H}(S)e_1$ e lo chiamiamo \mathcal{H}_1 . Se scegliamo un altro vettore e_2 , il sottospazio generato \mathcal{H}_2 è ortogonale al primo. Infatti:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}(S')e_2 | \hat{H}(S)e_1 \rangle &= \langle e_2 | \hat{H}(S') \hat{H}(S) e_1 \rangle \\ &= \langle e_2 | \hat{H}(S' \cap S) e_1 \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

Scegliamo una successione di vettori e_n ortogonali ai precedenti e con essi costruiamo una successione di sottospazi ortogonali \mathcal{H}_n , grazie a cui, possiamo scrivere:

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n, d^n x) = \bigoplus_{n=1}^{\infty} \mathcal{H}_n \quad (\text{B.17})$$

Posto dunque:

$$\phi_{h,s} = \lim_{\Delta h \rightarrow 0} \frac{1}{\mu_s(\Delta)} \hat{H}(\Delta) e_s \quad (\text{B.18})$$

con $\mu_s(\Delta) = \langle \hat{H}(\Delta) e_s | e_s \rangle$, possiamo scrivere lo sviluppo generale:

$$f = \sum_{n,s} a^{n,s} \phi_{n,s} + \sum_s \int_{\sigma_{c,s}} a_s(h) \phi_{h,s} d\mu_{c,s}(h) \quad (\text{B.19})$$

Consideriamo infine due vettori u, v aventi proiezione nulla sul sottospazio sotteso dagli autovettori propri e supponiamo che le misure $\mu_u(\Delta) \doteq \langle \hat{H}(\Delta) u | u \rangle$ e $\mu_v(\Delta) \doteq \langle \hat{H}(\Delta) v | v \rangle$ siano assolutamente continue rispetto alla misura di Lebesgue. Allora la misura $\mu(\Delta) \doteq \langle \hat{H}(\Delta) v | u \rangle$ risulta essere assolutamente continua e vale che:

$$d\mu(\Delta) \doteq \langle \hat{H}(\Delta) v | u \rangle = \gamma_{(u,v)}(h) dh$$

Esistono inoltre in $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ i seguenti limiti:

$$\begin{aligned} u_h &= \lim_{\Delta h \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta h} \hat{H}(\Delta) u \\ v_h &= \lim_{\Delta h \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta h} \hat{H}(\Delta) v \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

che definiscono due schiere di autofunzioni improprie (grazie a alle quali possiamo definire il prodotto scalare)

Appendice C

Soluzione Fondamentale di un operatore differenziale

In questo capitolo mostriamo alcune nozioni matematiche inerenti alle distribuzioni e alle loro applicazioni nella risoluzione di problemi differenziali nel senso moderno, dando particolare risalto allo studio della soluzione fondamentale di un operatore per risolvere i problemi di Cauchy per equazioni paraboliche

C.1 Distribuzioni

Nella teoria degli insiemi, una funzione $f : X \rightarrow Y$ è definita come una macchina che riceve in ingresso un oggetto x e restituisce esattamente una sola uscita $f(x)$. In varie branche della matematica e della fisica, è diventato conveniente generalizzare il concetto di funzione ad una classe più ampia ed astratta di oggetti. Per esempio, in algebra degli operatori, meccanica quantistica e geometria non-commutativa, si è soliti rimpiazzare algebre reali o complesse di funzioni su un certo spazio X , come $\mathcal{C}(X)$ o $\mathcal{L}(X, d\mu)$ con ad esempio le C^* -algebre o le Algebre di Von-Neumann. Gli elementi in queste algebre astratte non sono più catalogabili come funzioni in senso classico, ma è comunque possibile eseguire delle operazioni su queste **funzioni generalizzate**. Tale generalizzazione è molto simile a quella che si incontra nello studio degli spazi \mathcal{L}^p ; in questi spazi, infatti, non si usano più le funzioni, ma classi di equivalenza di funzioni $\{f\}$ definite dalla relazione di equivalenza "quasi ovunque". Tali classi non possono essere valutate puntualmente o su un qualunque altro insieme A di misura di Lebesgue nulla $\mu(A) = 0$. Nonostante ciò è ancora possibile eseguire le classiche operazioni algebriche ed integrarle su un insieme appartenente alla sigma algebra di Lebesgue dell'insieme di definizione. Inoltre vale che gli spazi \mathcal{L}^p possono essere descritti mediante il loro spazio duale $(\mathcal{L}^p)'$ ad eccezione del caso in cui $p = 1$ e $p = \infty$ e lo spazio di base non è σ -finito. Inoltre grazie al **Teorema di Radon-Nikodym**¹, abbiamo che le funzioni localmente integrabili $\mathcal{L}_{LOC}^1(\mathbb{R})$, possono essere identificate con misure localmente finite ed assolutamente continue μ_f , ottenute moltiplicando la misura di Lebesgue μ di quell'intervallo per la funzione f . In virtù di questo teorema, possiamo generalizzare il concetto di funzione, considerando una arbitraria misura di Radon localmente finita μ (non necessariamente assolutamente continua), come la **misura delforme**, $\{\delta_0\}$. Con questo concetto di funzione generalizzata, è ancora possibile sommare e sottrarre le misure ed integrare tali misure in ogni insieme limitato e misurabile E , per ottenere $\nu(E)$. Tuttavia è impossibile valutare la misura, o meglio la derivata di

¹Sia (X, Σ) spazio misurabile su cui sono definite due misure σ -finite ν e μ tali da essere assolutamente continue una rispetto all'altra, allora esiste una funzione f a valori non negativi tale che:

$$\nu(A) = \int_A f(x) d\mu$$

per ogni sottoinsieme $A \in \Sigma$. la funzione f è detta **derivata di Radon-Nikodym** $\frac{d\nu}{d\mu}$

Radon-Nikodym $\frac{d\nu}{d\mu}$, puntualmente o moltiplicare due misure per ottenere un'altra misura. Inoltre, grazie al **teorema di Riesz-Markov**, abbiamo che lo spazio delle misure finite di Radon, può essere descritto grazie alla dualità, mediante funzionali lineari sullo spazio vettoriale delle funzioni lisce a supporto compatto, $\mathcal{C}_c(\mathbb{R})$.

C.1.1 Distribuzioni di Schwartz

C.1.1.1 Lo spazio delle funzioni test $\mathcal{D}(\Omega)$

Siano $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ aperto ed $\mathcal{C}_c^\infty(\Omega)$ lo spazio vettoriale delle funzioni lisce a supporto compatto. Per ogni $m \in \mathbb{N}$ finito, consideriamo la seguente norma sugli spazi $\mathcal{C}_c^m(\Omega)$:

$$\|\phi\|_{m,\Omega} = \sum_{|\alpha| \leq m} \left\| \frac{\partial^{|\alpha|} \phi(x)}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \right\|_\infty$$

E' possibile dimostrare che lo spazio $(\mathcal{C}_c^m(\Omega), \|\cdot\|_{m,\Omega})$ è di Banach. Dunque possiamo rendere $\mathcal{C}_c^\infty(\Omega)$ uno spazio metrico, introducendo la metrica:

$$d(\phi, \psi)_\Omega^\infty \doteq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\max(\|\phi - \psi\|_{k,\Omega}, 1)}{2^k}$$

Proposizione C.1.1. *La coppia $(\mathcal{C}_c^\infty(\Omega), d_\Omega^\infty)$ è uno spazio metrico completo*

Dimostrazione. Dividiamo la dimostrazione per passi:

1. La definizione è ben posta in quanto la serie al secondo membro è banalmente convergente in quanto maggiorata da una serie geometrica di ragione $\frac{1}{2}$.
2. Poiché la serie è a termini positivi, sicuramente $d_\Omega^\infty > 0$ ed inoltre la disuguaglianza triangolare è facilmente dimostrabile per casi. Inoltre se $d_\Omega^\infty(f, g) = 0$, abbiamo necessariamente che tutti i termini della somma sono nulli, in quanto la serie è a termini positivi. Di conseguenza, per ogni k , $\|\phi - \psi\|_{k,\Omega} = 0$ e dunque per le proprietà di questa norma si ha che $\phi = \psi$.
3. Una successione $\{\phi_n\} \subset \mathcal{C}_c^\infty(\Omega)$ converge ad una funzione liscia a supporto compatto ϕ se e solo se per ogni k , $\|\phi_n - \phi\|_{k,\Omega} \rightarrow 0$ per $n \rightarrow \infty$. Supponiamo che $d_\Omega^\infty(\phi_n, \phi) \rightarrow 0$, allora per ogni $0 < \varepsilon < 1$:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\max(\|\phi_n - \phi\|_{k,\Omega}, 1)}{2^k} < \varepsilon$$

Allora esiste un $N \in \mathbb{N}$, tale che se $k > N$ vale che:

$$\frac{\|\phi_n - \phi\|_{k,\Omega}}{2^k} < \varepsilon$$

Di conseguenza la successione $\{\phi_n\} \rightarrow \phi$ converge in $(\mathcal{C}_c^k(\Omega), \|\cdot\|_{k,\Omega})$ per ogni $k < N$. Viceversa, se $\|\phi_n - \phi\|_{k,\Omega} \rightarrow 0$ per ogni k , allora:

$$\begin{aligned} d(\phi_n, \phi)_\Omega^\infty &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\max(\|\phi_n - \phi\|_{k,\Omega}, 1)}{2^k} \\ &\leq \sum_{k=0}^N \frac{\varepsilon}{2^k} + \sum_{k=N+1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \end{aligned}$$

Scelto $M \doteq \frac{1}{\varepsilon}$, per ogni $k > N$, vale che:

$$\|\phi_n - \phi\|_\Omega^\infty \leq \frac{2}{M} + \frac{1}{2^M}$$

4. Consideriamo una successione di Cauchy $\{\phi_n\} \subset \mathcal{C}_c^\infty$. Tale successione è di Cauchy nella metrica di $(\mathcal{C}_c^k(\Omega), \|\cdot\|_{k,\Omega})$ per ogni k . Poiché per ogni k fissato, ciascuno di questi è uno spazio di Banach, la successione converge in ogni spazio $(\mathcal{C}_c^k(\Omega), \|\cdot\|_{k,\Omega})$. Per le considerazioni del punto precedente, abbiamo l'asserto

□

Per poter utilizzare le funzioni lisce a supporto compatto come argomenti di un funzionale, è necessario modificare leggermente la nozione di convergenza nello spazio \mathcal{C}_c^∞ : una successione $\{\phi_n\}$ in $\mathcal{C}_c^\infty(\Omega)$ converge ad ϕ , se e solo se:

1. Per ogni $n \in \mathbb{N}$, esiste $R > 0$ tale che $\text{supp}\phi_n \subset B_R$
2. Per ogni multiindice α , vale che $d_\Omega^\infty(\phi_n, \phi) \rightarrow 0$ per $n \rightarrow \infty$.

Definizione C.1.1 (Spazio $\mathcal{D}(\Omega)$). Sia $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ aperto, allora lo spazio vettoriale delle funzioni lisce a supporto compatto $\mathcal{C}_c^\infty(\Omega)$ dotato della nozione di convergenza appena definita, è detto spazio delle **funzioni test fondamentali** $\mathcal{D}(\Omega)$

L'operazione di derivazione è continua da \mathcal{D} in \mathcal{D} , infatti se consideriamo una successione di funzioni test $\{\phi_k\} \subset \mathcal{D}(\Omega)$ convergente a 0, si ha che:

1. $\phi_k(\mathbf{x}) \equiv 0$ se $\|\mathbf{x}\| > R$
2. Per ogni α , vale che per $k \rightarrow \infty$:

$$\frac{\partial^{|\alpha|}\phi_k(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \rightarrow 0$$

Allora il $\text{supp} \frac{\partial^{|\alpha|}\phi_k(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \subset B_R$ e per ogni β e $k \rightarrow \infty$:

$$\frac{\partial^{|\beta|}}{(\partial x^1)^{\beta^1} \dots (\partial x^n)^{\beta^n}} \left[\frac{\partial^{|\alpha|}\phi_k(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \right] = \frac{\partial^{|\alpha|+|\beta|}\phi_k(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1+\beta^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n+\beta^n}} \rightarrow 0$$

Pertanto per la definizione di convergenza in \mathcal{D} , vale che $\frac{\partial^{|\beta|}\phi_k(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\beta^1} \dots (\partial x^n)^{\beta^n}} \rightarrow 0$. Pertanto l'operatore di derivazione è continuo in \mathcal{D} .

La più importante famiglia di funzioni test a supporto compatto sono la famiglie delle **funzioni a campana**:

$$\omega_\varepsilon(\mathbf{x}) \doteq \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon^n} \exp \left[-\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 - \|\mathbf{x}\|^2} \right] & \|\mathbf{x}\| \leq \varepsilon \\ 0 & \|\mathbf{x}\| > \varepsilon \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

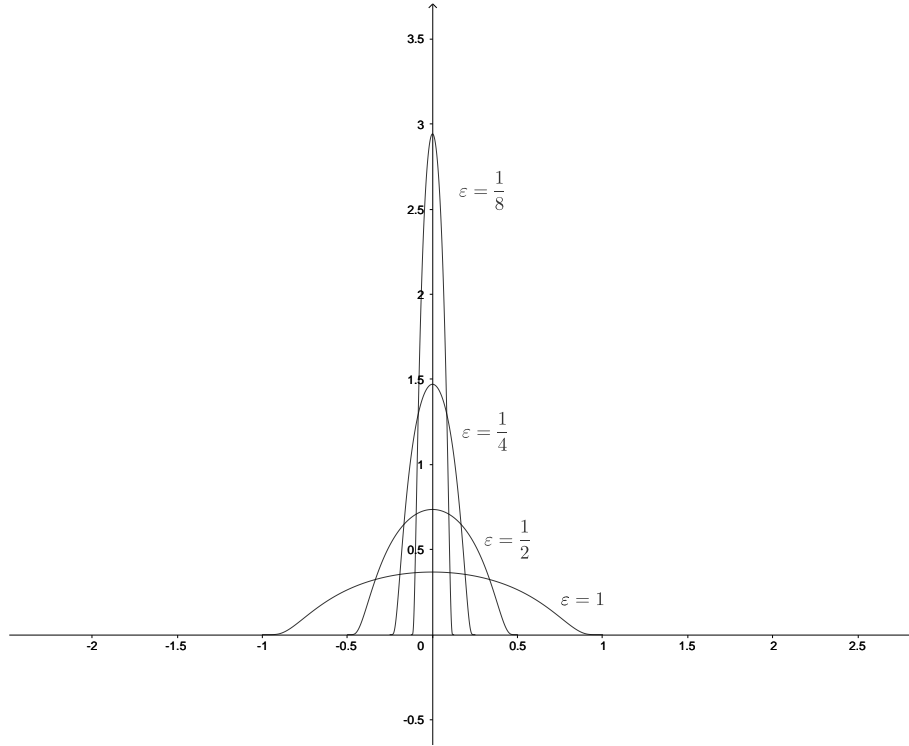


Figura C.1: Famiglia di Funzioni a campana

C.1.1.2 Lo spazio $\mathcal{D}'(\Omega)$

Definizione C.1.2 (Spazio delle distribuzioni di Schwartz $\mathcal{D}'(\Omega)$). Sia $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ aperto, allora il **duale topologico** dello spazio vettoriale delle funzioni test fondamentali, dotato della topologia debole², $\mathcal{D}'(\Omega)$, è detto **spazio delle distribuzioni di Schwartz**

Lo spazio $\mathcal{D}'(\Omega)$ è uno spazio vettoriale con le consuete operazioni di somma e prodotto per scalare:

1. **Somma di Distribuzioni:** per ogni $f, g \in \mathcal{D}'(\Omega)$ vale che:

$$\langle f + g | \phi \rangle = \langle f | \phi \rangle + \langle g | \phi \rangle$$

per ogni funzione test ϕ .

2. **Prodotto per scalare:** per ogni $f \in \mathcal{D}'(\Omega)$ e $\alpha \in \mathbb{C}$ vale che:

$$\langle \alpha f | \phi \rangle = \alpha \langle f | \phi \rangle$$

per ogni funzione test ϕ .

Tali operazioni sono evidentemente continue rispetto alla topologia debole posta sullo spazio delle distribuzioni di Schwartz. Inoltre vale il seguente risultato:

Teorema C.1.3. Sia $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ aperto, allora lo spazio metrico-topologico $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ con la topologia debole è uno spazio metrico completo

Dimostrazione. Sia $\{f_k\} \subset \mathcal{D}'(\Omega)$ tale che, per ogni $\phi \in \mathcal{D}(\Omega)$, la successione numerica $\langle f_k | \phi \rangle$ converge per $k \rightarrow \infty$. Consideriamo il funzionale $f \in \mathcal{D}'(\Omega)$, definito come:

$$\langle f | \phi \rangle \doteq \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f_k | \phi \rangle$$

²Una successione di distribuzioni di Schwartz $\{f_n\}$ si dice **convergere debolmente** ad una distribuzione f se per ogni $\phi \in \mathcal{D}(\Omega)$ vale che $\lim_{n \rightarrow \infty} \langle f_n | \phi \rangle = \langle f | \phi \rangle$

Tale funzionale è evidentemente lineare infatti:

$$\begin{aligned}\langle f|\alpha\psi + \beta\psi\rangle &= \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f_k|\alpha\psi + \beta\psi\rangle \\ &= \alpha \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f_k|\psi\rangle + \beta \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f_k|\psi\rangle \\ &= \alpha \langle f|\psi\rangle + \beta \langle f|\psi\rangle\end{aligned}$$

Inoltre il funzionale f è continuo nel senso della topologia debole, infatti, poste:

$$|\langle f|\phi\rangle - \langle f|\phi_k\rangle| \leq |\langle f|\phi\rangle - \langle f_k|\phi_k\rangle| + |\langle f_k|\phi_k\rangle - \langle f|\phi_k\rangle| \quad (C.2)$$

Separatamente, tali convergono a 0 per continuità di f_k e ϕ_k , pertanto abbiamo l'asserto \square

Una distribuzione $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ si annulla in una regione $G \subset \mathbb{R}^n$ se:

$$\langle f|\phi\rangle = 0$$

per ogni $\phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(G)$ e scriveremo che $F \equiv f(\mathbf{x}) = 0$ per ogni $\mathbf{x} \in G$. Di conseguenza abbiamo che due distribuzioni $f, g \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ coincidono in una regione $G \subset \mathbb{R}^n$ se la loro differenza $(f-g)(\mathbf{x}) = 0$ per ogni $\mathbf{x} \in G$. In particolare due distribuzioni $f, g \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ sono uguali se per ogni $\phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$:

$$\langle f|\phi\rangle = \langle g|\phi\rangle$$

Lemma C.1.1. *Se una distribuzione $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ si annulla in un intorno aperto di ciascun punto di una regione G , essa si annulla anche in tutta la regione G*

Grazie a questo lemma possiamo introdurre il concetto di supporto di una distribuzione. Sia $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, allora, per il lemma precedente, l'unione di tutti gli intorni in cui $f(\mathbf{x}) = 0$, \mathcal{O}_f , forma un insieme aperto ed in particolare è l'insieme massimale in cui ciò si verifica.

Definizione C.1.4 (Supporto di una Distribuzione). Sia $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ il cui insieme massimale di annullamento è \mathcal{O}_f , allora il complementare ad \mathbb{R}^n di \mathcal{O}_f è detto supporto di f . Inoltre se $\mathbb{R}^n \setminus \mathcal{O}_f$ è compatto, la distribuzione si dice finita

L'idea delle distribuzioni è quella di generalizzare il concetto classico di funzione trattandolo in modo più astratto. Le funzioni, appartenenti allo spazio $\mathcal{L}_{LOC}^1(\Omega)$, possono essere viste come funzioni generalizzate nel seguente modo:

$$\langle f|\phi\rangle \doteq \int f^*(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x})d^n\mathbf{x} \quad (C.3)$$

per ogni funzione test ϕ . La definizione è evidentemente ben posta in virtù delle proprietà di f ; inoltre le proprietà di linearità del funzionale discendono dalla linearità dell'integrale mentre la continuità dello stesso possono essere dimostrate con il teorema della convergenza dominata. Le distribuzioni che possono essere ricondotte a (C.3) sono dette **distribuzioni regolari**. Vale inoltre il seguente lemma che riportiamo senza dimostrazione:

Lemma C.1.2 (Lemma di Du Bois Reymond). *Sia $f \in \mathcal{L}_{LOC}^1(\Omega, d^n\mathbf{x})$ allora $f\mathbf{x}$ si annulla nel senso delle distribuzioni se e solo se $f(\mathbf{x}) \equiv 0$ quasi ovunque*

Le distribuzioni che non appartengono alla categoria precedente vengono dette **distribuzioni singolari**. L'esempio più semplice ed importante di distribuzione singolare è la **delta di Dirac**. Come già accennato nell'introduzione è possibile considerare una misura di Radon su $\Omega \subset \mathbb{R}^{n3}$ del tipo:

$$\langle \delta|\phi\rangle = \int_{\Omega} \phi(\mathbf{x})d\{\delta_0\} = \phi(\mathbf{0})$$

³In quanto spazio vettoriale topologico di Hausdorff con la topologia euclidea indotta

Nonostante non sia possibile utilizzare il teorema di Radon-Nikodym⁴ in quanto la misura delti-forme non è assolutamente continua rispetto alla misura di Lebesgue, possiamo forzare impropria-mente il linguaggio, introducendo una sorta derivata di Radon-Nikodym :

$$\langle \delta | \phi \rangle = \int_{\Omega} \phi(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} = \phi(\mathbf{0}) \quad (\text{C.5})$$

In generale è possibile costruire diverse successioni di funzioni lisce che convergono debolmente alla delta di Dirac, come ad esempio:

1. $\delta_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{n}} e^{-nx^2}$
2. $\delta_\varepsilon(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + x^2}$
3. $\delta_n(\mathbf{x}) = \frac{1}{\pi x} \sin\left(\frac{x}{n}\right)$

facilmente generalizzabili nel caso multidimensionale. Vale in generale il seguente risultato:

Proposizione C.1.2 (Approssimanti della Delta di Dirac). *Sia $f : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ localmente integrabile tale che:*

1. $\int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \|\mathbf{x}\|^n d^n \mathbf{x} < \infty$
2. $\int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} = C$

allora le seguenti due successioni di funzioni:

1. $\delta_n(\mathbf{x}) = n^N \frac{f(n\mathbf{x})}{C}$
2. $\delta_\varepsilon(\mathbf{x}) = \frac{f(n\mathbf{x})}{C\varepsilon^N}$

sono approssimanti della delta di Dirac

Dimostrazione. Dimostriamo l'asserto per $N = 1$, l'estensione multidimensionale è banale. Supponiamo di avere dunque una funzione sommabile il cui integrale in \mathbb{R} sia C . Sia dunque $\psi(x)$ una funzione test, allora:

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n \frac{f(nx)}{C} \psi(x) dx &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) \psi\left(\frac{y}{n}\right) dy \\ &= \frac{1}{C} \psi(0) \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) dy \\ &= \phi(0) \end{aligned}$$

□

Un'altra distribuzione singolare molto utile in fisica è la distribuzione **parte principale**, $\mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right)$. Per ogni funzione test $\psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R})$, vale la seguente definizione:

$$\begin{aligned} \left\langle \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) | \psi \right\rangle &\doteq v.p. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi(x) - \psi(0)}{x} dx \\ &\doteq \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-\varepsilon} \frac{\psi(x) - \psi(0)}{x} dx + \int_{\varepsilon}^{+\infty} \frac{\psi(x) - \psi(0)}{x} dx \end{aligned}$$

⁴Grazie al teorema di Riesz è possibile approssiare il problema in modo alternativo: la (C.5) non può essere una distribuzione regolare, perché se per assurdo esistesse una funzione localmente integrabile (e quindi una misura assolutamente continua) che si comportasse in questo modo avremmo che:

$$\int f(\mathbf{x}) x^1 \phi(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} = x^1 \phi(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{0}} = 0 = \langle x^1 f | \phi \rangle \quad (\text{C.4})$$

Ma per il lemma (C.1.2), si avrebbe che $x^1 f(\mathbf{x}) \equiv 0$ q.o il che è in contraddizione con (C.4).

Dimostriamo che tale distribuzione è continua nel senso della topologia debole; consideriamo una successione $\{\psi_k\} \subset \mathcal{D}(\mathbb{R}) \rightarrow 0$ nel senso della topologia di \mathcal{D} , allora vale che:

$$\begin{aligned} \left| \left\langle \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) | \psi_k \right\rangle \right| &= v.p. \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi_k(x)}{x} dx \right| \\ &= v.p. \left| \int_{-R}^R \frac{\psi_k(0) + x\psi'_k(0) - \psi(0)}{x} dx \right| \\ &\leq \int_{-R}^R |\psi'_k(0)| dx \\ &\leq 2R \max_{|x| \leq R} |\psi'_k(x)| \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Valgono inoltre le seguenti identità:

Proposizione C.1.3 (Identità di Sokhotskij). *La successione di distribuzioni in $\mathcal{D}'(\mathbb{R})$:*

$$\phi_\varepsilon = \frac{1}{x \pm i\varepsilon}$$

converge nel senso della topologia di $\mathcal{D}'(\mathbb{R})$ a:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \phi_\varepsilon = \mp i\pi\delta(x) + \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right)$$

Dimostrazione. Consideriamo una funzione test $\psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R})$, allora:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi(x)}{x \pm i\varepsilon} dx &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi(x) - \psi(0)}{x \pm i\varepsilon} dx + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x \mp i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} \psi(0) dx \\ &= v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi(x)}{x} + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-R/\varepsilon}^{R/\varepsilon} \frac{t}{t^2 + 1} \psi(\varepsilon t) dt \mp i \int_{-R/\varepsilon}^{R/\varepsilon} \frac{\psi(\varepsilon t)}{t^2 + 1} dt \\ &= v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi(x)}{x} + \mp i\psi(0) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{t^2 + 1} dt \\ &= v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi(x)}{x} + \mp i\pi\psi(0) \end{aligned}$$

Pertanto vale l'uguaglianza distribuzionale:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \phi_\varepsilon = \mp i\pi\delta(x) + \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right)$$

Spesso si è soliti indicare:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \frac{1}{x \pm i0}$$

□

C.1.1.3 Cambiamento di variabili

Supponiamo di avere una funzione localmente integrabile in \mathbb{R}^n , $f(\mathbf{x})$ dove:

$$\mathbf{x} = A\mathbf{y} + \mathbf{b}$$

con $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{b} \in \mathbb{R}^n$ ed $A \in GL_n(\mathbb{R})$ rappresentazione in coordinate di un automorfismo di \mathbb{R}^n . Allora per ogni funzione test $\psi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$, vale che:

$$\begin{aligned} \langle f(A\mathbf{y} + \mathbf{b}) | \psi(\mathbf{x}) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^n} f(A\mathbf{y} + \mathbf{b}) \psi(\mathbf{y}) d^n \mathbf{y} \\ &= \frac{1}{|\det A|} \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \psi(A^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{b})) d^n \mathbf{x} \\ &= \frac{1}{|\det A|} \langle f(\mathbf{x}) | \psi(A^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{b})) \rangle \end{aligned} \tag{C.6}$$

⁵In questa identità si è usato un abuso di notazione, indicando con $\psi(x)$ sia la funzione test nella sua interezza che il suo valore all'interno del supporto

Utilizzando nuovamente il teorema di Radon-Nikodym, abbiamo che $d^n \mathbf{y} = \frac{1}{|\det A|} d^n \mathbf{x}$; pertanto possiamo estendere il concetto alle distribuzioni singolari vedendo (C.6) come definizione della distribuzione $f(A\mathbf{y} + \mathbf{b})$. Poiché l'operazione di cambiamento delle variabili è liscia e biettiva, la distribuzione ottenuta è ancora di Schwartz.

C.1.1.4 Moltiplicazione di Distribuzioni per funzioni \mathcal{C}^∞

Supponiamo come prima di avere una funzione $f(\mathbf{x})$ che sia localmente integrabile in \mathbb{R}^n ed $a(\mathbf{x}) \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^n)$, allora per ogni funzione test $\psi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$, vale che:

$$\begin{aligned} \langle af | \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^n} a(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \\ &= \langle f | a\psi \rangle \end{aligned}$$

Nuovamente usiamo questa identità come definizione del prodotto di una distribuzione per una funzione \mathcal{C}^∞ . Come nel caso della sostituzione di variabili anche tale operazione è lineare e continua da $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$.

C.1.1.5 Derivazione di Distribuzioni

Sia $f \in \mathcal{C}^k(\mathbb{R}^n)$, allora per ogni multiindice α , tale che $|\alpha| < k$ e per ogni funzione test $\psi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, è possibile integrare per parti:

$$\begin{aligned} \langle D^\alpha f | \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^n} D^\alpha f(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \\ &= (-1)^{|\alpha|} \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) D^\alpha \psi(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \\ &= (-1)^{|\alpha|} \langle f | D^\alpha \psi \rangle \end{aligned}$$

Tale identità definisce la derivata distribuzionale di una distribuzione $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$. Verifichiamo che l'operatore D^α trasforma distribuzioni di Schwartz in distribuzioni di Schwartz, ovvero $D^\alpha : \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n) \rightarrow \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$; per ogni funzione test $\psi(\mathbf{x}), \phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ vale che che l'operatore di derivata distribuzionale è lineare:

$$\langle D^\alpha f | \lambda\phi + \mu\psi \rangle = (-1)^{|\alpha|} \lambda \langle f | D^\alpha \phi \rangle + (-1)^{|\alpha|} \mu \langle f | D^\alpha \psi \rangle$$

e continuo:

$$\langle D^\alpha f | \phi_k \rangle = (-1)^{|\alpha|} \langle f | D^\alpha \phi_k \rangle \rightarrow 0 \quad k \rightarrow \infty$$

Elenchiamo alcune proprietà della derivata distribuzionale (senza dimostrazione):

Proposizione C.1.4 (Proprietà della derivata distribuzionale). *L'operatore di derivata distribuzionale $D^\alpha : \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n) \rightarrow \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ gode delle seguenti proprietà:*

1. *L'operatore di derivazione distribuzionale è continuo e lineare, ovvero per ogni $f, g \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ e per ogni successione $\{f_k\} \subset \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n) \rightarrow f$ valgono le seguenti identità:*

$$(a) \quad D^\alpha(\lambda f + \mu g) = \lambda D^\alpha f + \mu D^\alpha g$$

$$(b) \quad D^\alpha f_k \rightarrow D^\alpha f \quad \text{per } k \rightarrow \infty$$

2. *Una distribuzione f è infinitamente derivabile in senso distribuzionale*

3. *Il risultato della derivazione non dipende dall'ordine in cui sono svolte le derivate, ovvero per ogni multiindice $\alpha, \beta \in \mathbb{N}^n$:*

$$D^\alpha(D^\beta f) = D^\beta(D^\alpha f) = D^{\alpha+\beta} f$$

4. Se $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ ed $a \in C^\infty$, allora vale la regola di Leibniz sulla derivata (distribuzionale) del prodotto, ad esempio:

$$\frac{\partial}{\partial x^1}(af) = \frac{\partial a}{\partial x^1}f + \frac{\partial f}{\partial x^1}a$$

5. Se la distribuzione $f = 0$ per ogni $\mathbf{x} \in \Omega \subseteq \mathbb{R}^n$, allora vale che $D^\alpha f = 0$ per ogni $\mathbf{x} \in \Omega \subseteq \mathbb{R}^n$
6. Supponiamo di avere una successione di funzioni localmente integrabili $\{\phi_k\}$, tali che la serie:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \phi_k(\mathbf{x}) = S(\mathbf{x})$$

converge uniformemente su ogni compatto, allora la serie può essere derivata termine a termine a piacere e le serie risultati convergeranno in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$

C.1.1.6 Prodotto Tensoriale di Distribuzioni

Siano $(\mathbb{R}^n, \mathfrak{L}^n, d^n \mathbf{x})$ e $(\mathbb{R}^m, \mathfrak{L}^m, d^m \mathbf{y})$ spazi misurati dalle rispettive misure di Lebesgue, $f(\mathbf{x})$ e $g(\mathbf{y})$ funzioni localmente integrabili rispettivamente negli spazi $(\mathbb{R}^n, \mathfrak{L}^n, d^n \mathbf{x})$ e $(\mathbb{R}^m, \mathfrak{L}^m, d^m \mathbf{y})$. Allora per il teorema di Fubini sulle misure prodotto, la funzione $f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})$ è localmente integrabile sulla misura prodotto $d^n \mathbf{x} \otimes d^m \mathbf{y}$ definita sulla sigma algebra prodotto di Lebesgue $\mathfrak{L}^n \times \mathfrak{L}^m$ di \mathbb{R}^{n+m} . La funzione $f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})$ definisce una distribuzione regolare agente sulle funzioni test $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^{n+m})$:

$$\begin{aligned} \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \psi_1(\mathbf{x}) \otimes \psi_2(\mathbf{y}) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^{n+m}} f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) (\psi_1(\mathbf{x}) \otimes \psi_2(\mathbf{y})) d^n \mathbf{x} \otimes d^m \mathbf{y} \\ &= \int_{\mathbb{R}^{n+m}} f(\mathbf{x}) g(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d^n \mathbf{x} d^m \mathbf{y} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \psi_1(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \int_{\mathbb{R}^m} g(\mathbf{y}) \psi_2(\mathbf{y}) d^m \mathbf{y} \\ &= \int_{\mathbb{R}^m} g(\mathbf{y}) \psi_2(\mathbf{y}) d^m \mathbf{y} \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \psi_1(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^{m+n}} g(\mathbf{y}) f(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d^m \mathbf{y} d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^{m+n}} g(\mathbf{x}) \otimes f(\mathbf{y}) (\psi_2(\mathbf{y}) \otimes \psi_1(\mathbf{x})) d^m \mathbf{y} \otimes d^n \mathbf{x} \\ &= \langle g(\mathbf{y}) \otimes f(\mathbf{x}) | \psi_2(\mathbf{y}) \otimes \psi_1(\mathbf{x}) \rangle \end{aligned} \quad 6$$

Possiamo nuovamente utilizzare tale identità come definizione del prodotto tensoriale di due distribuzioni $f(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ e $g(\mathbf{y}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^m)$. Elenchiamo senza dimostrazione alcune proprietà del prodotto tensoriale di distribuzioni:

Proposizione C.1.5 (Proprietà del prodotto tensoriale di distribuzioni). *L'operatore di prodotto tensoriale*

$$\otimes : \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n) \times \mathcal{D}'(\mathbb{R}^m) \rightarrow \mathcal{D}'(\mathbb{R}^{n+m})$$

gode delle seguenti proprietà:

1. L'operatore di prodotto tensoriale è lineare ovvero per ogni $f, h \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ ed $g \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^m)$, allora:

$$[\lambda f(\mathbf{x}) + \mu h(\mathbf{x})] \otimes g(\mathbf{y}) = \lambda f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) + \mu h(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})$$

e continuo in ambedue le componenti, ovvero per ogni successione $\{f_k\} \subset \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n) \rightarrow f$ e $\{g_k\} \subset \mathcal{D}'(\mathbb{R}^m) \rightarrow g$, valgono le seguenti identità:

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow \infty} f_k(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) &= f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) \\ \lim_{k \rightarrow \infty} f(\mathbf{x}) \otimes g_k(\mathbf{y}) &= f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) \end{aligned}$$

⁶Per dimostrare rigorosamente questo passaggio è necessario osservare che lo spazio $\mathcal{D}(\mathbb{R}^n) \otimes \mathcal{D}(\mathbb{R}^m)$ sia denso in $\mathcal{D}(\mathbb{R}^{n+m})$. La dimostrazione di questa proposizione necessita della nozione di prodotto di convoluzione e della successione di approssimanti della delta

2. L'operatore di prodotto tensoriale è associativo, ovvero per ogni $f(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, $g(\mathbf{y}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^m)$ e $h(\mathbf{z}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^k)$, vale che:

$$f(\mathbf{x}) \otimes [g(\mathbf{y}) \otimes h(\mathbf{z})] = [f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})] \otimes h(\mathbf{z})$$

3. L'operatore di derivazione distribuzionale rispetto alla variabile \mathbf{x} , gode della seguente proprietà rispetto all'operatore di prodotto tensoriale:

$$D_{\mathbf{x}}^{\alpha}[f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})] = D^{\alpha}f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})$$

4. Per ogni funzione $a(\mathbf{x}) \in C^{\infty}(\mathbb{R}^n)$, vale la seguente identità:

$$a(\mathbf{x})[f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})] = a(\mathbf{x})f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})$$

5. per ogni $f(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, $g(\mathbf{y}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^m)$, vale che:

$$(f \otimes g)(\mathbf{x} + \mathbf{z}, \mathbf{y}) = f(\mathbf{x} + \mathbf{z}) \otimes g(\mathbf{y})$$

6. per ogni $f(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ e $\psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^{n+m})$, si ha che:

$$\begin{aligned} \langle f(\mathbf{x}) \otimes \chi_{\mathbb{R}^m}(\mathbf{y}) | \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle &= \left\langle f(\mathbf{x}) \left| \int \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d^m \mathbf{y} \right. \right\rangle \\ &= \int \langle f(\mathbf{x}) | \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle d^m \mathbf{y} \end{aligned}$$

C.1.1.7 Prodotto di Convoluzione di Distribuzioni

Definizione C.1.5 (Prodotto di Convoluzione). Siano $f(\mathbf{x})$, $g(\mathbf{x})$ localmente integrabili in \mathbb{R}^n , tali che la funzione:

$$h(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi})g(\boldsymbol{\xi})| d^n \boldsymbol{\xi}$$

sia anch'essa localmente integrabile in \mathbb{R}^n . La funzione:

$$(f * g)(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\boldsymbol{\xi})g(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi})d^n \boldsymbol{\xi} = \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi})g(\boldsymbol{\xi})d^n \boldsymbol{\xi} = (g * f)(\mathbf{x})$$

è detta **convoluzione** delle due funzioni f e g

Nelle ipotesi precedenti esistono entrambe le convoluzioni $f * g$ e $|f| * |g| = h$ e soddisfano la disuguaglianza:

$$|f * g| \leq |f| * |g| \quad (\text{C.7})$$

che garantisce la locale integrabilità della convoluzione $f * g$. Tale operatore definisce dunque una distribuzione regolare, tale che per ogni funzione test $\psi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$:

$$\begin{aligned} \langle f * g | \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^n} (f * g)(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} \left[\int_{\mathbb{R}^n} f(\boldsymbol{\xi})g(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi})d^n \boldsymbol{\xi} \right] \psi(\mathbf{x})d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} f(\boldsymbol{\xi}) \left[\int_{\mathbb{R}^n} g(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi})\psi(\mathbf{x})d^n \mathbf{x} \right] d^n \boldsymbol{\xi} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} f(\boldsymbol{\xi}) \left[\int_{\mathbb{R}^n} g(\mathbf{y})\psi(\boldsymbol{\xi} + \mathbf{y})d^n \mathbf{y} \right] d^n \boldsymbol{\xi} \end{aligned}$$

Pertanto abbiamo che:

$$\langle f * g | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^{2n}} f(\mathbf{x})g(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})d^n \mathbf{x}d^n \mathbf{y} \quad (\text{C.8})$$

Vediamo ora quali sono le condizioni sufficienti per cui il prodotto di convoluzione esiste ed è localmente integrabile:

1. Almeno una tra f e g è a supporto compatto, ad esempio ponendo che $\text{supp } g \subset B_{R_1} \subset B_{R_2}$ (per ogni scelta di R arbitrario purché sufficientemente grande da includere il supporto di g), allora:

$$\begin{aligned} \int_{B_{R_2}} h(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} &= \int_{B_{R_1}} |g(\mathbf{y})| \int_{B_{R_2}} |f(\mathbf{x} - \mathbf{y})| d^n \mathbf{x} d^n \mathbf{y} \\ &\leq \int_{B_{R_1}} |g(\mathbf{y})| d^n \mathbf{y} \int_{B_{R_2+R_1}} |f(\boldsymbol{\xi})| d^n \boldsymbol{\xi} \\ &< \infty \end{aligned}$$

2. Le funzioni f e g sono integrabili in \mathbb{R}^n :

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^n} h(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} &= \int_{\mathbb{R}^n} |g(\mathbf{y})| \int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{x} - \mathbf{y})| d^n \mathbf{x} d^n \mathbf{y} \\ &\leq \int_{\mathbb{R}^n} |g(\mathbf{y})| d^n \mathbf{y} \int_{\mathbb{R}^n} |f(\boldsymbol{\xi})| d^n \boldsymbol{\xi} \\ &< \infty \end{aligned}$$

3. Nel caso unidimensionale, le funzioni f e g si annullano per $x < 0$ ⁷:

$$\begin{aligned} \int_{-R}^{+R} h(x) dx &= \int_{-R}^R \int_0^x |g(y)| |f(x-y)| dy dx \\ &= \int_0^R |g(y)| \int_y^R |f(x-y)| dx dy \\ &\leq \int_0^R |g(y)| \int_0^R |f(\xi)| d\xi \\ &< \infty \end{aligned}$$

Consideriamo ora una successione di funzioni test $\{\eta_k\} \subset \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$, tali che:

1. Per ogni compatto K esiste un numero naturale N tale che $\eta_k(\mathbf{x}) = 1$ per ogni $\mathbf{x} \in K$ e $k \geq N$
2. La successione delle approssimanti dell'unità $\{\eta_k\}$ e delle loro derivate arbitrarie $\{D^\alpha \eta_k\}$ sono uniformemente limitate, ovvero per ogni successione presa in esame esiste una costante arbitraria dipendente dal parametro α , tale che:

$$|D^\alpha \eta_k(\mathbf{x})| < C_\alpha$$

per ogni k . Un esempio di questa successione è data da:

$$\eta_k(\mathbf{x}) \doteq \chi_R\left(\frac{\mathbf{x}}{k}\right)$$

dove χ_R è la funzione caratteristica della palla di raggio R .

L'equazione (C.8) può essere riscritta come:

$$\langle f * g | \psi \rangle = \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f(\mathbf{x}) g(\mathbf{y}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle$$

dove $\eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ è l'elemento k -esimo di una successione arbitraria convergente all'unità di \mathbb{R}^{2n} . Infatti nelle ipotesi precedenti sappiamo che la funzione:

$$c_0 |f(\mathbf{x}) g(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})|$$

è localmente integrabile in \mathbb{R}^{2n} per ogni costante reale c_0 arbitraria. Inoltre poiché sono vere le seguenti proposizioni:

⁷In teoria dei segnali, questo tipo di funzioni vengono dette **segnali causali**

1. $\eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})|f(\mathbf{x})g(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})| \leq c_o|f(\mathbf{x})g(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})|$
2. $\eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})f(\mathbf{x})g(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rightarrow f(\mathbf{x})g(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})$ per $k \rightarrow \infty$ quasi ovunque in \mathbb{R}^{2n}

possiamo applicare il teorema della convergenza dominata, ottenendo:

$$\int_{\mathbb{R}^{2n}} f(\mathbf{x})g(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})d^n \mathbf{x}d^n \mathbf{y} = \lim_{k \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^{2n}} \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})f(\mathbf{x})g(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})$$

Grazie a queste considerazioni possiamo definire il prodotto di convoluzione di due distribuzioni. Supponiamo di avere due distribuzioni $f(\mathbf{x}), g(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ tali che il loro prodotto tensoriale $f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})$ ammetta un prolungamento $\langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle$ su una qualunque funzione test $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})$ nel seguente senso: comunque presa una successione approssimante l'unità di \mathbb{R}^{2n} , $\{\eta_k\} \subset \mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$, esiste quasi ovunque il limite della seguente successione numerica indipendentemente dalla successione $\{\eta_k\}$ scelta:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle = \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle \quad (\text{C.9})$$

La presenza dell'approssimante consente di regolarizzare $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})$ ad una funzione test di $\mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$ e di ben definire la successione numerica. Possiamo pertanto definire il prodotto di convoluzione di due distribuzioni $f(\mathbf{x}), g(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ come l'operatore che soddisfa la seguente uguaglianza:

$$\langle (f * g)(\mathbf{x}) | \psi(\mathbf{x}) \rangle \doteq \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle$$

Ora che abbiamo dimostrato che la definizione è ben posta, mostriamo che l'operatore di convoluzione distribuzionale definisce una distribuzione in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$. Per dimostrare ciò, in virtù della completezza di $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, è sufficiente mostrare che la continuità del funzionale lineare:

$$\langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle$$

in $\mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$. Consideriamo una successione $\{\phi_n(\mathbf{x})\} \rightarrow 0 \subset \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$, allora nel limite $n \rightarrow \infty$:

$$\eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})\phi_n(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rightarrow 0$$

in $\mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$ in quanto $\eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$. Dalla continuità del funzionale:

$$\langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})\phi_n(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle$$

abbiamo che la definizione di prodotto di convoluzione è ben posta. Osserviamo infine che, poiché $\phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \notin \mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$, il secondo membro di (C.9) non esiste per ogni coppia di funzioni generalizzate $f(\mathbf{x}), g(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$.

Proposizione C.1.6. *Sia $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, allora esiste la convoluzione con la delta di Dirac e vale che:*

$$f = \delta * f = f * \delta$$

Dimostrazione. Siano $\phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$ ed $\{\eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})\} \subset \mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$ convergente all'unità di \mathbb{R}^{2n} . Si ha che:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{0})\phi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x})$$

Di conseguenza:

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f(\mathbf{x}) \otimes \delta(\mathbf{x}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{0})\phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle &= \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f(\mathbf{x}) | \eta_k(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x}) \rangle \\ &= \langle f | \phi \rangle \end{aligned}$$

Da ciò, abbiamo, dalla definizione (C.9), che le convoluzioni $\delta * f$ e $f * \delta$ esistono e coincidono con f □

Proposizione C.1.7 (Proprietà del prodotto di convoluzione). *L'operatore di prodotto di convoluzione*

$$*: \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n) \times \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n) \rightarrow \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$$

gode delle seguenti proprietà:

1. L'operatore di prodotto di convoluzione è lineare ovvero per ogni $f, h, g \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, allora:

$$[\lambda f(\mathbf{x}) + \mu h(\mathbf{x})] * g(\mathbf{x}) = \lambda f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x}) + \mu h(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x})^8$$

2. L'operatore di prodotto di convoluzione è commutativo, ovvero per ogni $f(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, $g(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, vale che:

$$f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x}) = g(\mathbf{x}) * f(\mathbf{x}) \quad (\text{C.10})$$

a patto che esista la convoluzione $f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x})$

3. L'operatore di derivazione distribuzionale, gode della seguente proprietà rispetto all'operatore di prodotto di convoluzione, a patto che esista $f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x})$:

$$D_{\mathbf{x}}^{\alpha}[f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{y})] = D^{\alpha}f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{y}) = f(\mathbf{x}) * D^{\alpha}g(\mathbf{y})$$

4. Se la convoluzione $f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x})$ esiste, allora esiste anche $f(\mathbf{x} + \mathbf{y}) * g(\mathbf{x})$ e vale che:

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{y}) * g(\mathbf{x}) = (f * g)(\mathbf{x} + \mathbf{y})$$

Vediamo infine una condizione sufficiente affinché esista il prodotto di convoluzione in $\mathcal{D}'(\mathbb{R})$:

Teorema C.1.6. Siano $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ e $g \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ finita, allora la convoluzione $f * g$ esiste in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ ed è rappresentata nella forma:

$$\langle f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x}) | \phi(\mathbf{x}) \rangle = \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \eta(\mathbf{y}) \phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle$$

dove $\eta(\mathbf{y})$ è una funzione test uguale all'unità nell'intorno di $\text{supp}(g)$

Inoltre, se la convoluzione è continua rispetto ad f, g separatamente, valgono le seguenti proprietà:

1. se $\{f_k\} \rightarrow 0 \subset \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, si ha che:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f_k(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x}) = 0 \quad (\text{C.11})$$

2. Se $\{g_k\} \rightarrow 0 \subset \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ e $\text{supp}(g_k) \subset B_R$ per un certo $R > 0$, si ha che:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f(\mathbf{x}) * g_k(\mathbf{x}) = 0$$

Dimostrazione. Sia $\text{supp}(g) \subset B_{R_1}$ per un certo $R_1 > 0$ fissato e sia $\eta(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$, uguale all'identità nell'intorno di $\text{supp}(g)$. Siano, inoltre, $\phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$ tale che $\text{supp}(\phi) \subset B_{R_2}$ per un certo $r_2 > 0$ e $\{\eta_k\} \subset \mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$ convergente all'unità di \mathbb{R}^{2n} . Allora per ogni k sufficientemente grande, si ha che:

$$\eta(\mathbf{y})\eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y})\phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = \eta(\mathbf{y})\phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \quad (\text{C.12})$$

Per dimostrare (C.12) è sufficiente mostrare che $\eta(\mathbf{y})\phi(\mathbf{x} + \mathbf{y})$ appartiene a $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^{2n})$. Ciò segue evidentemente dal fatto che tale funzione è infinitamente derivabile e il suo supporto è contenuto in un insieme compatto:

$$\{(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \in \mathbb{R}^{2n} \mid \|\mathbf{x} + \mathbf{y}\| \leq R_2, \|\mathbf{y}\| \leq R_1\} \subset \overline{B}_{R_1+R_2} \times \overline{B}_{R_1}$$

Tenendo conto di (C.12), dell'uguaglianza $\eta(\mathbf{y})g(\mathbf{y}) = g(\mathbf{y})$, si ha che:

$$\begin{aligned} \langle f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x}) | \phi(\mathbf{x}) \rangle &= \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle \\ &= \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f(\mathbf{x}) \otimes \eta(\mathbf{y})g(\mathbf{y}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle \\ &= \lim_{k \rightarrow \infty} \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \eta_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \eta(\mathbf{y}) \phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle \\ &= \langle f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y}) | \eta(\mathbf{y}) \phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle \end{aligned}$$

Le restanti due proposizioni, derivano da (C.10) e dalla continuità di $f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{y})$. □

⁸a patto che esistano le convoluzioni $f * g$ ed $h * g$

C.1.1.8 Regolarizzazione di distribuzioni

Lemma C.1.3. Siano $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ e $\phi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$, allora:

$$f * \phi = \langle f(\mathbf{y}) | \phi(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \rangle \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^n) \quad (\text{C.13})$$

Dimostrazione. Essendo ϕ finita, la convoluzione $f * \phi$ esiste per il teorema (C.1.6). Grazie a (C.10), abbiamo che, per ogni $\psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$:

$$\begin{aligned} \langle f * \phi | \psi \rangle &= \left\langle f(\mathbf{y}) \otimes \phi(\boldsymbol{\xi}) \left| \eta(\boldsymbol{\xi}) \psi(\mathbf{y} + \mathbf{y}) \right. \right\rangle \\ &= \left\langle f(\mathbf{y}) \left| \int \eta(\boldsymbol{\xi}) \psi(\mathbf{y} + \mathbf{y}) \phi(\boldsymbol{\xi}) d^n \boldsymbol{\xi} \right. \right\rangle \\ &= \left\langle f(\mathbf{y}) \left| \int \psi(\mathbf{y} + \boldsymbol{\xi}) \phi(\boldsymbol{\xi}) d^n \boldsymbol{\xi} \right. \right\rangle \\ &= \left\langle f(\mathbf{y}) \left| \int \phi(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \psi(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \right. \right\rangle \end{aligned}$$

dove $\eta(\mathbf{y})$ è una funzione test coincidente con l'identità nell'intorno di $\text{supp}(\phi)$. Osservando che $\phi(\mathbf{x} - \mathbf{y})\psi(\mathbf{x}) \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^{2n})$ ed utilizzando la proprietà 6 del prodotto tensoriale di distribuzioni, otteniamo la tesi. \square

Si può verificare inoltre che il secondo membro di è infinitamente derivabile. Dunque considerando la successione di campane, possiamo definire una **regolarizzazione della distribuzione** f:

$$f_\varepsilon(\mathbf{x}) = f * \omega_\varepsilon$$

Poiché nel limite per $\varepsilon \rightarrow 0^+$, $\{\omega_\varepsilon(\mathbf{x})\} \rightarrow \delta(\mathbf{x})$ debolmente, per il teorema (C.1.6), si ottiene che ogni distribuzione è il limite debole delle sue regolarizzazioni. Utilizzando questo risultato proviamo il teorema seguente:

Teorema C.1.7. L'insieme $\mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$ è denso in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$

Dimostrazione. Siano $f \in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, $\varepsilon > 0$, $\{f_\varepsilon(\mathbf{x})\} \subset \mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$ la famiglia delle sue regolarizzazioni e $\chi_{B(\mathbf{0}, \frac{1}{\varepsilon})}(\mathbf{x})$, allora la successione $\{\eta_\varepsilon(\mathbf{x})f_\varepsilon(\mathbf{x})\} \rightarrow f(\mathbf{x})$ per $\varepsilon \rightarrow 0^+$, alla luce del lemma precedente. Di conseguenza abbiamo che:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \langle \eta_\varepsilon f_\varepsilon | \phi \rangle &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \langle f_\varepsilon | \eta_\varepsilon \phi \rangle \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \langle f_\varepsilon | \phi \rangle \\ &= \langle f | \phi \rangle \end{aligned}$$

\square

C.1.2 Distribuzioni Temperate e Trasformata di Fourier

Uno degli strumenti più efficaci per risolvere svariati problemi della fisica teorica e della fisica matematica è la **trasformata di Fourier**. Tale strumento, già discusso nel primo capitolo (1.1.1), verrà in seguito studiato nel caso più generale delle **Distribuzioni Temperate**. Siano $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ aperto ed $\mathcal{C}_c^\infty(\Omega)$ lo spazio vettoriale delle funzioni lisce a supporto compatto.

Definizione C.1.8 (Spazio di Schwartz). Lo **spazio di Schwartz**, $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$, è lo spazio vettoriale delle funzioni $\Phi(\mathbf{x}) \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^n, \mathbb{C})$, tali che per ogni multiindice $\alpha \in \mathbb{N}^n$ e per ogni $m \in \mathbb{N}_0$ esiste una costante reale $C_{\alpha, m}$ tale che:

$$\left| \frac{\partial^{|\alpha|} \Phi(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \right| \leq \frac{C_{\alpha, m}}{1 + |\mathbf{x}|^m} \quad (\text{C.14})$$

In altre parole lo spazio di Schwartz è lo spazio vettoriale delle funzioni lisce che decadono all'infinito più velocemente di una qualunque funzione fratta. Possiamo usare la seminorma (C.14) per definire il concetto di convergenza, e quindi una topologia, in $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$. Una successione $\{\phi_k\} \subset \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ si dice convergente a $\phi \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ se per ogni multiindice $\alpha, \beta \in \mathbb{N}^n$ vale che:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} (1 + \|\mathbf{x}\|^\beta) \left| D^\alpha [\phi_k(\mathbf{x}) - \phi(\mathbf{x})] \right| = 0$$

Poiché la convergenza in \mathcal{D} implica quella in \mathcal{S} e le funzioni lisce a supporto compatto sono funzioni a decrescenza rapida si ha che $\mathcal{D} \subset \mathcal{S}$.

Definizione C.1.9 (Distribuzione temperata). Il duale topologico dello spazio di Schwartz $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ dotato della seminorma (C.14) viene detto **spazio delle distribuzioni temperate** e i suoi elementi sono le **distribuzioni temperate**

Teorema C.1.10 (Teorema di Schwartz). *Affinché un funzionale lineare f su $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ appartenga a $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$, è necessario e sufficiente che esistano due numeri $C > 0$ reale e $p \geq 0$ intero tali che, per ogni $\phi \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ vale che:*

$$|\langle f | \phi \rangle| \leq C \|\phi\|_{p, \alpha}$$

dove:

$$\|\phi\|_{p, \alpha} = \sup_{|\alpha| \leq p, \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n} (1 + \|\mathbf{x}\|^p) |D^\alpha \phi(\mathbf{x})|$$

Come abbiamo già visto nel primo capitolo, la trasformata di Fourier di una funzione $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ risulta essere un'isometria da $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ in $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$. Sia dunque $f(\mathbf{x}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n, d^n \mathbf{x})$, allora la sua trasformata di Fourier⁹

$$\mathcal{F}[f](\boldsymbol{\xi}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) e^{-i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{x}} d^n \mathbf{x}$$

risulta essere una funzione continua limitata in \mathbb{R}^n in quanto:

$$|\mathcal{F}[f](\boldsymbol{\xi})| \leq \int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{x})| d^n \mathbf{x} < \infty$$

Definizione C.1.11 (Trasformata di Fourier di una Distribuzione). Sia $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$, allora, per ogni $\phi \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$, si definisce la trasformata di Fourier di f :

$$\langle \mathcal{F}[f] | \phi \rangle \doteq \langle f | \mathcal{F}[\phi] \rangle \quad (\text{C.15})$$

Proposizione C.1.8 (Proprietà della Trasformata di Fourier). *Sia \mathcal{F} l'operatore di trasformata di Fourier*

$$\mathcal{F} : \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n) \rightarrow \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$$

definito come in (C.15), allora vale che:

1. \mathcal{F} è ben definito come operatore da $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ in $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$
2. Il funzionale $\langle f | \mathcal{F}[\cdot] \rangle$ inoltre risulta essere continuo e lineare da $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ in $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$
3. \mathcal{F} è un operatore lineare e continuo da $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ in $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$
4. Introdotta l'**operatore di Fourier inverso**, o **antitrasformata di Fourier** di $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ definito come:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1} : \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n) &\rightarrow \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n) \\ f &\mapsto \frac{1}{(2\pi)^n} \mathcal{F}[f(-\mathbf{x})] \end{aligned}$$

La trasformata di Fourier risulta essere un isomorfismo topologico da $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ in $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$

⁹Si noti che in questa circostanza abbiamo usato una convenzione diversa sulla normalizzazione della trasformata in modo tale da facilitare i conti

5. Siano $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ e $\alpha = (\alpha^1, \dots, \alpha^n) \in \mathbb{N}^n$, allora:

$$D^\alpha \mathcal{F}[f] = \mathcal{F} \left[\prod_{k=1}^n (-ix^k)^{\alpha^k} f \right]$$

6. Supponendo $n = 1$ per comodità, per ogni $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ e $\alpha = (\alpha^1, \dots, \alpha^n) \in \mathbb{N}^n$, vale che:

$$\mathcal{F}[D^\alpha f] = (-i\xi)^\alpha \mathcal{F}[f]$$

7. Per ogni $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ si ha che:

$$\mathcal{F}[f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)] = e^{-i\mathbf{x}_0 \cdot \boldsymbol{\xi}} \mathcal{F}[f]$$

8. Per ogni $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ si ha che:

$$\mathcal{F}[f](\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_0) = [e^{-i\mathbf{x}_0 \cdot \boldsymbol{\xi}} \mathcal{F}[f]](\boldsymbol{\xi})$$

9. Per ogni $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ e $g \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^m)$, si ha che:

$$\mathcal{F}[f(\mathbf{x}) \otimes g(\mathbf{z})] = \mathcal{F}_{\mathbf{x}}[f(\mathbf{x})] \otimes \mathcal{F}[g](\boldsymbol{\zeta}) = \mathcal{F}_{\mathbf{y}}[\mathcal{F}[f](\boldsymbol{\xi}) \otimes g(\mathbf{z})] = \mathcal{F}[f](\boldsymbol{\xi}) \otimes \mathcal{F}[g](\boldsymbol{\zeta})$$

10. Per ogni $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ e $g \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ finita, si ha che:

$$\mathcal{F}[f * g] = \mathcal{F}[f] \mathcal{F}[g]$$

C.2 Impostazione Moderna dei Problemi Differenziali

C.2.1 Soluzioni Forti e Deboli

Definizione C.2.1 (Equazione Differenziale a Coefficienti costanti). Siano $a_\alpha \in \mathbb{R}$ costanti indicizzate da un multi-indice $\alpha \in \mathbb{N}^n$ multi-indice, definiamo **equazione differenziale a coefficienti costanti di ordine N**, un'equazione del tipo:

$$\sum_{|\alpha| \leq N} a_\alpha \frac{\partial^{|\alpha|} \Phi(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} = \rho(\mathbf{x}) \quad (\text{C.16})$$

dove si sono supposte $\Phi \in \mathcal{C}^{|\alpha|}(\Omega)$ e $\Phi \in \mathcal{C}(\Omega)$. In seguito indicheremo per semplicità con:

$$P(D) \doteq \sum_{|\alpha| \leq N} a_\alpha \frac{\partial^{|\alpha|}}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} \quad (\text{C.17})$$

l' **operatore differenziale** associato all'equazione (C.16)

Appare subito evidente che le richieste sulla regolarità delle funzioni sono spesso troppo forti per essere soddisfatte nei casi fisicamente interessanti. Le cosiddette **soluzioni classiche**¹⁰ di (C.16) sono sì rigorose ma troppo rigide per adattarsi alle esigenze di un fisico, pertanto è necessario rivolgersi in un'altra direzione.

Definizione C.2.2 (Soluzione Debole). Data un'equazione differenziale lineare (C.16), una funzione $\Phi \in \mathcal{L}_{LOC}^1(\Omega)$ si dice risolvere il problema in **senso distribuzionale** o **debole**, se:

$$\int_{\Omega} \Phi(\mathbf{x}) P(D) g(\mathbf{x}) d^n(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{x}) g(\mathbf{x}) d^n(\mathbf{x})^{11}$$

per ogni $g \in \mathcal{C}_0^\infty(\Omega)$

¹⁰Ovvero quelle che si ottengono supponendo una sufficiente regolarità delle condizioni

¹¹Possiamo riscrivere questa identità usando il linguaggio delle distribuzioni come $\langle P(D)\Phi(\mathbf{x}) | g(\mathbf{x}) \rangle = \langle \rho(\mathbf{x}) | g(\mathbf{x}) \rangle$

Da questa definizione di soluzione debole appare subito evidente come le soluzioni classiche siano a loro volta soluzioni deboli. Inoltre procedendo a ritroso, abbiamo che se la soluzione debole risulta essere $\mathcal{C}^{|\alpha|}$ allora è anche una soluzione nel senso classico. L'approccio moderno ai problemi di questo tipo è ricercare una distribuzione temperata nello **spazio di Sobolev**, $W^{|\alpha|,2}$, che risolve il problema in senso debole o equivalentemente una distribuzione temperata $\Phi \in S'(\Omega)$ che risolva il problema (C.16), in cui le derivate classiche sono sostituite con le **derivate distribuzionali**:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial^{|\alpha|} \Phi(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} g(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} \doteq (-1)^{|\alpha|} \int_{\Omega} \Phi(\mathbf{x}) \frac{\partial^{|\alpha|} g}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}} d^n \mathbf{x} \quad (\text{C.18})$$

per ogni $g \in \mathcal{S}(\Omega)$ funzione test.

C.2.2 Soluzioni generalizzate delle equazioni differenziali

C.2.2.1 Soluzione fondamentale di un Operatore e Trasformate

Definizione C.2.3 (Soluzione Fondamentale). Dato un operatore (C.17), si definisce **Soluzione Fondamentale dell'operatore** $P(D)$, una distribuzione temperata $\mathcal{E} \in S'(\Omega)$ tale che:

$$P(D)\mathcal{E}(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x}) \quad (\text{C.19})$$

In generale la soluzione fondamentale di un operatore non è unica ma è definita a meno di una soluzione arbitraria \mathcal{E}_0 dell'omogenea associata a (C.16).

Cerchiamo di capire ora se esiste ed eventualmente come trovare $\mathcal{E}(\mathbf{x})$. La strada più praticabile per trovare la soluzione fondamentale è quella di trasformare l'equazione secondo Fourier ed in seguito risolvere un'equazione algebrica¹³

Lemma C.2.1. Una distribuzione temperata $\mathcal{E} \in S'$ è soluzione fondamentale di $P(D)$ se e soltanto se la sua trasformata di Fourier, $\mathcal{F}[\mathcal{E}(\mathbf{x})](\mathbf{k}) \doteq \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k})$ soddisfa l'equazione:

$$P(-i\mathbf{k})\hat{\mathcal{E}}(\mathbf{k}) = 1 \quad (\text{C.20})$$

dove $P(-i\mathbf{k}) \doteq \sum_{|\alpha| \leq N} a_{\alpha} (-ik^1)^{\alpha^1} \cdot \dots \cdot (-ik^n)^{\alpha^n}$

Dimostrazione. Sia \mathcal{E} soluzione fondamentale di $P(D)$, allora applicando la trasformata di Fourier ad entrambi i membri (che esiste in quanto è un omotetia di S') otteniamo (??)¹⁴. Viceversa, partendo da (C.20), procedendo a ritroso ed antitrasformando il problema ritorniamo a (C.19) \square

Grazie al lemma appena dimostrato, abbiamo ridotto la ricerca di una soluzione fondamentale di un operatore differenziale alla soluzione di equazioni algebriche della forma (C.20). Dunque, fuori dall'insieme degli zeri (reali) del polinomio $P(-i\mathbf{k})$, la soluzione fondamentale trasformata $\hat{\mathcal{E}}$ coincide con $\frac{1}{P(-i\mathbf{k})}$, mentre dove si annulla il polinomio $\frac{1}{P(-i\mathbf{k})}$ le soluzioni fondamentali differiscono per termini additivi di tipo $\lambda \cdot \delta(\mathbf{x})$. Pertanto per avere la ben posizione sono necessarie ulteriori condizioni che vengono dalle proprietà fisiche del sistema come il **principio di causalità** per l'operatore \square^2 o **condizioni di Rutherford** per l'operatore di Helmholtz $\nabla^2 + \xi^2$. Se la funzione $\frac{1}{P(-i\mathbf{k})} \in \mathcal{L}_{LOC}^1$, il funzionale regolare definito da questa funzione è una soluzione nella

¹²Sia $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ aperto $k \in \mathbb{N}$, allora lo spazio di funzioni $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ tali che esistono $\frac{\partial^{|\alpha|} \Phi(\mathbf{x})}{(\partial x^1)^{\alpha^1} \dots (\partial x^n)^{\alpha^n}}$, sono misurabili e ammettono integrale su Ω finito, è detto **spazio di Sobolev**

¹³In generale però non è detto che le soluzioni siano trasformabili (come ad esempio gli esponenziali) dunque il metodo seleziona al più le soluzioni particolari (ecco spiegato il motivo per cui la soluzione fondamentale non è unica). In realtà questa selettività non è un vero problema in molti casi fisici interessanti in cui si ha a che fare con **sistemi dissipativi**; in queste circostanze la cui soluzione generale decade in un certo tempo lasciando solamente quella particolare.

¹⁴Ricordiamo che $\mathcal{F}[\delta(\mathbf{x})] = 1$

classe cercata, mentre se questo non è vero è necessario regolarizzare la soluzione per renderla localmente integrabile ed in tal caso scriveremo:

$$\mathcal{F}[\mathcal{E}] = \text{reg} \left[\frac{1}{P(-i\mathbf{k})} \right]$$

Pertanto ogni operatore differenziale a coefficienti costanti ammette una soluzione fondamentale in S' data da:

$$\mathcal{E} = \mathcal{F}^{-1} \left[\text{reg} \left[\frac{1}{P(-i\mathbf{k})} \right] \right] = \frac{1}{(2\pi)^n} \mathcal{F} \left[\text{reg} \left[\frac{1}{P(-i\mathbf{k})} \right] \right]$$

C.2.2.2 Soluzione fondamentale di un operatore differenziale ordinario a coefficienti costanti

Molto spesso quando si ricerca la soluzione fondamentale di un operatore parabolico o iperbolico è utile trasformare prima nello spazio per poi ricercare la soluzione fondamentale dell'operatore differenziale ordinario di ordine n :

$$\mathcal{O} \doteq \sum_{k=0}^n a_{n-k} \frac{d^k}{dt^k} \quad (\text{C.21})$$

Teorema C.2.4 (Soluzione Fondamentale di \mathcal{O}). *La soluzione fondamentale dell'operatore (C.21) con $a_0 = 1$:*

$$\mathcal{O}\mathcal{E}(t) = \delta(t)$$

è data dal prodotto di $\theta(t)$ con la soluzione del problema di Cauchy:

$$\begin{cases} \mathcal{O}\mathcal{E}(t) = 0 \\ \frac{d^k \mathcal{E}(0)}{dt^k} = 0 \quad k \neq n-1 \\ \frac{d^{n-1} \mathcal{E}(0)}{dt^{n-1}} = 0 \end{cases}$$

Dimostrazione. Per costruzione abbiamo che se $k \neq n$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\theta(t) \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} \right] &= \delta(t) \mathcal{E}(t) + \theta(t) \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} = \theta(t) \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} \\ \frac{d}{dt} \left[\theta(t) \frac{d^2 \mathcal{E}(t)}{dt^2} \right] &= \delta(t) \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} + \theta(t) \frac{d^2 \mathcal{E}(t)}{dt^2} = \theta(t) \frac{d^2 \mathcal{E}(t)}{dt^2} \\ \frac{d}{dt} \left[\theta(t) \frac{d^{k-1} \mathcal{E}(t)}{dt^{k-1}} \right] &= \delta(t) \frac{d^{k-1} \mathcal{E}(t)}{dt^{k-1}} + \theta(t) \frac{d^k \mathcal{E}(t)}{dt^k} = \theta(t) \frac{d^k \mathcal{E}(t)}{dt^k} \end{aligned}$$

mentre se $k = n$, otteniamo:

$$\frac{d}{dt} \left[\theta(t) \frac{d^{n-1} \mathcal{E}(t)}{dt^{n-1}} \right] = \delta(t) \frac{d^{n-1} \mathcal{E}(t)}{dt^{n-1}} + \theta(t) \frac{d^n \mathcal{E}(t)}{dt^n} = \delta(t) + \theta(t) \frac{d^n \mathcal{E}(t)}{dt^n}$$

Dunque, applicando l'operatore (C.21) alla soluzione $\theta(t)\mathcal{E}(t)$, tenendo conto delle condizioni iniziali, abbiamo che:

$$\mathcal{O}[\theta(t)\mathcal{E}(t)] = \sum_{k=0}^n a_{n-k} \frac{d^k}{dt^k} [\theta(t)\mathcal{E}(t)] = \sum_{k=0}^{n-1} a_{n-k} \theta(t) \frac{d^k \mathcal{E}(t)}{dt^k} + \delta(t) = \delta(t)$$

□

C.2.2.3 Soluzione generale di un'equazione differenziale

In generale se conosciamo la soluzione fondamentale di un operatore possiamo risolvere ogni equazione del tipo:

$$P(D)\Phi(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \quad (\text{C.22})$$

con $\rho \in \mathcal{D}'(\Omega)$, ottenendo una soluzione in $\mathcal{D}'(\Omega)$. Più precisamente è valido il seguente teorema:

Teorema C.2.5. *Data un'equazione differenziale (C.22) con $\rho \in \mathcal{D}'(\Omega)$ tale che la convoluzione $\mathcal{E} * \rho \in \mathcal{D}'$, allora la soluzione di (C.22) è:*

$$\Phi(\mathbf{x}) = \mathcal{E} * \rho \quad (\text{C.23})$$

Dimostrazione. Ammettendo che abbia senso $\mathcal{E} * \rho$, vale che:

$$P(D)(\mathcal{E} * \rho) = (P(D)\mathcal{E}) * \rho = \delta * \rho = \rho$$

dove si è usato il teorema della **convergenza dominata di Lebesgue**. Inoltre, in virtù della linearità dell'equazione, per mostrare che $\mathcal{E} * \rho$ è l'unica soluzione di (C.22) in \mathcal{D}' , è sufficiente dimostrare che l'equazione omogenea:

$$P(D)\psi(\mathbf{x}) = 0$$

ammette un'unica soluzione nella classe \mathcal{D}' . Anche questo fatto è evidente per le proprietà della convoluzione:

$$\psi = \psi * \delta = \psi * P(D)\mathcal{E} = P(D)\psi * \mathcal{E} = 0$$

□

Usando tale procedimento stiamo rappresentando fisicamente la soluzione $\rho * \mathcal{E}$ come somma integrale di singoli contributi di sorgenti puntiformi del tipo $\rho(\mathbf{y})\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})$.

Bibliografia

- [1] Moretti Valter. *Fondamenti di Fisica Matematica I: Elementi di Meccanica Razionale, Meccanica Analitica e Teoria della Stabilità.*
- [2] Moretti Valter. *Fondamenti di Fisica Matematica II: Introduzione alla Teoria delle Equazioni alle Derivate Parziali del Secondo Ordine.*
- [3] Dalfovo Franco. *La fisica dei quanti da Planck a Schrödinger.*
- [4] Weber Harris Arfken. *Mathematical Methods for Physicists.* Academic Press.
- [5] Vladimirov Vasily Sergeyevich. *Le Equazioni della Fisica Matematica.* Edizioni Mir.
- [6] Arnold Vladimir Igorevic. *Metodi Matematici della meccanica Classica.* Editori Riuniti.
- [7] Caldirola Cirelli Prosperi. *Introduzione alla fisica teorica.* Unione Tipografico-Editrice Torinese.
- [8] Tao Terrence. *An Introduction to Measure Theory.*
- [9] Tao Terrence. *Distributions.*