

Simmetrie in meccanica quantistica e atomo di idrogeno

Damiano Santoferrara, Marco Zenari

7 Ottobre 2022

Indice

1	Introduzione	2
2	Simmetrie in meccanica quantistica	2
3	Degenerazioni	4
4	Simmetrie nel potenziale Coulombiano	4
5	Conclusione	9
	Riferimenti bibliografici	9

1 Introduzione

In questo breve saggio affronteremo un approccio alternativo all'equazione di Schroedinger nell'ottenimento dello spettro energetico dell'atomo di idrogeno. Per farlo utilizzeremo la teoria delle simmetrie continue in meccanica quantistica, che introdurremo nella prima parte seguendo la ref. [SC95]. L'approccio classico al problema dell'atomo di idrogeno è risolvere l'equazione di Schroedinger agli autovalori:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

per un Hamiltoniano che contiene un potenziale centrale coulombiano del tipo:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2)$$

Risolvendo si ottengono gli autovalori dell'energia dell'atomo di idrogeno, ossia i possibili valori di energia che l'elettrone può possedere:

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (3)$$

dove n è il numero quantico principale. Una interessante osservazione consiste nel notare che tutti i livelli caratterizzati dallo stesso valore di n^2 hanno la stessa energia. Essendo gli autovalori dipendenti solo da n , nel calcolare la degenerazione dobbiamo considerare tutti i possibili valori degli altri numeri quantici: l, m . In particolare, dato un n , ci sono i seguenti valori possibili per l, m :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Dunque il numero di stati di numero quantico n che hanno la stessa energia è

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

Con il metodo introdotto qui di seguito si scoprirà che questa degenerazione è diretta conseguenza della particolare simmetria che caratterizza il potenziale coulombiano.

2 Simmetrie in meccanica quantistica

Per richiamare un'idea più intuitiva e basilare di simmetria utilizziamo la meccanica classica ed in particolare le equazioni di Hamilton per definire il concetto. Si dice che l'hamiltoniana del sistema è simmetrica rispetto alla traslazione

$$q_i \rightarrow q_i + \delta q_i,$$

se non varia rispetto ad essa. Questo significa che la sua derivata parziale rispetto alla coordinata q_i è nulla:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = 0. \quad (4)$$

Ma per le equazioni di Hamilton si deduce immediatamente che in questo caso

$$\frac{dp_i}{dt} = 0. \quad (5)$$

Questa identità si interpreta dicendo che il momento associato alla coordinata q_i è conservato nel tempo. Abbiamo dedotto una legge di conservazione da una legge di simmetria.

In meccanica quantistica è presente lo stesso principio, ma va introdotto utilizzando un linguaggio diverso. Sia S un operatore unitario di simmetria (lo chiamiamo così indipendentemente dal fatto che il sistema sia simmetrico rispetto ad esso o meno) e sia G il suo generatore hermitiano. Se la trasformazione S differisce in modo infinitesimo dall'identità si può scrivere:

$$S = I - \frac{i\epsilon}{\hbar} G, \quad (6)$$

dove ϵ è una quantità piccola con l'opportuna unità di misura. In meccanica quantistica l'hamiltoniana è invariante sotto la trasformazione S quando

$$S^\dagger H S = H. \quad (7)$$

Ma grazie al fatto che S è unitario, ciò equivale a scrivere che:

$$[G, H] = 0,$$

che significa che la quantità G è una costante del moto. Per essere più precisi possiamo affidarci all'equazione di evoluzione temporale degli operatori di Heisenberg e dedurre che:

$$\frac{dG}{dt} = 0.$$

Anche stavolta abbiamo dedotto una legge di conservazione da una legge di simmetria dell'operatore hamiltoniano. Gli esempi tipici sono l'invarianza per traslazione che porta alla conservazione del momento e l'invarianza per rotazione che porta alla conservazione del momento angolare.

Le operazioni sotto le quali si hanno simmetrie formano gruppi di simmetria. Ad esempio l'insieme delle operazioni di rotazione in tre dimensioni formano un gruppo chiamato $SO(3)$. Queste operazioni sono espresse in funzione di tre variabili continue, che in questo caso sono gli angoli di Eulero (che definiscono in modo univoco la rotazione di un vettore tridimensionale attorno ad un qualsiasi asse). Scopriremo che l'esempio del gruppo delle rotazioni sarà molto utile più avanti e quindi vale la pena concentrarsi su di questo e approfondire alcuni aspetti importanti. Diciamo intanto che le rotazioni possono essere ottenute con continuità dall'operazione identità e che quindi gli operatori di rotazione si possono esprimere nella forma della 6. Più precisamente si può scrivere la matrice di rotazione rispetto all'asse z come:

$$R = I - \frac{i}{\hbar} L_z d\phi. \quad (8)$$

Dove il ruolo di generatore è ricoperto dal momento angolare lungo l'asse z .

Ora è utile introdurre un'importante nozione dalla teoria dei gruppi, ossia quella di algebra. In generale, nella teoria dei gruppi, si definisce algebra uno spazio vettoriale lineare dotato di una legge di composizione. In particolare, per studiare le simmetrie occorre definire le algebre di Lie. Un'algebra di Lie è uno spazio vettoriale i cui elementi sono i generatori di simmetria e le leggi di composizione sono le regole di commutazione tra essi. Nel caso delle rotazioni attorno all'asse z , l'algebra è data dalla seguente regola:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (9)$$

Partendo dalle relazioni di commutazione dei generatori di simmetria si può scoprire di più sulla natura della simmetria stessa. Utilizzeremo questo modello di ragionamento per comprendere quale simmetria caratterizza l'atomo di idrogeno.

3 Degenerazioni

Analizziamo ora come la degenerazione dei livelli di energia di un sistema quantistico può essere dedotta dal tipo di simmetria che caratterizza il sistema stesso. Supponiamo che l'hamiltoniano sia simmetrico rispetto ad una trasformazione S , dunque:

$$[H, S] = 0.$$

Allora, se E_n sono gli autovalori dell'energia e $|n\rangle$ sono gli autovettori corrispondenti, si ha che $S|n\rangle$ è anch'esso autovettore dello stesso hamiltoniano, e ha lo stesso autovalore, E_n . Infatti,

$$H(S|n\rangle) = SH|n\rangle = E_n(S|n\rangle) \quad (10)$$

Ci focalizziamo ora sull'esempio della simmetria sotto rotazione in tre dimensioni, rappresentata dal gruppo $SO(3)$. I generatori della simmetria sono il vettore momento angolare e il suo quadrato. Dunque le corrispondenti relazioni sono:

$$[\mathbf{L}, H] = 0 \quad [\mathbf{L}^2, H] = 0 \quad (11)$$

Consideriamo ora per esempio gli autoket simultanei di L^2 e L_z , $|n, l, m\rangle$. Per quanto dimostrato prima ogni autostato di questo tipo è anche autostato dell'hamiltoniana (abbiamo infatti preventivamente incluso n tra gli indici) con autovalore E_n , dipendente solo da n .

Possiamo infine calcolare la degenerazione in energia contando gli stati del tipo $|n, l, m\rangle$, fissato un certo n . In questo caso otteniamo come risultato il numero di valori possibili di l e di m , ossia $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)$.

4 Simmetrie nel potenziale Coulombiano

In questo paragrafo seguiremo la ref. [SC95] nello studio della simmetria $SO(4)$ in meccanica quantistica e nel caso particolare di potenziale Coulombiano. I

calcoli sono stati integrati con quelli svolti nelle ref. [Cap85] e [BI66].

Nella sezione 1 abbiamo riportato i risultati della risoluzione dell'equazione di Schrödinger mettendo in evidenza che lo spettro di energia presenta una degenerazione per gli stati con numero quantico n identico. Questa degenerazione, che nell'approccio tradizionale può sembrare una coincidenza, è in realtà conseguenza di una simmetria particolare del problema di stati legati con potenziale del tipo $1/r$.

In meccanica classica un tale potenziale da origine al problema di Keplero, le cui soluzioni legate sono orbite ellittiche. Il fatto che le soluzioni sono chiuse suggerisce l'esistenza di un vettore costante del moto che mantiene l'orientazione dell'asse maggiore dell'ellisse. Dalla relatività generale sappiamo che anche una piccola deviazione dal potenziale $1/r$ può portare ad una precessione del suddetto asse. Questo vettore costante è detto vettore di *Runge-Lenz* ed è così definito:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{L}}{m} - \frac{Ze^2}{r} \mathbf{x}, \quad (12)$$

dove \mathbf{x} è la posizione del pianeta orbitante e r la distanza del pianeta dal corpo attorno a cui orbita. In meccanica quantistica la simmetria responsabile per questa costante del moto è chiamata $SO(4)$, analoga alla simmetria $SO(3)$ delle rotazioni rispetto l'origine in uno spazio Euclideo di dimensione 3. $SO(4)$ è il gruppo degli operatori di rotazione in 4 dimensioni spaziali, ossia il gruppo delle matrici ortogonali 4×4 con determinante unitario. Adesso vogliamo generalizzare il vettore 12 ad un operatore per discutere il problema analogo in meccanica quantistica e verificare che la simmetria che ne causa la conservazione ha le stesse proprietà di $SO(4)$. Per prima cosa, dobbiamo modificare 12 in modo da avere un operatore Hermitiano. Per due operatori Hermitiani vale che

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B})^\dagger = -\mathbf{B} \times \mathbf{A}, \quad (13)$$

ed è quindi immediato generalizzare 12 come

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) - \frac{Ze^2}{r} \mathbf{x}. \quad (14)$$

Mostriamo ora che \mathbf{M} commuta con l'Hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (15)$$

ossia

$$[\mathbf{M}, H] = 0. \quad (16)$$

Per farlo, calcoliamo il commutatore

$$[M_i, H] = \left[\frac{1}{2m} \epsilon_{ijk} (p_j L_k - L_j p_k) - Ze^2 \frac{x_i}{r}, \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right], \quad (17)$$

dove ϵ_{ijk} è il simbolo di Levi-Civita.

$$[M_i, H] = -\frac{Ze^2}{2m} \left\{ \epsilon_{ijk} \left([p_j, \frac{1}{r}] L_k - L_j [p_k, \frac{1}{r}] \right) - [\frac{x_i}{r}, p^2] \right\}, \quad (18)$$

dove abbiamo usato le relazioni di commutazione

$$[p_j, p^2] = 0, \quad (19)$$

$$[L_k, p^2] = 0, \quad (20)$$

$$[L_k, r] = 0. \quad (21)$$

Proseguendo con i calcoli, si trova

$$[M_i, H] = i\hbar \frac{Ze^2}{2m} \left\{ \epsilon_{ijk} \frac{2}{r^3} x_i x_j p_j - \frac{2}{r} p_i - 2i\hbar \frac{x_i}{r^3} + \frac{2}{r} p_i - \epsilon_{ijk} \frac{2}{r^3} x_j p_j x_i + 2i\hbar \frac{x_i}{r^3} \right\}, \quad (22)$$

$$[M_i, H] = 0. \quad (23)$$

Pertanto \mathbf{M} è una costante del moto. Un'altra relazione utile e facile da verificare è

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{M} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{L} = 0. \quad (24)$$

Per dimostrare questa relazione è necessario richiamare alcune proprietà del simbolo di Levi-Civita, le regole di commutazione canonica e il risultato di un altro commutatore:

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{ilm} = \delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{lk}, \quad (25)$$

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijm} = 2\delta_{km}, \quad (26)$$

$$[p_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}p_k, \quad (27)$$

$$[p_i, x_i/r] = -i\hbar \frac{r^2 - x_i^2}{r^3}. \quad (28)$$

Per dimostrare 24 mostriamo che valgono i seguenti risultati:

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{L} = x_i \epsilon_{ijk} p_k = 0, \quad (29)$$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{x} = \epsilon_{ijk} x_j p_k x_i, \quad (30)$$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{x} = \epsilon_{ijk} (x_j x_i p_k - i\hbar x_j \delta_{ik}) = 0.$$

In modo simile si dimostra anche che

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{L} = 0, \quad (31)$$

e

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{p} = 0. \quad (32)$$

Calcoliamo ora

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M} \cdot \mathbf{L} &= \frac{1}{2m} (\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{L} \\
 &= \frac{1}{2m} \epsilon_{ijk} (p_j L_k - L_j p_k) L_i \\
 &= -\frac{1}{2m} \epsilon_{ijk} L_j p_k L_i \\
 &= -\frac{1}{2m} \epsilon_{ijk} L_j (L_i p_k - i\hbar \epsilon_{kil} p_l) \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} 2\delta_{jl} L_j p_l = 0,
 \end{aligned} \tag{33}$$

dove abbiamo usato il fatto che

$$\epsilon_{ijk} p_j L_k L_i = p_j L_j = 0. \tag{34}$$

Similmente,

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{M} = \frac{1}{2m} \epsilon_{ijk} L_i (p_j L_k - L_j p_k) = -\frac{1}{2m} \epsilon_{ijk} L_i p_j L_k = 0. \tag{35}$$

Un altro risultato utile, che non dimostriamo è

$$M^2 = \frac{2}{m} H(L^2 \hbar^2) + Z^2 e^4. \tag{36}$$

Per identificare la simmetria corrispondente alla costante del moto \mathbf{M} è utile introdurre l'algebra dei generatori di questa simmetria. Una parte di questa algebra è data dalle regole di commutazione

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k, \tag{37}$$

dove gli indici ripetuti vengono sommati. Si può inoltre mostrare che

$$[M_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} M_k. \tag{38}$$

Infine, si può dimostrare che

$$[M_i, M_j] = -i\hbar \epsilon_{ijk} \frac{2}{m} H L_k. \tag{39}$$

Le precedenti relazioni [38](#) e [39](#) possono essere ricavate calcolando esplicitamente i commutatori utilizzando le definizioni delle componenti di \mathbf{M} e delle componenti di \mathbf{L} . Una derivazione esplicita è riportata sulla ref. [\[Cap85\]](#).

Le relazioni [37](#), [38](#) e [39](#) non formano un'algebra chiusa perché in [39](#) è presente l'Hamiltoniana H . Tuttavia, noi consideriamo stati legati, e pertanto lo spazio vettoriale è ristretto solo agli autostati di H con autovalore $E < 0$. In tal caso possiamo sostituire H con E e l'algebra è chiusa. E' altresì interessante sostituire \mathbf{M} con l'operatore vettoriale

$$\mathbf{N} = \left(-\frac{m}{2E} \right)^{1/2} \mathbf{M}. \tag{40}$$

In questo caso l'algebra chiusa si scrive con le relazioni di commutazione più compatte:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k, \quad (41)$$

$$[N_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}N_k. \quad (42)$$

$$[N_i, N_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k. \quad (43)$$

L'operazione di simmetria generata da \mathbf{L} e \mathbf{N} è quella di rotazione in quattro dimensioni spaziali. Il numero di generatori è 6, avendo due operatori vettoriali. Si può pensare ad ogni generatore come ad una rotazione attorno ad un qualche asse. Per immaginarlo, conviene pensare ad una rotazione come ad una operazione che mischia due assi ortogonali, allora in dimensione n il numero di generatori che servono è $n(n-1)/2$. Come ci si aspetta, le rotazioni in una dimensione necessitano di un generatore, L_z , in tre dimensioni di tre generatori, \mathbf{L} e in 4 dimensioni di 6 generatori.

Per vedere che le relazioni 41, 42 e 43 sono l'algebra appropriata per queste rotazioni procediamo per analogia con il caso 3 dimensionale. In tre dimensioni spaziali, l'operatore di momento angolare orbitale genera le rotazioni, infatti ad esempio $L_z = xp_y - yp_x$ mescola l'asse x con l'asse y , come ci si aspetta dal generatore delle rotazioni attorno all'asse z .

Per generalizzare questo alle quattro dimensioni, associamo (x, y, z) e (p_x, p_y, p_z) con (x_1, x_2, x_3) e (p_1, p_2, p_3) . Possiamo riscrivere i generatori come $L_3 = \tilde{L}_{12} = x_1p_2 - x_2p_1$, $L_1 = \tilde{L}_{23}$ e $L_2 = \tilde{L}_{31}$. Possiamo poi inventare la quarta dimensione spaziale x_4 e di momento p_4 e definire in modo naturale

$$\tilde{L}_{14} = x_1p_4 - x_4p_1 \doteq N_1, \quad (44)$$

$$\tilde{L}_{24} = x_2p_4 - x_4p_2 \doteq N_2, \quad (45)$$

$$\tilde{L}_{34} = x_3p_4 - x_4p_3 \doteq N_3. \quad (46)$$

Gli operatori N_i così definiti obbediscono all'algebra definita da 41, 42 e 43, o in altre parole, questa è l'algebra delle rotazioni in quattro dimensioni spaziali. Consideriamo ora le degenerazioni nel potenziale Coulombiano discusse nel paragrafo 3. Definiamo gli operatori

$$\mathbf{I} = (\mathbf{L} + \mathbf{N})/2, \quad (47)$$

$$\mathbf{K} = (\mathbf{L} - \mathbf{N})/2, \quad (48)$$

per i quali vale l'algebra seguente:

$$[I_i, I_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}I_k, \quad (49)$$

$$[K_i, K_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}K_k, \quad (50)$$

$$[I_i, K_j] = 0. \quad (51)$$

E quindi questi operatori obbediscono, indipendentemente l'uno dall'altro, all'algebra degli operatori di momento angolare. E inoltre evidente che

$$[\mathbf{I}, H] = 0, \quad (52)$$

e

$$[\mathbf{K}, H] = 0. \quad (53)$$

Quindi questi sono analoghi a dei momenti angolari e sono quantità conservate. Possiamo indicare gli autovalori di I^2 e K^2 come al solito con $i(i+1)\hbar^2$ e $k(k+1)\hbar^2$ rispettivamente, con $i, k = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Poiché $I^2 - K^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{N} = 0$ per la relazione 24, deve essere $i = k$. Inoltre, l'operatore

$$I^2 + K^2 = \frac{1}{2}(L^2 + N^2) = \frac{1}{2}(L^2 - \frac{m}{2E}M^2), \quad (54)$$

porta alla relazione numerica

$$2k(k+1)\hbar^2 = \frac{1}{2}(-\hbar^2 - \frac{m}{2E}Z^2e^4), \quad (55)$$

che può essere risolta per E ottenendo

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(2k+1)^2}. \quad (56)$$

Questo è lo spettro dell'atomo idrogenoide con numero quantico sostituito da $n = 2k + 1$. In questa formulazione, è evidente che la degenerazione è conseguenza delle due simmetrie di rotazione rappresentate dagli operatori \mathbf{I} e \mathbf{K} , infatti il grado di degenerazione è proprio $(2k+1)^2 = n^2$.

5 Conclusione

Il procedimento che abbiamo seguito, studiando le simmetrie del potenziale Coulombiano, ci ha portato allo spettro dell'atomo di idrogeno senza dover risolvere l'equazione di Schrödinger. Questa soluzione è stata presentata per la prima volta da Pauli.

Dal punto di vista della teoria dei gruppi, abbiamo visto che l'algebra 41, 42 e 43 corrisponde al gruppo $SO(4)$. Riscrivendo tuttavia l'algebra come in 49, 50 e 51 abbiamo mostrato che $SO(4)$ può anche essere pensato come due gruppi indipendenti $SU(2)$, ossia $SO(4) \simeq SU(2) \times SU(2)$.

Riferimenti bibliografici

- [BI66] Myron Bander e Claude Itzykson. «Group theory and the hydrogen atom (I)». In: *Reviews of modern Physics* 38.2 (1966), p. 330.
- [Cap85] Anton Z Capri. *Nonrelativistic quantum mechanics*. Allied Publishers, 1985.
- [SC95] Jun John Sakurai e Eugene D Commins. *Modern quantum mechanics, revised edition*. 1995.