

Appunti dalle lezioni di Meccanica Quantistica

Enrico Onofri
Università di Parma
a.a. 2015–2016



Indice

Capitolo 1. Introduzione	5
1. Info sul corso	5
2. Premesse	5
2.1. Le costanti fondamentali	8
3. Piano del corso	9
Capitolo 2. Richiami di Meccanica Classica	11
1. Principi variazionali	11
1.1. La catenaria - I	14
1.2. La conservazione dell'energia	14
1.3. La catenaria - II	14
2. Formulazione indipendente dal tempo del principio variazionale	15
3. Formalismo Hamiltoniano	19
3.1. Il principio di Hamilton	21
3.2. L'equazione dell'“Iconale”	22
Capitolo 3. Onde materiali - L'equazione di Schroedinger	25
1. La Matematica delle onde	25
1.1. Onde piane	25
1.2. Pacchetti d'onda	25
1.3. Onde di materia	26
2. L'equazione delle onde materiali	29
2.1. L'equazione di Schroedinger per la particella libera	30
2.2. Proprietà matematiche dell'equazione di Schroedinger	32
3. La soluzione dell'equazione di Schroedinger in un caso semplice: la “buca di potenziale”	36
3.1. Lo spettro nel caso di potenziale lineare con barriera infinita	39
4. La struttura dell'equazione di Schroedinger	41
4.1. Operatori e osservabili	42
4.2. Autovalori e autofunzioni	43
4.3. Formalismo di Dirac	43
4.4. Proprietà spettrali degli operatori in Meccanica Quantistica	45
5. L'oscillatore armonico	45
5.1. Metodo di Laplace	47
5.2. Il metodo di Dirac	50
6. Interpretazione fisica della funzione d'onda	53
6.1. Conservazione della probabilità	54
7. Valore d'aspettazione di un'osservabile	55
8. Deviazione standard e disuguaglianza di Heisenberg	57
8.1. Un argomento intuitivo	58

8.2. Osservabili “compatibili”	60
Capitolo 4. Effetto tunnel	63
1. Barriera di potenziale ed effetto tunnel	63
2. Formulazione integrale dell’equazione d’onda	66
2.1. Calcolo simbolico e serie di Born	70
2.2. Calcolo numerico delle ampiezze di trasmissione e riflessione	70
Capitolo 5. Descrizione del moto alla Heisenberg	75
1. Una diversa formulazione della dinamica quantistica	75
2. Esempi	76
2.1. Particella libera	76
2.2. Oscillatore armonico	77
2.3. Il potenziale lineare	77
Capitolo 6. Atomo di idrogeno in Meccanica Quantistica	79
1. Il modello più semplice di atomo	79
2. L’equazione d’onda in coordinate sferiche	79
2.1. L’equazione di Helmholtz in coordinate sferiche	80
2.2. Riduzione all’equazione radiale	87
2.3. Uso di unità atomiche	87
2.4. Soluzione con il metodo di Laplace	88
2.5. Le autofunzioni dell’atomo di idrogeno	89
2.6. Degenerazione e simmetria	96
3. Oscillatore armonico in 3D perturbato: calcolo analitico e numerico	97
3.1. Codice numerico che utilizza il prodotto di Kronecker	98
4. Momento angolare e Laplaciano	99
5. Il vettore di Runge–Lenz	100
Capitolo 7. Sviluppi della teoria	103
1. Interludio: prossime tappe	103
2. La particella carica in campo magnetico	103
2.1. Accoppiamento minimale	103
2.2. Trasformazioni di gauge	104
2.3. Livelli di Landau	105
2.4. Atomo di idrogeno in campo magnetico	107
3. Effetto Aharonov–Bohm	107
3.1. Un esempio calcolabile	108
Capitolo 8. Metodi di approssimazione	111
1. Teoria delle perturbazioni	111
1.1. Perturbazioni stazionarie	111
1.2. Teoria delle perturbazioni per livelli degeneri.	119
1.3. Perturbazioni dipendenti dal tempo	121
2. Approssimazione semi-classica	130
3. Metodo variazionale	134
3.1. Il metodo variazionale (Rayleigh-Ritz)	134
4. Tabella riassuntiva dei metodi di calcolo approssimati	139
4.1. Perturbazioni stazionarie, caso discreto non-degenere	139
4.2. Perturbazioni stazionarie, caso discreto degenere	139

4.3. Perturbazioni dipendenti dal tempo	139
Capitolo 9. Momento angolare in Meccanica Quantistica	141
1. Premessa	141
2. Rotazioni e momento angolare	141
2.1. Rotazioni finite	142
3. Relazioni di commutazione	143
4. Spettro del momento angolare	144
4.1. Armoniche sferiche	147
4.2. Perché “armoniche”?	150
4.3. Dall’oscillatore armonico al momento angolare	150
5. Spin	151
6. Somma di momenti angolari	154
6.1. Clebsch-Gordan	156
6.2. Due elettroni: $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = \mathbf{0} \oplus \mathbf{1}$	157
7. La disuguaglianza di Bell	158
Capitolo 10. La meccanica quantistica secondo Feynman	163
1. Integrali sui cammini	163
2. Formulazione a tempo immaginario	166
Capitolo 11. Teoria dell’urto	169
1. Premessa: l’esperimento di Rutherford	169
2. L’equazione integrale della diffusione	171
2.1. Sezione d’urto differenziale	173
2.2. Serie di Born	175
3. Diffusione da un campo centrale	177
Appendici	179
1. Calcolo simbolico	179
2. Soluzione dell’Eq. (104)	181
3. Costanti fondamentali	181
Costanti fisiche	181
Indice analitico	183
Bibliografia	187

CAPITOLO 1

Introduzione

1. Info sul corso

Le lezioni per l'A.A. 15-16 si terranno secondo l'orario e si svolgeranno in Aula Maxwell. Parte

	lunedì	martedì	mercoledì
da	10:30	10:30	9:30
a	12:30	12:30	11:30

delle ore a disposizione saranno utilizzate per esercitazioni in classe. Ci saranno due prove intermedie che costituiranno un'anteprima dell'esame scritto. In caso di successo si sarà esonerati dal compito scritto e ammessi direttamente all'esame orale. Quest'ultimo verte normalmente sulla esposizione di un argomento a scelta dello studente e da successive domande su vari argomenti in programma. L'esame ha una durata in media di 30'. Si devono seguire le indicazioni del Consiglio di Corso di Laurea riguardo le precedenze, ad es. è consigliabile avere sostenuto con successo l'esame di Fisica 2, quello di Meccanica Analitica e quello di Fisica 3 prima di affrontare quello di Meccanica Quantistica.

2. Premesse

Il quadro generale della Fisica all'inizio del secolo XX appare dominato dalla Fisica Newtoniana, dall'Elettromagnetismo di Maxwell e dalla nuova Meccanica Statistica di Gibbs e Boltzmann. Tra questi grandi capitoli della Fisica Classica esiste una contraddizione di fondo: la Meccanica di Newton soddisfa il principio di Galileo - osservatori in moto relativo con velocità costante descrivono i fenomeni meccanici con le stesse leggi, mentre le soluzioni delle equazioni di Maxwell non rispettano questo "principio di relatività Galileiana". Sarà Albert Einstein a conciliare Meccanica con Elettromagnetismo fondando la Fisica su un principio di relatività basato sulla costanza della velocità della luce, che compare anche come velocità limite insuperabile per tutti i fenomeni che coinvolgono trasporto di energia, massa e anche informazione. Questo è il fondamento della teoria della Relatività Speciale con cui siete venuti in contatto nel corso di Fisica3. La Meccanica di Newton non è mandata al macero, la sua validità resta incontestata a patto che le velocità in gioco non superino un limite di circa $10^{-6}c$, dove $c \equiv 299\,792\,458\,m/s$ è per definizione la velocità della luce, ossia c è assunta come standard assoluto di velocità e non più come grandezza derivata LT^{-1} . Tutti i moti sulla superficie terrestre, anche i più veloci, presentano velocità molto inferiori, ad es. un jet di linea a $1000\,Km/h$ viaggia appunto a circa $10^{-6}c$ e si possono ignorare correzioni relativistiche alla sua dinamica (ma un orologio atomico si accorgerebbe di qualche fenomeno tipo "paradosso dei gemelli"). Al contrario un satellite geostazionario¹ utilizzato per il sistema GPS viaggiano a circa $3\,km/s$, quindi a $10^{-5}c$, rispetto

¹Il raggio dell'orbita di un satellite artificiale con periodo di 24 ore si calcola nel modo più rapido utilizzando la III legge di Keplero $T^2/a^3 =$ costante. Prendendo $T = 27.33d$, $a = 384\,000\,km$ per la Luna e $T' = 24\,h$ si trova subito $a' = 42\,367\,km$ per il raggio dell'orbita e $v = 3.1\,km/s$ per la velocità.

alla superficie terrestre, ed è essenziale utilizzare la meccanica relativistica per descrivere accuratamente la loro posizione - e addirittura utilizzare la Relatività Generale per il calcolo delle posizioni relative.

Nell'edificio imponente della Fisica Classica vi sono tuttavia all'inizio del secolo scorso, alcune crepe preoccupanti che segnalano l'arrivo di una vera e propria rivoluzione. Già la Relatività di Einstein (ristretta e Generale) hanno rivoluzionato la Fisica, ma quello che arriva con la Fisica dei Quanti è qualcosa di ancora più dirompente. Le avvisaglie furono

- i calori specifici dei solidi previsti dalla meccanica statistica non concordano con l'esperimento a basse temperature - contrariamente alla proprietà secondo cui i calori specifici sono indipendenti dalla temperatura, ci si accorse che si aveva una significativa diminuzione al diminuire della temperatura;
- l'effetto fotoelettrico è del tutto incomprensibile in base alla teoria elettromagnetica di Faraday e Maxwell;
- l'effetto Compton (scoperto solo negli anni 20) risulta pure incomprensibile alla luce delle equazioni di Maxwell: luce diffusa dagli elettroni di un solido trasparente dovrebbe avere la stessa frequenza di quella incidente, mentre si scopre che esiste una parte della luce diffusa a frequenza inferiore.
- la descrizione dell'atomo risulta molto problematica, a dire poco, in termini di fisica classica. L'esistenza degli spettri di emissione discreti nella luce emessa da un gas quale l'idrogeno non ha spiegazione in elettromagnetismo.

Riguardo l'ultimo punto, c'è da dire che non esiste tutt'oggi una *soluzione esatta* del problema della dinamica di due cariche (elettrone e protone) in interazione attraverso il campo elettromagnetico. Esistono soluzioni approssimate che prevedono che la carica dell'elettrone, accelerata nella sua orbita intorno al protone, deve irraggiare perdendo energia e quindi, secondo alcune stime, l'elettrone dovrebbe avvicinare indefinitamente il protone e fondersi in modo non precisabile sulla base del modello classico di elettrone. Ciò è in contrasto con la stabilità dell'atomo. Tuttavia si potrebbe argomentare che la soluzione è solo approssimata², e valida per velocità molto minori di c e quindi l'approssimazione viene a cadere prima o poi e "tutto potrebbe succedere", in particolare l'instaurarsi di un'orbita stabile di raggio molto piccolo in cui l'elettrone emette e assorbe radiazione elettromagnetica in una configurazione stabile. Tuttavia se questo fosse dimostrato per via di un calcolo esatto, il raggio dell'orbita dovrebbe necessariamente dipendere dalle costanti fondamentali in gioco e cioè m (massa dell'elettrone), e (la sua carica) e c . L'unica grandezza avente le dimensioni fisiche di lunghezza che si può costruire con queste costanti fondamentali è $r_T = \frac{e^2}{mc^2}$, detta "raggio di Thompson". Ciò è facilmente dimostrabile richiedendo che $m^\alpha e^\beta c^\gamma$ abbia la dimensione di una lunghezza. Questa lunghezza corrisponde a un'energia media nel moto dell'elettrone pari a mc^2 che vale circa 0.5MeV (un *elettron Volt* è l'energia assorbita da un elettrone che cade in una differenza di potenziale di un Volt). Ma l'energia di legame di un elettrone, per es. nell'idrogeno, è circa 10eV quindi 50000 volte più piccola. Si dovrebbe dunque assumere una cospirazione nel calcolo che porti a un valore di energia 50000 volte più piccola dell'unica scala di riferimento. I fisici sono convinti che un fatto del genere sia del tutto innaturale. Il calcolo esatto dovrebbe portare a un risultato esprimibile attraverso la scala naturale con al più un fattore moltiplicativo adimensionale non molto diverso da uno. Era già noto (si veda ad esempio il libro di J. Perrin, "Les Atomes", che è del 1913, in

²Si può consultare a questo riguardo il trattato di Landau-Lifshitz, Fisica Teorica Vol.II, "Teoria dei Campi", §70: da un calcolo piuttosto complicato si deduce l'intensità di irraggiamento per due cariche che orbitano una intorno all'altra come si pensa avvenga nel modello classico di atomo di idrogeno; gli autori mettono ben in luce che il calcolo è valido solo per velocità piccole rispetto a c .

cui si dà la stima delle dimensioni atomiche) che le dimensioni caratteristiche degli atomi erano intorno a 10^{-8} cm , unità a cui si dà il nome di Ångstrom. Invece la scala fissata da r_T risulta circa 20000 volte più piccola. Esiste un'altra scala di lunghezze fissata dall'effetto Compton, ossia la "lunghezza d'onda Compton" dell'elettrone. In questa scala entra \hbar , la costante di Planck : $\lambda_C = \frac{\hbar}{mc} = 3.861\,592\,680(3)10^{-11} \text{ cm}$. Il rapporto tra r_T e λ_C è ovviamente un numero puro

$$\lambda_C/r_T = \frac{\hbar}{mc} \frac{mc^2}{e^2} = \frac{\hbar c}{e^2}$$

che risulta approssimativamente uguale a 137. Il suo reciproco è detta la "costante di struttura fine" e rappresenta una delle grandezze fisiche misurate con la maggiore precisione:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 1/137.035\,999\,074\,(44)$$

Se consideriamo una terza scala di lunghezze ottenuta dividendo la lunghezza d'onda Compton dell'elettrone per la costante di struttura fine otteniamo

$$a_B = \frac{\hbar}{mc} \frac{\hbar c}{e^2} = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.529\,177\,210\,92(17)10^{-8} \text{ cm} \approx 0.5 \text{ \AA}$$

e questa rappresenta la scala di lunghezze naturale per le dimensioni atomiche. Si noti che il raggio di Thompson non contiene la costante di Planck, la lunghezza d'onda Compton non contiene la carica dell'elettrone e infine a_B (il "raggio di Bohr") non contiene la velocità della luce. Quest'ultima quindi è la scala che sembra più adatta per caratterizzare i fenomeni atomici dove i movimenti di elettroni e nucleo sono lenti rispetto alla velocità della luce.

Il raggio di Bohr entra in modo naturale nel modello che Niels Bohr introdusse nel 1913 basandosi sui risultati di Rutherford. Il modello prevedeva condizioni "ad hoc" per selezionare alcune orbite speciali dell'elettrone intorno al nucleo, senza giustificazioni teoriche, ma semplicemente sulla base del fatto che la condizione di quantizzazione $\oint p_r dr = n\hbar$ fornisce una formula per i livelli energetici dell'atomo di idrogeno in perfetto accordo con la formula di Balmer

$$E_{nm} = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

Diamo per acquisita la "vecchia teoria dei quanti" dal corso di Fisica3. Il nostro obiettivo ora è quello di procedere rapidamente a studiare la "nuova" teoria dei quanti, che si sviluppa a partire dal 1925 grazie alle ricerche del gruppo di Gottinga (Werner Heisenberg, Max Born e Pascual Jordan) e a quelle di Erwin Schrödinger a Vienna. La teoria che prende il nome successivamente di "Meccanica Ondulatoria" e in seguito "Meccanica Quantistica" è l'opera di molti fisici: oltre a quelli già nominati sono da ricordare lo stesso Bohr, Louis de Broglie, Wolfgang Pauli, Paul Dirac ed Enrico Fermi. La meccanica quantistica, a differenza del modello di Bohr, acquista lo status di una teoria fisica completa in cui la costante di Planck compare in modo naturale e non episodico. Da un punto di vista generale si possono caratterizzare le due teorie che segnano il grande progresso della Fisica nel XX secolo (Relatività e Meccanica Quantistica) con due principi fondamentali della Natura:

- $v < c$ – il limite assoluto di velocità
- $\Delta x \Delta p \geq \hbar/m$ – il principio di indeterminazione

Quest'ultimo, che riscopriremo nel corso dello studio della meccanica quantistica, asserisce che c'è un limite universale alla precisione con cui si può misurare simultaneamente velocità e posizione di qualunque oggetto fisico. Questo limite non ha effetti visibili quando si considerano oggetti macroscopici ma entra in azione a livello di atomi e molecole. Mentre la Relatività ha costretto i fisici a rivedere la propria concezione dello spazio–tempo, il principio di Heisenberg è

di primaria importanza per capire la differenza tra una descrizione classica del mondo, valida a livello macroscopico, e quella che si è indotti ad assumere a livello microscopico.

2.1. Le costanti fondamentali.

Nella cartella

dropbox/Lezioni_MQ_2015/Documenti/RPP

troverete copia delle tabelle pubblicate annualmente sul sito del *Particle Data Group* (<http://pdg.lbl.gov>) che ci potranno essere utili. Naturalmente non si chiede a nessuno di tenere a mente il valore più preciso delle costanti fondamentali, al massimo è utile ricordare l'ordine di grandezza e un'approssimazione adeguata per gli scopi che uno si prefigge. Ad es. vogliamo stimare il raggio di Bohr $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$. Ci servono i valori della costante di Planck, della massa e della carica dell'elettrone. Lavorando alla scala atomica è tuttavia più conveniente evitare le unità quali il Coulomb e sfruttare alcuni trucchi: esprimiamo a_B in termini della costante di struttura fine

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar^2}{m\alpha\hbar c} = \frac{\hbar}{\alpha mc} = \frac{\hbar c}{\alpha mc^2};$$

ora è facile ricordare che mc^2 per l'elettrone vale circa 0.5 MeV (mezzo milione di elettron-Volt)³ e per $\hbar c$ si ha un valore facile da memorizzare $\hbar c = 197.326\,971\,8(44) \text{ MeV fm} \approx 200 \text{ MeV fm}$ ($\text{MeV} \times \text{Fermi}$). Ne viene immediatamente

$$a_B \approx 400 \times 137 \text{ fm} = 0.55 \cdot 10^5 \text{ fm} = 0.55 \text{ \AA}.$$

Utilizzando i valori più accurati di α , m e di $\hbar c$ si trova $a_B = 0.529177 \text{ \AA}$ ma l'unica cosa che ci interessa veramente del raggio di Bohr è il suo ordine di grandezza 0.5 \AA e per questo sono sufficienti valori approssimati. Ancora: calcoliamo la lunghezza d'onda Compton

$$\lambda_C = \frac{\hbar}{mc} = \frac{\hbar c}{mc^2} \approx \frac{200 \text{ MeV fm}}{0.5 \text{ MeV}} \approx 400 \text{ fm}$$

(il valore più accurato dà 386 fm). Infine calcoliamo la lunghezza d'onda di de Broglie per una particella avente momento lineare $p = 200 \text{ MeV}/c$:

$$\lambda = \hbar/p = \frac{\hbar c}{pc} \approx \frac{200 \text{ MeV fm}}{200 \text{ MeV}} = 1.0 \text{ fm}.$$

All'LHC il momento sale alla scala dei $10 \text{ TeV}/c$ ($10^7 \text{ MeV}/c$) e la lunghezza d'onda è di conseguenza estremamente piccola, dell'ordine di $O(10^{-5} \text{ fm})$, vicino allo zm (zeptometro = $10^{-21} \text{ m} = 10^{-6} \text{ fm}$)⁴.

Unità derivate. Ricordiamo la denominazione di multipli e sottomultipli:

³Il dato più preciso è $0.510998928(11) \text{ MeV}/c^2 = 9.10938291(40)1031 \text{ kg}$.

⁴Si è ora in grado di digerire il titolo del libro di G.F.Giudice, “Odissea nello zeptospazio”, Springer, 2010.

exa	E	10^{18}
peta	P	10^{15}
tera	T	10^{12}
giga	G	10^9
mega	M	10^6
...
milli	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}
zepto	z	10^{-21}

Si noti che *fm* (femtometro) è un po' l'abbreviazione del nome di Enrico Fermi – si direbbe che era destino...

3. Piano del corso

Il corso si articolerà come segue

- (1) *Richiami di meccanica classica*
- (2) *Principi variazionali (Fermat, Euler-Lagrange- Maupertuis)*
- (3) *Analogia tra ottica geometrica e meccanica classica - base della meccanica ondulatoria*
- (4) *L'idea di de Broglie (onde materiali) $\lambda = h/mv$*
- (5) *L'equazione d'onda di Schrödinger*
- (6) *Significato fisico della funzione d'onda (Born)*
- (7) *Soluzioni dell'equazione di Schrödinger*
- (8) *Effetto tunnel*
- (9) *Formulazione generale della Meccanica Quantistica*
- (10) *Momento angolare in MQ – spin dell'elettrone*
- (11) *Metodi di calcolo approssimato: perturbazioni, metodo varazionale*
- (12) *Particella carica in campo magnetico: effetto Zeeman, livelli di Landau, effetto Aharonov-Bohm*
- (13) *Elementi di teoria dell'urto: formula di Rutherford, equazione integrale dello scattering, serie di Born*

Faranno parte integrante del corso le esercitazioni che prepareranno alla prova scritta.

CAPITOLO 2

Richiami di Meccanica Classica

1. Principi variazionali

È noto dalla Meccanica Analitica che le equazioni del moto di un sistema meccanico non dissipativo si possono ricavare dalla sua funzione *Lagrangiana*

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) = T(q, \dot{q}) - V(q)$$

dove q indica l'insieme delle variabili che individuano la configurazione del sistema, tenendo conto dei vincoli, \dot{q} rappresenta la derivata rispetto al tempo di queste variabili, T è l'energia cinetica e V l'energia potenziale del sistema. È anche noto che a partire dalla Lagrangiana le equazioni del moto si ottengono secondo la ricetta di Euler–Lagrange per un sistema a N gradi di libertà:

$$(1) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_\alpha} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, N$$

e questo vale *qualunque sia la scelta dei parametri*, siano essi coordinate cartesiane, ove possibile, oppure angoli o altre coordinate curvilinee. La ragione profonda per cui le equazioni nella forma di Euler–Lagrange sono indipendenti dalla scelta delle coordinate è da attribuire al fatto che esse sono equivalenti a un principio di stazionarietà. In questo non c'è molta differenza dalla condizione di minimo o massimo di una semplice funzione di più variabili

$$\frac{\partial f(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_i} = 0$$

che si esprime in questa forma qualunque sia la natura delle variabili x_i . Il principio di stazionarietà di esprime come segue: sia definita l'*Azione* per ogni cammino che collega due configurazioni $q(t_1)$ e $q(t_2)$ in un lasso di tempo $T = t_2 - t_1$:

$$\mathcal{A}(q(t_1), q(t_2), t_2, t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q(t), \dot{q}(t)) dt$$

Il valore di \mathcal{A} dipende dagli infiniti valori assunti dalle funzioni $q_i(t)$ nell'intervallo (t_1, t_2) e dunque non si tratta di una ordinaria funzione di più variabili; per questo tipo di “funzione” si impiega il termine di *funzionale*. Precisiamo ora che cosa si intenda per *variazione* di $q(t)$ (l'analogo per traiettorie del concetto di differenziale dx): consideriamo per una data scelta $q(t)$ una traiettoria virtuale $q(t) + \delta q(t)$ dove $\delta q(t)$ è nulla al di fuori di un intervallo (τ_1, τ_2) interamente contenuto in (t_1, t_2) , ossia $t_1 < \tau_1 < \tau_2 < t_2$. Limitandoci a piccole variazioni, e sviluppando la Lagrangiana in serie di Taylor, otteniamo

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{A} &= \mathcal{A}[q(t) + \delta q(t)] - \mathcal{A}[q(t)] \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_\alpha} \delta q_\alpha(t) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_\alpha} \delta \dot{q}_\alpha(t) \right) + O(\delta q)^2. \end{aligned}$$

Ora, $\delta\dot{q}_\alpha = \frac{d}{dt}\delta q_\alpha$ e perciò un'integrazione per parti ci dà (d'ora in avanti eliminiamo il simbolo di sommatoria in presenza di indici ripetuti $x_\alpha p^\alpha$ secondo la convenzione attribuita ad Einstein)

$$\delta\mathcal{A} = \int_{t_1}^{t_2} dt \delta q_\alpha \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_\alpha} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) + O(\delta q)^2$$

senza termini al contorno nell'integrazione per parti, in quanto per nostra assunzione $\delta q(t)$ è identicamente nulla al di fuori di (τ_1, τ_2) . Constatiamo perciò che le soluzioni delle equazioni del moto corrispondono a quella (o *quelle*) traiettorie virtuali intorno a cui l'azione $S[q]$ si mantiene stazionaria, nel senso che la variazione $\delta\mathcal{A}$ è infinitesima del secondo ordine rispetto alla variazione δq . Questo fatto esprime il cosiddetto “principio di minima azione” di Euler –Lagrange e rende evidente la natura intrinseca della formulazione lagrangiana delle equazioni del moto. Si noti che l'unica conclusione della derivazione analitica è che la variazione dell'azione per una variazione $q \rightarrow q + \delta q$ è un infinitesimo del secondo ordine in δq e nulla indica che si tratti di un minimo, di un massimo o di un punto generale di stazionarietà. Per le applicazioni di meccanica classica ciò non è importante. Nel calcolo delle variazioni classico dove i problemi di fisica matematica affrontavano, come nel caso della catenaria che vediamo più avanti, era invece cruciale capire la natura del punto stazionario; anche oggi se vogliamo trovare un punto stazionario di una grandezza, ad esempio il costo di una manovra economica, è cruciale distinguere tra un minimo e un massimo!

PROBLEMA 1. *Esempio di applicazione dell'equazione di E-L. Studiare il moto di un pianeta intorno al Sole.*

SOLUZIONE. *Le equazioni di Newton si scrivono senza difficoltà (trascurando la presenza di altri corpi celesti ad eccezione di Sole e Pianeta):*

$$m \ddot{\mathbf{x}}(t) = -\frac{G_N M_\odot m}{|\mathbf{x}(t)|^3} \mathbf{x}(t)$$

dove G_N è la costante di Newton e M_\odot è la massa del Sole. Utilizzare coordinate cartesiane sarebbe poco conveniente in quanto finiremmo a dover risolvere un sistema accoppiato di tre equazioni in tre incognite. È molto più conveniente introdurre coordinate sferiche che meglio si adattano alla simmetria del problema. L'energia cinetica si esprime come

$$T(\dot{r}, \dot{\vartheta}, \dot{\varphi}, r, \vartheta, \varphi) = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 \right)$$

mentre l'energia potenziale è funzione solo di r

$$V = -\frac{G_N M_\odot m}{r}$$

Il valore numerico di $G_N M_\odot$ non ci servirà in questo esempio, tuttavia è utile ricordare come si può ricavare facilmente, almeno come ordine di grandezza: richiedendo che la Terra descriva un'orbita circolare di raggio $R \approx 149.6 \times 10^6 \text{ Km}$ in un periodo di un anno ($T = 365.25$ giorni) dobbiamo eguagliare la forza di attrazione Newtoniana $G_N M_\odot / R^2$ alla forza centrifuga v^2 / R , dove $v = 2\pi R / T$ e di conseguenza $G_N M_\odot = v^2 R$. Questo ci dà¹ $G_N M_\odot \approx 1.37 \times 10^{20} \text{ m}^3 \text{s}^{-2}$. Applicando le equazioni di Euler-Lagrange Eq.(1) si ottiene

¹Questo è un esempio di unità malamente adattate al problema che obbligano ad utilizzare coefficienti molto grandi (“astronomici”); meglio usare unità adattate al problema, per esempio se si introduce come unità di lunghezza l’“unità astronomica” $AU = 149.6 \times 10^6 \text{ Km}$ e come unità di tempo l’anno solare, è ovvio che in questo sistema di unità di misura $G_N M_\odot = (2\pi)^2$, un numero molto più facile da ricordare!

$$\begin{aligned}\ddot{r} &= -\frac{G_N M_\odot}{r^2} + r(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2) \\ \frac{d}{dt}(r^2 \dot{\vartheta}) &= r^2 \sin \vartheta \cos \vartheta \dot{\varphi}^2 \\ \frac{d}{dt}(r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}) &= 0\end{aligned}$$

Un modo per semplificare il sistema di equazioni, apparentemente formidabile, è quello di tenere conto della conservazione del momento angolare. Dato che la forza di attrazione punta costantemente verso il centro del Sole, $\mathbf{M} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$ è costante del moto e quindi la traiettoria si mantiene costantemente su di un piano ortogonale a \mathbf{M} . Se fissiamo le coordinate sferiche in modo che la direzione di \mathbf{M} coincida con $\vartheta = 0$ la traiettoria avviene per $\vartheta = \frac{1}{2}\pi$ e le equazioni si riducono a

$$\begin{aligned}\ddot{r} &= -\frac{G_N M_\odot}{r^2} + r\dot{\varphi}^2 \\ \frac{d}{dt}(r^2 \dot{\varphi}) &= 0\end{aligned}$$

La seconda equazione ci dice che la grandezza $r^2\dot{\varphi} = \ell$ è costante nel tempo, niente altro che la seconda legge di Keplero (velocità areolare costante). Sostituendo nella prima equazione si ottiene una singola equazione differenziale

$$\ddot{r} = -\frac{G_N M_\odot}{r^2} + \frac{\ell^2}{r^3}$$

che viene chiamata “equazione radiale”. Per risolverla rapidamente, introduciamo il reciproco di r ($u \equiv 1/r$) e sostituiamo il tempo con l’angolo φ come variabile indipendente. Dalla relazione sulla velocità areolare si trova che

$$\frac{d}{dt} = \ell u^2 \frac{d}{d\varphi}$$

e l’equazione si riduce miracolosamente a

$$\frac{d^2 u(\varphi)}{d\varphi^2} + u(\varphi) = \frac{G_N M_\odot}{\ell^2}$$

che ha come soluzione

$$u = \frac{G_N M_\odot}{\ell^2} + A \cos \varphi$$

o ritornando al raggio

$$\frac{\ell^2}{G_N M_\odot r} = 1 + \varepsilon \cos \varphi$$

che è l’equazione di un’ellisse riferita ad uno dei fuochi, nel caso $\varepsilon < 1$ oppure quella di un’iperbole equilatera in caso contrario. L’esercizio vuole soltanto evidenziare che l’utilizzo di coordinate adattate alla simmetria del problema, in questo caso simmetria centrale, agevola la soluzione di un problema dinamico, e il formalismo di E-L permette di lavorare nelle coordinate più adatte.



1.1. La catenaria - I. Le equazioni di E-L si possono applicare a problemi di minimo–massimo anche in altri contesti. Consideriamo il problema classico di determinare la forma di un cavo flessibile e pesante appeso a due estremità – è il problema della “catenaria”, oggi diremmo il problema del cavo della funivia. Che forma assume il cavo tenendo conto della forza d’gravità e dei vari vincoli? Gli estremi sono fissati (le due quote degli estremi e la lunghezza del cavo). Il principio su cui basarsi è quello secondo cui la posizione di equilibrio corrisponde alla minima energia potenziale. Si tratta di formalizzare il problema. Sia x la posizione lungo l’orizzontale e $y(x)$ la posizione verticale del cavo in funzione di x . Detta ρ la densità costante del cavo e g l’accelerazione di gravità, l’energia potenziale è data da

$$V[y, y'] = \int_{x_1}^{x_2} \rho g y(x) \sqrt{dx^2 + dy^2} = \rho g \int_{x_1}^{x_2} y(x) \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx$$

V è perciò un funzionale di $y(x)$ e della sua derivata, in modo simile all’azione nel caso dinamico. C’è però un vincolo da tenere presente e cioè la lunghezza del cavo $\mathcal{L}[y'] = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx = \ell$. Lagrange ha mostrato che si può tenere conto di un vincolo di questo genere cercando il minimo di un funzionale modificato $V[y, y'] + \lambda \mathcal{L}[y'] = \text{minimo}$, dove il parametro λ deve essere determinato contestualmente alla soluzione. È poi evidente che possiamo eliminare la costante moltiplicativa ρg nel processo di minimizzazione. Attendiamo a discutere la soluzione a dopo che avremo discusso l’integrale primo dell’energia nel caso dinamico.

1.2. La conservazione dell’energia. Sulla base di un semplice calcolo a partire dalle equazioni del moto di E-L si trova che dal momento che la Lagrangiana non dipende esplicitamente dal tempo esiste come conseguenza immediata una grandezza che si mantiene costante nel tempo, identificabile con l’energia:

$$\frac{d\mathcal{L}(q, \dot{q})}{dt} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \ddot{q} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \dot{q} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \ddot{q} = \frac{d}{dt} \left(\dot{q} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right)$$

Questo dimostra che

$$\frac{d}{dt} \left(\mathcal{L} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \dot{q} \right) = 0 .$$

La quantità conservata $E = \sum_{\alpha} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{\alpha}} \dot{q}_{\alpha} - \mathcal{L}$ si identifica con l’energia del sistema meccanico. Se $\mathcal{L} = T - V$, e T è una forma quadratica omogenea nelle velocità come risulta nei casi più semplici, allora $E = T + V$.

1.3. La catenaria - II. Il calcolo del paragrafo precedente si può sfruttare anche in altri contesti. Ad esempio, nel caso della catenaria la funzione che entra nel principio variazionale non dipende dalla variabile indipendente x ; ne segue che la grandezza

$$y' \frac{\partial L}{\partial y'} - L = y' \left((y - \lambda) \frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} \right) - (y - \lambda) \sqrt{1 + y'^2} = \frac{\lambda - y}{\sqrt{1 + y'^2}} = C(\text{costante})$$

avendo indicato per semplicità $y' = \frac{dy}{dx}$. Ne segue un’equazione differenziale *del prim’ordine*, anziché del secondo, come si ricaverebbe applicando l’equazione di E-L:

$$1 + y'^2 = \left(\frac{y - \lambda}{C} \right)^2$$

che si risolve ponendo $\xi \equiv y - \lambda$:

$$\xi' = \sqrt{\frac{\xi^2}{C^2} - 1} ;$$

si riconoscerà l'equazione caratteristica delle funzioni iperboliche $\frac{d}{dx} \cosh x = \sinh x = \sqrt{\cosh^2 x - 1}$. Tenendo conto delle varie costanti si trova

$$y = \lambda + C \cosh((x - x_0)/C)$$

Si nota che sono a disposizione tre costanti arbitrarie (x_0, C, λ) per mezzo delle quali si possono soddisfare i vincoli $y(x_1) = y_1, y(x_2) = y_2, \mathcal{L} = \ell$. È interessante che la stessa forma a catenaria, rovesciata, rappresenta l'arco perfetto, quello cioè del tutto privo di sforzi di taglio (commento su "Gateway Arch", St. Louis).



Se qualcuno è curioso di sapere come si risolve in modo efficiente il problema della catenaria nel *caso discreto* può trovare la soluzione nel file "catenaria.pdf" e il codice matlab *catenaria.m*.

2. Formulazione indipendente dal tempo del principio variazionale

Una variante del principio di Euler-Lagrange è particolarmente importante per la comprensione della analogia tra ottica geometrica e meccanica analitica. Si tratta di questo: nel principio di E-L si applicano variazioni al cammino nello spazio delle configurazioni tenendo fissi gli estremi $q(t_1)$ e $q(t_2)$. In una formulazione associata al nome di *Pierre Louis de Maupertuis* (vedi Wikipedia!) la variazione del cammino tiene fisso solo il punto iniziale $q(t_1) = q_1$ e considera invece fissa l'energia meccanica, cioè le variazioni sono limitate ai cammini che connettono q_1 a q_2 rispettando la conservazione dell'energia. Questo comporta che il tempo di arrivo al punto finale è variabile con il cammino, indichiamolo con $\tau[q]$. Se consideriamo un semplice sistema a un grado di libertà questa funzione è data da

$$\tau[q] = \sqrt{\frac{m}{2}} \int_{q_1}^{q_2} \frac{ds}{\sqrt{E - V(q)}}$$

la cui dimostrazione è lasciata come esercizio. Consideriamo la traiettoria che soddisfa le equazioni del moto $q_{cl}(t)$ e un cammino variato rispetto a questa

$$\begin{aligned}\mathcal{A}[q] - \mathcal{A}[q_{cl}] &= \int_{t_1}^{t_2} (\mathcal{L}(q, \dot{q}) - \mathcal{L}(q_{cl}, \dot{q}_{cl})) dt + \int_{t_2}^{\tau[q]} \mathcal{L}(q, \dot{q}) dt \\ &\approx \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}(q)}{\partial q} \delta q + \frac{\partial \mathcal{L}(\dot{q})}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) \Big|_{q=q_{cl}} dt + \mathcal{L}(q_{cl}(t_2)) (\tau[q] - t_2) \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}(q)}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}(q)}{\partial \dot{q}} \right) \delta q dt + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{cl}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2} + \mathcal{L}(q_{cl}(t_2)) (\tau[q] - t_2)\end{aligned}$$

Il primo termine si annulla grazie alle equazioni del moto, il secondo si può riformulare così:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{cl}} \delta q_2 = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{cl}} (q(t_2) - q_{cl}(t_2)) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{cl}} (q(t_2) - q(t_2 + \delta t)) \approx -\delta t \dot{q}(t_2) \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}(t_2)$$

In definitiva la variazione dell'azione si riduce semplicemente a $\delta \mathcal{A} = \delta t (L - \dot{q} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}) \equiv -\delta t E$! Si nota allora che questo risultato equivale ad affermare che deve annullarsi la variazione di $W = \mathcal{A} + E \tau[q]$ che in termini matematici rappresenta la *trasformata di Legendre* dell'azione di E-L. Riassumiamo: tenendo fissata l'energia E nella variazione del cammino troviamo che deve annullarsi la variazione

$$\delta \mathcal{A} + E \tau[q] = \delta \int dt (\mathcal{L} + E) = \int dt 2T = 0$$

La relazione vale in qualunque numero di gradi di libertà e se si definisce la lunghezza del cammino come $s = \int \sqrt{\dot{q}^2} dt$ si ha (a meno di un fattore costante) $dt = \frac{ds}{\sqrt{T}}$ e infine si trova il principio variazionale

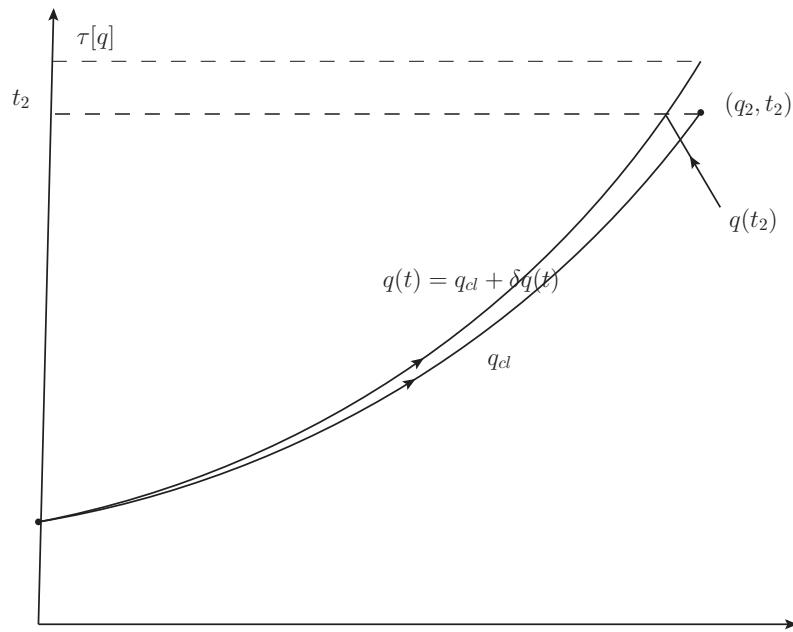
$$\delta \int \sqrt{E - V(q)} ds = 0$$

Questa è la forma che assume il principio variazionale di Euler-Lagrange se si adottano variazioni di cammino che rispettano la conservazione dell'energia. In questa forma (principio di Maupertuis) scompare del tutto la percorrenza oraria sulla traiettoria e la soluzione delle equazioni del moto è espressa semplicemente come un curva nello spazio delle configurazioni che connette i punti q_1 e q_2 . In altre parole: la traiettoria di un sistema meccanico conservativo a energia E realizza la curva di minima lunghezza tra due punti se per "lunghezza" si adotta una definizione modificata rispetto a quella puramente geometrica

$$L[q] \equiv \int_{q_1}^{q_2} \sqrt{E - V(q)} ds$$

Si noti che la geometria "dinamica" definita dall'equazione precedente ha senso solo nelle zone dello spazio dove l'energia potenziale è inferiore o uguale ad E . Come corollario, tutt'altro che banale, le traiettorie di una particella vincolata a scivolare senza attrito su una superficie arbitraria e in assenza di forze ($V = \text{costante}$) sono date dalla *geodetiche* della superficie. Ad esempio sulla superficie di una sfera la particella viaggia su archi di cerchio massimo; su un cono (superficie sviluppabile) la particella descrive traiettorie rettilinee sul cono sviluppato sul piano. Questa "geometrizzazione" della dinamica appare come un'anticipazione delle idee di Einstein che costituiranno la grande teoria della gravitazione (Relatività Generale); per noi tutto questo formalismo sarà utile per comprendere l'analogia profonda tra meccanica classica e ottica geometrica.

FIGURA 1. Cammini a energia fissata.



PROBLEMA 2. Utilizzare il principio di Maupertuis per calcolare la deflessione di una particella libera di scorrere su un piano liscio senza attrito, soggetta a una forza impulsiva caratterizzata

da un'energia potenziale

$$V(x, y) = \begin{cases} V_1 & \text{per } x < 0 \\ V_2 & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

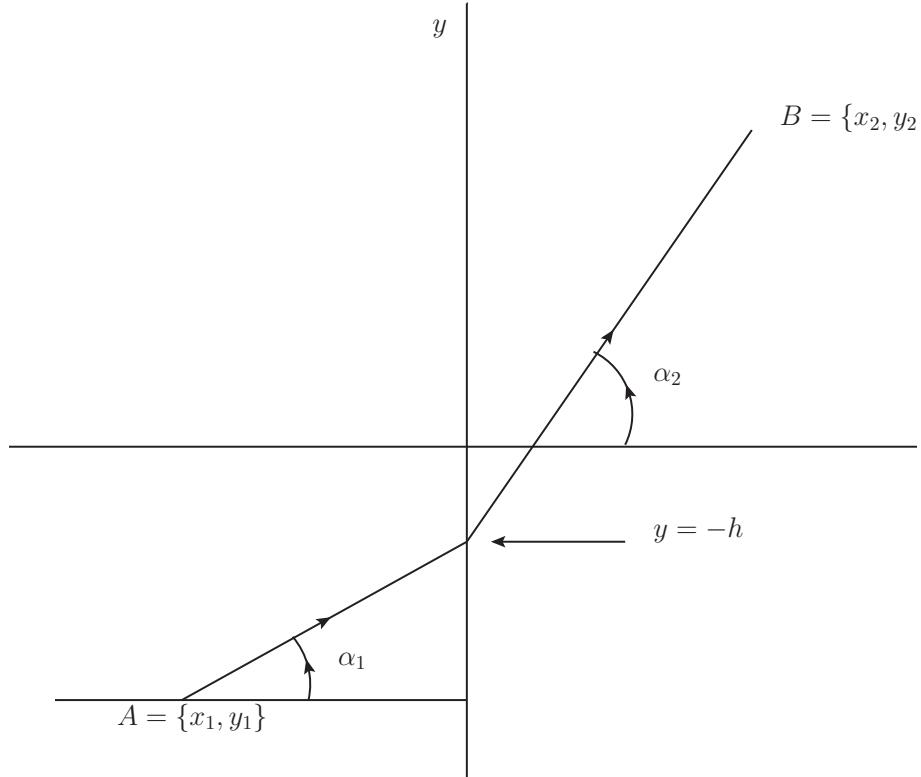
SOLUZIONE. Per prima cosa teniamo conto che nelle zone dove $V = \text{costante}$ la traiettoria deve essere rettilinea. In questo caso così semplice possiamo affermare che la traiettoria deve intersecare l'asse y in un punto di ordinata da determinarsi $y = -h$ e per andare da A ad B la particella deve descrivere la curva di minima distanza in quanto V è costante, e ciò vale a destra dell'asse delle ordinate. Ne segue che la traiettoria che soddisfa il principio di Maupertuis è una spezzata il cui unico parametro da determinare è l'ordinata $-h$. Calcoliamo l'azione

$$\begin{aligned} W &= \int_A^B \sqrt{E - V} \, ds = \sqrt{E - V_1} \sqrt{(y_1 + h)^2 + x_1^2} + \sqrt{E - V_2} \sqrt{(y_2 + h)^2 + x_2^2} \\ \frac{dW}{dh} &= 0 = \frac{\sqrt{E - V_1}(y_1 + h)}{\sqrt{(y_1 + h)^2 + x_1^2}} + \frac{\sqrt{E - V_2}(y_2 + h)}{\sqrt{(y_2 + h)^2 + x_2^2}} \end{aligned}$$

Ne segue la condizione su h

$$-\frac{\sqrt{E - V_1}(y_1 + h)}{\sqrt{(y_1 + h)^2 + x_1^2}} = \frac{\sqrt{E - V_2}(y_2 + h)}{\sqrt{(y_2 + h)^2 + x_2^2}}$$

(si tenga conto che per le convenzioni adottate come in figura, h è positiva mentre $y_1 < -h$).



L'equazione è facilmente interpretabile se la riscriviamo così

$$\frac{\sqrt{E - V_1}}{\sqrt{E - V_2}} = \frac{\frac{y_2 + h}{\sqrt{(y_2 + h)^2 + x_2^2}}}{\frac{y_1 + h}{\sqrt{(y_1 + h)^2 + x_1^2}}} = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1}$$

che a tutti farà venire in mente la legge della rifrazione della luce alla superficie che separa due mezzi trasparenti di indice di rifrazione diversi. Dal punto di vista meccanico la relazione trovata dice semplicemente che

$$\sqrt{E - V_1} \sin \alpha_1 = \sqrt{E - V_2} \sin \alpha_2$$

ossia la componente del momento lineare parallela alla retta che separa le due zone con energia potenziale differente rimane costante all'attraversamento della retta $x = 0$ e infatti la forza è diretta in direzione x . Questo esempio ci illustra l'analogia tra la meccanica del punto e l'ottica geometrica. Per esercizio ricavare con il principio di Maupertuis la "legge di riflessione" ossia il fatto che la traiettoria di una massa che rimbalza su una parete forma angoli uguali con la parete prima e dopo l'urto. ▲

PROBLEMA 3. Dimostrare che dal principio di Maupertuis discendono le equazioni del moto di Newton per una particella in tre dimensioni e soggetta al campo di forze con energia potenziale $V(x)$.

SOLUZIONE. A energia fissata l'elemento di linea ds è legato a dt dalla relazione $ds = \sqrt{\frac{2}{m} \sqrt{E - V(x)} dt}$. Allora si ha:

$$\begin{aligned} ds \delta \sqrt{E - V(x)} &= \sqrt{\frac{2}{m} \sqrt{E - V(x)} dt} \frac{-\frac{\partial V(x)}{\partial x_i} \delta x_i}{2\sqrt{E - V(x)}} \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2m}} \frac{\partial V(x)}{\partial x_i} \delta x_i dt \\ \sqrt{E - V(x)} \delta ds &= \sqrt{E - V(x)} \frac{dx_i}{ds} \delta (dx_i) = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{dx_i}{dt} \frac{d}{dt} \delta x_i dt \end{aligned}$$

Mettendo tutto insieme e integrando per parti l'ultima espressione si trova allora

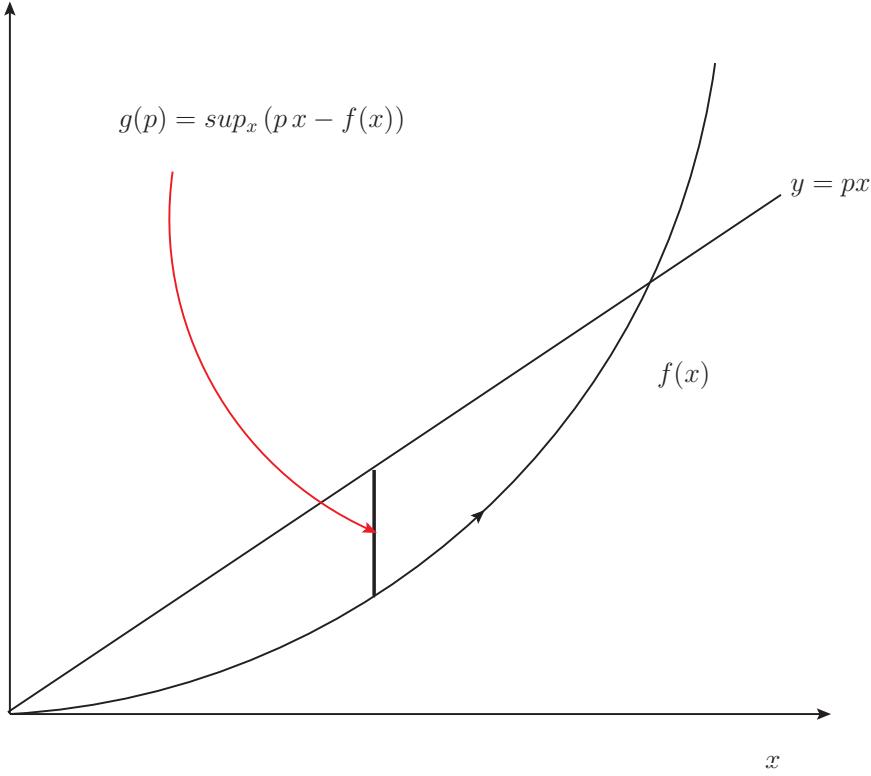
$$\delta \int \sqrt{E - V(x)} ds = -\frac{1}{\sqrt{2m}} \int \left(\frac{\partial V(x)}{\partial x_i} + m \ddot{x}_i \right) \delta x_i dt = 0$$

da cui seguono le equazioni di Newton, tenendo conto del fatto che le variazioni δx_i sono arbitrarie. ▲

3. Formalismo Hamiltoniano

Da un punto di vista molto astratto-matematico si può affermare che la transizione al formalismo di Hamilton da quello di Lagrange consiste nell'applicare una trasformata di Legendre sulle variabili \dot{q} :

$$\mathcal{H}(p, q) = \sup_{\dot{q}} (p \dot{q} - \mathcal{L}(q, \dot{q}))$$



La trasformata di Legendre trova applicazioni in vari contesti. Per un matematico è interessante perché porta a una diseguaglianza fondamentale: se $g(y)$ è la trasformata di $f(x)$ allora $f(x) + g(y) \geq xy$.

Dalla definizione segue che $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$ e la funzione \mathcal{H} è chiamata la *funzione di Hamilton* o semplicemente l'*Hamiltoniana* del sistema meccanico, mentre p è detto il *momento coniugato* a q .

PROBLEMA 4. In meccanica relativistica, la particella libera di massa m è definita da un'azione $\mathcal{A} = -mc \int ds$ dove $ds^2 = c^2 dt^2 - dx^2$ e quindi la Lagrangiana è data da $\mathcal{L} = -mc^2 \sqrt{1 - (\dot{x}/c)^2}$. Calcolare l'*Hamiltoniana*.

SOLUZIONE. Il momento p è dato da $m\dot{x}/\sqrt{1 - (\dot{x}/c)^2}$ e sostituendo nella definizione \dot{x} in funzione di p si trova rapidamente

$$\mathcal{H} = c\sqrt{p^2 + m^2 c^2}$$

che riproduce la formula $E = mc^2$ valida a $p = 0$. ◀

Dalla semplice relazione

$$\begin{aligned} d\mathcal{H}(p, q) &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} dq + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} dp \\ &= d(p\dot{q} - \mathcal{L}) = \dot{q} dp + p d\dot{q} - \frac{\partial L}{\partial q} dq - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} d\dot{q} \\ &= -\dot{p} dq + \dot{q} dp \end{aligned}$$

(Si è fatto uso delle equazioni di E-L nell'ultimo passaggio). Ne seguono le equazioni di Hamilton:

$$\dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$$

3.1. Il principio di Hamilton. Il principio variazionale di E-L si può immediatamente riformulare in termini dell'Hamiltoniana:

$$\delta \int \mathcal{L}(q, \dot{q}) dt = \int (p dq - \mathcal{H}(p, q)) dt = 0$$

e da questo seguono facilmente le equazioni di Hamilton se si ammette di estendere il principio variazionale ad *arbitrarie variazioni del cammino nello spazio p, q* che rispettino la condizione al contorno $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$. Questa formulazione del principio variazionale porta ad un gruppo di trasformazioni molto più ampio rispetto alle quali vale l'invarianza in forma delle equazioni di Hamilton. Questo gruppo di trasformazioni è noto come il *Gruppo delle Trasformazioni Canoniche*. Si vedano i testi di meccanica analitica quali Corben-Stehle, "Classical Mechanics", H.Goldstein, "Meccanica Classica", Landau and Lifshitz, "Meccanica".

Una formulazione possibile delle trasformazioni canoniche è la seguente: siano (P, Q) nuove variabili legate a (p, q) dalla trasformazione

$$\begin{aligned} P &= \frac{\partial S(q, Q)}{\partial Q} \\ p &= \frac{\partial S(q, Q)}{\partial q} \end{aligned}$$

Allora le equazioni del moto per (P, Q) sono ancora nella forma di Hamilton, con Hamiltoniana ottenuta sostituendo (p, q) in funzione di (P, Q) in $\mathcal{H}(q, p)$. Questo fatto si può sfruttare per impostare la soluzione delle equazioni del moto secondo la tecnica nota come "Equazione di Hamilton-Jacobi". Si richieda che la trasformazione porti a $\mathcal{H}(p, q) = \tilde{\mathcal{H}}(P, Q) \equiv P$. Allora ovviamente $\dot{P} = 0$, $\dot{Q} = 1$ che si risolve in modo banale. La condizione si scrive

$$\mathcal{H}\left(\frac{\partial S(q, Q)}{\partial q}, q\right) = P$$

Dato che l'Hamiltoniana ha il significato di energia meccanica (si vede facilmente che da $\mathcal{L} = T - V$ segue $\mathcal{H} = T + V$) la variabile P ha il significato di energia. Nel caso $\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 + V(q)$ l'equazione di H-J si scrive

$$(2) \quad \left(\frac{\partial S(q, Q)}{\partial q}\right)^2 = 2m(E - V(q))$$

e in generale in tre gradi di libertà (particella nello spazio)

$$|\nabla S(q, Q)| = \sqrt{2m(E - V(q))}.$$

Questa equazione differenziale del primo ordine è formalmente identica alla cosiddetta "equazione dell'iconale" valida in ottica geometrica

$$|\nabla \Sigma(\mathbf{x})| = n(\mathbf{x}, \omega)$$

valida per luce di frequenza ω . I raggi luminosi sono ortogonali alle superfici $\Sigma = \text{costante}$, così come le traiettorie della particella di momento $p = \nabla S$ sono ortogonali alle superfici $S(q) = \text{costante}$. È da questi fatti emerge la profonda analogia tra meccanica e ottica, che noi vedremo direttamente in termini di principio di Fermat più avanti.

PROBLEMA 5. *Derivare la forma dell'orbita descritta da una massa m in un campo di forze centrale $V(r)$ utilizzando la formulazione di Hamilton-Jacobi.*

SOLUZIONE. Il moto avviene sul piano ortogonale al momento angolare, dunque possiamo utilizzare coordinate polari e scrivere la Lagrangiana come

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - V(r)$$

da cui si costruisce l'Hamiltoniana $H = \frac{1}{2m}(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\varphi^2) + V(r)$. L'equazione è allora data da

$$\frac{1}{2m} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 \right\} + V(r) = E .$$

Si può tentare di trovare una soluzione in una forma particolare, e cioè come somma di due termini separatamente funzioni di r e di φ (si parla infatti di "separazione delle variabili")

$$S(r, \varphi) = R(r) + \Phi(\varphi)$$

e questa forma della soluzione porta all'equazione

$$\frac{1}{2m} \left\{ \left(\frac{dR(r)}{dr} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} \right)^2 \right\} + V(r) = E .$$

Dato che φ compare solo nel termine $\Phi'(\varphi)$ l'equazione è consistente solo se $\Phi'(\varphi)$ risulta costante rispetto a φ , diciamo $\Phi'(\varphi) = \ell$, ossia $\Phi(\varphi) = \ell(\varphi - \varphi_0)$. Allora si deve avere

$$\frac{1}{2m} \left(R'(r)^2 + \frac{\ell^2}{r^2} \right) + V(r) = E .$$

il che ci dà

$$R(r) = \int dr \sqrt{2m(E - V(r)) - \frac{\ell^2}{r^2}}$$

Le nuove variabili canoniche sono E ed ℓ . La variabile coniugata a ℓ , che risulterà essere una costante del moto, si ottiene derivando $S(r, \varphi, E, \ell)$ rispetto a ℓ . Otteniamo così

$$Q_\ell = \frac{\partial S}{\partial \ell} = \varphi - \ell \int dr r^{-2} \sqrt{2m(E - V(r)) - \frac{\ell^2}{r^2}}$$

Nel caso $V(r) \propto r^{-1}$ conviene introdurre la variabile $u = \ell/r$ e l'integrale si calcola secondo la formula già incontrata. Come si noterà, il metodo di Hamilton-Jacobi porta in modo sistematico alla formula dell'orbita senza dovere escogitare trucchi di calcolo. ▶

3.2. L'equazione dell'“Iconale”. Se studiamo l'equazione di Helmholtz per la luce di frequenza fissata ω in un mezzo trasparente di indice di rifrazione $n(\omega, \mathbf{x})$

$$(3) \quad \Delta u(\mathbf{x}) + \left(\frac{\omega n}{c} \right) u(\mathbf{x}) = 0$$

nel limite di frequenza molto alta (piccola lunghezza d'onda) si può tentare una soluzione del tipo

$$u = \exp\left\{i\frac{\omega}{c}S(\mathbf{x})\right\}$$

Si trova

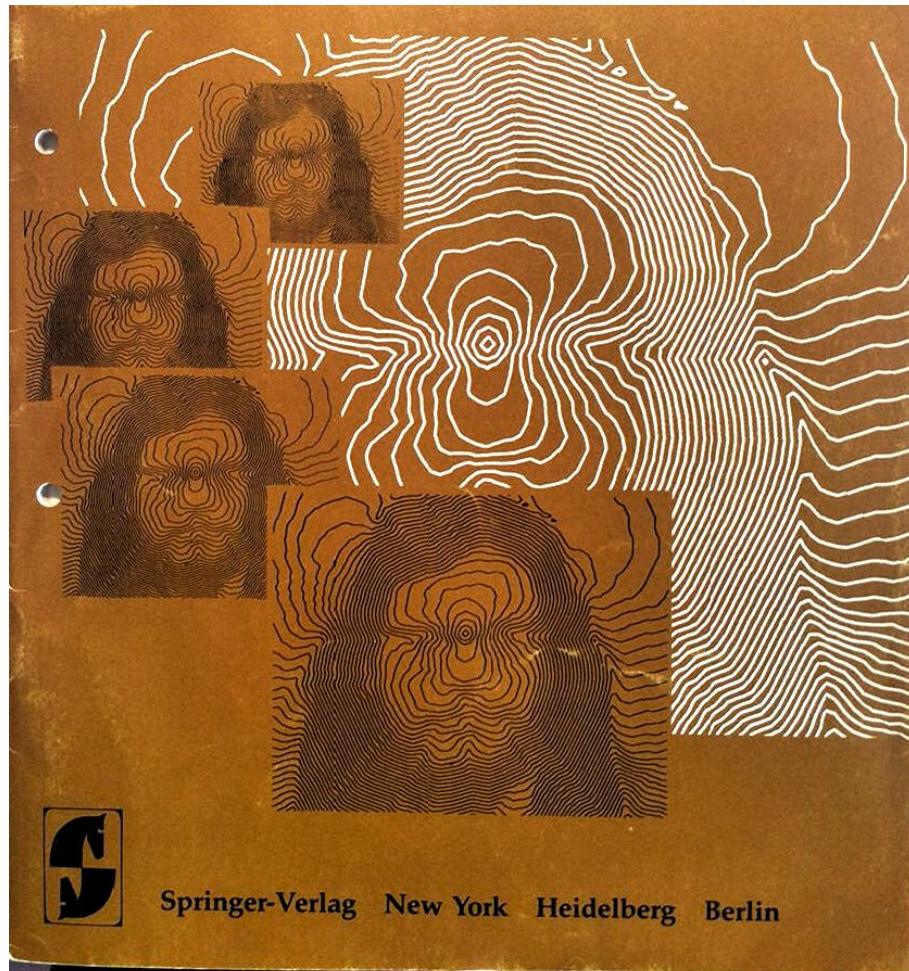
$$\nabla u = i\frac{\omega}{c}\nabla S(\mathbf{x})u, \quad \Delta u = \nabla \cdot \nabla u = i\frac{\omega}{c}\Delta S(\mathbf{x})u + \left(i\frac{\omega}{c}\nabla S(\mathbf{x})\right)^2 u$$

e quindi se trascuriamo ω rispetto a ω^2

$$|\nabla S| = n$$

che rappresenta un'equazione alle derivate parziali del primo ordine, del tutto simile all'equazione di Hamilton-Jacobi ricavata in precedenza (Eq.(2)).

Il significato dell'equazione si può decifrare con questa analogia: supponiamo di avere una fotografia su una lastra tradizionale e sia $\rho(x, y)$ la densità dei grani impressi sulla foto. L'equazione $|\nabla S| = \rho$ ci dice che la funzione S è caratterizzata da linee $S = \text{costante}$ che sono tanto più vicine quanto più grande è ρ . Se disegniamo un fascio di curve di livello per S il risultato, visto da vicino è incomprensibile, ma da lontano, dove le curve non si vedono più e si coglie solo la figura nel suo insieme, il nostro occhio è in grado di ricostruire l'immagine originale.



CAPITOLO 3

Onde materiali - L'equazione di Schroedinger

1. La Matematica delle onde

1.1. Onde piane. Si parte dall'equazione d'onda¹

$$\Delta\varphi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{x}, t)}{\partial t^2}$$

che ammette come soluzioni elementari le “onde piane”

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = A \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t\}$$

Compaiono due costanti, il “vettore d'onda” \mathbf{k} e la frequenza² ω . Il significato di queste due costanti è semplice: l'onda si ripete periodicamente nel tempo $\varphi(., t+T) = \varphi(., t)$ se $T = 2\pi/\omega$; T si dice il “periodo” dell'onda piana. Inoltre l'onda si ripete periodicamente nella direzione del vettore \mathbf{k} con periodicità $|\mathbf{k}|$, cioè $\varphi(\mathbf{x} + 2\pi\mathbf{k}/|\mathbf{k}|^2, t) = \varphi(\mathbf{x}, t)$. La grandezza $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ è detta la “lunghezza d'onda”. Naturalmente ω e λ sono legate tra loro dalla velocità di fase c . Infatti sostituendo nell'equazione d'onda si trova (teniamo conto che $\Delta = \nabla \cdot \nabla$ e ogni derivata rispetto a una coordinata equivale a moltiplicare per la corrispondente componente del vettore)

$$-\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} \varphi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\omega^2}{c^2} \varphi(\mathbf{x}, t)$$

e quindi $|k| = \omega/c$ e $\lambda = 2\pi c/\omega = c/\nu$. Il rapporto $\omega/|\mathbf{k}|$ è detta “velocità di fase” dell'onda, da distinguere dalla velocità, detta “di gruppo” con cui si propaga un fenomeno ondoso generale ottenuto per sovrapposizione di onde piane e che, come vedremo, è data dalla derivata $d\omega/dk$.

1.2. Pacchetti d'onda. Consideriamo il caso di una teoria dispersiva, retta da un'equazione d'onda lineare, per la quale perciò siamo autorizzati a considerare soluzioni costruite come sovrapposizioni lineari di onde piane; si usa definire un “pacchetto d'onde” una funzione così costruita

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \int d^3k \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega(\mathbf{k})t\} a(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0)$$

dove $a(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0)$ è una funzione concentrata prevalentemente in un intorno del vettore \mathbf{k}_0 , ad es. una semplice Gaussiana

$$a(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0) = A \exp\left\{-\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2\sigma}\right\}.$$

¹Il simbolo Δ indica sempre l'operatore differenziale $\nabla \cdot \nabla \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ed è denominato “il laplaciano”.

²Per frequenza si intende spesso la costante $\nu = \omega/2\pi$; ricordiamoci che $\hbar\omega = h\nu$.

Se esaminiamo il caso di una Gaussiana con σ molto piccola possiamo studiare la forma dell'onda nell'approssimazione in cui sviluppiamo $\omega(\mathbf{k})$ in serie di Taylor intorno al valor medio \mathbf{k}_0 ; si trova

$$\begin{aligned}\varphi(\mathbf{x}, t) &= A \int d^3k \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t\} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2\sigma}\right\} \\ &= A \int d^3k \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i(\omega(\mathbf{k}_0) + \nabla\omega(\mathbf{k}_0) \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0))t + \dots\} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2\sigma}\right\} \\ &= A e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - i\omega(\mathbf{k}_0)t} \int d^3k \exp\left\{-\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2\sigma} + i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot (\mathbf{x} - \nabla\omega(\mathbf{k}_0)t) + \dots\right\} \\ &\approx A e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - i\omega(\mathbf{k}_0)t} \Phi(\mathbf{x} - \nabla\omega(\mathbf{k}_0)t)\end{aligned}$$

Da questa formula si impara che c'è una fase comune corrispondente all'onda piana con vettore d'onda \mathbf{k}_0 e questa viene modulata da un fattore che risulta però approssimativamente funzione solo di $\mathbf{x} - \nabla\omega(\mathbf{k}_0)t$. Ciò significa che il pacchetto d'onde si propaga nello spazio ad una velocità che non coincide con la velocità di fase, bensì con la grandezza

$$\mathbf{v}_g = \nabla\omega(\mathbf{k})$$

che viene denominata "velocità di gruppo" dell'onda dispersiva. Naturalmente nel caso delle onde luminose nel vuoto si ha $\omega = c|k|$ e la velocità di gruppo coincide con la velocità di fase c , infatti il gradiente del modulo del vettore d'onda è dato dal versore $\mathbf{k}/|\mathbf{k}|$. Vedremo il caso delle "onde di De Broglie" per le quali $\omega(\mathbf{k}) \propto \mathbf{k}^2$ e in quel caso velocità di gruppo e velocità di fase non coincidono.

1.3. Onde di materia. L'idea di De Broglie, esposta nella sua Tesi di dottorato che fu inviata ad Einstein per un giudizio, fu quella di ipotizzare che ogni particella materiale avesse associata una lunghezza d'onda secondo la sua formula

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

dove h è la costante di Planck e $p = |\mathbf{p}|$ è il modulo del momento lineare. Questa formula va messa insieme a quella di Planck $E = h\nu$ e forma una relazione invariante relativistica tra il quadrimomento $p_\mu = (E, \mathbf{p})$ e il quadrivettore $\eta_\mu = (\omega, \mathbf{k})$

$$p_\mu = \hbar\eta_\mu$$

Quanto vale la lunghezza d'onda di De Broglie per elettroni di $1eV, 10eV, 100eV, 1keV$? Il modo più semplice di effettuare il calcolo dell'ordine di grandezza (è quello che interessa) è il seguente: prendiamo il caso di un elettrone non-relativistico, allora

$$p = \sqrt{2mE}, \lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2mE} = 2\pi\hbar c/\sqrt{2mc^2 E} \approx 400\pi MeV fm/\sqrt{1.0MeV \times nMeV \times 10^{-6}}$$

dove n varia tra 1 e 1000 nella lista precedente. Troviamo allora $\lambda \approx 12.57\text{\AA}/\sqrt{n} \equiv 12.57\text{\AA}/\sqrt{E/(eV)}$.³ Esperimenti effettuati da Davisson e Germer nel 1927, utilizzando fasci di elettroni lenti ($50eV$), confermarono il fenomeno della interferenza elettronica in accordo con l'idea di De Broglie.⁴ Si tratta perciò di individuare un quadro teorico che possa inglobare l'idea di De Broglie in una nuova meccanica che valga per le particelle a livello atomico. Ci sono vari possibili punti di partenza. Noi ci affidiamo a Enrico Fermi e alle sue lezioni di Meccanica Quantistica tenute a Chicago nel 1954.

³Per elettroni aventi energia molto maggiore la formula non è più corretta, ma è necessario applicare direttamente la formula di de Broglie: si esprime allora il momento in MeV/c e si ha semplicemente $\lambda = 2\pi\hbar/p = 2\pi\hbar c/pc \approx 400\pi MeV fm/pc$, ad es. al LEP si aveva $pc \approx 200 GeV$ e $\lambda \approx 6 \times 10^{-3} fm$.

⁴Si veda ad es. [Bor62], Ch. IV, 6.

Quantum MechanicsE.Fermi Physics 34/
Winter 1954

1-1

1- Optics - Mechanics analogy:Dictionary

Mass point	Wave packet
Trajectory	Ray
Velocity (v)	Group velocity (v)
No simple analog	Phase velocity (v_p)
Potential function of position $V(x)$	Refractive index (n or v_r)
(1) Energy (W)	function of position
$W = W(v)$	Frequency (dispersive medium) $v(v, x)$

First: Trajectory = Ray

from Maupertuis from Fermat

(2) $\int \sqrt{W-U} ds = \min$; ~~(3) $\int \frac{ds}{v} = \min$~~ (3)

Proof of Maupertuis:

$$\delta \int \sqrt{W-U} ds = \int \left(\sqrt{W-U} \delta s - \frac{\delta U}{2\sqrt{W-U}} ds \right) = 0$$

use $\delta s = \int \frac{dx}{ds} \delta ds$, $\delta U = \int \frac{\partial U}{\partial x} \delta x$

and part. integr., Find minimum equations

$$\frac{d}{ds} \left(\sqrt{W-U} \frac{dx}{ds} \right) = -\frac{1}{2\sqrt{W-U}} \frac{\partial U}{\partial x}$$

use $V = \sqrt{\frac{E}{m}} \sqrt{W-U}$, $dt = \frac{ds}{v} = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{ds}{\sqrt{W-U}}$

 $\hookrightarrow m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}$ Therefore: (2) is trueProof of Fermat because of eq. of motion

$$\int \frac{dt}{v} = \min \rightarrow \gamma \int \frac{ds}{v} = \min \rightarrow \int \frac{ds}{v} = \min \rightarrow \text{No of waves} = \infty$$

means: no of waves stationary: hence positive interference.

- 1 -

Fermi parte dalla analogia formale tra ottica e meccanica classica che si può evidenziare come in figura che riproduce la prima pagina delle sue Lezioni. Il parallelo tra traiettoria e raggio luminoso è fissato dai due principi variazionali (Maupertuis e Fermat)

(4)
$$\delta \int \sqrt{E - V(x)} ds = 0$$

(5)
$$\delta \int n(\omega, x) ds = 0$$

È chiaro che dai due principi variazionali scaturiscono le stesse curve come traiettoria e raggio luminoso se esiste una corrispondenza $E \leftrightarrow \omega$ e se vale una relazione di proporzionalità tra indice di rifrazione e $\sqrt{E - V}$. Conviene introdurre la velocità di fase v_f inversamente proporzionale

all'indice di rifrazione e quindi richiediamo

$$\frac{1}{v_f} = f(\omega) \sqrt{E(\omega) - V(\mathbf{x})}$$

con il fattore di proporzionalità da determinarsi. L'idea di base è che vogliamo determinare le condizioni affinché un pacchetto d'onde che si muove come abbiamo visto con velocità identificata con la velocità di gruppo descriva le stesse traiettorie della particella che segue la meccanica di Newton. Per questo imponiamo che $v_g = v_p = \sqrt{\frac{2}{m}(E - V(\mathbf{x}))}$. La velocità di gruppo è data da $v_g = d\omega/dk$, ma risulta più efficace rovesciare la relazione e scrivere

$$\frac{1}{v_g} = \frac{dk}{d\omega} = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right).$$

Ora $\lambda = v_f/\nu = 2\pi v_f/\omega$ e quindi

$$\frac{1}{v_g} = \frac{dk}{d\omega} = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{\omega}{v_f} \right) = \frac{d}{d\omega} (\omega f(\omega) \sqrt{E - V(x)}).$$

A questo punto abbiamo una equazione

$$\frac{d}{d\omega} (\omega f(\omega) \sqrt{E - V(x)}) = \frac{1}{v_p} = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{E - V(\mathbf{x})}}$$

Ne segue

$$\frac{d}{d\omega} [\omega f(\omega)] \sqrt{E - V} + \frac{\omega f(\omega) E'(\omega)}{2\sqrt{E - V}} = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{E - V(\mathbf{x})}}$$

o anche, riarrangiando i vari termini

$$\frac{d}{d\omega} [\omega f(\omega)] = \left(\sqrt{\frac{m}{2}} - \frac{1}{2} \omega f(\omega) E'(\omega) \right) / (E - V(\mathbf{x}))$$

A questo punto notiamo che il membro di sinistra dell'equazione *non dipende da x* e l'unica possibilità è che entrambi i membri dell'equazione siano uguali a zero! Per convincersene basta derivare rispetto a x , a sinistra abbiamo 0 e a destra rimane il numeratore della frazione moltiplicato per la derivata del denominatore, che non è nullo a meno del caso banale $V = \text{costante}$. Dunque

$$\omega f(\omega) = K$$

per una qualche costante K , e anche

$$\frac{1}{2} K E'(\omega) = \sqrt{\frac{m}{2}} \Rightarrow E(\omega) = \frac{\sqrt{2m}}{K} (\omega - \omega_0)$$

La relazione tra E ed ω è quindi di proporzionalità; la costante di integrazione ω_0 si può porre uguale a zero sfruttando il fatto che anche $V(x)$ è a priori definita a meno di una costante additiva, e la costante di proporzionalità $\frac{\sqrt{2m}}{K}$ che ha le dimensioni di un'azione deve essere identificata con la costante di Planck. Dunque $K = \sqrt{2m}/\hbar$, una relazione che utilizzeremo tra poco. Rimane da sfruttare la relazione da cui siamo partiti, quella che individua la velocità di fase in funzione delle grandezze meccaniche:

$$v_f = \frac{1}{f(\omega) \sqrt{E - V}} = \frac{\sqrt{2m} \omega}{\omega f(\omega) p}$$

dove si è richiamata la relazione tra energia cinetica e momento lineare p . Inserendo il valore di K e il legame tra velocità di fase e frequenza $\lambda\nu = v_f$ otteniamo infine

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$$

che è la relazione di De Broglie mentre abbiamo anche ricavato

$$E = \hbar\omega$$

che è la relazione di Planck-Einstein.

Riassumendo: partendo dall'analogia tra meccanica e ottica, consistente nell'identità formale tra i due principi variazionali, e richiedendo che la velocità della particella soggetta a una qualunque energia potenziale $V(\mathbf{x})$ coincida con la velocità di gruppo di un pacchetto d'onde abbiamo ricavato entrambe le relazioni di Planck-Einstein e di De Broglie – senza fare esperimenti! Ma gli esperimenti (Davisson e Germer) sono stati fondamentali per convincere i Fisici che l'idea di De Broglie non era una pura fantasia. In effetti già ai tempi di Hamilton si era ben coscienti di questa analogia formale tra meccanica e ottica e si usavano tecniche di calcolo comuni, ma nessuno prima di De Broglie si era avventurato ad ipotizzare una natura ondulatoria delle particelle materiali. Sappiamo che anche in ottica c'era stato a lungo un dibattito sulla natura della luce, a partire da Newton, natura corpuscolare o ondulatoria della luce, poi risolta (temporanenamente!) a favore della teoria ondulatoria in seguito agli esperimenti di Fresnel.

2. L'equazione delle onde materiali

Le onde di frequenza assegnata ω soddisfano l'equazione di Helmholtz

$$\Delta u(\mathbf{x}) + \left(\frac{\omega}{v_f} \right)^2 u(\mathbf{x}) = 0$$

Se sostituiamo $\frac{\omega}{v_f} = K \sqrt{E - V(\mathbf{x})} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E - V(\mathbf{x})}$ otteniamo

$$\Delta u(\mathbf{x}) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\mathbf{x})) u(\mathbf{x}) = 0$$

che coincide con l'equazione per le onde materiali introdotta da Erwin Schrödinger⁵ nel 1926. È preferibile riscrivere l'equazione nella forma

$$(6) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) = E u(\mathbf{x})$$

Si tratta di un'equazione alle derivate parziali del secondo ordine definita in tutto lo spazio; a scopo mnemonico è utile notare che il membro di sinistra, per un'onda piana, si riduce a $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ e per la relazione di de Broglie $\hbar k = p$, dunque

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right) u = E u$$

Il membro di sinistra cioè si ottiene applicando $\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ alla funzione d'onda u e l'equazione consiste nell'affermare che questo coincide con $E u$. Al di fuori delle onde piane naturalmente la scrittura $\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ è da prendersi momentaneamente come un trucco mnemonico, ma ha in realtà un significato più profondo.

⁵Annalen der Physik (4) **79**, 1926, (si trova in [dropbox//Articoli/Schroedinger-1926](#)).

Ora chiediamoci se esiste una formulazione in cui compaia esplicitamente il tempo. Dato che l'Eq.(6) è legata a onde periodiche in cui la frequenza è fissata dalla relazione di Einstein-Planck, possiamo legittimamente considerare l'onda come formata dal fattore che dipende da x e da un fattore che contiene la dipendenza dal tempo $\exp\{-i\omega t\}$. Su una funzione della forma $u(x) \exp\{-i\omega t\}$ la moltiplicazione per $E = \hbar\omega$ è equivalente ad applicare una derivata rispetto al tempo, e quindi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{x})\right) u(\mathbf{x}) e^{-iEt/\hbar} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(u(\mathbf{x}) e^{-iEt/\hbar}\right)$$

Dal momento che l'equazione precedente è lineare nella funzione d'onda siamo autorizzati a comporre soluzioni più generali di quelle periodiche semplicemente combinando linearmente soluzioni corrispondenti a valori diversi di energia. L'equazione generale che descrive l'evoluzione nel tempo della funzione per le onde di materia è perciò *l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo*

$$(7) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{x})\right) \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t)$$

Una volta stabilita l'equazione si tratta di esplorarne le proprietà matematiche e di cercarne una corretta e convincente interpretazione fisica. Si nota che l'equazione è molto diversa dall'equazione d'onda classica. Prima di tutto è del primo ordine nel tempo e contiene inoltre esplicitamente un coefficiente immaginario, per cui le soluzioni saranno in generale funzioni complesse. Sicuramente l'equazione non rispetta il principio di relatività. La storia dice che Schrödinger cercò inizialmente un'equazione in accordo con la Relatività, ma in seguito a risultati non soddisfacenti nell'applicazione alla struttura fine dei livelli di energia atomici pensò bene di ridurre l'equazione alla forma Eq.(7) che, come vedremo, è non-relativistica nel senso che soddisfa il principio di relatività galileiano.

2.1. L'equazione di Schrödinger per la particella libera. L'equazione assume una forma molto semplificata nel caso in cui $V(x) \equiv 0$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t)$$

Se poi consideriamo il caso di una sola dimensione spaziale, ci riduciamo a un'equazione che ammette una soluzione generale facilmente ottenibile con la trasformata di Fourier. L'equazione

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$

ammette una famiglia di soluzioni che già conosciamo, le *onde piane*:

$$\psi_k(x, t) = A_k \exp\{ikx - i\omega t\}$$

I due parametri ω e k sono legati tra loro. Sostituendo infatti nell'equazione troviamo

$$i\hbar (-i\omega) \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2) \psi$$

e dunque $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Da questo ritroviamo la relazione di de Broglie, infatti la lunghezza d'onda è $\lambda = 2\pi/k$, mentre la relazione di dispersione $\omega(k)$ è data dalla relazione

$$\omega(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

e di conseguenza la velocità di gruppo coincide con $\hbar k/m$ ossia "momento-lineare/massa" come in meccanica classica, con il momento p dato da $p = \hbar k$. Tutto questo ci conforta che la relazione

di de Broglie è codificata nell'equazione di Schroedinger. Una soluzione generale si ottiene per sovrapposizione arbitraria di onde piane

$$(8) \quad \psi(x, t) = \int dk A(k) \exp\{ikx - i\omega t\}$$

La soluzione generale ci permette di risolvere il problema dinamico che consiste nel determinare la soluzione a un tempo $t > 0$ nota la funzione d'onda a un tempo iniziale ($t = 0$). Infatti l'ampiezza $A(k)$ è determinata conoscendo la $\psi(x, 0)$:

$$\psi(x, 0) = \int dk A(k) \exp\{ikx\} \Rightarrow A(k) = \frac{1}{2\pi} \int dx \psi(x, 0) \exp\{-ikx\}$$

Per semplicità consideriamo il caso di una funzione ψ che all'istante $t = 0$ sia data da una Gaussiana:

$$\psi(x, 0) = \mathcal{N} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma}\right\}$$

Allora l'ampiezza $A(k)$ è a sua volta una Gaussiana:

$$A(k) = \frac{\mathcal{N}}{2\pi} \int dx \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma} - ikx\right\} = \frac{\mathcal{N}}{2\pi} \sqrt{2\pi\sigma} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma k^2\right\} = \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma k^2\right\}$$

Inserendo questa espressione di $A(k)$ nell'Eq. (8) troviamo

$$\psi(x, t) = \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \int dk \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma k^2 + ikx - i\frac{\hbar k^2}{2m}t\right\}$$

L'integrale si calcola in quanto è ancora della forma Gaussiana:

$$\psi(x, t) = \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \int dk \exp\left\{-\frac{1}{2}(\sigma + i\hbar t/m)k^2 + ikx\right\}$$

Rispetto alla forma standard

$$(9) \quad \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma} + iyx\right\} = e^{-\frac{1}{2}\sigma y^2}$$

abbiamo da sostituire $\sigma \rightarrow \sigma' = 1/(\sigma + i\hbar t/m)$ e cioè

$$\psi(x, t) = \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma + i\hbar t/m}} \exp\left\{-\frac{x^2}{2(\sigma + i\hbar t/m)}\right\}$$

Per capire meglio la natura della soluzione, calcoliamo il modulo quadro $|\psi|^2$

$$|\psi(x, t)|^2 = \mathcal{N}^2 \frac{\sigma}{\sqrt{\sigma^2 + (\hbar t/m)^2}} \exp\left\{-\frac{\sigma}{\sigma^2 + (\hbar t/m)^2} x^2\right\}$$

Si vede che $|\psi|^2$ è data da una Gaussiana la cui larghezza dipende dal tempo secondo la relazione

$$\sigma(t) = \sigma + (\hbar t/m)^2/\sigma$$

il che significa che il diagramma della funzione si allarga nel tempo a un ritmo tanto più sostanzioso quanto più era piccola la larghezza σ all'istante iniziale. Il risultato sembra implicare che un pacchetto d'onde gaussiano si allarga nel tempo, cioè il suo parametro σ , che in statistica ha il significato di scarto quadratico medio, aumenta quadraticamente nel tempo. Se questo fosse vero in generale avremmo una rottura dell'invarianza delle leggi della meccanica rispetto all'inversione temporale, cioè l'equazione di Schroedinger descriverebbe un fenomeno *irreversibile*. Dimostreremo formalmente che l'equazione è in realtà invariante $t \rightarrow -t$. Ma nel caso che abbiamo sott'occhio il malinteso è dovuto al fatto che abbiamo preso in esame un pacchetto d'onde al tempo iniziale con σ reale. Infatti se invece fosse $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$ la soluzione corrisponderebbe a

$\sigma_2(t) = \sigma_2 + \hbar t/m$ e la larghezza della $|\psi(x, t)|^2$ sarebbe data da $\sigma_1^2 + (\sigma_2 + \hbar t/m)^2$; nel caso in cui σ_2 fosse negativa si avrà un periodo iniziale in cui la larghezza del pacchetto diminuisce per poi a tempi grandi tornare a crescere, e quindi non c'è simmetria "nella freccia del tempo".

PROBLEMA 6. *Calcolare la soluzione $\psi(x, t)$ a partire da $\psi(x, 0) = \mathcal{N} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma} + ik_0 x\right\}$*

SOLUZIONE. *Il calcolo è simile a quanto effettuato in precedenza. Si trova*

$$A(k) = \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma(k - k_0)^2\right\}$$

da cui

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \int dk \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma(k - k_0)^2 + ikx - i\frac{\hbar k^2}{2m}t\right\} \\ &= \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \int dk \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma k^2 + i(k + k_0)x - i\frac{\hbar(k + k_0)^2}{2m}t\right\} \\ &= \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \exp\{ik_0 x - i\hbar k_0^2 t / 2m\} \int dk \exp\left\{-\frac{1}{2}(\sigma + i\hbar t/m)k^2 + ik(x - \hbar k_0 t / m)\right\} \\ &= \mathcal{N} \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma + i\hbar t/m}} \exp\{ik_0 x - i\hbar k_0^2 t / 2m\} \exp\left\{-\frac{(x - \hbar k_0 t / m)^2}{2(\sigma + i\hbar t/m)}\right\} \end{aligned}$$

La soluzione è facilmente interpretabile. Il fattore addizionale $e^{ik_0 x}$ nella funzione all'istante iniziale fa sì che la $\psi(x, t)$ evolve in modo simile a prima ma il centro della Gaussiana si sposta con velocità di gruppo $v_g = \hbar k_0 / m$ come prevedibile. Conclusione: moltiplicare la ψ per il fattore $e^{ik_0 x}$ equivale a conferire alla funzione d'onda una velocità iniziale v_g e la soluzione si configura come la stessa di prima ma riferita a un sistema inerziale in moto con la stessa velocità. Questo apre il problema: come si comporta l'equazione di Schroedinger sotto una trasformazione di riferimento inerziale? Vedremo più avanti che si ha proprio una forma di invarianza Galileiana.

◀

2.2. Proprietà matematiche dell'equazione di Schroedinger. L'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo è del primo ordine rispetto al tempo. Questo significa che la funzione ψ al tempo $t = 0$ contiene tutte le informazioni necessarie per calcolare la funzione a un tempo successivo. Abbiamo visto già che l'equazione ammette invarianza rispetto alle trasformazioni di Galileo. Controlliamo ora che l'equazione è anche *reversibile*. Il particolare che la rende reversibile è la presenza del fattore immaginario di fronte alla derivata temporale. In effetti un'equazione apparentemente simile

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{2}D \Delta \phi$$

che descrive la propagazione del calore non è reversibile in quanto la diffusione del calore in un mezzo conduttore è un fenomeno tipicamente *irreversibile*. Al contrario ci aspettiamo che l'equazione di Schroedinger sia reversibile, dal momento che rappresenta la teoria ondulatoria sottostante alla meccanica classica, ottenibile nel limite di lunghezza d'onda molto piccola. La ricetta è semplice: se nel tempo T la funzione d'onda evolve da $\psi(x, 0)$ a $\psi(x, T)$ si definisce $\mathcal{T}\psi(x, T) = \overline{\psi(x, T)}$. Ma la funzione $\mathcal{T}\psi$ soddisfa la stessa equazione della ψ a patto di cambiare t in $-t$. Un argomento più elaborato, fatto su misura per la particella libera, è il seguente: la soluzione generale dell'equazione è

$$\psi(x, T) = \int c(k) e^{ikx - i\hbar k^2 T / 2m} dk$$

Se prendiamo il coniugato complesso e facciamo evolvere ancora di un tempo T si ottiene

$$\mathcal{T}\psi(x, 2T) = \int \overline{c(k)} e^{-ikx+i\hbar k^2 T/2m-i\hbar k^2 T/2m} dk = \int \overline{c(k)} e^{-ikx} dk = \mathcal{T}\psi(x, 0)$$

cioè la funzione d'onda al tempo $2T$ coincide con la funzione iniziale.

PROBLEMA 7. *Dimostrare che l'equazione di Schroedinger per la particella libera ammette invarianza per trasformazioni di Galileo.*

SOLUZIONE. *Si intende affermare che esiste una trasformazione da operare sulla funzione d'onda in modo che passando a coordinate*

$$x' = x - vt, t' = t$$

l'equazione mantenga la sua forma. Iniziamo tuttavia a considerare il problema analogo per la meccanica classica nel formalismo Lagrangiano. Nel sistema inerziale O' che utilizza la coordinata x' la velocità è data da $\dot{x}' = \dot{x} - v$ e di conseguenza la Lagrangiana si trasforma così

$$\mathcal{L}(x, \dot{x}) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{1}{2}m(\dot{x}' + v)^2 = \frac{1}{2}m\dot{x}'^2 + (m v \dot{x}' + \frac{1}{2}m v^2) = \frac{1}{2}m\dot{x}'^2 + \frac{d}{dt}[m v x' + \frac{1}{2}m v^2 t]$$

La Lagrangiana non è invariante ma riceve un incremento che è però la derivata totale di una funzione di (x, t) e come tale questo termine additivo non modifica le equazioni del moto (come si prevede facilmente pensando al principio variazionale). Dobbiamo essere preparati allora al fatto che anche in altri contesti "invarianza rispetto a Galileo" come anche "invarianza rispetto a Lorentz" può comportare una variazione anche non banale degli oggetti matematici che utilizziamo per descrivere la realtà fisica, senza però che venga modificata la Fisica del fenomeno, ossia la forma delle equazioni che reggono il fenomeno fisico. Nel caso dell'equazione di Schroedinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}$$

si tratta di applicare la trasformazione di Galileo che implica

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial t'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t'} \equiv \frac{\partial}{\partial x'} \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial t'}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t'} \equiv \frac{\partial}{\partial t'} - v \frac{\partial}{\partial x'} \end{aligned}$$

Assumiamo che nel cambiamento di sistema inerziale la descrizione dell'onda richieda una trasformazione del tipo

$$\psi(x, t) = e^{i\Lambda(x', t')} \psi(x', t')$$

in altri termini l'onda si comporta come uno scalare a meno della moltiplicazione per un fattore. Dobbiamo richiedere che $\psi(x', t')$ soddisfi la stessa equazione differenziale in modo che ci sia perfetta simmetria tra i sistemi inerziali e che quindi la velocità relativa non compaia nelle equazioni dinamiche. Ora troviamo l'equazione cui deve soddisfare la funzione $\psi(x', t')$ e per semplicità di notazione eliminiamo gli apici:

$$(10) \quad i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} - v \frac{\partial}{\partial x} \right) (e^{i\Lambda(x, t)} \psi(x, t)) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (e^{i\Lambda(x, t)} \psi(x, t))$$

Il membro di sinistra si sviluppa in

$$i\hbar \left(i \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \psi + \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) - i\hbar v \left(i \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \psi + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \left(-\hbar \frac{\partial \Lambda}{\partial t} + \hbar v \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right) \psi - i\hbar v \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Il primo termine è quello che deve sopravvivere per ricostruire l'equazione giusta, mentre gli altri devono sparire combinandosi con termini sulla destra (abbiamo soppresso un fattore comune $e^{i\Lambda}$). Il membro di destra dell'Eq. (10) si sviluppa così :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + 2i \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi \left(i \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right)^2 \right) \right\}$$

I termini da cancellare sono

$$\begin{aligned} \text{Coefficiente di } \psi(x,t) : & -\hbar \frac{\partial \Lambda}{\partial t} + \hbar v \frac{\partial \Lambda}{\partial x} = -i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right)^2 \\ \text{Coefficiente di } \partial \psi(x,t)/\partial x : & -i\hbar v = -i \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \implies \frac{\partial \Lambda}{\partial x} = mv/\hbar \\ \text{e sostituendo nella prima equazione:} & \frac{\partial \Lambda}{\partial t} = \frac{mv^2}{2\hbar} \end{aligned}$$

in definitiva

$$\Lambda(x,t) = (mvx + \frac{1}{2}mv^2t)/\hbar$$

Si conclude che sotto la trasformazione di Galileo l'equazione di Schroedinger per la particella libera si mantiene invariante in forma se operiamo la sostituzione

$$\psi(x,t) \implies \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (mvx + \frac{1}{2}mv^2t) \right\} \psi(x-vt,t)$$

Utilizzando questa relazione possiamo risolvere il problema n.4 praticamente senza fare alcun calcolo!

L'osservatore attento si sarà accorto che c'è una coincidenza, che non può essere casuale, tra l'esponente della formula precedente e la funzione di cui viene modificata la Lagrangiana sotto trasformazione di Galileo... questo fatto troverà spiegazione piena molto più avanti (formulazione di Feynman della Meccanica Quantistica). ▶

PROBLEMA 8. Risolvere l'equazione d'onda indipendente dal tempo per una particella libera confinata in un dominio limitato $0 < x < L_1, 0 < y < L_2, 0 < z < L_3$ richiedendo che la funzione d'onda si annulli sul contorno.

SOLUZIONE. Si tratta di risolvere l'equazione

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

Cominciamo per gradi, affrontando il problema per una sola dimensione spaziale

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

Se introduciamo un parametro $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$ l'equazione si riduce a

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k_1^2 \psi(x) = 0$$

che ha come soluzione generale $\psi(x) = A \sin(k_1 x) + B \cos(k_1 x)$. Dobbiamo ora soddisfare le condizioni sul contorno $\psi(0) = \psi(L_1) = 0$. Deve essere $B = 0$ e $\sin(k_1 L_1) = 0$. Questo implica che il parametro k e quindi l'energia E deve essere ristretto ai soli valori

$$k_1 = n_1 \pi / L_1, n_1 = 1, 2, 3, \dots$$

Troviamo perciò che l'energia della particella può assumere soltanto i valori

$$E_{n_1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1 \pi}{L_1} \right)^2$$

Osserviamo che le condizioni di quantizzazione di Bohr danno un risultato identico. Infatti l'integrale $\frac{1}{2\pi} \oint p dx = n\hbar$ esteso al perimetro del rettangolo $\frac{p^2}{2m} < E, 0 < x < L$ porta a $2L\sqrt{2mE} = 2\pi n\hbar$.

Per affrontare il problema in tre dimensioni cerchiamo una soluzione di tipo fattorizzato

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$$

Dall'equazione si ricava

$$X''(x) Y(y) Z(z) + X(x) Y''(y) Z(z) + X(x) Y(y) Z''(z) + \frac{2mE}{\hbar^2} X(x) Y(y) Z(z) = 0$$

Ora dividiamo per ψ e troviamo

$$\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{Y''(y)}{Y(y)} + \frac{Z''(z)}{Z(z)} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

Questa è una identità in x, y, z e può sussistere solo se i rapporti $\frac{X''(x)}{X(x)}$, $\frac{Y''(y)}{Y(y)}$ e $\frac{Z''(z)}{Z(z)}$ sono separatamente delle costanti; per convincersene basta ad esempio derivare rispetto a x trovando $\frac{d}{dx} \frac{X''(x)}{X(x)} = 0$ e così per gli altri tre rapporti. Sia perciò

$$X''(x) = -k_1^2 X(x), \quad Y''(y) = -k_2^2 Y(y), \quad Z''(z) = -k_3^2 Z(z)$$

con la condizione $k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = 2mE/\hbar^2$. Come per il caso di una dimensione troviamo che la soluzione per ogni direzione è una funzione seno con argomento $k_i x_i$ e la condizione di annullamento sul bordo impone $k_i = n_i \pi / L_i$. Per l'energia troviamo allora

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right]$$

◀

In corrispondenza a questi valori di energia la funzione d'onda ha questa forma:

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \mathcal{N} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_3}\right)$$

Che cosa si impara da questo calcolo? L'equazione di Schroedinger è ammette soluzioni per opportuni valori di E , in generale non per tutti. L'insieme di valori $\{E\}$ per i quali l'equazione ammette soluzioni si dice *lo spettro di energia* della particella quantistica. I singoli valori di energia sono detti *gli autovalori dell'energia* e le soluzioni ψ_{n_1, n_2, n_3} sono denominate *le autofunzioni dell'energia*. In un caso semplice (particella confinata all'interno di una scatola) l'equazione è in grado di riprodurre i livelli di energia previsti con la quantizzazione di Bohr! Verrebbe da tentare subito il calcolo dello spettro per il modello di atomo più semplice (idrogeno) che sarà caratterizzato dall'equazione di Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{e^2}{r} \psi = E \psi$$

e tuttavia per la soluzione di questa equazione è necessario procedere a tappe di avvicinamento sviluppando le tecniche necessarie.

Phys 341 - 1954

8-1

8-
hydrogen atom

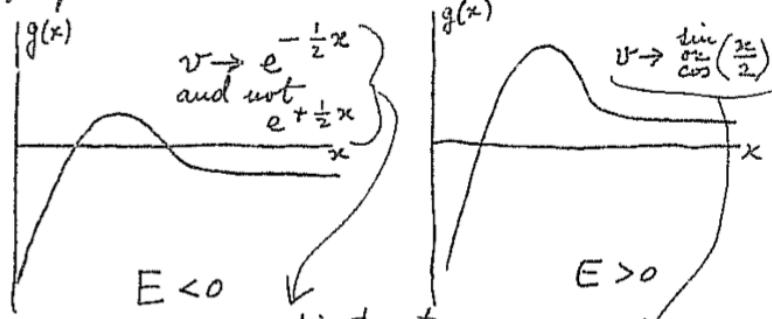
(1) $V = -\frac{Ze^2}{r}$ (Neglect nuclear motion)
Radial equation (7-7) $\frac{m}{M}$ will be reduced
mass

(2) $r''(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) r'(r) = 0$

Put

(3) $\begin{cases} x = 2r/r_0 & r_0 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|E|}} \\ A = \frac{Ze^2}{2r_0|E|} = \sqrt{\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2|E|}} \end{cases}$

(4) $\frac{d^2v}{dx^2} + \left(\pm \frac{1}{4} + \frac{A}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) v = 0$ $+ \text{ for } E > 0$
 $- \text{ for } E < 0$

Graphical discussion $g(x)$ 

therefore adjustment
required. Only
discrete values of E ..

no condition
needed at $x \rightarrow \infty$
All $E > 0$ allowable

Assume $E < 0$ — Case of discrete e.vales,

3. La soluzione dell'equazione di Schroedinger in un caso semplice: la "buca di potenziale"

PROBLEMA 9. Determinare lo spettro di energia per il potenziale detto "buca rettangolare" in una dimensione:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } |x| > a \\ -V_0 & \text{per } |x| < a \end{cases}$$

dove le costanti positive a e V_0 sono lasciate imprecise (potrebbero essere $a = 20\text{\AA}$, $V_0 = 2\text{eV}$, ma non avremo bisogno di considerare i valori numerici).

SOLUZIONE. L'equazione si scrive

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

e ne cercheremo le soluzioni per $E < 0$ che corrisponde al caso di una particella classica confinata nell'intervallo $(-a, a)$. La quantizzazione di Bohr ci dà una stima dei livelli energetici: la traiettoria nello spazio delle fasi è costituita da un rettangolo di lato $2a$ lungo x mentre il lato lungo p vale $2\sqrt{2m(E + V_0)}$. Dunque

$$(11) \quad \frac{1}{2\pi} \times 2a \times 2\sqrt{2m(E + V_0)} = n\hbar \implies E_n = -V_0 + \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{2a} \right)^2$$

Esiste un numero finito di livelli in quanto deve risultare $E_n < 0$. Vediamo che cosa ci dice l'eq. di Sch. Dato che il potenziale è costante a tratti conviene suddividere l'asse reale in tre zone I, II, III corrispondenti a $x < -a$, $-a < x < a$, $a < x$. Nelle due zone I e III l'equazione è

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = E \psi(x)$$

mentre in II

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = (E + V_0) \psi(x)$$

Definiamo $\chi = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$ e $k = \sqrt{-2mE}/\hbar$, entrambe le costanti k e χ essendo reali in quanto cerchiamo soluzioni per $-V_0 < E < 0$. Ne segue che la soluzione generale sarà costruita a partire da

$$\psi(x) = \begin{cases} A \exp\{kx\} + A' \exp\{-kx\} & (x < -a) \\ B \cos \chi x + B' \sin \chi x & (|x| < a) \\ C \exp\{kx\} + C' \exp\{-kx\} & (x > a) \end{cases}$$

imponendo condizioni di continuità nei punti $x = -a$ e $x = a$. Dal momento che la $\psi(x)$ deve essere soluzione di un'equazione differenziale del secondo ordine è necessario che essa sia almeno continua con derivata prima continua (la derivata seconda presenta una discontinuità là dove è discontinuo il potenziale $V(x)$). Imporre le condizioni di continuità su ψ e ψ' fornisce quattro equazioni lineari omogenee cui devono soddisfare le costanti A, A', B, B', C, C' . Inoltre la funzione deve risultare almeno limitata in tutto lo spazio, quindi dobbiamo porre $A' = C = 0$ e la soluzione si semplifica a

$$\psi(x) = \begin{cases} A \exp\{kx\} & (x < -a) \\ B \cos \chi x + B' \sin \chi x & (|x| < a) \\ C' \exp\{-kx\} & (x > a) \end{cases}$$

e siamo in presenza ora di un sistema lineare omogeneo di quattro equazioni in quattro incognite. Per semplificarci il compito possiamo fare uso della simmetria del problema. Dal momento che $V(x)$ è una funzione simmetrica del suo argomento ($V(-x) = V(x)$) segue che possiamo sempre individuare una base di soluzioni che hanno la proprietà di essere simmetriche oppure antisimmetriche. Infatti se $\psi(x)$ è soluzione per un dato valore di E allora anche $\psi(-x)$ è soluzione e quindi prendendo le combinazioni lineari $\psi(x) + \psi(-x)$ e $\psi(x) - \psi(-x)$ otteniamo soluzioni di simmetria definita. Allora possiamo cercare soluzioni della forma simmetrica

$$\psi_S(x) = \begin{cases} A \exp\{kx\} & (x < -a) \\ B \cos \chi x & (|x| < a) \\ A \exp\{-kx\} & (x > a) \end{cases}$$

oppure antisimmetrica

$$\psi_A(x) = \begin{cases} -A \exp\{kx\} & (x < -a) \\ B \sin \chi x & (|x| < a) \\ A \exp\{-kx\} & (x > a) \end{cases}$$

La condizione di continuità adesso è sufficiente richiederla nel solo punto $x = a$ e anzi è sufficiente imporre la continuità della derivata logaritmica ψ'/ψ . Si ottiene nei due casi:

- S : $k = \chi \tan \chi a$
- A : $k = -\chi \cot \chi a$

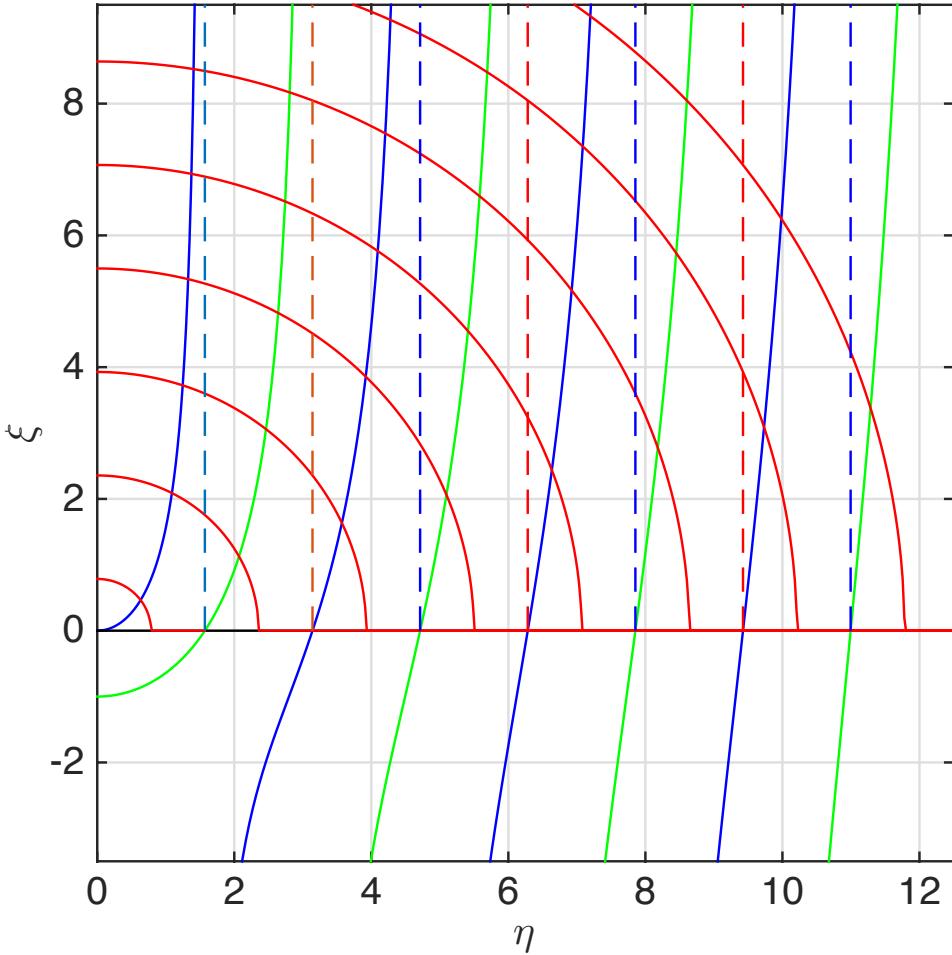
Conviene definire le grandezze adimensionali $\eta = \chi a$, $\xi = ka$. Ricordiamo poi la definizione, da cui discende $\eta^2 + \xi^2 = 2mV_0 a^2/\hbar^2$. Allora siamo ricondotti a cercare le radici del sistema

$$\begin{cases} \eta^2 + \xi^2 = 2mV_0 a^2/\hbar^2 \\ \xi = \eta \tan \eta \end{cases}$$

(caso simmetrico) e

$$\begin{cases} \eta^2 + \xi^2 = 2mV_0 a^2/\hbar^2 \\ \xi = -\eta \cot \eta \end{cases}$$

(caso antisimmetrico). Nel diagramma in figura si vedono gli archi di circonferenza corrispondenti a valori crescenti di V_0 e si possono contare le intersezioni con i rami delle funzioni $\eta \tan \eta$ e $-\eta \cot \eta$. Si nota che per V_0 piccolo esiste una sola radice e questa corrisponde a una soluzione simmetrica; al crescere di V_0 si passa a un intervallo di valori per cui compare anche una soluzione antisimmetrica, poi una seconda soluzione simmetrica e così via.



Si osservi che al crescere del valore di V_0 le intersezioni tendono ad avere una ascissa che si avvicina ai valori multipli di $\pi/2$ che corrispondono agli asintoti verticali individuati dalla linee tratteggiate e quindi possiamo stimare

$$\sqrt{2m(E + V_0)/\hbar} \approx n\pi/2$$

che è esattamente la condizione di quantizzazione di Bohr!. Lo spettro di energia che segue dall'equazione di Schrödinger è perciò in generale diverso da quello previsto dalla "vecchia teoria dei quanta", ma in un opportuno regime quest'ultima costituisce una buona approssimazione. ▲

3.1. Lo spettro nel caso di potenziale lineare con barriera infinita. Consideriamo una particella sottoposta a una forza costante nella direzione negativa dell'asse x e che sia trattenuta sulla semiretta positiva da una forza impulsiva in $x = 0$; l'energia potenziale cioè sia data da

$$V = \begin{cases} Kx & (x > 0) \\ +\infty & (x < 0) \end{cases}$$

Il problema dello spettro di energia può essere studiato utilizzando la teoria delle funzioni di Airy (vedi estratto da Abramowitz-Stegun (“1964 Stegun”) [AS65]). Infatti l’equazione da risolvere è data da

$$\psi''(x) + \left(\frac{2m}{\hbar^2}(E - Kx)\right) \psi(x) = 0$$

e si può ricondurre alla seguente

$$\phi''(\xi) - \xi \phi(\xi) = 0$$

attraverso una semplice trasformazione $x = \alpha\xi + \beta$. Quest’ultima equazione ha come soluzione regolare e a quadrato sommabile nella semiretta positiva la funzione $Ai(\xi)$. Si trova dunque

$$\psi(x) = Ai\left(\frac{x - E/K}{(\hbar^2/2mK)^{1/3}}\right)$$

Dal momento che la barriera infinita a $x = 0$ richiede $\psi(0) = 0$ troviamo che i livelli di energia sono esattamente dati da

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m}\right)^{1/3} (-\xi_n)$$

essendo ξ_n l’ n -esimo zero della funzione $Ai(\xi)$ (tutti sull’asse reale negativo). Dal manuale di Abramowith-Stegun ricaviamo la formula approssimata

$$-\xi_n \approx \left(\frac{3\pi}{8}(4n - 1)\right)^{2/3} + O(n^{-2})$$

ossia

$$E_n \approx \frac{(3\pi K \hbar/2)^{2/3}}{(2m)^{1/3}} (n - 1/4)^{2/3}$$

Questa formula asintotica, valida per n grande, coincide con quanto previsto dalla formula di quantizzazione di Bohr (a parte il termine additivo $-1/4$). Il calcolo numerico dello spettro per il caso $V(x) = \lambda|x|$ ci dà autovalori E_n come in figura. Per n dispari questi coincidono con gli autovalori del caso in cui si mette una barriera infinita in $x = 0$. In questo caso si verifica che la formula asintotica, ottenuta dalla teoria della funzione di Airy, ma alla portata anche della quantizzazione di Bohr, può dare risultati molto accurati. Il punto più delicato riguarda la costante additiva ν nella formula

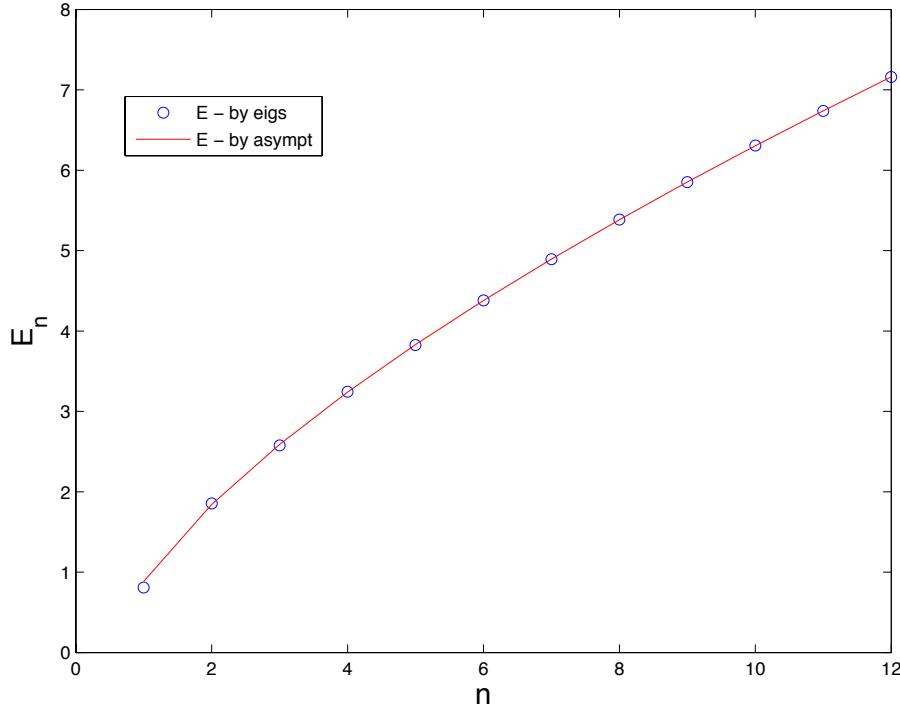
$$\frac{1}{2\pi} \oint p dx = (n + \nu) \hbar .$$

Per un potenziale analitico troveremo che la costante additiva vale $\frac{1}{2}$ (vedi “Approssimazione quasi-classica”) ma essa può assumere un valore diverso nel caso di potenziali con derivata discontinua o addirittura con barriere che impongono condizioni di annullamento. Il calcolo numerico dello spettro è stato effettuato con il programma `schr1D.m` rintracciabile in `dropbox/Lezioni_MQ_2014/matlab/Spettri`. Un aspetto essenziale della tecnica di calcolo, che conferisce una grande precisione al calcolo dello spettro, riguarda l’utilizzazione della routine `eigs` basata sull’algoritmo di Arnoldi. Il nucleo essenziale del programma è riportato di seguito. Si nota che l’Hamiltoniano è definito come la somma di due termini, uno che coinvolge l’energia potenziale e l’altro l’energia cinetica; quest’ultima è definita nella rappresentazione dei momenti attraverso la trasformata di Fourier (`fft`) evitando in tal modo di utilizzare “differenze finite”.

`schr1D.m` (frammento)

```
.....
[Psi,E] = eigs(@Hamilton, N, Neig,'SA',opts);
.....
function Hpsi = Hamilton(psi)
    psixx = real(ifft(K2.*fft(psi)));
    ....
```

```
Hpsi = 0.5* psixx + V .* psi;
end
.....
```

FIGURA 1. Spettro per $V(x) = |x|$.

4. La struttura dell'equazione di Schroedinger

L'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

e quella indipendente dal tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t) = E \psi(\mathbf{x}, t)$$

sono più facili da memorizzare (e da generalizzare a sistemi che coinvolgono più particelle) sfruttando una corrispondenza che è alla base della Meccanica Quantistica nella sua formulazione generale. Consideriamo un'onda piana

$$\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - iEt/\hbar\}$$

La relazione di de Broglie ci dice che il vettore d'onda \mathbf{k} è proporzionale al momento lineare $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Ciò implica che possiamo scrivere

$$\mathbf{p} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - iEt/\hbar\} = -i\hbar \nabla \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - iEt/\hbar\}$$

Viene naturale allora associare al momento lineare l'operatore differenziale

$$(12) \quad \mathbf{p} = -i\hbar \nabla$$

e adottare la convenzione che questa associazione vale per qualunque funzione d'onda. Allora l'equazione di Schroedinger (in entrambe le formulazioni) si potrà scrivere ponendo nel membro di sinistra

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right) \psi$$

un'espressione che ricalca esattamente la formula dell'Hamiltoniana classica. In questa forma l'equazione ha il pregio di essere facilmente ricostruita a partire dalla Hamiltoniana classica e suggerisce la forma che prenderà l'equazione per sistemi più complessi. Ad es. per descrivere un atomo di elio, l'Hamiltoniana classica è data da

$$H(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{|\mathbf{x}_1|} - \frac{2e^2}{|\mathbf{x}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}$$

e ciò suggerisce di introdurre operatori $-i\hbar\nabla_1$ e $-i\hbar\nabla_2$ per i momenti lineari dei due elettroni e una funzione d'onda $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ che è soggetta all'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \left(-\frac{2e^2}{|\mathbf{x}_1|} - \frac{2e^2}{|\mathbf{x}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \right) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = E\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$$

Si ponga attenzione al fatto che così ci troviamo di fronte a una funzione definita *non più nello spazio fisico \mathbb{R}^3* bensì in \mathbb{R}^6 !

Un altro esempio di estensione dell'equazione che ci è suggerita dalla corrispondenza Eq.(12) è dato dalla Hamiltoniana relativistica $H = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$. Troviamo

$$c\sqrt{-\hbar^2 \Delta + m^2c^2} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

e applicando due volte l'operatore Hamiltoniano

$$(-\hbar^2 \Delta + m^2c^2) \psi = -\frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi$$

che si può riscrivere nella forma

$$\left[\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi = 0$$

dove \square è l'operatore di d'Alembert $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta$. L'equazione è detta "equazione di Klein-Gordon" ma fu studiata già da Schroedinger e scartata perché non dava i risultati corretti per la struttura fine dello spettro dell'idrogeno. Si noti che nell'equazione, che è invariante rispetto alle trasformazioni di Lorentz, compare in modo automatico la *lunghezza d'onda Compton* della particella.

4.1. Operatori e osservabili. Così come assegnamo un operatore differenziale al momento lineare (Eq.12) così ad ogni altra osservabile fisica, cioè ad ogni grandezza misurabile, si assegna un operatore lineare, non necessariamente un operatore differenziale. Ad es. alla posizione della particella \mathbf{x} viene assegnato l'operatore *di posizione* \mathbf{q} che agisce sulla funzione d'onda semplicemente moltiplicandola per il suo argomento:

$$(13) \quad \mathbf{q}\psi(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{x}\psi(\mathbf{x})$$

Qualunque funzione di x avrà associato l'operatore $V(q)$ e in definitiva possiamo scrivere l'Hamiltoniano più semplice come $H(p, q) = \frac{1}{2m}p^2 + V(q)$ in termini del quale l'equazione di Scroedinger si scrive

$$H(p, q)\psi(x) = E\psi(x)$$

All'insieme delle funzioni d'onda ψ , che costituisce uno *spazio lineare complesso* a infinite dimensioni si dà una struttura di spazio metrico attraverso il prodotto interno

$$\langle \psi_1, \psi_2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \overline{\psi_2(x)} \psi_1(x)$$

ovvero

$$\langle \psi_1, \psi_2 \rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \overline{\psi_1(\mathbf{x})} \psi_2(\mathbf{x})$$

in tre dimensioni.

4.2. Autovalori e autofunzioni. La struttura dell'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo è quella di un'equazione agli autovalori. Questa era d'altronde l'idea di Schrödinger nel suo primo lavoro del 1926 ("La quantizzazione come problema di valori propri", e valore proprio è sinonimo di "autovalore"). Dunque i livelli energetici dell'atomo sono dati dagli autovalori dell'operatore Hamiltoniano. Anche ogni altra grandezza fisica (ogni "osservabile") ha associato un operatore e i corrispondenti autovalori rappresentano i possibili risultati di una misura della grandezza fisica. Nel caso del momento lineare, le autofunzioni

$$p\psi = \hbar k\psi$$

sono onde piane; nel caso dell'operatore di posizione le autofunzioni sono "distribuzioni di Dirac"

$$q\psi(x) \equiv x\psi(x) = a\psi(x) \implies (x-a)\psi(x) = 0 \implies \psi(x) = \delta(x-a)$$

per la cui definizione rimandiamo al corso di Metodi Matematici per la Fisica. Dalla teoria degli operatori lineari impariamo i fatti seguenti: nell'ipotesi che l'operatore $\mathbf{X}_{\mathcal{O}}$ che rappresenta l'osservabile \mathcal{O} sia un operatore autoaggiunto, allora

- (1) le autofunzioni $\psi_{\mathcal{O}}$ di $\mathbf{X}_{\mathcal{O}}$ formano una base nello spazio di Hilbert
- (2) le autofunzioni sono tra loro ortogonali
- (3) gli autovalori di $\mathbf{X}_{\mathcal{O}}$ sono tutti numeri reali e l'insieme di autovalori costituisce lo **spettro** $\Sigma_{\mathcal{O}}$ di \mathcal{O} .

Dato che parliamo di "base" questo significa che ogni funzione d'onda deve potersi esprimere come una serie

$$\psi(x) = \sum_{\alpha \in \Sigma_{\mathcal{O}}} c_{\alpha} \psi_{\alpha}(x).$$

Nel caso dell'energia, ogni funzione d'onda si può sviluppare sulla base delle autofunzioni (soluzioni dell'equazione di Schroedinger stazionaria)

$$\psi(x) = \sum_{E \in \Sigma_H} c_E \psi_E(x)$$

con il che la soluzione a un tempo qualunque si esprime reintroducendo il fattore di fase $\exp(-i\omega t)$:

$$\psi(x, t) = \sum_{E \in \Sigma_H} c_E \psi_E(x) e^{-iEt/\hbar}$$

4.3. Formalismo di Dirac. Come anticipato, utilizzeremo d'ora in poi a seconda della convenienza la notazione ordinaria per le funzioni d'onda $\psi(\mathbf{x}, t)$ oppure la notazione di Dirac [Dir59] che indica un qualunque vettore di stato con il simbolo

$$(14) \quad | \rangle$$

che viene chiamato "Ket" (un termine che non esiste nel dizionario) e può considerarsi un contenitore per poterci inserire ogni possibile parametro o simbolo tipografico utile a caratterizzare il vettore. Ad es. $|E\rangle$ potrà indicare un autovettore dell'energia, $|+\rangle$ un autovettore con

parità +, cioè simmetrico sotto riflessione spaziale, $| \odot \Lambda \Sigma \rangle$ potrà essere un vettore di stato corrispondente a qualche strana scelta di osservabili. Sia allora $|E\rangle$ un generico autovettore dell'energia. L'insieme degli autovettori costituisce una base ortonormale. Ogni altro vettore può essere rappresentato come sviluppo in serie

$$|\psi\rangle = \sum_E c_E |E\rangle$$

e i coefficienti dello sviluppo sono dati come nella serie di Fourier

$$c_E = \langle E | \psi \rangle$$

dove $\langle E |$, detto “bra”, è il coniugato del ket $|E\rangle$. Mettendo uno accanto all'altro un bra e un ket si ottiene $\langle E | E \rangle$ ossia il prodotto scalare, “bracket” in inglese. Se sostituiamo di nuovo nella relazione precedente troviamo

$$(15) \quad |\psi\rangle = \sum_E \langle E | \psi \rangle |E\rangle \equiv \sum_E |E\rangle \langle E | \psi \rangle$$

Possiamo interpretare questa ultima relazione in questo modo: la giustapposizione di un ket e un bra $|E\rangle \langle E|$ rappresenta un oggetto che applicato un vettore qualunque lo trasforma nel vettore $|E\rangle$ moltiplicato per il numero complesso $\langle E | \psi \rangle$ ossia rappresenta *il proiettore lungo la direzione del vettore $|E\rangle$* , inoltre la somma su tutti i proiettori $\sum |E\rangle \langle E|$ si riduce all'operatore unità (vedi Eq.15). Una base ortonormale è pertanto caratterizzata dalle due relazioni

$$(16) \quad \langle E_i | E_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{relazione di ortonormalità})$$

$$(17) \quad \sum_i |E_i\rangle \langle E_i| = \mathbf{1} \quad (\text{relazione di completezza.})$$

Le stesse relazioni valgono per ogni altra osservabile, tenendo conto che in taluni casi lo spettro, cioè l'insieme degli autovalori, contiene anche una parte di spettro continuo e le somme dovranno essere sostituite da integrali. Ad es. per il momento lineare, se indichiamo con $|p\rangle$ gli autostati che corrispondono a onde piane, le relazioni di ortogonalità e di completezza sono da scrivere nella forma

$$\begin{aligned} \langle p' | p'' \rangle &= \delta(p' - p'') \\ \int dp |p\rangle \langle p| &= \mathbf{1} \end{aligned}$$

Possiamo utilizzare liberamente queste relazioni e ritrovare formule note dall'analisi matematica. Ad es. se $\langle x | \psi \rangle = \psi(x)$ rappresenta la funzione d'onda, inserendo la relazione di completezza sui momenti otteniamo

$$\langle x | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle$$

Se chiamiamo $\phi(p)$ l'ampiezza nello spazio dei momenti, ritroviamo la trasformata integrale di Fourier, infatti $\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\{ixp/\hbar\}$; questo si può dimostrare in base al fatto che $|p\rangle$ è autostato del momento e $\langle x | p \rangle$ è la funzione d'onda che rappresenta l'onda piana. Inoltre la trasformata inversa è automaticamente ricostruita dal formalismo di Dirac:

$$\langle p | \psi \rangle = \int dx \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\{-ixp/\hbar\} \psi(x)$$

dato che $\langle x | p \rangle = \overline{\langle p | x \rangle}$.

4.4. Proprietà spettrali degli operatori in Meccanica Quantistica. Gli operatori lineari che vengono associati a grandezze fisiche in M.Q. sono di un tipo particolare: si dicono “operatori autoaggiunti”, una denominazione che discende dalla definizione di “aggiunto” di un operatore. Se \mathbf{X} è un operatore lineare, il suo aggiunto è definito come \mathbf{X}^\dagger e rispetta la proprietà

$$\langle \phi | \mathbf{X}^\dagger | \psi \rangle \equiv \overline{\langle \psi | \mathbf{X} | \phi \rangle}$$

Se $\mathbf{X}^\dagger = \mathbf{X}$ l'operatore si dice “autoaggiunto”⁶ Ad es. l'operatore momento lineare è autoaggiunto, infatti

$$\begin{aligned} \langle \phi | p \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\phi(x)} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi(x) \psi(x) dx \end{aligned}$$

semplicemente grazie all'integrazione per parti (che introduce un segno “-” riassorbito dalla coniugazione complessa del fattore i). Parimenti l'operatore Hamiltoniano risulta autoaggiunto e così sarà per gli operatori che considereremo in seguito. Gli operatori autoaggiunti si distinguono per la proprietà seguente:

Teorema: Sia \mathbf{X} un operatore autoaggiunto. Allora *i)* gli autovalori di \mathbf{X} sono numeri reali e *ii)* i suoi autovettori formano una base ortogonale.

La dimostrazione è formalmente semplice, ma stiamo mettendo sotto il tappeto molti aspetti di rigore matematico. Dalla relazione

$$\mathbf{X} \psi_\lambda = \lambda \psi_\lambda$$

segue

$$\langle \psi_\lambda | \mathbf{X} \psi_\lambda \rangle = \lambda \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle$$

Ora, il termine a sinistra è reale in forza della proprietà $\mathbf{X} = \mathbf{X}^\dagger$, e quello di destra è il prodotto di λ per un numero reale positivo $\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle \equiv \|\psi_\lambda\|^2$. Dunque λ è reale. Inoltre siano λ_1 e λ_2 due autovalori di \mathbf{X} . Allora

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\lambda_1} | \mathbf{X} \psi_{\lambda_2} \rangle &= \lambda_2 \langle \psi_{\lambda_1} | \psi_{\lambda_2} \rangle \\ \langle \mathbf{X} \psi_{\lambda_1} | \psi_{\lambda_2} \rangle &= \lambda_1 \langle \psi_{\lambda_1} | \psi_{\lambda_2} \rangle \end{aligned}$$

Sottraendo membro a membro, a sinistra abbiamo zero e a destra $(\lambda_1 - \lambda_2) \langle \psi_{\lambda_1} | \psi_{\lambda_2} \rangle$. Se gli autovalori sono differenti i corrispondenti autovettori sono ortogonali. Se $\|\psi_\lambda\|$ è finita, possiamo sempre moltiplicare il vettore per un fattore in modo che $\|\psi\| = 1$. Si dice allora che la base è “ortonormale”, intendendo che è costituita da vettori di lunghezza unitaria e ortogonali tra loro.

5. L'oscillatore armonico

Risolveremo adesso il problema del calcolo dello spettro di energia per l'Hamiltoniano che viene denominato “l'oscillatore armonico in Meccanica Quantistica”:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

Le costanti positive m e ω saranno prese come unità di massa e di frequenza, inoltre siamo autorizzati a lavorare in unità in cui \hbar è pari a uno, infatti nessuna combinazione del tipo $m^\alpha \omega^\beta \hbar^\gamma$

⁶evitiamo sottigliezze legate alla definizione più rigorosa nel caso di operatori non-limitati.

risulta essere adimensionale. Allora il problema consiste nel trovare tutte le autofunzioni e gli autovalori dell'energia a partire dall'equazione

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} x^2 \psi(x) = E \psi(x)$$

Si noti che dal momento che $E/\hbar\omega$ è adimensionale, una volta determinato un autovalore, ad es. $E = \frac{1}{2}$ potremo concludere che in qualunque altro sistema di unità di misura vale $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$.

Un altro modo di procedere consiste nel cambiare variabile indipendente $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi$ e porre $E = \hbar\omega\varepsilon$. L'equazione in cui compare ξ è proprio quella che abbiamo scritto in precedenza.

Dalla considerazione dell'andamento asintotico dell'equazione per x molto grande viene il suggerimento di sostituire alla ψ la nuova funzione incognita $\varphi(x)$ secondo la relazione $\psi = \varphi \exp\{-x^2/2\}$. Calcolando la derivata seconda utilizzando la formula di Lagrange si trova la nuova equazione

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + (2E - 1) \varphi = 0$$

Possiamo cercare soluzioni attraverso lo sviluppo in serie $\varphi(x) = \sum_{n \geq 0} c_n x^n$. Si trova che l'equazione è equivalente a

$$\sum_{n \geq 0} c_n n(n-1) x^{n-2} - 2x \sum_{n \geq 0} c_n n x^{n-1} + (2E - 1) \sum_{n \geq 0} c_n = 0$$

Se nella prima sommatoria sostituiamo $n \rightarrow n+2$ otteniamo infine

$$\sum_{n \geq 0} (c_{n+2} (n+1)(n+2) + (2E - 1 - 2n) c_n) x^n = 0$$

L'equazione quindi richiede che

$$c_{n+2} = -\frac{2E - 1 - 2n}{(n+1)(n+2)} c_n$$

ed è perciò sufficiente "innescare" la ricorrenza specificando valori arbitrari per c_0 e c_1 per ottenere tutta la serie. Si distinguono due casi:

- (1) $E = N + \frac{1}{2}$ per un qualche numero intero $N \geq 0$ e cioè $E - \frac{1}{2} \in \mathbb{Z}^+$;
- (2) $2E - 1 \notin \mathbb{Z}^+$

Nel primo caso la serie si tronca dopo l' N -simo termine; la funzione $\varphi(x)$ risulta essere un polinomio di grado N e dunque $\psi(x)$ è un'autofunzione accettabile in quanto a quadrato sommabile (il fattore gaussiano va a zero più rapidamente di qualunque polinomio per $x \rightarrow \infty$). Lo spettro dell'energia pertanto include tutti i valori $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. Si noti che la condizione di quantizzazione di Bohr dà un risultato che differisce solo per il termine $\frac{1}{2}\hbar\omega$. Per ottenere questo risultato si deve calcolare l'area nello spazio delle fasi racchiuso dalla curva $H(p, q) = E$; si tratta di un'ellisse di semiassi $\sqrt{2mE}$ e $\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$ che ha pertanto l'area $A = 2\pi E/\omega$ e questa deve essere posta uguale a un multiplo intero della costante di Planck.

Un'analisi più attenta ci dice che nel caso $E = N + \frac{1}{2}$, sono diversi da zero i coefficienti c_N, c_{N-2}, \dots, c_0 se N è pari, oppure c_N, c_{N-2}, \dots, c_1 se N è dispari. Nel primo caso c_1 è ancora indeterminato, ma deve essere posto uguale a zero, altrimenti la soluzione non sarebbe un polinomio; per N dispari è c_0 che deve essere posta uguale a zero. Si conclude che il polinomio è formato da potenze pari di x per N pari e da potenze dispari di x per N dispari. In altri termini le soluzioni sono funzioni $\psi_n(x)$ aventi parità n , il che è in accordo con il risultato generale che vale per energia postenziale simmetrica sotto riflessione dell'asse x ($V(-x) = V(x)$).

Resta da discutere il secondo caso. Se $2E - 1 \notin \mathbb{Z}^+$ ciò implica che la serie non si interrompe a dare un polinomio ma deve essere risommata. Ora se consideriamo la serie a partire da un indice molto grande $n \geq N$ il rapporto tra coefficienti consecutivi tende a $2/n$ e questo rapporto è quello che vale per la funzione $\exp\{x^2\}$. Se ne conclude che la soluzione $\varphi(x)$ avrà un andamento asintotico per $x \rightarrow \infty$ del tipo $x^K \exp\{x^2\}$ e questo implica che la $\psi(x)$ non è a quadrato sommabile. Di conseguenza i soli punti dello spettro sono dati da $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. La regola di ricorrenza permette di calcolare le soluzioni in forma di polinomi, ma questa strada è piuttosto laboriosa se si vuole avere una lista abbastanza lunga di soluzioni. Per piccoli valori del numero quantico n si trova facilmente

$$\begin{aligned}\varphi_0(x) &= 1 \\ \varphi_1(x) &= x \\ \varphi_2(x) &= 1 - 2x^2 \\ \varphi_3(x) &= x - \frac{2}{3}x^3 \\ \varphi_4(x) &= 1 - 4x^2 + \frac{4}{3}x^4 \\ \varphi_5(x) &= x - \frac{4}{3}x^3 + \frac{4}{15}x^5 \\ &\dots\end{aligned}$$

5.1. Metodo di Laplace. Equazioni differenziali lineari omogenee della forma

$$F[x, \varphi(x)] \equiv (a_n + b_n x) \frac{d^n \varphi(x)}{dx^n} + (a_{n-1} + b_{n-1} x) \frac{d^{n-1} \varphi(x)}{dx^{n-1}} + \dots + (a_0 + b_0 x) \varphi(x) = 0$$

ammettono soluzione in termini di una rappresentazione integrale che si presta spesso ad un'analisi esatta [Gou59]. Il metodo, detto di Laplace, consiste nella sostituzione

$$\varphi(x) = \int_{\Gamma} Z(z) e^{zx} dz$$

dove z è una variabile complessa e Γ è un cammino da determinarsi nel corso della soluzione. Derivando sotto segno di integrale si ottiene

$$F[x, \varphi] = \int_{\Gamma} e^{zx} (P(z) + Q(z)x) Z(z) dz = 0$$

dove i polinomi P, Q sono dati in termini dei coefficienti dell'equazione:

$$P(z) = \sum_{k=0}^n a_k z^k, \quad Q(z) = \sum_{k=0}^n b_k z^k.$$

Si nota che l'integrandino risulta un differenziale esatto nel caso che

$$\frac{d}{dz}(QZ) = PZ$$

che implica

$$Z(z) = \frac{1}{Q(z)} \exp \left\{ \int \frac{P(z)}{Q(z)} dz \right\}.$$

Si avrà perciò

$$F[x, \varphi] = \int_{\Gamma} d(Z Q e^{zx}) = Z(z) Q(z) e^{zx} \Big|_{z_1}^{z_2}$$

avendo indicato con z_1, z_2 gli estremi del cammino Γ . L'equazione $F[x, \varphi] = 0$ si riduce pertanto al problema di determinare il cammino di integrazione in modo che ZQe^{zx} assuma lo stesso valore agli estremi.

Nel caso dell'oscillatore armonico abbiamo l'equazione

$$\varphi''(x) - 2x\varphi'(x) + 2\varepsilon\varphi(x) = 0$$

in cui abbiamo indicato per brevità $E = \varepsilon + \frac{1}{2}$; da qui si legge la tabella dei coefficienti come segue:

a_0	a_1	a_2	b_0	b_1	b_2
2ε	0	1	0	-2	0

e con questa costruiamo i polinomi $P(z)$ e $Q(z)$:

$$P(z) = 2\varepsilon + z^2, Q(z) = -2z$$

La soluzione è allora, secondo la formula generale,

$$Z(z) = \frac{1}{z} \exp\left\{\int \frac{2\varepsilon + z^2}{-2z} dz\right\} = z^{-\varepsilon-1} e^{-z^2/4}$$

Se $\varepsilon \equiv n$ è un intero, come sappiamo dall'analisi precedente in termini di sviluppo in serie della soluzione, allora la funzione $Z(z)$ è analitica regolare, con un solo polo in $z = 0$ e il cammino Γ si può allora scegliere come un circuito che abbraccia l'origine del piano complesso. L'integrale che definisce la soluzione si valuta allora con il teorema di Cauchy:

$$(18) \quad \varphi_n(x) = \int_{\Gamma} \frac{e^{zx-z^2/4}}{z^{n+1}} dz \propto \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^n e^{zx-z^2/4} \Big|_{z=0}$$

PROBLEMA 10. Dimostrare che con un'opportuno cambiamento di variabili si può riscrivere la soluzione nella forma

$$\varphi_n(x) = e^{x^2} \left(\frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2}$$

PROBLEMA 11. L'eq.18 ci permette di caratterizzare le soluzioni come coefficienti di uno sviluppo di Taylor:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \varphi_n(x) t^n = \exp\left\{tx - \frac{1}{4}t^2\right\}$$

PROBLEMA 12. Utilizzando la relazione precedente dimostrare l'identità

$$\frac{d\varphi_n(x)}{dx} - 2x\varphi_n(x) = \varphi_{n+1}(x)$$

I polinomi che si ottengono in questo modo e che definiscono le autofunzioni dell'oscillatore armonico sono noti nella letteratura matematica come "polinomi di Hermite" e convenzionalmente indicati con $H_n(x)$. Le autofunzioni dell'energia assumono la forma

$$\psi_n(x) = \mathcal{N}_n H_n(x) e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

In unità fisiche l'argomento x deve essere sostituito da $\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$; il fattore di normalizzazione \mathcal{N}_n sarà determinato in seguito utilizzando il metodo di Dirac.

PROBLEMA 13. Utilizzando la relazione dell'esercizio precedente dimostrare l'identità

$$\frac{d\psi_n(x)}{dx} - x\psi_n(x) = \psi_{n+1}(x)$$

Queste relazioni di ricorrenza sono molto più convenienti della definizione in termini di derivate n -esime per il calcolo delle autofunzioni.

Una equazione differenziale per la densità $|\psi(x)|^2$. Le autofunzioni dello spettro discreto sono funzioni reali. Allora si trova facilmente un'equazione cui soddisfa la densità di probabilità $\rho = \psi(x)^2$. Si deriva successivamente rispetto a x e si trova:

$$\begin{aligned}\frac{d\rho(x)}{dx} &= 2\psi(x)\psi'(x) \\ \frac{d^2\rho(x)}{dx^2} &= 2\psi(x)\psi''(x) + 2\psi'(x)^2 \\ &= 2\psi'(x)^2 + \frac{4m}{\hbar^2}(V(x) - E)\rho(x) \\ \frac{d^3\rho(x)}{dx^3} &= 4\psi'\psi'' + \frac{4m}{\hbar^2}V'(x)\rho(x) + \frac{4m}{\hbar^2}(V(x) - E)\rho' \\ &= \frac{8m}{\hbar^2}(V(x) - E)\rho' + \frac{4m}{\hbar^2}V'(x)\rho(x)\end{aligned}$$

che si riscrive così :

$$\frac{\hbar^2}{4m}\rho'''(x) = V'(x)\rho(x) + 2(V(x) - E)\rho'(x).$$

Troviamo dunque che la densità di probabilità soddisfa a sua volta un'equazione differenziale lineare, quantunque non del secondo ordine come la funzione d'onda ma del terzo ordine. L'equazione di può mettere nella forma

$$\frac{\hbar^2}{4m}\rho'''(x) = \sqrt{E - V(x)}\frac{d}{dx}\left(\sqrt{E - V(x)}\rho(x)\right)$$

che suggerisce che in condizioni limite in cui il termine di sinistra proporzionale a \hbar^2 sia trascurabile si trova

$$\rho(x) \propto (E - V(x))^{-\frac{1}{2}}$$

questa relazione spiega il motivo per cui le autofunzioni dell'oscillatore armonico ad alti numeri quantici presentano un massimo marcato intorno ai due punti di inversione del moto in meccanica classica. Si veda la Fig. 7 che si riferisce al caso $n = 50$.

La curva “liscia” rappresenta appunto $2/\pi(2n + 1 - x^2)^{-\frac{1}{2}}$ che raccorda perfettamente i massimi di $\psi_{50}(x)^2$ ed è stata volutamente normalizzata ad un'area 2 in modo da mostrare questo accordo; la funzione normalizzata correttamente passa circa a metà altezza della curva oscillante.

Relazioni di ricorrenza per i momenti della distribuzione. L'equazione cui soddisfa la densità permette di ricavare informazioni in modo sintetico sui momenti

$$(19) \quad \langle x^k \rangle \equiv \int dx \rho(x) x^k$$

nel caso in cui l'energia potenziale sia una potenza di x . Infatti se integriamo l'equazione dopo avere moltiplicato ambo i membri per x^k otteniamo

$$(20) \quad \int dx \frac{\hbar^2}{8m}\rho'''(x)x^k = \frac{1}{2} \int dx (V'(x)x^k\rho(x) + (V(x) - E)x^k\rho'(x))$$

A questo punto integriamo per parti assumendo che non ci siano contributi al contorno e otteniamo la relazione

$$(21) \quad \frac{\hbar^2}{8m}k(k-1)(k-2)\langle x^{k-3} \rangle = \frac{1}{2}\langle V'(x)x^k \rangle + k\langle (V(x) - E)x^{k-1} \rangle$$

La relazione permette ad esempio di ricavare i momenti $\langle x^{2k} \rangle$ per l'oscillatore armonico in modo indipendente dal sistema basato su operatori di creazione/annichilazione.

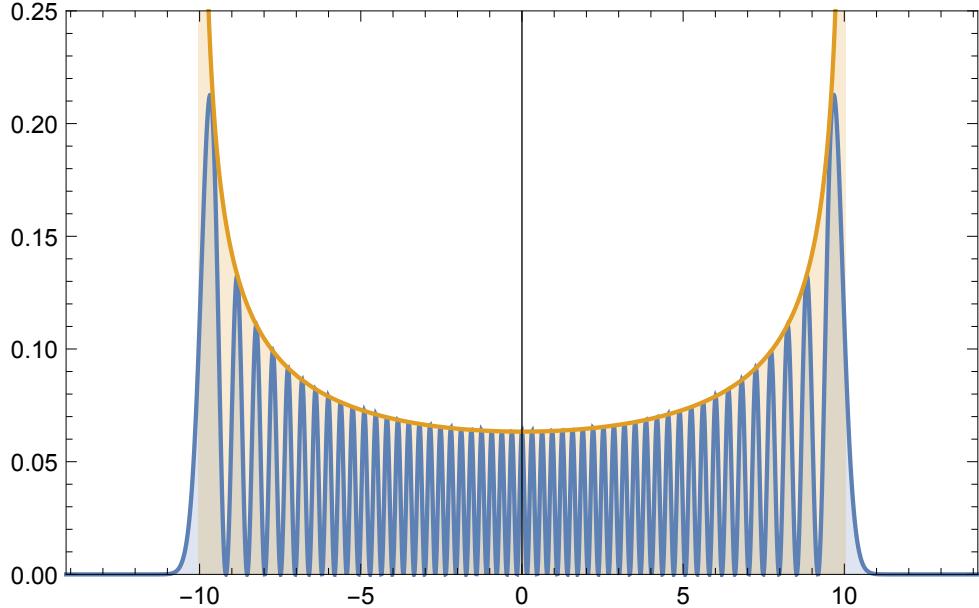


FIGURA 2. La densità nel caso di autofunzioni ad alto numero quantico per l'oscillatore armonico.

Nel testo di Destri e Onofri si trova a pag.136 l'applicazione di questa tecnica al caso Coulombiano e si può ottenere così il valore

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle &= a_B^{-3} \frac{1}{n^3 \ell (\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \\ \left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle &= a_B^{-4} \frac{3n^2 - \ell(\ell + 1)}{2n^5 (\ell - \frac{1}{2})\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)(\ell + 3/2)}\end{aligned}$$

dove $a_B = \hbar^2/me^2$ è il *raggio di Bohr*.

5.2. Il metodo di Dirac. Nel suo trattato di Meccanica Quantistica [Dir59] presenta un metodo per calcolare autofunzioni e autovalori dell'oscillatore armonico basato su semplici considerazioni algebriche. Seguiremo passo passo la sua trattazione.

Si introduce l'operatore $a \equiv C(p - im\omega q)$ e scegliamo la costante C in modo che a sia adimensionale: questo fissa univocamente $C = 1/\sqrt{m\hbar\omega}$ a meno di una costante numerica. Infatti p e $m\omega q$ hanno le stesse dimensioni fisiche e la loro media geometrica è $\sqrt{m\omega qp}$ ma qp ha le dimensioni di un'azione, dunque il fattore \hbar . Sia dunque

$$a = \frac{p - im\omega q}{\sqrt{2m\hbar\omega}}$$

L'aggiunto hermitiano di a si ottiene semplicemente cambiando i in $-i$, dal momento che p e q sono *autoaggiunti*. Ora esprimiamo l'Hamiltoniano in funzione di a, a^\dagger :

$$\begin{aligned}a^\dagger a &= (2m\hbar\omega)^{-1} (p + im\omega q)(p - im\omega q) \\ &= (2m\hbar\omega)^{-1} (p^2 + m^2\omega^2 q^2 + im\omega(qp - pq)) \\ &= (\hbar\omega)^{-1} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega \right)\end{aligned}$$

e perciò $H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$. Calcoliamo ora i commutatori che serviranno nel corso della trattazione; il calcolo è facilitato ricorrendo alle proprietà algebriche dei commutatori:

$$\begin{aligned} [\alpha X + \beta Y, Z] &= \alpha [X, Z] + \beta [Y, Z] \\ [XY, Z] &= X [Y, Z] + [X, Z] Y \\ [X, [Y, Z]] + [Y, [Z, X]] + [Z, [X, Y]] &= 0 \end{aligned}$$

La terza relazione non sarà utilizzata immediatamente ma rappresenta una proprietà importante degli operatori lineari, nota come *identità di Jacobi*. Ora diamo alcuni risultati che lasciamo da dimostrare come esercizio:

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= 1 \\ [H, a] &= -\hbar\omega a \\ [H, a^\dagger] &= \hbar\omega a^\dagger \end{aligned}$$

Ammettiamo ora che esista un autovalore di H che chiamiamo genericamente E e sia $|E\rangle$ il corrispondente autovettore. Ora si trova, utilizzando il legame tra a, a^\dagger e H :

$$\hbar\omega(E|a^\dagger a|E) = (E|(H - \frac{1}{2}\hbar\omega)|E) = (E - \frac{1}{2}\hbar\omega)(E|E)$$

Si nota allora che il membro di sinistra di questa uguaglianza è non-negativo, in quanto coincide con la norma quadrata del vettore $a|E\rangle$, e di conseguenza si ottiene che l'autovalore E non può essere minore di $\frac{1}{2}\hbar\omega$ e anzi possiamo affermare che si ha esattamente $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ nel caso che valga $a|E\rangle = 0$. Dalla relazione di commutazione tra H e a troviamo poi

$$\begin{aligned} H a|E\rangle &= (aH - \hbar\omega a)|E\rangle = (E - \hbar\omega)a|E\rangle \\ H a^\dagger|E\rangle &= (a^\dagger H + \hbar\omega a^\dagger)|E\rangle = (E + \hbar\omega)a^\dagger|E\rangle \end{aligned}$$

Se $E \neq \frac{1}{2}\hbar\omega$ allora $a|E\rangle$ è diverso dal vettore nullo e pertanto troviamo che $E - \hbar\omega$ appartiene allo spettro di energia. Applicando successivamente l'operatore a (che viene chiamato comprensibilmente l'“annichilatore” o il “distruttore”) si ottengono autovalori $E - 2\hbar\omega, E - 3\hbar\omega, \dots$ e la procedura deve terminare dopo un numero finito di passi altrimenti si violerebbe la condizione $E \geq \frac{1}{2}\hbar\omega$. In conclusione ogni autovalore dell'energia è dato dalla formula

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

Indichiamo con $|0\rangle$ l'autovettore corrispondente allo stato fondamentale $n = 0$. Applicando a^\dagger si ottengono via via tutti gli autovettori:

$$|n\rangle = \mathcal{N}_n a^{\dagger n}|0\rangle$$

Per calcolare la costante \mathcal{N}_n che rende $|n\rangle$ di norma uno calcoliamo

$$\langle n|n\rangle = \mathcal{N}_n^2 \langle 0|a^n a^{\dagger n}|0\rangle = \mathcal{N}_n^2 \langle 0|a^{n-1}aa^\dagger a^{\dagger(n-1)}|0\rangle$$

Ora $aa^\dagger = H + \frac{1}{2}\hbar\omega$ e H vede alla sua destra un suo autovettore appartenente all'autovalore $E_{n-1} = (n - \frac{1}{2})\hbar\omega$. Ne segue

$$\langle n|n\rangle = \mathcal{N}_n^2 \langle 0|a^{n-1}na^{\dagger(n-1)}|0\rangle = n\mathcal{N}_n^2\mathcal{N}_{n-1}^{-2} \langle n-1|n-1\rangle$$

Se vogliamo che tutti i ket $|n\rangle$ siano normalizzati segue $\mathcal{N}_n = \mathcal{N}_{n-1}/\sqrt{n}$ e applicando successivamente questa relazione troviamo

$$\mathcal{N}_n = 1/\sqrt{n!}.$$

PROBLEMA 14. *Dimostrare le formule seguenti*

$$(22) \quad a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

$$(23) \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

SOLUZIONE. *Si ha*

$$a|n\rangle = a a^{\dagger n} \frac{1}{\sqrt{n!}} |0\rangle = a a^{\dagger} \frac{\sqrt{(n-1)!}}{\sqrt{n!}} |n-1\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle.$$

Inoltre

$$a^\dagger|n\rangle = a^{\dagger(n+1)} \frac{1}{\sqrt{n!}} |0\rangle = \frac{\sqrt{(n+1)!}}{\sqrt{n!}} |n+1\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

◀

Il calcolo simbolico di Dirac permette poi di ricondursi alla soluzione dell'equazione di Schroedinger applicando la corrispondenza

$$\begin{aligned} q|\psi\rangle &\longrightarrow x\psi(x) \\ p|\psi\rangle &\longrightarrow -i\hbar \frac{d}{dx}\psi(x) \end{aligned}$$

Troviamo allora che l'equazione $a|0\rangle = 0$ si traduce in

$$-i\hbar \frac{d\psi_0(x)}{dx} - im\omega x \psi_0(x) = 0 \longrightarrow \frac{\psi'_0(x)}{\psi_0(x)} = -\frac{m\omega}{\hbar}x$$

che ha soluzione $\psi_0(x) = \mathcal{N} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\}$. La corretta normalizzazione richiede di calcolare un integrale gaussiano e si trova $\mathcal{N} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$. A partire da questa autofunzione si ottengono tutte le altre applicando l'operatore a^\dagger :

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{-i\hbar d/dx + im\omega x}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\right)^n \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\}$$

Tutte queste formule prendono un aspetto più semplice utilizzando unità di misura in cui $\hbar = m = \omega = 1$

$$\psi_n(x) = \frac{(-i)^n}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \left(\frac{d}{dx} - x\right)^n \exp\left\{-\frac{1}{2}x^2\right\}$$

PROBLEMA 15. *Dimostrare che l'ultima relazione ricavata si può mettere nella forma seguente (a meno di un fattore di fase irrilevante) w*

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \exp\left\{x^2/2\right\} \left(\frac{d}{dx}\right)^n \exp\left\{-x^2\right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \exp\left\{-x^2/2\right\} H_n(x) \end{aligned}$$

essendo $H_n(x)$ un polinomio di grado n (polinomio di Hermite).

OSSERVAZIONE. Un'osservazione elementare: nello studio dell'oscillatore armonico compare la scala di lunghezza $\lambda = \sqrt{\hbar/m\omega}$, che definisce la larghezza della Gaussiana che costituisce lo stato fondamentale. Si vede subito che il valore di λ rappresenta la media geometrica tra la lunghezza d'onda Compton della particella e la lunghezza d'onda della luce con frequenza ω .

6. Interpretazione fisica della funzione d'onda

Indicando con $|E\rangle$ gli autovettori dell'energia per un sistema fisico microscopico qualunque (un atomo, una molecola, ...), la soluzione generale dell'equazione di Schroedinger scritta in termini dell'operatore Hamiltoniano H

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H |\psi\rangle$$

si può ottenere sviluppando all'istante iniziale $t = 0$ il vettore di stato in serie di autovettori dell'energia:

$$|\psi\rangle = \sum_E |E\rangle \langle E| \psi \rangle .$$

L'evoluzione temporale è allora data da

$$|\psi, t\rangle = \sum_E e^{-iEt/\hbar} |E\rangle \langle E| \psi \rangle .$$

Ciò discende dalla proprietà di linearità dell'equazione di Schroedinger. Dal momento che la meccanica quantistica attribuisce agli autovalori dell'energia i possibili e unici valori possibili di una misura di energia bisogna allora accettare l'idea che a un sistema fisico che si trovi in uno stato che sia esprimibile come sovrapposizione lineare di autovettori dell'energia non è possibile attribuire un valore definito dell'energia, un'idea del tutto estranea alla Fisica classica. Lo stesso concetto si applica alle altre osservabili. Il *momento lineare* p ha le onde piane come autovettori e soltanto nel caso in cui lo stato del sistema coincide con un'onda piana è possibile affermare che il momento lineare ha un valore ben definito. Si esce da questo pasticcio assumendo con Max Born⁷ che

- (1) la misura fisica dell'energia ha come risultato uno qualunque degli autovalori dell'operatore H ad essa associato;
- (2) non è prevedibile in generale con sicurezza il risultato di una misura, ma si può prevedere che il risultato sarà E con probabilità pari a

$$\mathbb{P}(H = E) = |\langle E| \psi \rangle|^2 .$$

Per consistenza

$$\sum_E \mathbb{P}(H = E) = \sum_E |\langle E| \psi \rangle|^2 = \sum_E (\psi| E) \langle E| \psi \rangle = 1 = \langle \psi| \psi \rangle$$

Abbiamo considerato il caso dell'energia, ma una formula analoga vale per tutte le altre osservabili, con l'avvertenza che nel caso che lo spettro degli autovalori presenti una componente continua allora si parlerà di densità di probabilità per $|\langle x| \psi \rangle|^2$. Nel caso della posizione e del momento lineare tutto lo spettro è continuo. La densità di probabilità per la posizione è allora $|\psi(x)|^2$, e la funzione d'onda ψ è detta *l'ampiezza di probabilità*. Si consideri la figura 3.

Vengono raffigurate sei istantanee successive riprese su uno schermo a scintillazione, partendo dal basso a sinistra e proseguendo così $\uparrow \nwarrow \uparrow \nwarrow \uparrow$: il fascio di elettroni che produce questo effetto è molto debole e gli elettroni arrivano sullo schermo distanziati temporalmente; ogni elettrone dà luogo a uno spot sullo schermo e dall'accumularsi di tanti elettroni emerge alla fine la figura di interferenza. La conclusione cui si arriva secondo la logica quantistica è che per ogni elettrone individuale non possiamo prevedere dove avverrà l'impatto. Ogni elettrone è tuttavia "governato" dalla sua funzione d'onda che ne prescrive la densità di probabilità di posizione. Questa interpretazione del significato fisico della funzione d'onda che compare nella equazione di Schroedinger implica che la Fisica a livello fondamentale abbia una natura intrinsecamente

⁷L'articolo originale tradotto in Inglese si trova su [Lud68].

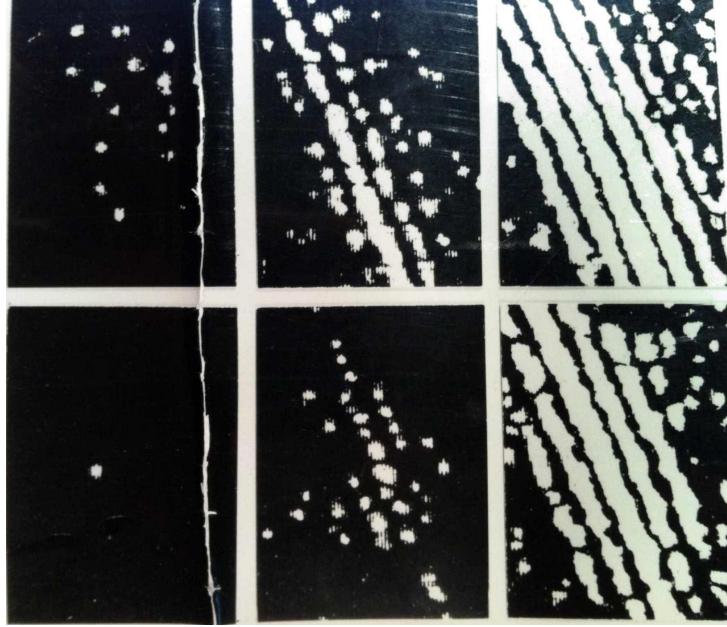


FIGURA 3. Frange di interferenza per elettroni

probabilistica; ciò solleva dal problema posto da avere la carica dell'elettone dispersa su tutto il volume dell'atomo e tuttavia apre altre problematiche che ancora oggi sono oggetto di studio. Vedremo in seguito un accenno al lavoro del 1936 di Einstein e collaboratori in cui si mette in evidenza un aspetto poco soddisfacente di questa impostazione.

6.1. Conservazione della probabilità. La condizione $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ necessaria per l'interpretazione probabilistica richiede per consistenza che questa proprietà sia costante nel tempo. Nel caso della equazione di Schroedinger questo fatto si chiarisce facilmente. Consideriamo l'equazione cui soddisfa la densità di probabilità $\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= 2\Re \left\{ \overline{\psi(x, t)} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right\} \\ &= 2\Re \left\{ \overline{\psi(x, t)} \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) \right) \right\} \end{aligned}$$

La parte che comprende $V(x)$ è reale e quindi rimane solo

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= 2\Re \left\{ \overline{\psi(x, t)} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right\} \\ &= \Re \left\{ \frac{i\hbar}{m} \overline{\psi(x, t)} \Delta \psi(x, t) \right\} \\ &= \Re \left\{ \frac{i\hbar}{m} \nabla \cdot (\overline{\psi(x, t)} \nabla \psi(x, t)) \right\} \\ &= \nabla \cdot \Re \left\{ \frac{i\hbar}{m} \overline{\psi(x, t)} \nabla \psi(x, t) \right\} \end{aligned}$$

Se allora si definisce $\mathbf{j}(x, t) = \Re \left\{ \frac{-i\hbar}{m} \overline{\psi(x, t)} \nabla \psi(x, t) \right\}$ si arriva all'equazione

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(x, t) = 0$$

identica all'equazione di continuità che lega densità di carica e corrente elettrica. In questo caso tuttavia ρ rappresenta una *densità di probabilità* e quindi \mathbf{j} si può denominare una *corrente di probabilità*. Ora: prendiamo l'integrale della densità esteso a una regione connessa \mathcal{V} nello spazio. Si avrà

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho(x, t) d^3x = \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} d^3x = - \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \mathbf{j}(x, t) d^3x$$

Dal teorema di Gauss l'integrale di una divergenza si trasforma nel flusso del campo vettoriale attraverso la superficie che racchiude il volume. Se la funzione d'onda decresce abbastanza velocemente a grandi distanze (ad es. come una Gaussiana) il flusso di \mathbf{j} attraverso il contorno $\partial\mathcal{V}$ tende a zero allorchè il volume tende a riempire tutto lo spazio. Ne segue che l'integrale $\int_{\mathbb{R}^3} \rho d^3x$ è costante nel tempo.

Operatore di evoluzione temporale. La proprietà appena mostrata è in realtà una conseguenza di un fatto molto generale. L'evoluzione temporale

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle$$

ha una soluzione formale valida in via del tutto generale

$$|\psi, t\rangle = \exp\{-itH/\hbar\} |\psi, 0\rangle$$

La definizione della funzione $\exp\{\}$ per un operatore autoaggiunto può appoggiarsi alla decomposizione spettrale

$$\exp\{-itH/\hbar\} |\psi\rangle = \exp\{-itH/\hbar\} \sum_E |E\rangle \langle E| \psi\rangle = \sum_E e^{-iEt/\hbar} |E\rangle \langle E| \psi\rangle$$

In generale una qualunque funzione analitica $f(H)$ di un operatore autoaggiunto si può definire attraverso questa formula:

$$f(H) |\psi\rangle = f(H) \sum_E |E\rangle \langle E| \psi\rangle = \sum_E f(E) |E\rangle \langle E| \psi\rangle$$

Nel caso dell'esponenziale si trova ad es. $e^{itH} e^{it'H} = e^{i(t+t')H}$ e perciò $e^{iHt} e^{-iHt} = 1$. Il fatto che la norma del vettore di stato rimane indipendente dal tempo discende allora del tutto generale dalla proprietà $H = H^\dagger$:

$$\langle \psi, t | \psi, t \rangle = \langle \psi, 0 | e^{iHt/\hbar} e^{-iHt/\hbar} | \psi, 0 \rangle = \langle \psi, 0 | \psi, 0 \rangle$$

L'operatore di evoluzione temporale $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$ soddisfa la proprietà $U(t) U(t)^\dagger = 1$; operatori con questa caratteristica si dicono *operatori unitari*: sono caratterizzati dal fatto di lasciare immutato il prodotto interno tra due vettori qualunque (come gli operatori di rotazione nello spazio \mathbb{R}^3).

7. Valore d'aspettazione di un'osservabile

Accettando come ipotesi di lavoro l'interpretazione di Born della natura fisica della funzione d'onda e in generale dei vettori di stato di un qualunque sistema fisico possiamo ora sviluppare

l'idea è calcolare ad es. il valore medio della misura di un'osservabile. Sia \mathcal{S} l'operatore autoaggiunto che rappresenta un'ossevabile fisica. Lo stato del sistema sia rappresentato dal vettore $|\psi\rangle$. la regola di Born è che la misura di \mathcal{S} avrà come risultato $s \in \Sigma(\mathcal{S})$ con probabilità

$$\mathbb{P}(\mathcal{S} = s || \psi) = |\langle s | \psi \rangle|^2$$

se $|s\rangle$ è l'autovettore appartenente all'autovalore s . Avendo effettuato un grande numero di misurazioni, la statistica dei risultati si avvicinerà entro certe fluttuazioni al valore medio o *valore di aspettazione* di \mathcal{S} dato dalla formula

$$\langle \mathcal{S} \rangle = \sum_s |\langle s | \psi \rangle|^2 s$$

Se riscriviamo la formula in questo modo

$$\langle \mathcal{S} \rangle = \sum_s \langle \psi | s \rangle s \langle s | \psi \rangle = \sum_s (\psi | \mathcal{S} | s) (s | \psi \rangle) = (\psi | \mathcal{S} | \psi \rangle)$$

avendo sfruttato la relazione di completezza, e scopriamo che il valore di aspettazione può essere calcolato **anche senza coinvolgere gli autovettori di \mathcal{S} !**. Ad es. se desideriamo calcolare il valore di aspettazione dell'energia dell'oscillatore armonico quando lo stato è rappresentato dalla funzione d'onda $\psi(x)$ non è necessario calcolare le probabilità $|\langle n | \psi \rangle|^2$ che richiederebbe di calcolare lo sviluppo della funzione in serie di funzioni di Hermite, ma si può direttamente calcolare

$$\langle H \rangle = (\psi | H | \psi \rangle) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi(x)} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} x^2 \right) \psi(x) dx$$

Attraverso un'integrazione per parti si può riscrivere questa relazione in modo più conveniente

$$\langle H \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{2} |\psi'(x)|^2 + \frac{1}{2} x^2 |\psi(x)|^2 \right) dx$$

Questo risultato, che esprime il valore di aspettazione di un'osservabile in termini soltanto dell'operatore e dello stato, senza che sia necessario calcolare autovalori e autofunzioni, è di notevole importanza. Vedremo che si può anche sfruttare per un calcolo approssimato del spettro di energia.

OSSERVAZIONE. La teoria delle probabilità si è sviluppata a partire dal secolo XVIII ed è entrata a far parte degli strumenti matematici della Fisica sia teorica che sperimentale.⁸ Da un lato ci sono le tecniche della statistica matematica utilizzate nell'analisi dei dati sperimentali in ogni campo della Fisica. Inoltre in Fisica Statistica gli strumenti della teoria della probabilità sono utilizzati nel trattamento dei sistemi a molti gradi di libertà. Il modo in cui la probabilità compare in Fisica Quantistica in seguito al lavoro di Born è apparso subito come qualcosa di profondamente diverso e anche scarsamente convincente. In modo particolare Albert Einstein ha espresso più volte la sua opinione secondo cui la Meccanica Quantistica sarebbe nella sua formulazione ormai standard (Dirac, Bohr, Born, Heisenberg, Von Neumann) una teoria incompleta e che il suo carattere probabilistico nasconde un livello più profondo dove si dovrebbe recuperare una fisica più vicina al modello classico. Nel periodo che va dal 1936 (Einstein, Podolsky e Rosen, al 1954 (J.S. Bell) la questione è rimasta nel novero delle dispute epistemologiche. Dal lavoro di Bell in poi invece la questione della correttezza e completezza della Meccanica Quantistica si è ricondotta nell'ambito più strettamente fisico, anche sperimentale. Qualche accenno a questa problematica si troverà in seguito quando si tratterà dello spin dell'elettrone.

⁸Per un'introduzione elementare ai concetti della teoria della Probabilità potete consultare le mie lezioni on-line Teoria degli Operatori Lineari, Seconda Ediz. al Cap.5 - si trovano sulla pagina web <http://www.fis.unipr.it/~enrico.onofri> oppure su dropbox.

8. Deviazione standard e disuguaglianza di Heisenberg

Avendo a disposizione la regola di Born possiamo impostare facilmente il problema di prevedere la statistica delle misure di una qualunque osservabile. Di una distribuzione statistica, come è il caso per una serie di misure affette da errore casuale, si effettua solitamente l'analisi in termini di valori medi e di deviazione standard. Il valore medio, come abbiamo già visto, è dato dal *valore d'aspettazione*

$$\langle \mathcal{S} \rangle = \langle \psi | \mathcal{S} | \psi \rangle$$

essendo ψ il vettore di stato che rappresenta il sistema fisico come è stato preparato in modo ripetibile. Interessa poi la varianza delle misure, data dal valore medio quadratico della deviazione dal valor medio:

$$\Delta^2 \mathcal{S} = \langle (\mathcal{S} - \langle \mathcal{S} \rangle)^2 \rangle \equiv \langle \mathcal{S}^2 \rangle - \langle \mathcal{S} \rangle^2$$

Infine per *deviazione standard* si intende $\sqrt{\Delta^2 \mathcal{S}}$. Conoscendo lo stato e l'operatore che rappresenta l'osservabile è dunque possibile prevedere valori medi e deviazioni standard per tutte le possibili misure di osservabili. In questo si fa astrazione da altre cause di dispersione dei valori della misura e ci si riferisce alla dispersione delle misure avente carattere intrinseco alla natura quantistica dei fenomeni. Ebbene il fatto nuovo introdotto per primo dal giovane **Werner Heisenberg** consiste nel fatto che esiste un limite inferiore alla precisione nella misura contemporanea di due distinte osservabili. Preliminare al calcolo è l'osservazione che nel calcolare le deviazioni standard possiamo sempre adottare una scala su cui il valor medio sia assunto come l'origine degli assi, infatti una costante additiva a tutti i valori delle misure si cancella identicamente nel valutare la deviazione standard. Possiamo dunque asserire che per due osservabili \mathcal{A} e \mathcal{B} il prodotto delle loro deviazioni standard soddisfa la seguente disuguaglianza

$$\Delta \mathcal{A} \times \Delta \mathcal{B} = \sqrt{\langle \psi | A^2 | \psi \rangle \langle \psi | B^2 | \psi \rangle} \geq |\langle \psi | \mathcal{A} \mathcal{B} | \psi \rangle|$$

che discende dalla disuguaglianza di Schwartz che vale per ogni coppia di vettori in qualunque spazio metrico $|\langle \phi | \psi \rangle| \leq \|\psi\| \|\phi\|$; qui i due vettori sono precisamente $\mathcal{A} | \psi \rangle$ e $\mathcal{B} | \psi \rangle$. Consideriamo ora la decomposizione

$$\langle \psi | \mathcal{A} \mathcal{B} | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\frac{1}{2}(\mathcal{A} \mathcal{B} + \mathcal{B} \mathcal{A}) + \frac{1}{2}(\mathcal{A} \mathcal{B} - \mathcal{B} \mathcal{A}) \right) | \psi \rangle$$

Il primo termine simmetrico è un operatore autoaggiunto con valore di aspettazione reale, mentre il secondo termine antisimmetrico $(\mathcal{A} \mathcal{B} - \mathcal{B} \mathcal{A})$ ha valore d'aspettazione immaginario puro. Possiamo allora legittimamente maggiorare ulteriormente il prodotto scalare come segue

$$\Delta \mathcal{A} \times \Delta \mathcal{B} \geq |\langle \psi | \frac{1}{2}(\mathcal{A} \mathcal{B} - \mathcal{B} \mathcal{A}) | \psi \rangle| \equiv \frac{1}{2} |\langle \psi | [\mathcal{A}, \mathcal{B}] | \psi \rangle|$$

In parole: il prodotto delle deviazioni standard di due osservabili non può essere inferiore alla metà del modulo del valore di aspettazione del loro commutatore. Nel primo caso contemplato da Heisenberg nella sua tesi di dottorato $\mathcal{A} = q$, $\mathcal{B} = p$ e segue

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

che prende il nome di “principio di indeterminazione di Heisenberg”. Un esempio si può costruire nel caso di un pacchetto d'onda

$$\psi(x) = \mathcal{N} \exp\left\{-\frac{x^2}{4\sigma} + ik_0 x\right\}$$

La deviazione standard dell'operatore di posizione è dato da $\Delta x = \sqrt{\sigma}$ come è noto dalla distribuzione di Gauss. Per il momento lineare si ha

$$\langle p \rangle = \mathcal{N}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{x^2}{4\sigma} - ik_0 x\right\} \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \exp\left\{-\frac{x^2}{4\sigma} + ik_0 x\right\} dx = \hbar k_0$$

La deviazione standard si calcola facilmente ponendo $k_0 = 0$, che equivale a porsi in un sistema Galileiano in moto con velocità $\langle p \rangle/m$ che equivale a porre $k_0 = 0$. Allora

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle &= \mathcal{N}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right\} \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^2 \exp\left\{-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right\} dx \\ &= \mathcal{N}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\hbar \frac{d}{dx} \exp\left\{-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right\}\right)^2 dx = \\ &= \mathcal{N}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{4\sigma^2} x^2 \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right\}^2 dx = \hbar^2/(4\sigma^2)\end{aligned}$$

Siamo dunque in presenza di uno stato (il pacchetto d'onde Gaussiano) che corrisponde al limite inferiore della disuguaglianza di Heisenberg $\Delta q \Delta p = \frac{1}{2}\hbar$.

8.1. Un argomento intuitivo. Il principio di Heisenberg dimostrato come teorema matematico all'interno degli assiomi della meccanica quantistica perde molto sul lato dell'intuizione fisica. Presentiamo allora uno degli argomenti che lo stesso Heisenberg portò a supporto del principio di indeterminazione. Immaginiamo (si tratta di un esperimento concettuale) di voler misurare posizione e velocità di un elettrone (vedi Fig. 5)

Utilizziamo un microscopio e illuminiamo l'elettrone inizialmente in quiete con luce di frequenza ν . Si sa dall'ottica che il potere risolutivo del microscopio dipende dalla lunghezza d'onda impiegata (λ) e dall'apertura dell'obiettivo (ε): la posizione dell'elettrone lungo la direzione x è individuata a meno di un errore $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$. Il risultato discende dalla teoria della diffrazione e a essere precisi ci sarebbe anche un coefficiente numerico, ma qui quello che conta è l'ordine di grandezza⁹. La formula è abbastanza intuitiva, è chiaro che per localizzare con precisione un oggetto microscopico è preferibile utilizzare luce di piccola lunghezza d'onda, e inoltre è chiaro che tanto più grande è il diametro dell'obiettivo tanto più accurati saranno i dettagli della fotografia. Queste sono considerazioni di fisica classica. L'ingrediente quantistico entra in considerazione quando si esamina come in effetti si procede a "illuminare" l'elettrone. Essendo una particella elementare l'elettrone è sensibile al singolo fotone e bisogna tenere in conto l'effetto Compton, secondo cui nel processo di diffusione l'elettrone subisce un rinculo sottraendo energia al fotone. Il calcolo dice che il momento lineare dell'elettrone nella direzione x è dato dalla formula

$$p_x = \frac{h\nu}{c} (1 - \cos \vartheta) \frac{1 - \frac{h\nu}{mc^2}}{1 + \frac{h\nu}{mc^2} (1 - \cos \vartheta)}$$

Infatti la conservazione del momento lineare ci dice che $p_x = \frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta$. Ma dall'effetto Compton (la formula è ricavata appena avanti) sappiamo che

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \vartheta)$$

e sostituendo $\lambda = c/\nu$ si arriva rapidamente al risultato. È chiaro che per l'esperimento di utilizzerà una luce con frequenza tale che $h\nu \ll mc^2$ altrimenti si rischia di creare coppie elettrone-positrone! Dunque possiamo approssimare

$$p_x \approx \frac{h\nu}{c} (1 - \cos \vartheta)$$

⁹Una fonte utile sono le lezioni di Fisica Generale di A. Bettini, volume "Le Onde e la Luce", Zanichelli, 1993; il potere risolutivo è discusso nel cap. 7.11.

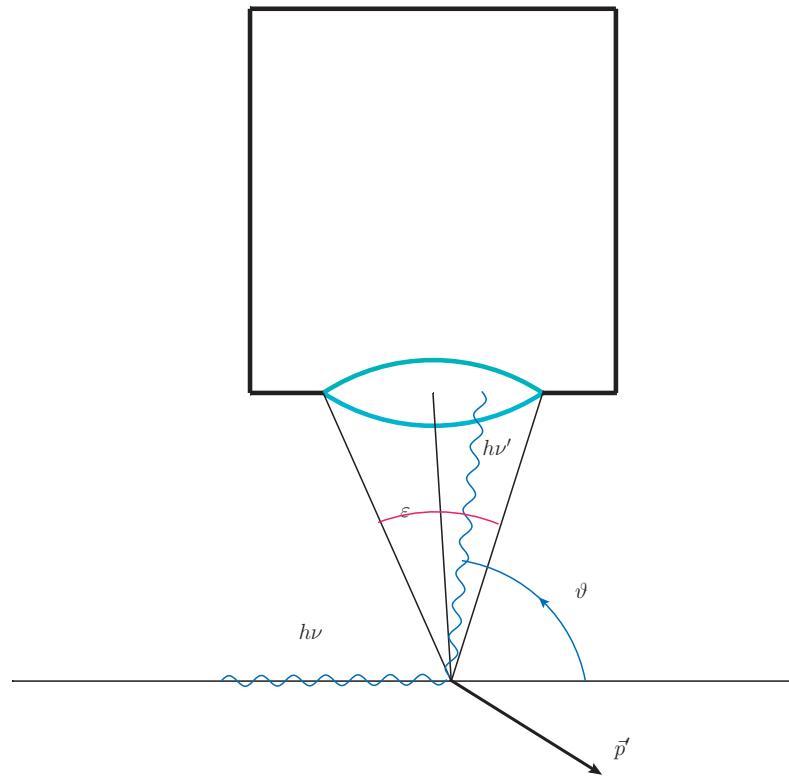


FIGURA 4. L'esperimento concettuale di Heisenberg.

Inoltre, se il fotone diffuso viene raccolto dal microscopio deve essere $\frac{1}{2}\pi - \varepsilon < \vartheta < \frac{1}{2}\pi + \varepsilon$ e perciò

$$p_x = \frac{h\nu}{c} (1 \pm \delta)$$

con $\delta = \sin \varepsilon$. Se ne conclude che

$$\Delta x \Delta p_x \gtrsim \frac{\lambda}{\sin \varepsilon} \frac{h\nu}{c} \sin \varepsilon = h$$

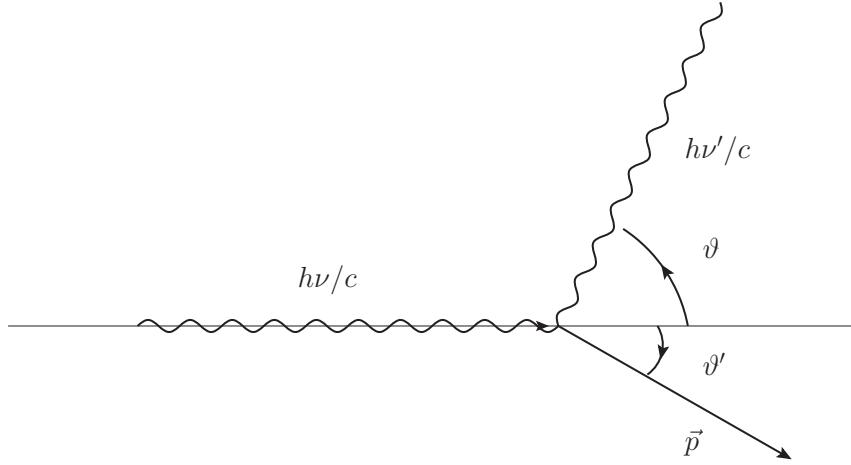


FIGURA 5. Il bilancio momento-lineare/energia nella diffusione Compton.

Calcolo dell'effetto Compton. Dalla conservazione di energia e momento segue

$$h\nu' + c\sqrt{p^2 + m^2c^2} = h\nu + mc^2 \quad (\text{Energia})$$

$$\frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta + p \cos \vartheta' = \frac{h\nu}{c} \quad (\text{momento in direzione } x)$$

$$\frac{h\nu'}{c} \sin \vartheta - p \sin \vartheta' = 0 \quad (\text{momento in direzione } y)$$

Ricaviamo p^2 dalla seconda e terza relazione per eliminare ϑ' :

$$p_x = \frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta$$

$$p^2 = \left(\frac{h}{c}\right)^2 (\nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \vartheta + \nu^2)$$

La prima ci servirà in seguito, la seconda, inserita nella relazione di conservazione dell'energia ci dà

$$h(\nu - \nu') = \sqrt{h^2 (\nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \vartheta + \nu^2)} + m^2c^4 - mc^2$$

Dopo pochi passaggi si ottiene la relazione nota

$$\nu - \nu' = \frac{h}{mc^2} \nu \nu' (1 - \cos \vartheta) \longrightarrow \lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \vartheta)$$

Da qui ricaviamo ν' che inserita nella relazione per p_x ci dà il risultato utilizzato in precedenza.

8.2. Osservabili “compatibili”. Resta da discutere il caso di due o più osservabili i cui operatori rappresentativi nello spazio degli stati siano commutanti e quindi tali da non presentare ostacoli alla misura contemporanea, in altri termini il caso in cui la diseguaglianza di Heisenberg

è inefficace. In questo caso le osservabili si dicono “compatibili”. Dimostriamo il teorema che chiarisce al meglio questa situazione:

TEOREMA 8.1. *Dati due operatori autoaggiunti commutanti A e B , che soddisfano cioè la proprietà $AB = BA$, esiste una base di autovettori comuni ai due operatori:*

$$A|a, b\rangle = a|a, b\rangle, \quad B|a, b\rangle = b|a, b\rangle.$$

Dimostrazione: Consideriamo A ; essendo un operatore autoaggiunto, esiste una base di autovettori $|a, \alpha\rangle$, dove a indica i possibili autovalori e α è un altro parametro che permette di individuare completamente il vettore; infatti può essere che ad un dato valore di a corrispondano un certo numero $r \geq 1$ di vettori linearmente indipendenti, tutti appartenenti allo stesso autovalore a ; r è chiamato il *grado di degenerazione* dell'autovalore a . Se ora applichiamo B a un generico autovettore di A si avrà che $B|a, \alpha\rangle$ deve essere esprimibile come combinazione lineare dei vettori $|a, \alpha\rangle$. Infatti

$$AB|a, \alpha\rangle = B A|a, \alpha\rangle = a B|a, \alpha\rangle$$

Allora deve esistere una matrice \mathcal{B} tale che $B|a, \alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^r \mathcal{B}_{\alpha, \beta}|a, \beta\rangle$. La matrice \mathcal{B} è Hermitiana, in quanto rappresentativa di un operatore autoaggiunto in un sottospazio; dunque esiste una trasformazione di base nel sottospazio con a fissato che riduce \mathcal{B} alla forma diagonale ed esiste infine una base di autovettori comuni a A e B . ◀

Gli autovettori presentano una deviazione standard nulla per le osservabili, e quindi la teoria prevede che sia possibile effettuare misure di A e B contemporanee con precisione illimitata, come suggerito dalla disuguaglianza di Heisenberg nel caso di operatori commutanti.

Insieme completo di osservabili compatibili. Nella formulazione “ortodossa” della Meccanica Quantistica si introduce anche il concetto di insieme completo di osservabili compatibili. Partiamo dal risultato precedente relativo alla coppia di osservabili compatibili A, B . Immaginiamo che ad ogni coppia di valori distinti (a, b) corrisponda uno e un solo vettore nello spazio degli stati. Allora la coppia (A, B) costituisce un insieme completo di osservabili. Nel caso in cui questo non sia vero, ciò significa che per individuare in modo univoco lo stato sarà necessario introdurre un altro parametro, diciamo c , in modo che i valori (a, b, c) individuino univocamente il vettore $|a, b, c\rangle$. Se c è autovalore di una terza osservabile C , allora la tripletta (A, B, C) costituisce un insieme completo di osservabili. Non esistono criteri generali per individuare in un dato sistema quantistico il numero di osservabili necessarie per costituire un sistema di osservabili compatibili. La cosa ha per lo più un significato in fase di elaborazione di un modello fisico quantistico e può suggerire anche l'introduzione di nuove osservabili.

CAPITOLO 4

Effetto tunnel

Premessa: il principio della fase stazionaria. Iniziamo richiamando questo strumento di analisi asintotica: sia

$$f(x) = \int_a^b e^{ixh(t)} g(t) dt .$$

e si desideri stimare il valore dell'integrale per x grande. Sia $h'(t_0) = 0$ per t_0 interno ad (a, b) e $h''(t_0) \neq 0$. Allora si pone

$$\begin{aligned} h(t) &= h(t_0) + \frac{1}{2} h''(t_0) \tau^2, \quad t \equiv \psi(\tau) \\ f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ i h(t_0)x + \frac{1}{2} i x h''(t_0) \tau^2 \right\} g(\psi(\tau)) \psi'(\tau) d\tau \\ &= e^{ih(t_0)x} g(t_0) \sqrt{\frac{2\pi}{i x h''(t_0)}} (1 + O(x^{-1})) . \end{aligned}$$

L'integrale gaussiano presenta una varianza $\sigma = (i x h''(t_0))^{-1}$; ne segue che la funzione da integrare, una volta sviluppata in serie di potenze in τ , dà origine a una serie di potenze inverse in x . Dunque il contributo principale per x grande si ottiene restringendo la serie al primo termine, ossia valutando l'integrale in $\tau = 0$ che significa $t = t_0$. La giustificazione dell'estensione dell'intervallo di integrazione a tutto l'asse reale è data dal fatto che il contributo fornito all'integrale dai valori di τ molto grandi è trascurabile per via della "interferenza distruttiva" dei fattori di fase. Come caso particolare otteniamo

$$\int e^{it^2/2\varepsilon} g(t) dt \sim g(0) \sqrt{2\pi i\varepsilon}$$

ossia

$$\frac{e^{it^2/2\varepsilon}}{\sqrt{2\pi i\varepsilon}} \xrightarrow{\varepsilon \sim 0} \delta(t) .$$

Il fatto importante da ricordare è che il contributo principale dell'ordine di $x^{-\frac{1}{2}}$ all'integrale per x grande è dato dal punto (o dai punti) in cui la fase $h(t)$ ha derivata nulla. Se al contrario $h(t)$ è monotona crescente o decrescente allora l'integrale decresce come x^{-1} per $x \rightarrow \infty$.

1. Barriere di potenziale ed effetto tunnel

Consideriamo ora l'equazione di Schroedinger per quanto riguarda le proprietà dinamiche dello spettro continuo. Il problema che affronteremo è quello del moto con energia positiva di una particella in presenza di un potenziale $V(x)$ localizzato nello spazio (nullo al di fuori di un intervallo limitato o più brevemente *a supporto compatto*):

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x < -a \text{ (regione I)} \\ \frac{\hbar^2}{2m} U(x) & \text{per } |x| < a \text{ (regione II)} \\ 0 & \text{per } x > a \text{ (regione III)} \end{cases}$$

La meccanica classica prevede due classi di movimenti possibili: se l'energia è maggiore del massimo valore del potenziale, la particella, inizialmente in moto con velocità positiva nella regione I, prosegue nella sua corsa e si troverà nella regione III dopo un certo tempo di volo. In caso contrario la particella rimbalza sulla barriera di potenziale e ritorna nella regione I. Nel caso limite in cui $E \equiv \max(V)$ la particella raggiunge il massimo del potenziale in un tempo infinito¹: si tratta di un'orbita instabile, in quanto una variazione arbitrariamente piccola della velocità iniziale porta a grandi differenze nella posizione finale. La descrizione quantistica, come vedremo ora, è radicalmente differente.

Pensiamo ad esempio ad un pacchetto d'onda che si propaga liberamente nella regione I con momento medio positivo. Il pacchetto entra in interazione con il potenziale e ogni sua componente di Fourier ne viene sfasata in modo differente, il che porta alla parziale riflessione del pacchetto. Detto $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, la soluzione è data da porzioni di onda piana nelle regioni I e III, raccordate con continuità alla soluzione $\psi(x) = u_{II}(x)$ nella regione II:

$$(24) \quad \psi_k(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (\text{regione I}) \\ Cu_1(x) + Du_2(x) & (\text{regione II}) \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & (\text{regione III}) \end{cases}$$

Le condizioni di raccordo (continuità della funzione e della sua derivata prima in $x = -a$ e in $x = a$) permettono di esprimere univocamente le costanti (F, G) in termini di (A, B) attraverso una relazione lineare che indicheremo con

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \mathbf{W} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

e chiameremo **\mathbf{W}** la matrice di trasferimento. La soluzione nella regione II potrà essere determinata analiticamente o numericamente, ma al momento la cosa non è rilevante. Chiameremo $\psi_k^{\text{in}}(x)$ la soluzione corrispondente a $A = 1, G = 0$ e con $\psi_{-k}^{\text{in}}(x)$ la soluzione corrispondente a $A = 0, G = 1$:

$$\begin{aligned} \psi_k^{\text{in}} &= \begin{cases} e^{ikx} + \rho(k)e^{-ikx}, & x < -a \\ \tau(k)e^{ikx}, & x > a \end{cases} \\ \psi_{-k}^{\text{in}} &= \begin{cases} \tau(-k)e^{-ikx}, & x < -a \\ e^{-ikx} + \rho(-k)e^{ikx}, & x > a \end{cases} \end{aligned}$$

dove abbiamo introdotto le funzioni $\rho(k)$ e $\tau(k)$ che, come vedremo, contengono l'informazione essenziale sul moto dei pacchetti d'onda in presenza della barriera di potenziale. Per sovrapposizione lineare di soluzioni di questo tipo potremo costruire il più generale pacchetto d'onde.

$$\psi(x, t) = \int \phi(k) \psi_k^{\text{in}}(x) e^{-i\hbar k^2 t / 2m} dk.$$

Vogliamo mostrare che se limitiamo l'integrale a k positivi la soluzione rappresenta un pacchetto d'onde che per t molto grande negativo si trova nella regione I in moto verso destra, mentre per t grande positivo il pacchetto d'onde si decomponga in due componenti principali, una trasmessa a destra della barriera e una riflessa che ritorna verso la regione I. Per questo facciamo ricorso al metodo della fase stazionaria. Dal momento che il pacchetto deve essere in movimento dobbiamo valutare l'integrale per $x \propto t$ per individuare la posizione del massimo del pacchetto. Sia dunque $x = vt$; sostituendo nell'integrale e prendendo il limite per $t \rightarrow -\infty$ siamo condotti a ricercare i punti in cui la fase dell'onda ha derivata nulla rispetto a k . Si trova così:

¹ciò è vero a patto che la funzione $V(x)$ sia differenziabile.

a	b	c	d
$x = vt < 0$	$\exp\{-i\frac{\hbar k^2 t}{2m} + ikvt\}$	$k = +mv/\hbar$	$v > 0 \rightarrow t < 0$
$x = vt < 0$	$\rho(k) \exp\{-i\frac{\hbar k^2 t}{2m} - ikvt\}$	$k = -mv/\hbar$	$v < 0 \rightarrow t > 0$
$x = vt > 0$	$\tau(k) \exp\{-i\frac{\hbar k^2 t}{2m} + ikvt\}$	$k = +mv/\hbar$	$v > 0 \rightarrow t > 0$

dove nella colonna (c) è riportato il valore di k per cui la fase in (b) risulta stazionaria, e nella (d) gli intervalli di valori di v e t per cui ciò avviene. Si trova cioè che i termini proporzionali a τ e ρ non rispettano la condizione di fase stazionaria per $t \ll 0$, mentre costituiscono il termine dominante all'integrale per $t \gg 0$. Si trova in definitiva

$$\psi(x, t) \sim \sqrt{\frac{2\pi im}{\hbar t}} \exp\left(\frac{imx^2}{2\hbar t}\right) \times \begin{cases} \phi\left(\frac{mx/t}{\hbar}\right) & \text{per } t \rightarrow -\infty, x < a \\ \phi\left(\frac{m|x|/t}{\hbar}\right) \rho\left(\frac{m|x|}{\hbar t}\right) & \text{per } t \rightarrow +\infty, x < a \\ \phi\left(\frac{mx/t}{\hbar}\right) \tau\left(\frac{mx}{\hbar t}\right) & \text{per } t \rightarrow +\infty, x > a \end{cases}$$

Risulta chiaro ora il significato dei coefficienti ρ e τ . Per un flusso di particelle di momento k che incidono sulla barriera, una percentuale di queste pari a $R = |\rho(k)|^2$ viene riflessa e una percentuale $T = |\tau(k)|^2$ supera la barriera. È naturale perciò definire $\tau(k)$ **ampiezza di trasmissione** e $\rho(k)$ **ampiezza di riflessione**.

PROBLEMA 16. *Dimostrare l'identità $T + R = 1$.*

SOLUZIONE. *Si calcoli la densità di corrente per la soluzione ψ_k^{in} e si tenga conto della equazione di continuità. La corrente è data da*

$$j(x) = \Re \left\{ \overline{\psi(x)} \left(-i \frac{\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) \right\}$$

e nel caso delle soluzioni stazionarie $dj(x)/dx = 0$. Ne segue che il valore della corrente nella regione I che vale $1 - |\rho(k)|^2$ deve coincidere con il valore nella regione III che vale $|\tau(k)|^2$. ◀

OSSERVAZIONE. Il pacchetto d'onde riflesso e quello trasmesso si muovono in genere con velocità differenti! Infatti la posizione del massimo dei due pacchetti è determinata dai prodotti $\phi\rho$ e $\phi\tau$; se ad esempio ϕ è concentrata su un valore di $k = k_0$ in cui $|\rho(k)|$ è crescente il massimo di $|\phi\rho|^2$ si troverà ad un valore $k_0^r > k_0$, e quello di $|\phi\tau|^2$ ad un valore $k_0^t < k_0$. Ciò non è in contraddizione con la conservazione dell'energia: si ponga attenzione al fatto che l'energia cinetica media del pacchetto non è direttamente legata alla velocità di propagazione del pacchetto d'onde. Ad esempio un pacchetto d'onde del tipo $\psi \propto \exp(-\alpha x^2)$ (reale) evolve nel tempo mantendendo il massimo in $x = 0$, ma nondimeno la sua energia cinetica media non è affatto nulla.

Il fatto cruciale che caratterizza la meccanica ondulatoria consiste in questo: *il coefficiente di trasmissione è in genere diverso da zero anche per valori dell'energia minori del massimo dell'energia potenziale, una situazione in cui secondo la meccanica classica la particella sarebbe sempre riflessa*. Questo fenomeno tipicamente quantistico viene denominato **effetto tunnel** ed è ampiamente sfruttato nei moderni dispositivi microelettronici. Si noti peraltro che si ha anche il fenomeno reciproco, secondo cui il coefficiente di riflessione non si annulla necessariamente per energia superiore al massimo della barriera di potenziale.

2. Formulazione integrale dell'equazione d'onda

Il calcolo delle ampiezze di riflessione e trasmissione per una barriera di potenziale si può impostare attraverso uno sviluppo in serie di potenze nel parametro che caratterizza la forza del potenziale. Questo metodo sarà utilizzato, con solo lievi modifiche, nella teoria quantistica dei processi d'urto.

Scriviamo l'equazione di Schroedinger nella forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right) \psi(x) &= \chi(x) \\ \chi(x) &\equiv \frac{2mV(x)}{\hbar^2} \psi(x) = U(x) \psi(x) \end{aligned}$$

essendo k il numero d'onde della particella incidente e l'energia è data in termini di k : $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Risolviamo l'equazione in modo simile all'equazione di Poisson: trattandosi di un'equazione lineare inomogenea, si tratta di determinare una soluzione particolare e combinarla linearmente con la soluzione generale dell'equazione omogenea. Tenendo conto dell'identità

$$\frac{d^2|x|}{dx^2} = \frac{d\epsilon(x)}{dx} = 2\delta(x)$$

si verifica che la soluzione particolare ha la forma

$$\psi(x) = (2ik)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik|x-x'|} \chi(x') dx'$$

e quindi l'equazione di Schroedinger per gli stati ψ_k^{in} è equivalente alla seguente

$$(25) \quad \psi_k^{\text{in}}(x) = e^{ikx} + \frac{m}{i k \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} V(x') e^{ik|x-x'|} \psi_k^{\text{in}}(x') dx' .$$

Se il potenziale ha supporto compatto (diciamo nell'intervallo $(-a, a)$) si trova allora

$$\psi_k^{\text{in}}(x) \sim \begin{cases} e^{ikx} + \left(\frac{m}{i k \hbar^2} \int_{-a}^a e^{ikx'} V(x') \psi_k^{\text{in}}(x') dx' \right) e^{-ikx} \equiv e^{ikx} + \rho(k) e^{-ikx} & x < -a \\ \left(1 + \frac{m}{i k \hbar^2} \int_{-a}^a e^{-ikx'} V(x') \psi_k^{\text{in}}(x') dx' \right) e^{ikx} \equiv \tau(k) e^{ikx} & x > a. \end{cases}$$

da cui si identificano le due ampiezze τ e ρ in termini impliciti attraverso la soluzione. L'equazione integrale (25) si può risolvere come ogni equazione della forma

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{K} \psi$$

con il metodo della serie di Neumann: formalmente infatti si può procedere come segue:

$$(26) \quad (\mathbf{1} - \mathbf{K})\psi = \psi_0$$

$$(27) \quad \psi = (\mathbf{1} + \mathbf{K} + \mathbf{K}^2 + \dots) \psi_0 ,$$

che converge alla soluzione se $\|\mathbf{K}\| < 1$. Ciò ci fornisce una formula approssimata per l'ampiezza di trasmissione:

$$\begin{aligned} \tau &= 1 - i \frac{m}{k \hbar^2} \int_{-a}^a V(x) dx \\ &- \left(\frac{m}{k \hbar^2} \right)^2 \int_{-a}^a \int_{-a}^a V(x) V(y) dx dy \exp\{ik(y + |x-y| - x)\} + \dots \end{aligned}$$

La serie così ottenuta è nota come **serie di Born**. Troncata al primo termine essa costituisce l'*approssimazione di Born*.

PROBLEMA 17. Calcolare l'ampiezza di trasmissione nel caso di un potenziale a corto raggio d'azione ($a \rightarrow 0$).

SOLUZIONE. Nel limite di raggio d'azione zero l'integrale nell'equazione (25) si può approssimare con il teorema della media:

$$\psi(x) \sim e^{ikx} + \frac{m}{ik\hbar^2} 2a\bar{V}\psi(0) e^{ik|x|}.$$

Introducendo la quantità $\sigma = 2ma\bar{V}/\hbar^2$ e ponendo $x = 0$ si ottiene il valore di $\psi(0)$ e infine

$$(28) \quad \psi(x) \sim e^{ikx} - \frac{i\sigma}{k + i\sigma} e^{ik|x|}$$

da cui si trova

$$\tau = \frac{k}{k + i\sigma} = \frac{ka}{ka + i2m\bar{V}a^2/\hbar^2}.$$

◀

PROBLEMA 18. *Calcolare l'ampiezza di trasmissione τ per un potenziale costituito da due barriere di potenziale poste a distanza L , ognuna a corto raggio d'azione.*

SOLUZIONE. L'equazione integrale ci dà in questo caso

$$\psi(x) = e^{ikx} - i\sigma_1\psi(0) e^{ik|x|} - i\sigma_2\psi(L) e^{ik|x-L|},$$

dove le quantità σ_i sono definite per ciascuna barriera come nel problema precedente. L'equazione, una volta valutata a $x = 0$ e $x = L$, si riduce ad un sistema lineare nelle due incognite $\psi(0)$ e $\psi(L)$. L'ampiezza cercata risulta infine

$$(29) \quad \begin{aligned} \tau(k) &= 1 - i\sigma_1\psi(0) - i\sigma_2\psi(L) e^{-ikL} \\ &= ((1 + i\sigma_1)(1 + i\sigma_2) + \sigma_1\sigma_2 e^{2ikL})^{-1}. \end{aligned}$$

◀

PROBLEMA 19. *Dimostrare che una doppia barriera simmetrica può risultare "trasparente" ad una data energia a patto di calibrare accuratamente la distanza L . (Si valuti l'ampiezza di riflessione nel problema precedente con $\sigma_1 = \sigma_2$).*

PROBLEMA 20. *Risolvere i problemi precedenti direttamente dall'equazione di Schroedinger in forma differenziale, utilizzando il potenziale singolare $V(x) = \lambda\delta(x)$ e tenendo conto che in tal caso la condizione di raccordo in $x = 0$ è data da*

$$(30) \quad \psi'(\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon) = \frac{2m\lambda}{\hbar^2}\psi(0),$$

come si verifica facilmente integrando membro a membro l'equazione. La costante λ è legata alla σ dei problemi precedenti da $\lambda = \hbar^2\sigma/m$.

PROBLEMA 21. *Utilizzando la formula di raccordo del problema precedente calcolare lo spettro degli stati legati per un potenziale*

$$V(x) = -\lambda\delta(x+a) - \lambda\delta(x-a)$$

dove λ e a sono costanti positive.

SOLUZIONE. *Le autofunzioni dell'energia sono necessariamente funzioni simmetriche o antisimmetriche. Cominciamo a studiare il caso simmetrico: la soluzione è data da*

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-kx} & (x > a) \\ A \cosh kx & (|x| < a) \end{cases}$$

e le condizioni di raccordo ci danno $A = e^{-ka}/\cosh ka$ e

$$-k e^{-ka} - e^{-ka}/\cosh ka k \sinh ka = \frac{2m\lambda}{\hbar^2} e^{-ka}$$

e in definitiva

$$k(1 + \tanh ka) = \frac{2m\lambda}{\hbar^2}$$

Nel caso antisimmetrico si deve sostituire $\sinh kx$ nella soluzione per $|x| < a$ e si raggiunge la condizione

$$k(1 + \coth ka) = \frac{2m\lambda}{\hbar^2}$$

Le radici delle due equazioni che abbiamo trovato danno il valore dei due stati legati attraverso $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Per determinare E in funzione di λ si tratta di risolvere due equazioni non-algebriche. Possiamo stimare le soluzioni con questo argomento: nel limite di $a \rightarrow \infty$, quello cioè in cui le due buche si allontanano indefinitamente, le funzioni \tanh e \coth hanno limite uguale a uno. Possiamo allora, in questo limite, porre $ka = \frac{m\lambda a}{\hbar^2} (1 + \delta)$, dove ci aspettiamo che δ sia molto piccolo per a grande. Nello stesso limite $a \rightarrow \infty$ si ha $\tanh ka \approx 1 - 2 \exp\{-2ka\}$ e $\coth ka \approx 1 + 2 \exp\{-2ka\}$ e perciò $\delta \approx \pm \exp\{-2m\lambda a/\hbar^2\}$. Una soluzione più rigorosa dal punto di vista matematico si può trovare utilizzando lo sviluppo di Lagrange (vedi [WW69], p.133). Si tratta di un metodo sistematico per risolvere un'equazione del tipo

$$y = x + t f(y)$$

in forma di sviluppo in serie di potenze:

$$y(t, x) = x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} [f(x)^n]$$

Nel caso che ci interessa possiamo identificare $ka \rightarrow y$, $m\lambda a/\hbar^2 \rightarrow x$. Dopo qualche passaggio si può mettere l'equazione nella forma

$$y = x + \frac{y}{1 + e^{2y}}$$

nel caso simmetrico e

$$y = x + \frac{y}{1 - e^{2y}}$$

in quello antisimmetrico. L'applicazione di un noto sviluppo in serie (Lagrange, 1770) ci dà allora nei due casi

$$\begin{aligned} y &= x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \left(\frac{x}{1 + e^{2x}} \right)^n \\ y &= x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \left(\frac{x}{1 - e^{2x}} \right)^n \end{aligned}$$

È consigliabile utilizzare un linguaggio simbolico per esplorare le implicazioni di questo sviluppo, in quanto il calcolo diventa oneroso oltre il primo termine dello sviluppo. Al prim'ordine si riottiene la stima già trovata per la correzione δ . L'esempio mostra come nel caso di buche di potenziale molto distanti tra loro lo stato fondamentale (simmetrico) e il primo stato eccitato (antisimmetrico) tendono a diventare degeneri, cioè il gap di energia tende a zero esponenzialmente. Si parla in questo caso di degenerazione asintotica. Dal calcolo effettuato con Mathematica si è potuto stabilire che vale lo sviluppo

$$\delta_{\pm} = \pm e^{-2x} - \beta_{\pm} e^{-4x} (1 + \gamma_{\pm}/x) + O(e^{-6x}).$$



PROBLEMA 22. Per una barriera di potenziale $V(x)$ sono note le ampiezze di riflessione e di trasmissione $(\rho(k), \tau(k))$. Discutere l'effetto tunnel per una barriera costituita da due barriere $V(x)$ poste a distanza L .

SOLUZIONE. Si tratta della generalizzazione dei problemi precedenti. Dalla conoscenza della soluzione

$$\psi_k^{\text{in}} = \begin{cases} e^{ikx} + \rho e^{-ikx}, & x \rightarrow -\infty \\ \tau e^{ikx}, & x \rightarrow +\infty \end{cases}$$

si può costruire una base di soluzioni come segue

$$\psi = \alpha \psi_k^{\text{in}} + \beta \overline{\psi_k^{\text{in}}}.$$

(Si verifica che in effetti ψ_k^{in} e $\overline{\psi_k^{\text{in}}}$ sono linearmente indipendenti per $\tau \neq 0$, il che è la condizione generica per potenziali non-singolari). Passando alla base delle onde piane si può allora costruire la soluzione generale nella forma

$$\psi_0 = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx}, & x \rightarrow -\infty \\ \frac{A - B\bar{\rho}}{\bar{\tau}} e^{ikx} + \frac{B - A\rho}{\tau} e^{-ikx}, & x \rightarrow +\infty \end{cases}.$$

Esprimeremo più convenientemente questa relazione introducendo la matrice di trasferimento \mathbf{W} che in questo caso è data da

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1/\bar{\tau} & -\bar{\rho}/\bar{\tau} \\ -\rho/\tau & 1/\tau \end{pmatrix}$$

che ci permette di esprimere la funzione d'onda alla destra della barriera $F e^{ikx} + G e^{-ikx}$ in termini della funzione alla sinistra semplicemente attraverso la relazione $\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \mathbf{W} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$. Per la barriera posta in $x = L$ si avrà la stessa relazione in termini di onde piane sfasate $F e^{ik(x-L)} + G e^{-ik(x-L)}$. Posta

$$\mathbf{V}_L = \begin{pmatrix} e^{ikL} & 0 \\ 0 & e^{-ikL} \end{pmatrix}$$

la soluzione del caso generale di un numero qualunque di barriere di potenziale dislocate in $x = 0, L, 2L, \dots$ è rappresentabile nella forma²:

$$(31) \quad \begin{pmatrix} \tau^{(n)} \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{W} \mathbf{V}_L \mathbf{W} \mathbf{V}_L \dots \mathbf{W} \mathbf{V}_L \mathbf{W} \begin{pmatrix} 1 \\ \rho^{(n)} \end{pmatrix}$$

Per il caso $n = 2$ troviamo facilmente

$$\begin{aligned} \tau^{(2)} &= \frac{\tau^2}{1 + \tau^2 |\rho/\tau|^2 e^{2ikL}} \\ \rho^{(2)} &= \rho \frac{\bar{\tau} + \tau e^{2ikL}}{\bar{\tau} + \tau |\rho|^2 e^{2ikL}}. \end{aligned}$$

Notiamo che calibrando L in modo che $\exp(2ikL) = -\bar{\tau}/\tau$ si ottiene $\rho^{(2)} = 0$. La matrice \mathbf{W} è del tipo particolare

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \xi & \eta \\ \bar{\eta} & \bar{\xi} \end{pmatrix}, \det \mathbf{W} = 1.$$

Matrici di questa forma costituiscono un **gruppo** denominato $SU(1, 1)$. Anche \mathbf{V}_L appartiene al gruppo, il che conferma che l'equazione (31) fornisce una risposta consistente: la combinazione di più barriere di potenziale si ottiene moltiplicando le rispettive matrici di trasferimento intercalate con le matrici di sfasamento dipendenti dalla distanza. Un'altra matrice caratteristica per una barriera di potenziale è

²Il formalismo è ovviamente generalizzabile a barriere disposte a distanze arbitrarie e anche differenti tra loro.

quella che esprime i coefficienti delle onde uscenti (F, B) in termini delle onde entranti (A, G). Si trova in generale

$$(32) \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} A \\ G \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} W_{22}^{-1} & W_{12} W_{22}^{-1} \\ -W_{21} W_{22}^{-1} & W_{22}^{-1} \end{pmatrix}$$

Si verifica immediatamente che gli elementi di matrice di \mathbf{S} sono direttamente legati alle ampiezze di trasmissione e riflessione ($S_{11} = \tau(k)$, $S_{21} = \rho(k)$), e inoltre la matrice \mathbf{S} risulta **unitaria**. Queste proprietà della matrice \mathbf{S} si generalizzano alla *teoria dell'urto*. ▶

2.1. Calcolo simbolico e serie di Born. Il calcolo dello sviluppo di Born risulta impegnativo se non si ricorre all'ausilio del calcolo simbolico. Ogni termine in più richiede un'integrazione di funzioni via via più complesse. Il calcolo allora si organizza nel modo più semplice introducendo due funzioni ausiliarie $\rho[n, x]$ e $\tau[n, x]$ definite dalla regola di ricorrenza

$$\begin{aligned} \rho[n, x] &= \int_x^a e^{ikx'} V[x'] \psi[n-1, x'] dx' \\ \tau[n, x] &= \int_{-a}^x e^{-ikx'} V[x'] \psi[n-1, x'] dx' \\ \psi[n, x] &= e^{-ikx} \rho[n, x] + e^{ikx} \tau[n, x] \end{aligned}$$

partendo da $n = 1$ con $\rho[0, x] = 0, \tau[0, x] = 1$. Le ampiezze di trasmissione e riflessione sono date allora da

$$\begin{aligned} \tau &= \sum_0^\infty \left(\frac{m}{ik\hbar^2} \right)^n \tau[n, a] \\ \rho &= \sum_1^\infty \left(\frac{m}{ik\hbar^2} \right)^n \rho[n, -a]. \end{aligned}$$

Il codice *Mathematica* si trova su [dropbox](#) nel folder `~/Problemi/Mathematica/tunneling`. Al primo ordine (*approssimazione di Born*) si trova

$$\begin{aligned} \tau &\sim 1 + \frac{m}{ik\hbar^2} \int_{-a}^a V(x) dx \\ \rho &\sim \frac{m}{ik\hbar^2} \int_{-a}^a V(x) e^{2ikx} dx \end{aligned}$$

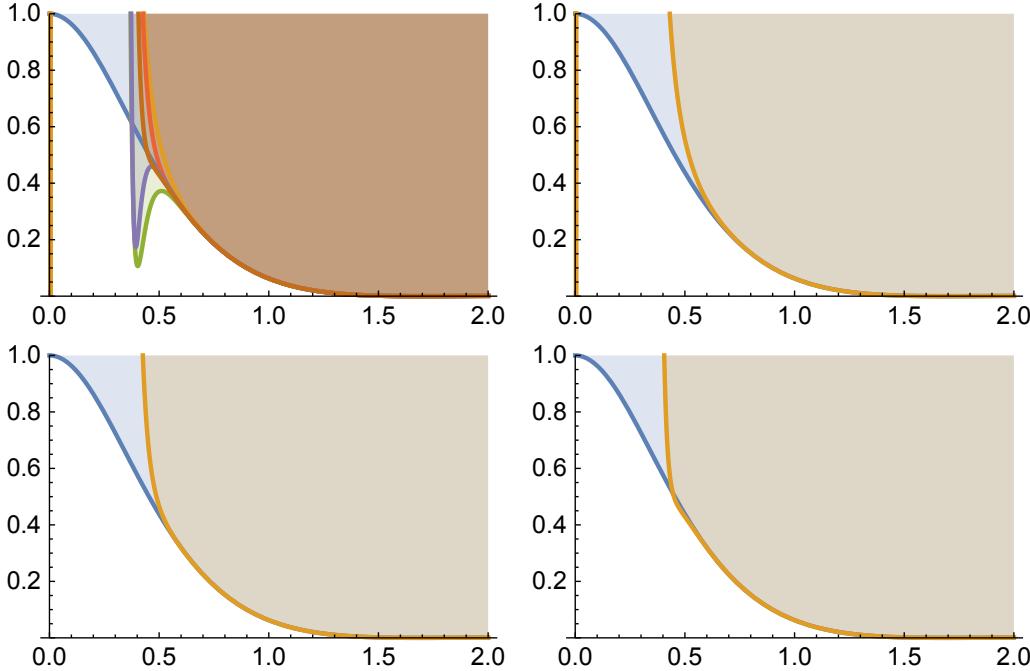
ma l'approssimazione ha senso solo per alta energia ($k \gg maV/\hbar^2$). Per ottenere valori realistici delle ampiezze per energie più basse è necessario sommare i contributi fino a ordini elevati, tipicamente ≥ 10 .

2.2. Calcolo numerico delle ampiezze di trasmissione e riflessione. Il problema di calcolo per le ampiezze che caratterizzano il passaggio di una particella quantistica attraverso una barriera di potenziale si risolve facilmente per via numerica. Si tratta di fissare preliminarmente il supporto del potenziale, diciamo $[-a, a]$. Al di fuori di questo intervallo la funzione d'onda è data da³

$$\psi_k(x) = \begin{cases} e^{-ikx} + \rho(k) e^{ikx} & (x > a) \\ \tau(k) e^{-ikx} & (x < -a) \end{cases}$$

³scegliamo di studiare ψ_{-k}^{in} in quanto la routine di matlab propaga la soluzione verso valori positivi della variabile indipendente e allo scopo di calcolare i coefficienti di riflessione/trasmissione la cosa è del tutto equivalente.

FIGURA 1. Serie di Born per l'ampiezza di riflessione troncata all'ordine 8-12-14-16 (a), 12 (b), 14 (c), 16 (d).



Si tratta allora di risolvere l'equazione differenziale all'interno dell'intervallo $[-a, a]$ utilizzando un programma su computer. Sono disponibili routines molto accurate sia su `matlab` che su programmi di pubblico dominio (`octave`). Il codice "tunnel.m" realizza l'idea in questo modo:

- si prepara il calcolo fissando funzione d'onda e derivata prima nel punto $-a$

$$\psi(-a) = e^{ika}, \psi'(-a) = -ik e^{ika}.$$

- si fa evolvere l'equazione

$$\frac{d}{dx} \begin{pmatrix} \psi(x) \\ \psi'(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi'(x) \\ (U(x) - k^2) \psi(x) \end{pmatrix} \text{idrogeno}$$

utilizzando `ode45` oppure `ode113`.

- si impone il raccordo della soluzione a $x = a$ con $A e^{-ikx} + B e^{ikx}$.

Le ampiezze sono allora date da $\tau(k) = 1/A, \rho(k) = B/A$. Copia del codice si trova su `dropbox`. La figura 2 riporta il plot dei coefficienti ρ e τ per una barriera di potenziale $V(x) = 0, |x| > a; V(x) = V_0, |x| < a$ (barriera quadrata) ottenuto con il programma `tunnel.m`.

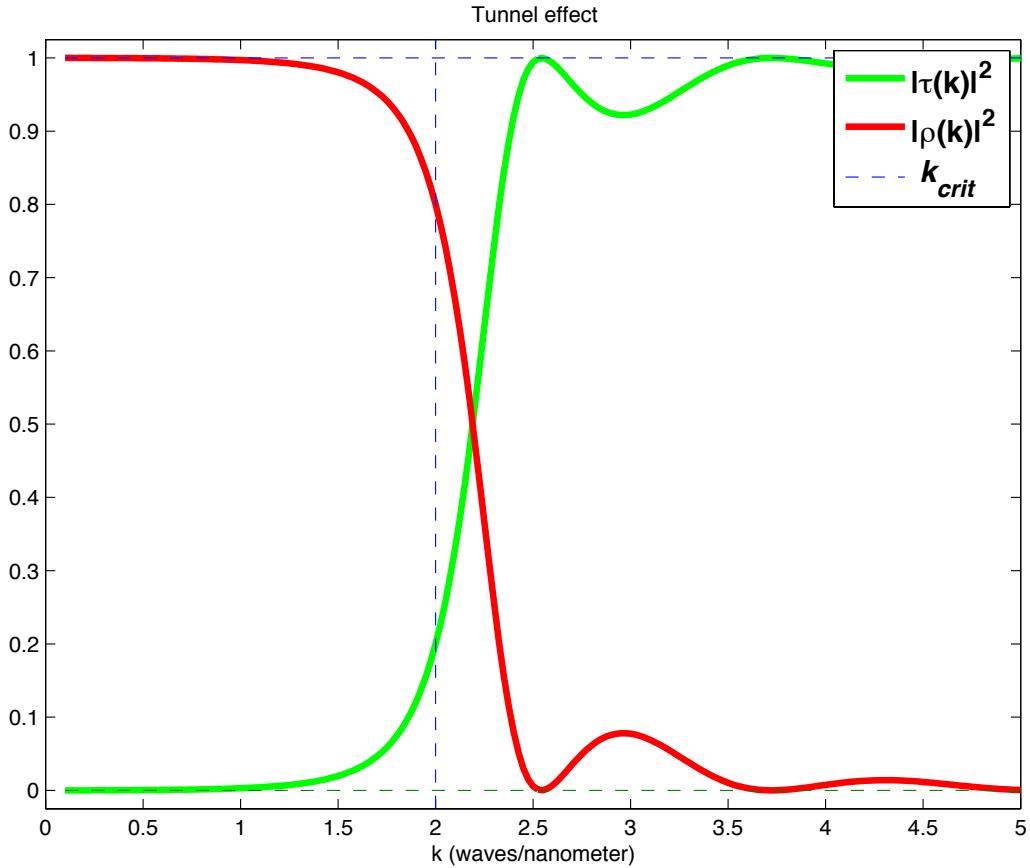


FIGURA 2. Coefficienti di trasmissione e riflessione per la barriera quadrata. k_{crit} rappresenta il momento lineare a cui l'energia coincide con il valore massimo della energia potenziale.

PROBLEMA 23. Calcolare i coefficienti di trasmissione e riflessione per la barriera quadrata.

SOLUZIONE. La soluzione di tipo ψ_{+k}^{in} è data da

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} & (x > a) \\ C e^{\chi x} + D e^{-\chi x} & (|x| < a) \\ A e^{ikx} + B e^{-ikx} & (x < a) \end{cases}$$

dove $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, $\chi = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Le condizioni di continuità in a e $-a$ ci danno le relazioni tra le costanti arbitrarie A, B, C, D :

$$\begin{aligned} C e^{\chi a} + D e^{-\chi a} &= e^{ik a} \\ \chi C e^{\chi a} - \chi D e^{-\chi a} &= ik e^{ik a} \\ A e^{-ik a} + B e^{ik a} &= C e^{-\chi a} + D e^{\chi a} \\ ik A e^{-ik a} - ik B e^{ik a} &= \chi C e^{-\chi a} - D e^{\chi a} \end{aligned}$$

Risolvendo le prime due equazioni si ricava

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{2}(1 + ik/\chi) e^{(ik-\chi)a} \\ D &= \frac{1}{2}(1 - ik/\chi) e^{(ik+\chi)a} \end{aligned}$$

Adesso prendiamo il quoziente tra le rimanenti due equazioni

$$ik \frac{1 - B/A e^{2ika}}{1 + B/A e^{2ika}} = \chi \frac{(1 + ik/\chi) e^{-2\chi a} - (1 - ik/\chi) e^{2\chi a}}{(1 + ik/\chi) e^{-2\chi a} + (1 - ik/\chi) e^{2\chi a}}$$

Ricordando che $B/A \equiv \rho(k)$ otteniamo

$$\frac{1 - \rho e^{2ika}}{1 + \rho e^{2ika}} = \frac{1 - \frac{\chi}{ik} \tanh 2\chi a}{1 - \frac{ik}{\chi} \tanh 2\chi a}$$

da cui si estrae il valore di ρ . Il risultato finale per il coefficiente di riflessione è

$$\rho(k) = e^{-2ika} \frac{(k^2 + \chi^2) \tanh 2a\chi}{2ik\chi + (k^2 - \chi^2) \tanh 2a\chi}$$

Se $E \rightarrow V_0$ si trova una formula molto semplice

$$\rho(E = V_0) = \frac{V_0/(\hbar^2/2ma^2)}{1 + V_0/(\hbar^2/2ma^2)}$$

e la corrispondente espressione per il coefficiente di trasmissione

$$\tau(E = V_0) = \frac{1}{1 + \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}$$

Questi sono i valori che nel diagramma di Fig.2 corrispondono al valore $k = k_{crit}$. Infine l'espressione per $|\tau|^2$ si può mettere nella forma

$$|\tau|^2 = \frac{1}{1 + \sinh^2 2\chi a \frac{V_0/E}{4(1-E/V_0)}}$$

che mostra chiaramente il limite $|\tau| \rightarrow 1$ per $E \rightarrow +\infty$.

Provare anche, in alternativa, ad effettuare il calcolo utilizzando la base di soluzioni

$$\psi(x) = \begin{cases} \tau(k) e^{ikx} & (x > a) \\ C \cosh \chi x + D \sin \chi x & (|x| < a) \\ e^{ikx} + \rho e^{-ikx} & (x < a) \end{cases}$$

◀

CAPITOLO 5

Descrizione del moto alla Heisenberg

1. Una diversa formulazione della dinamica quantistica

Si è visto che l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo descrive l'evoluzione temporale dello stato del sistema quantistico secondo la prescrizione

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle$$

L'equazione può essere risolta formalmente utilizzando la funzione esponenziale

$$|\psi, t\rangle = \exp \left\{ -i \frac{t}{\hbar} H \right\} |\psi, 0\rangle$$

In generale, conoscendo la decomposizione spettrale per l'Hamiltoniano, ogni funzione $f(H)$ si può definire attraverso la relazione di completezza

$$f(H) |\psi\rangle = f(H) \sum_E |E\rangle \langle E| \psi \rangle \equiv \sum_E f(E) |E\rangle \langle E| \psi \rangle$$

ossia

$$f(H) = \sum_E f(E) |E\rangle \langle E|$$

L'operatore $U(t) \equiv \exp \{-i \frac{t}{\hbar} H\}$ è detto l'*operatore di evoluzione temporale* e gode della proprietà di essere un operatore **unitario**, il che comporta che la norma dello stato quantico è indipendente dal tempo.

Ora, in considerazione del fatto che le quantità confrontabili con l'esperimento sono del tutto in generale i valori medi delle osservabili $\langle \psi | \mathcal{O} | \psi \rangle$, la descrizione dell'evoluzione temporale di un qualunque sistema quantistico si può organizzare in modo differente da quello fornito dall'equazione di Schroedinger, beninteso senza cambiare in nulla i valori medi. Si può convenire, con Heisenberg, che *lo stato del sistema sia fisso nel tempo* e che siano invece le osservabili a evolvere, così come in fondo si è abituati a ragionare in meccanica classica. Consideriamo allora il seguente schema di evoluzione:

- Lo stato del sistema quantistico è descritto da un vettore $|\psi\rangle$ fisso nel tempo;
- le osservabili del sistema quantistico evolvono nel tempo secondo la regola

$$\mathcal{O}(t) = U(t)^\dagger \mathcal{O}(0) U(t)$$

È evidente che i valori di aspettazione delle osservabili sono identici nelle due descrizioni, Schroedinger e Heisenberg, ma è tuttavia legittimo chiedersi quale vantaggio si ottenga a impostare la dinamica in questo modo. Da un punto di vista formale troviamo che le osservabili quantistiche soddisfano un'equazione di evoluzione che presenta notevoli analogie con le equazioni del moto

classico nella forma di Hamilton. Infatti si trova

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \mathcal{O}(t) &= \frac{dU(t)^\dagger}{dt} \mathcal{O}(0) U(t) + U(t)^\dagger \mathcal{O}(0) \frac{dU(t)}{dt} \\ &= \frac{i}{\hbar} H U(t)^\dagger \mathcal{O} U(t) - \frac{i}{\hbar} U(t)^\dagger \mathcal{O} H U(t) = \frac{i}{\hbar} [H, \mathcal{O}(t)]\end{aligned}$$

Quest'equazione

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{O}(t) = [\mathcal{O}(t), H]}$$

caratterizza la *descrizione di Heisenberg* della dinamica quantistica. È evidente l'analogia formale con le equazioni di Hamilton nella forma

$$\boxed{\frac{d}{dt} f(q, p) = \{f(q, p), H(q, p)\}}$$

dove il simbolo $\{.,.\}$ rappresenta le *parentesi di Poisson*

$$\{f(q, p), g(q, p)\} \equiv \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial g}{\partial q} \frac{\partial f}{\partial p}$$

Vediamo alcuni esempi di applicazione.

2. Esempi

2.1. Particella libera. Scriviamo l'equazione di Heisenberg per le osservabili di posizione e momento per la particella libera in un grado di libertà $H = \frac{p^2}{2m}$:

$$\begin{aligned}\frac{dq(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [p^2, q]/(2m) = \frac{p}{m} \\ \frac{dp(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [p^2, p]/(2m) = 0\end{aligned}$$

Si ha che p è costante $p(t) = p(0)$ e perciò $q(t) = \frac{p}{m} t + q(0)$. Si noti che, a differenza di quanto avviene in meccanica classica, le "costanti di integrazione" come $q(0)$ e $p(0)$ sono a loro volta operatori; ad es. $p(0)$ è l'operatore di Schroedinger $p(0) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Da questo semplice risultato possiamo facilmente ricavare un risultato molto generale. Sia $|\psi\rangle$ lo stato della particella. Ci si chiede quale sia la deviazione standard della posizione e quella del momento. Per quest'ultimo la risposta è ovvia, dato che p è costante, $\Delta^2 p(t) = \Delta^2 p(0) = (\langle \psi | p(0)^2 | \psi \rangle - (\langle \psi | p | \psi \rangle)^2)$. Per la posizione troviamo

$$\begin{aligned}\Delta^2 q(t) &= \langle \psi | q(t)^2 | \psi \rangle - \langle \psi | q(t) | \psi \rangle^2 \\ &= \langle (q(0) + pt/m)^2 \rangle - \langle q(0) + pt/m \rangle^2 \\ &= \langle q(0)^2 \rangle - \langle q(0) \rangle^2 + \left(\frac{t}{m}\right)^2 (\langle p(0)^2 \rangle - \langle p(0) \rangle^2) + \\ &\quad + \frac{t}{m} (\langle qp + pq \rangle - 2\langle q \rangle \langle p \rangle) \\ &= \Delta^2 q(0) + (t/m)^2 \Delta^2 p(0) + t/m (\langle \{q, p\} \rangle - 2\langle q \rangle \langle p \rangle)\end{aligned}$$

Troviamo così del tutto in generale, cioè senza specificare il vettore di stato, che la deviazione standard della posizione cresce quadraticamente e che la crescita è tanto più rapida quanto minore è l'incertezza sul momento lineare. Si noti che il termine del primo ordine nel tempo $t/m \langle \{q, p\} \rangle + \dots$ è necessario per consistenza con la reversibilità della dinamica quantistica (qui

abbiamo usato il simbolo $\{q, p\}$ per indicare l'anticommutatore di q e p , cioè $qp + pq$). Per esercizio si dimostri che $\langle \{q, p\} \rangle = 0$ se la funzione d'onda è una gaussiana $\mathcal{N} \exp\{-\alpha x^2 + ik_0 c\}$ con α e k_0 reali. In tal caso il coefficiente del termine lineare in t si annulla.

2.2. Oscillatore armonico. L'equazione di Heisenberg per q e p è formalmente identica alle equazioni di Hamilton in meccanica classica:

$$\begin{aligned}\frac{dq}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2m} p^2, q \right] = \frac{p}{m} \\ \frac{dp}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \left[\frac{m\omega^2}{2} q^2, p \right] = -m\omega^2 q\end{aligned}$$

e se ne ricavano gli operatori al tempo t :

$$\begin{aligned}q(t) &= q(0) \cos \omega t + p(0)/m \sin \omega t \\ p(t) &= -m\omega q(0) \sin \omega t + p(0) \cos \omega t\end{aligned}$$

Se ne deduce che, qualunque sia lo stato dell'oscillatore, i valori di aspettazione di qualunque osservabile costruita con q e p è una funzione periodica con frequenza ω . Questo fatto, da solo, permette di concludere che i livelli di energia sono equidistanti; infatti si consideri il valore di aspettazione

$$\begin{aligned}\langle 0 | f(q(t)) f(q(0)) | 0 \rangle &= \langle 0 | U(t)^\dagger f(q(0)) U(t) f(q(0)) | 0 \rangle = \\ \sum_E e^{iE_0 t/\hbar} \langle 0 | f(q) e^{-iEt/\hbar} | E \rangle \langle E | f(q) | 0 \rangle &= \sum_E |\langle 0 | f(q) | E \rangle|^2 e^{-i(E-E_0)t/\hbar}\end{aligned}$$

Ma abbiamo visto che il valore di aspettazione deve valere, secondo l'equazione di Heisenberg, $\langle 0 | f(q \cos \omega t + p/m \sin \omega t) q | 0 \rangle$ e quindi una volta sviluppata in serie la funzione f il risultato deve essere dato da una serie di potenze in $\sin \omega t$ e $\cos \omega t$ che si possono ricondurre a combinazioni lineari di seni e coseni di multipli di ωt ; quindi nello sviluppo spettrale possono entrare solo funzioni periodiche del tipo $\sin n\omega t$ o $\cos n\omega t$ e cioè lo spettro di energia è dato da livelli che differiscono per multipli di $\hbar\omega$. La considerazione di valori di aspettazione del tipo qui presentato è alla base di moderne tecniche numeriche per il calcolo dello spettro in sistemi quantistici complessi.

Per esercizio si ricavi la dipendenza dal tempo dei valori di aspettazione di $q(t)$, $q(t)^2$ e quelli per il momento lineare.

2.3. Il potenziale lineare. Il caso $H = p^2/2m - Kq$ è di un certo interesse. La soluzione dell'equazione di Schroedinger dipende dalla teoria delle funzioni di Airy e richiede una certa competenza di matematica. Viceversa l'equazione di Heisenberg non offre alcuna difficoltà:

$$\begin{aligned}\frac{dq(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [p^2/(2m), q] = \frac{p}{m} \\ \frac{dp(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [-Kq, p] = K\end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned}p(t) &= p(0) + Kt \\ q(t) &= q(0) + p(0)t/m + \frac{1}{2}Kt^2\end{aligned}$$

niente di diverso dalla “legge dei gravi” di Galileo. Da questa soluzione possiamo dedurre

$$\begin{aligned}\langle p(t) \rangle &= \langle p(0) \rangle + Kt \\ \langle q(t) \rangle &= \langle q(0) \rangle + \langle p(0) \rangle t/m + \frac{1}{2}Kt^2 \\ \langle q(t)^2 \rangle &= \langle q(0)^2 \rangle + \langle p(0)^2 \rangle (t/m)^2 + \frac{1}{4}K^2t^4 + \dots \\ \langle q(t) \rangle^2 &= \langle q(0) \rangle^2 + \langle p(0) \rangle^2 (t/m)^2 + \frac{1}{4}K^2t^4 + \dots \\ \Delta^2 q &= \Delta^2 q(0) + \Delta^2 p(0)(t/m)^2 + \dots\end{aligned}$$

Si trova facilmente che il risultato *non dipende da K* e quindi coincide esattamente con quanto si ha per la particella libera. La descrizione di Heisenberg ci sta dicendo che anche in Meccanica Quantistica vale il principio che una forza costante, come quella della gravità, può essere riassorbita mettendosi in un sistema di riferimento accelerato (in caduta libera, come nell'esperimento dell'ascensore che piaceva ad Einstein - esperimento concettuale beniteso).

CAPITOLO 6

Atomo di idrogeno in Meccanica Quantistica

1. Il modello più semplice di atomo

L'atomo di idrogeno nella sua formulazione non-relativistica è descritto da una Hamiltoniana a due corpi (elettrone e protone); utilizziamo il suffisso “n” per il nucleo e “e” per l'elettrone:

$$(33) \quad H = \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m_n} + \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_n|}$$

Il primo passo verso la determinazione dello spettro di energia consiste nel separare il moto del baricentro da quello relativo. Si introducono allora i nuovi operatori

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \frac{m_n \mathbf{x}_n + m_e \mathbf{x}_e}{m_n + m_e} && \text{(centro di massa)} \\ \mathbf{x} &= \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_n && \text{(posizione relativa)} \\ \mathbf{P} &= \mathbf{p}_n + \mathbf{p}_e && \text{(momento lineare totale)} \\ \mathbf{p} &= \frac{m_n \mathbf{p}_e - m_e \mathbf{p}_n}{m_n + m_e} && \text{(momento relativo)} \end{aligned}$$

Mentre \mathbf{X} , \mathbf{x} e \mathbf{P} non richiedono spiegazioni, la forma del momento relativo \mathbf{p} richiede qualche commento: esso viene determinato facilmente prendendo una combinazione lineare $\alpha \mathbf{p}_e + \beta \mathbf{p}_n$ e richiedendo che siano rispettate le regole di commutazione canoniche con le altre osservabili ($[p_j, x_k] = -i\hbar \delta_{jk}$, $[p_j, P_k] = [p_j, X_k] = 0$). Alternativamente si può ripartire dalla Lagrangiana e sostituire le variabili di posizione \mathbf{x}_n e \mathbf{x}_e in termini di centro di massa e coordinata relativa. Ma se ci si fida delle regole di commutazione canoniche il procedimento è più spedito.

In termini delle nuove osservabili di posizione e momento l'Hamiltoniano diviene

$$(34) \quad H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|}$$

dove M è la massa totale e $\mu = m_e m_n / M$ è detta la *massa ridotta* dell'elettrone.

Se scegliamo di studiare l'atomo “in quiete”, cioè da un osservatore inerziale rispetto a cui $\mathbf{P} = 0$ il problema è ricondotto a tre gradi di libertà con un'energia potenziale coulombiana

$$(35) \quad H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|}$$

2. L'equazione d'onda in coordinate sferiche

Le soluzioni che abbiamo trovato per la particella in una scatola compaiono come forme di onde sonore stazionarie in una cavità a forma di parallelepipedo. In effetti l'equazione che descrive le fluttuazioni di pressione nell'aria contenuta nella cavità è dal punto di vista matematico identica all'equazione di Schrödinger stazionario

$$\Delta u(\mathbf{x}) + \left(\frac{\omega}{v_s} \right)^2 u(\mathbf{x}) = 0$$

e la frequenza sonore concide numericamente con $v_s \times \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. Quando Schroedinger pubblicò la sua equazione esisteva già una collezione ricchissima di problemi di fisica classica dei sistemi elastici o di fluidi che fu facilmente utilizzata allo scopo di calcolare le soluzioni. Prendiamo ad esempio il problema delle frequenze sonore in una cavità sferica. Il problema consiste nel trovare soluzioni all'equazione di Helmholtz con la condizione che si annullino sulla superficie della sfera. L'equazione non è separabile utilizzando coordinate cartesiane, perché una funzione fattorizzata in x, y, z non può annullarsi sulla superficie. Tuttavia è noto come separare l'equazione in coordinate sferiche (r, ϑ, φ) .

Si tratta innanzitutto di scrivere il Laplaciano in queste coordinate. **La ricetta universale è la seguente:**

- Si individui l'elemento di linea ds^2 espresso in coordinate arbitrarie ξ_1, ξ_2, ξ_3 : questo ha sempre la forma $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = \sum_{i,j} g_{ij} d\xi_i d\xi_j$.
- Si calcoli il determinante $\det g_{ij}$ e la matrice inversa $g^{ij} = g_{ij}^{-1}$.
- Il Laplaciano è allora

$$\Delta \Psi = \sum_{i,j} (\det g)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left((\det g)^{1/2} g^{ij} \frac{\partial}{\partial \xi_j} \Psi \right)$$

Nel caso delle coordinate sferiche $x = r \sin \vartheta \cos \varphi, y = r \sin \vartheta \sin \varphi, z = r \cos \vartheta$ si trova con elementari considerazioni geometriche $ds^2 = dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta d\varphi^2$, e applicando la formula generale si trova immediatamente

$$(36) \quad \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

È conveniente modificare la parte che contiene le derivate rispetto al raggio utilizzando l'identità

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi)$$

che si può dimostrare facilmente provandola su una potenza arbitraria r^ℓ .

2.1. L'equazione di Helmholtz in coordinate sferiche. Una volta scritta l'equazione in coordinate sferiche il problema delle frequenze della cavità sferica risulta separabile:

$$u(\mathbf{x}) = u(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi)$$

$$\Delta u = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R(r)) Y(\vartheta, \varphi) + R(r) \left(\frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right)$$

Dividendo tutto per u si trova che l'equazione di Helmholtz assume la forma

$$(\Delta u)/u + \left(\frac{\omega}{v_s} \right)^2 = \frac{1}{r R(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R(r)) + r^{-2} \frac{\Lambda Y(\vartheta, \varphi)}{Y(\vartheta, \varphi)} + \left(\frac{\omega}{v_s} \right)^2 = 0$$

dove abbiamo indicato sinteticamente la parte di Laplaciano che coinvolge gli angoli utilizzando l'operatore Λ . Si nota che gli angoli compaiono solo nella frazione che coinvolge Y e le sue derivate e questa frazione non può essere costante - immaginate di risolvere rispetto a questa frazione, trovereste $\frac{\Lambda Y(\vartheta, \varphi)}{Y(\vartheta, \varphi)} = F(r) = \text{costante etc}$. Poniamo allora questa costante uguale a λ e otteniamo due equazioni differenziali (con $k = \omega/v_s$):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R(r)) + \frac{\lambda}{r^2} R(r) + k^2 R(r) = 0$$

$$\frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = \lambda Y(\vartheta, \varphi)$$

Nel caso $\lambda = 0$ l'equazione diventa semplicemente $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R(r)) + k^2 R(r) = 0$, che una volta che abbiamo ridefinito $r R(r) \equiv F(r)$ è una equazione con soluzione $F(r) = a \sin kr + b \cos kr$. Dunque abbiamo

$$R(r) = a \frac{\sin kr}{r} + b \frac{\cos kr}{r}$$

. Ma la soluzione deve essere regolare all'interno della sfera in particolare per $r = 0$ e quindi segue $b = 0$. Inoltre la soluzione deve annullarsi sulla superficie sferica di raggio r_0 e troviamo allora i possibili valori di k e quindi delle frequenze: $k = n\pi/r_0$. Tutte le frequenze sono multiple della fondamentale $\nu_1 = \frac{\omega_1}{2\pi} = \frac{1}{2}v_s/r_0$. Ad es. dato che a temperatura ambiente $v_s = 330m/s$ e scegliendo $r_0 = 50cm$ si ha $\nu_1 = 330Hz$, un "mi" nella parte bassa del pianoforte.

L'equazione relativa alla parte angolare. In linea di principio dovremmo risolvere l'equazione

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = \lambda Y(\vartheta, \varphi)$$

Un primo passo consiste nel fattorizzare ulteriormente $Y = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$: si ottiene

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \Phi(\varphi) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} \Theta(\vartheta) = \lambda \Theta(\vartheta, \varphi) \Phi(\vartheta, \varphi)$$

da cui si vede che $\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2}$ deve essere un multiplo di $\Phi(\varphi)$ affinché l'equazione sia consistente. Abbiamo allora

$$\Phi(\varphi) = \exp\{im\varphi\}$$

dove m è una costante che si riconosce subito essere un numero intero per assicurare che la funzione Y risulti continua nello spazio \mathcal{R}^3 . L'equazione che risulta per la parte in ϑ è invece molto più ardua da affrontare. Si tratterebbe di applicare la teoria delle *funzioni di Legendre*. Invece qui vogliamo procedere in modo più artigianale, senza dare nulla per noto. Si sfrutta il fatto che l'equazione per $Y(\vartheta, \varphi)$ è indipendente da ω . Possiamo allora studiare il caso più banale di tutti, $\omega = 0$, il che significa studiare l'equazione di Laplace $\Delta u(\mathbf{x}) = 0$ e possiamo studiarla nel dominio limitato $r < R$. È chiaro che l'equazione ammette soluzioni in termini di polinomi nelle coordinate cartesiane: ad es. $u = 1, u = x, u = y, u = z, u = x^2 - y^2, u = xy, u = yz, \dots$ sono tutte soluzioni. Per procedere in modo sistematico, consideriamo l'equazione inserendo un polinomio generico in (x, y, z) :

$$\Delta \sum_{i,j,k} c_{ijk} x^i y^j z^k = 0$$

Una proprietà importante dell'equazione di Laplace, che non vale per l'equazione di Schroedinger, è quella secondo cui se $\Delta u(\mathbf{x}) = 0$ allora anche $\Delta u(\rho \mathbf{x}) = 0$ dove ρ è una qualunque costante: si dice che l'equazione di Laplace è *invariante per dilatazione*. Ogni funzione analitica di x, y, z è decomponibile nella somma di polinomi omogenei di grado $\ell = 0, 1, 2, \dots$

$$\sum_{i,j,k} c_{ijk} x^i y^j z^k \equiv \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\substack{i,j,k \\ i+j+k=\ell}} c_{ijk} x^i y^j z^k$$

e ognuno dei pezzi del polinomio di grado di omogeneità fissato si trasforma sotto dilatazione con una potenza diversa di ρ . Allora siamo indotti a cercare soluzioni dell'equazione di Laplace *in termini di polinomi omogenei* il che delimita notevolmente il campo di azione. Sia allora

$$\mathcal{P}^\ell(x, y, z) = \sum_{\substack{i,j,k \\ i+j+k=\ell}} c_{ijk} x^i y^j z^k$$

L'applicazione del Laplaciano si traduce in

$$\Delta \mathcal{P}^\ell(x, y, z) = \sum_{\substack{i, j, k \\ i + j + k = \ell}} c_{ijk} (i(i-1)x^{i-2}y^jz^k + j(j-1)x^iy^{j-2}z^k + k(k-1)x^iy^jz^{k-2}) = 0$$

Tuttavia questa forma non si presta ad essere ulteriormente semplificata a meno di non introdurre delle particolari combinazioni di x, y, z : definiamo $x + iy \equiv \zeta, x - iy \equiv \bar{\zeta}$. Si controlla facilmente che

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \equiv 4 \frac{\partial}{\partial \zeta} \frac{\partial}{\partial \bar{\zeta}}$$

e a questo punto ridefiniamo il polinomio omogeneo \mathcal{P} in termini di $\zeta, \bar{\zeta}, z$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^\ell(\zeta, \bar{\zeta}, z) &= \sum_{\substack{i, j \\ i + j \leq \ell}} d_{ij} \zeta^i \bar{\zeta}^j z^{\ell-i-j} \\ \Delta \mathcal{P}^\ell(\zeta, \bar{\zeta}, z) &= \sum_{\substack{i, j \\ i + j \leq \ell}} d_{ij} (4ij\zeta^{i-1}\bar{\zeta}^{j-1}z^{\ell-i-j} + (\ell-i-j)(\ell-i-j-1)\zeta^i \bar{\zeta}^j z^{\ell-i-j-2}) = \\ &\quad \sum_{\substack{i, j \\ i + j \leq \ell}} (4(i+1)(j+1)d_{i+1,j+1} + (\ell-i-j)(\ell-i-j-1)d_{ij}) \zeta^i \bar{\zeta}^j z^{\ell-i-j-2} = 0 \end{aligned}$$

Troviamo perciò che l'equazione di Laplace è soddisfatta se imponiamo

$$4(i+1)(j+1)d_{i+1,j+1} = -(\ell-i-j)(\ell-i-j-1)d_{ij}$$

con la condizione che $0 \leq i+j \leq \ell-2$. La condizione è facile da gestire in quanto si configura come regola di ricorrenza sui coefficienti d_{ij} . Fissato in modo arbitrario il valore del coefficiente $d_{i,0} = 1$ la regola ci dà successivamente i valori dei coefficienti $d_{i+1,1}, d_{i+2,2}, \dots$ fino ad arrivare a $d_{i+r,r}$ con $i+2r \leq \ell$. Parimenti possiamo partire da $d_{0,j}$ e costruire la successione $d_{1,j+1}, d_{2,j+2}, \dots$ fino ad arrivare a $d_{r,j+r}$ con $j+2r \leq \ell$. In tutto abbiamo da fissare arbitrariamente $2\ell+1$ coefficienti e questo significa che *lo spazio dei polinomi armonici omogenei di grado ℓ* ha dimensione $2\ell+1$. Il diagramma seguente (Fig.1) dovrebbe chiarire il concetto. La scritta $i+j=\ell$ si riferisce al segmento diagonale che connette i due punti $(\ell, 0)$ e $(0, \ell)$. I coefficienti d_{ij} non nulli stanno tutti all'interno del triangolo delimitato da questo segmento e dagli assi i e j . Ad es. partendo da $i=j=0$ si costruiscono i coefficienti $d_{1,1}, d_{2,2}, d_{3,3}, \dots, d_{6,6}$ che definiscono una soluzione per $\ell=12$. Le soluzioni più semplici da visualizzare sono quelle che corrispondono a $i=\ell, j=0$: la soluzione è $\mathcal{P} = \zeta^\ell$ ed è manifestamente una soluzione in quanto le funzioni analitiche di ζ sono automaticamente armoniche. Definiamo allora

$$\mathcal{P}_\ell^\ell(x, y, z) = \zeta^\ell \equiv (x + iy)^\ell \equiv r^\ell \sin^\ell \vartheta e^{i\ell\varphi}$$

La soluzione che parte da $(i=\ell-1, j=0)$ è data da

$$\mathcal{P}_\ell^{\ell-1} = \zeta^{\ell-1} z \equiv r^\ell \sin^{\ell-1} \vartheta \cos \vartheta e^{i(\ell-1)\varphi}.$$

Si noti che proprio perchè polinomi omogenei queste funzioni armoniche hanno sempre la forma $\mathcal{P} = r^\ell Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$. Alle funzioni Y_ℓ^m si dà il nome di “armoniche sferiche”. Sono automaticamente le soluzioni dell'equazione $\Lambda Y = \lambda Y$ e adesso siamo in grado di controllare questo fatto: scriviamo l'equazione di Laplace in coordinate sferiche

$$\Delta \mathcal{P} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \mathcal{P} + \frac{1}{r^2} \Lambda \mathcal{P} = 0$$

Segue: $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^{\ell+1} Y + r^{\ell-2} \Lambda Y = (\ell(\ell+1)Y + \Lambda Y) r^{\ell-2} = 0$ ossia scopriamo che $\lambda = -\ell(\ell+1)$.

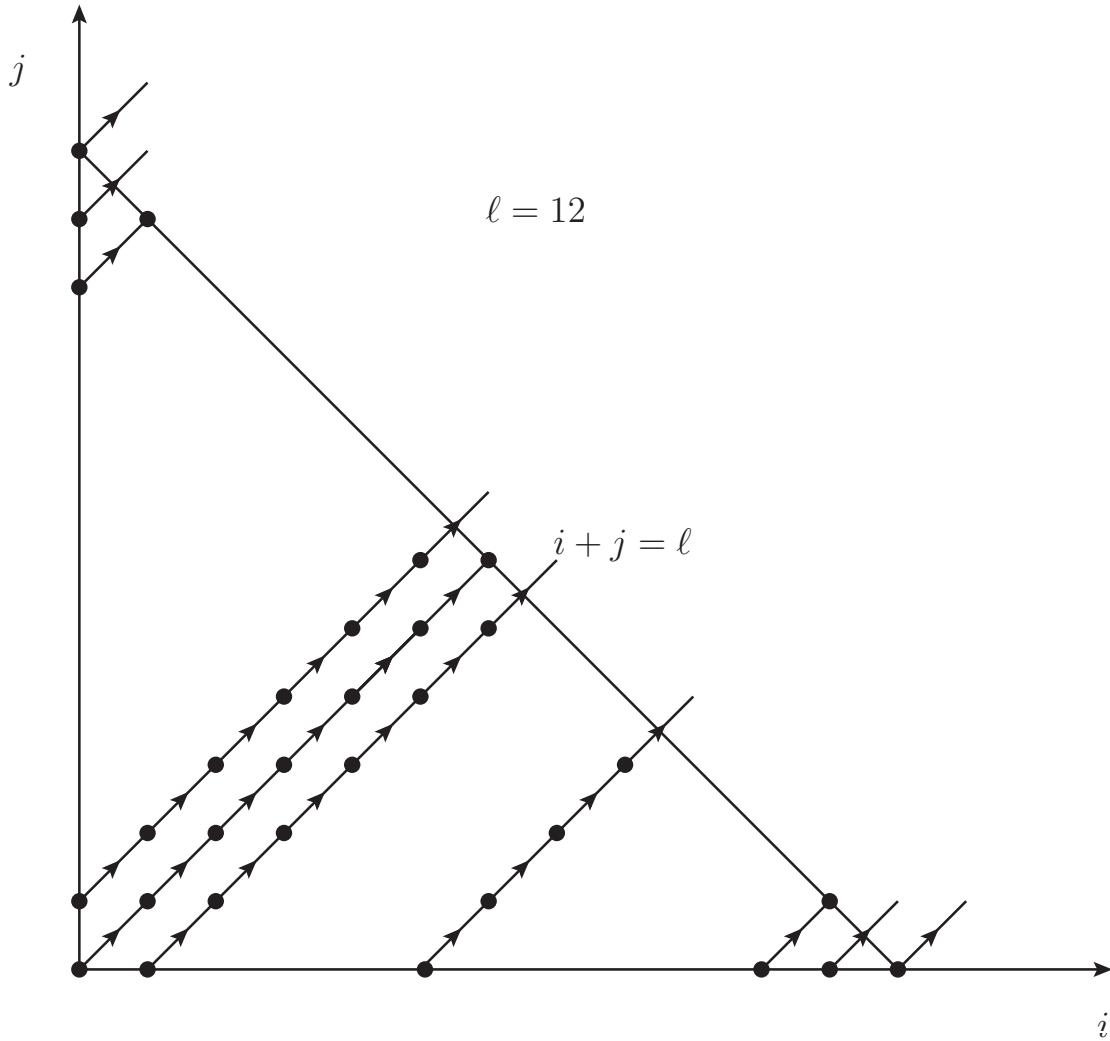


FIGURA 1. La costruzione delle armoniche sferiche con il metodo dei polinomi omogenei.

Altro fatto importante: *che cos'è m ?* Se consideriamo la soluzione che corrisponde a un punto iniziale della ricorrenza $(m, 0)$, con $0 \leq m \leq \ell$ troviamo che la dipendenza dall'angolo φ è per tutti i termini della soluzione dato da

$$\zeta^{m+k} \bar{\zeta}^k z^{\ell-m-2k} = r^\ell \sin^{m+2k} \vartheta \exp\{im\varphi\}$$

il che implica che la soluzione è data da una funzione di ϑ e da un fattore $\exp\{im\varphi\}$. Se si parte invece dal punto $(0, m)$, con $0 \leq m \leq \ell$ la soluzione presenta un fattore $\exp\{-im\varphi\}$. Si preferisce allora indicare con m il parametro intero che varia tra $-\ell$ e ℓ e il punto di inizio della ricorsione è sull'asse delle ascisse per $m \geq 0$ e su quello delle ordinate per $m < 0$.

La base delle armoniche sferiche. Le funzioni $\{Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) | \ell = 0, 1, \dots, |m| \leq \ell\}$ formano una base ortonormale sulla sfera parametrizzata dagli angoli ϑ, φ . In modo analogo a quanto vale per le funzioni periodiche $f(\varphi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp\{in\varphi\}$, che rappresenta la classica “serie di Fourier”,

per le funzioni definite sulla sfera vale uno sviluppo in serie

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c_{\ell,m} Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi)$$

La serie si inverte come la serie di Fourier grazie alla proprietà di “ortonormalità” delle Y :

$$\int \sin \vartheta d\vartheta d\varphi Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi) \overline{Y_{\ell'}^{m'}(\vartheta, \varphi)} = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

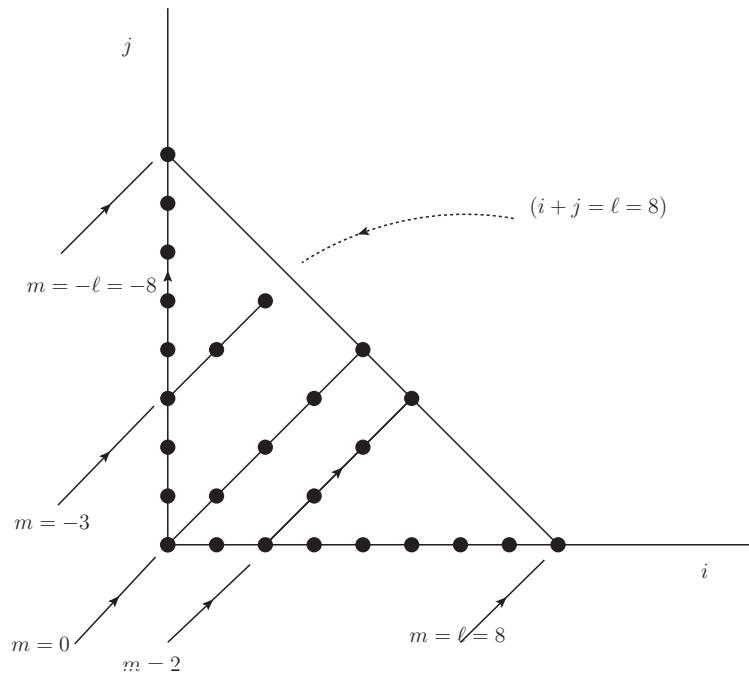


FIGURA 2. La definizione del numero quantico m

ossia

$$c_{\ell,m} = \int_0^\pi \sin \vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \overline{Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)} f(\vartheta, \varphi)$$

Affinchè valga la relazione di ortonormalità le soluzioni che abbiamo ricavato con la relazione di ricorrenza devono solo essere “normalizzate”, cioè moltiplicate per un opportuno fattore numerico. Una lista di armoniche sferiche per ℓ piccolo si trova nella pagina seguente e più estesa su [dropbox/Documenti](#).

$$\begin{aligned}
 Y_1^{-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)}{r} \\
 Y_1^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{z}{r} \\
 Y_1^1(\theta, \varphi) &= \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta &= \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)}{r}
 \end{aligned}$$

I = 2^[1]

$$\begin{aligned}
 Y_2^{-2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^2}{r^2} \\
 Y_2^{-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)z}{r^2} \\
 Y_2^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2} \\
 Y_2^1(\theta, \varphi) &= \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta &= \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)z}{r^2} \\
 Y_2^2(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^2}{r^2}
 \end{aligned}$$

I = 3^[1]

$$\begin{aligned}
 Y_3^{-3}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{-3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^3}{r^3} \\
 Y_3^{-2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^2 z}{r^3} \\
 Y_3^{-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (5 \cos^2 \theta - 1) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot \frac{(x - iy)(4z^2 - x^2 - y^2)}{r^3} \\
 Y_3^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot \frac{z(2z^2 - 3x^2 - 3y^2)}{r^3} \\
 Y_3^1(\theta, \varphi) &= \frac{-1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (5 \cos^2 \theta - 1) &= \frac{-1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot \frac{(x + iy)(4z^2 - x^2 - y^2)}{r^3} \\
 Y_3^2(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^2 z}{r^3} \\
 Y_3^3(\theta, \varphi) &= \frac{-1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta &= \frac{-1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^3}{r^3}
 \end{aligned}$$

I = 4^[1]

2.2. Riduzione all'equazione radiale. Esprimendo $\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \Delta$ in coordinate sferiche l'equazione di Schroedinger risulta separabile:

$$(37) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 r + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) \psi(r, \vartheta, \varphi) - \frac{e^2}{r} \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

dove l'operatore Λ è esprimibile in termini di momento angolare totale¹. Si veda l'appendice 4 per una derivazione formale di questo fatto, peraltro intuitivo dal punto di vista della meccanica classica. Fattorizzando la funzione d'onda $\psi = R(r) Y(\vartheta, \varphi)$ si trova

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 r R(r) Y(\vartheta, \varphi) + \frac{R(r)}{r^2} \Lambda Y(\vartheta, \varphi) \right) - \frac{e^2}{r} R(r) Y(\vartheta, \varphi) &= \\ &= E R(r) Y(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

Dividendo poi per ψ si trova

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{rR(r)} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 (r R(r)) + \frac{\Lambda Y(\vartheta, \varphi)}{r^2 Y(\vartheta, \varphi)} \right) - \frac{e^2}{r} = E$$

Se ne deduce che dovrà essere $\Lambda Y = \lambda Y$ per qualche valore reale di λ . Studiando l'equazione di Laplace (come abbiamo già fatto nella sez.2.4) si trova che $\lambda = -\ell(\ell+1)$ con ℓ intero non-negativo e le funzioni Y sono individuate da polinomi omogenei di grado ℓ tali che $\Delta(r^\ell Y) = 0$, ad es. $Y_\ell = (x + iy)^\ell / r^\ell$. Per la determinazione dello spettro dell'idrogeno non abbiamo bisogno della espressione esplicita delle funzioni "armoniche sferiche". Le loro proprietà si possono trovare nella seconda parte di queste dispense.

In definitiva siamo di fronte al problema di determinare le autofunzioni dell'equazione radiale

$$(38) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 r - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R(r) - \frac{e^2}{r} R(r) = E R(r)$$

Per portare alla forma più semplice possibile l'equazione, introduciamo la nuova funzione incognita $v(r) = rR(r)$ in termini della quale si ha

$$(39) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(v(r)'' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} v(r) \right) - \frac{e^2}{r} v(r) = E v(r)$$

e infine

$$v(r)'' + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) v(r) = 0$$

2.3. Uso di unità atomiche. Conviene ora introdurre unità di misura adattate alla scala atomica. L'unità di lunghezza naturale è il *raggio di Bohr*, $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$ e la scala naturale di energie è il Rydberg $Ry = \frac{1}{2} me^4 / \hbar^2 \approx 13.6 \text{ eV}$. Ricordando la formula di Bohr, $E = -Ry/n^2$, conviene porre $E = -Ry/\varepsilon^2$; il nuovo parametro ε che determina lo spettro dell'energia secondo l'equazione di Schroedinger risulta un intero ≥ 1 secondo la quantizzazione di Bohr, ma vedremo che lo stesso vale secondo l'equazione di Schroedinger sulla base della soluzione del problema agli autovalori. Si procede perciò a riformulare l'equazione in termini delle nuove variabili

$$(40) \quad E = -Ry/\varepsilon^2, \quad r = \varepsilon a_B \xi$$

Si noti che il fattore ε nella definizione di ξ è del tutto arbitraria, ma sta a significare che gli stati legati dell'elettrone nell'atomo sono caratterizzati da una scala di lunghezze proporzionale

¹Esplícitamente si ha $\Lambda = (\sin \vartheta)^{-2} \left((\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta})^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \right)$, ma questo fatto non sarà utilizzato nel seguito.

al numero quantico principale. Si ottiene facilmente l'equazione ormai espressa in termini di quantità adimensionali:

$$(41) \quad v(\xi)'' + \left(-1 + \frac{2\varepsilon}{\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right) v(\xi) = 0$$

Conviene ora ridefinire la funzione d'onda in modo che l'andamento asintotico per ξ che tende a zero o all'infinito sia già inglobato nella definizione. Ora è chiaro che per $\xi \rightarrow \infty$ si avrà $v(\xi) \approx e^{-\xi}$ e vicino all'origine $v'' \approx \ell(\ell+1)v(\xi)/\xi^2$ suggerisce $v(\xi) \approx \xi^{\ell+1}$. Poniamo perciò

$$(42) \quad v(\xi) \equiv \xi^{\ell+1} e^{-\xi} f(\xi)$$

e con qualche passaggio otteniamo, moltiplicando alla fine per un fattore ξ

$$(43) \quad \xi f(\xi)'' + 2(\ell+1-\xi) f(\xi)' + 2(\varepsilon-\ell-1) f(\xi) = 0$$

Quest'equazione si può già risolvere in modo artigianale cercando soluzioni polinomiali. Ad es. si verifica subito che esiste una soluzione $f(\xi) = \text{costante}$, che corrisponde a $\varepsilon = \ell+1$. In generale se $f(\zeta) = \zeta^r + O(\zeta^{r-1})$, l'equazione ha soluzione se $\varepsilon = \ell+r+1$. Il numero r è detto "numero quantico radiale" e lo spettro coincide con quello di Balmer; cioè l'equazione di Schroedinger riproduce lo stesso spettro della vecchia teoria di Bohr. Per trovare la forma esplicita dei polinomi (Laguerre) che entrano nella soluzione possiamo procedere con il metodo di Laplace. Sostituiammo $\zeta \equiv 2\xi$ e troviamo la forma più conveniente

$$(44) \quad \zeta f(\zeta)'' + (2(\ell+1)-\zeta) f(\zeta)' + (\varepsilon-\ell-1) f(\zeta) = 0$$

che è della forma detta "ipergeometrica confluente" e cioè

$$(45) \quad x f'' + (c-x) f' - a f = 0$$

2.4. Soluzione con il metodo di Laplace. L'equazione differenziale che dobbiamo affrontare è del tipo di Laplace, cioè i coefficienti sono polinomi nella variabile indipendente di grado inferiore all'ordine dell'equazione. Una soluzione si trova attraverso una trasformata generale di Laplace

$$(46) \quad f(\zeta) = \int_{\Gamma} e^{z\zeta} F(z) dz$$

dove sia la funzione F sia il cammino di integrazione nel piano complesso sono a nostra disposizione per soddisfare l'equazione. Segue

$$(47) \quad \int_{\Gamma} e^{z\zeta} (\zeta z^2 + (c-\zeta) z - a) F(z) dz = 0$$

A questo punto, integrando per parti, si elimina la ζ nell'integrandi fino a ottenere

$$(48) \quad \left. e^{z\zeta} z(z-1) F(z) \right|_{\partial\Gamma} + \int_{\Gamma} e^{z\zeta} \left\{ -\frac{d}{dz}(z(z-1)F(z)) + (cz-a)F(z) \right\} dz = 0$$

avendo indicato con $\partial\Gamma$ il bordo del cammino. Si ha allora

$$(49) \quad \frac{d}{dz}(z(z-1)F(z)) = (c-a)F(z)$$

che ha per soluzione

$$(50) \quad F(z) = z^{a-1} (z-1)^{c-a-1}.$$

Ragionando come nel caso dell'equazione per l'oscillatore armonico, possiamo costruire la tabella dei coefficienti

a_0	a_1	a_2	b_0	b_1	b_2
0	-1	1	$-a$	c	0

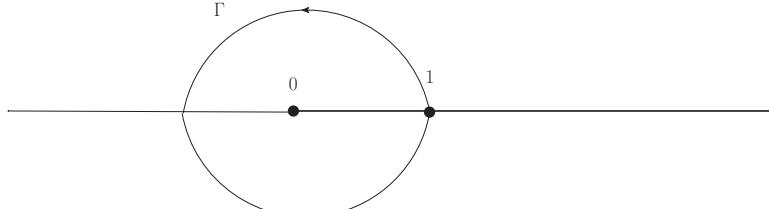
per cui i polinomi $P(z)$ e $Q(z)$ sono dati da

$$P(z) = cz - a, \quad Q(z) = z^2 - z$$

Da qui troviamo come prima ma in modo più diretto

$$F(z) = \frac{1}{Q(z)} \exp\left\{\int_{\Gamma} e^{\int \frac{P(z)}{Q(z)}} dz\right\} = z^{a-1} (z-1)^{c-a-1}.$$

Inoltre bisogna assicurarsi che non ci siano contributi al bordo, e cioè $e^{z\zeta} z(z-1)F(z)|_{\partial\Gamma} = 0$. Una volta introdotto un taglio nel piano z che vada da 0 a $+\infty$, il cammino può essere scelto come una curva che connette $1 + i\delta$ a $1 - i\delta$ con δ infinitesimale, passando a sinistra dello zero, come



si mostra in figura.

Nel caso che

ci interessa i parametri sono dati da $a = \ell + 1 - \varepsilon$, $c = 2(\ell + 1)$ e perciò la soluzione risulta essere

$$(51) \quad f(\zeta) = \int_{\Gamma} e^{z\zeta} z^{\ell-\varepsilon} (z-1)^{\ell+\varepsilon} dz$$

Se ε **non** è un intero allora l'integrale prende contributi da valori di z prossimi a uno e l'andamento asintotico per $\zeta \rightarrow \infty$ contiene un termine $\exp\{\zeta\} = \exp\{2\xi\}$ che ha il sopravvento sul fattore $\exp\{-\xi\}$ nella definizione in Eq. (42); ciò significa che la soluzione non è accettabile come stato quantistico. Dunque $\varepsilon \in \mathbb{Z}$ e d'ora in poi utilizzeremo $\varepsilon = n$. Affinché la soluzione non sia identicamente nulla è necessario però che $\ell - n < 0$, altrimenti la funzione sotto integrale sarebbe una funzione regolare e il suo integrale sarebbe nullo. Dunque $\varepsilon = n \geq \ell + 1$. Dalla formula di Cauchy si ha infine l'espressione esplicita

$$(52) \quad f(\zeta) = \frac{\partial^{n-\ell-1}}{\partial z^{n-\ell-1}} (e^{\zeta z} (z-1)^{n+\ell})|_{z=0}$$

L'intero $n_r = n - \ell - 1$ è denominato *numero quantico radiale*. Lo spettro di energia è pertanto coincidente con quello previsto dalla "vecchia teoria dei quanti",

$$(53) \quad E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$$

e per ogni valore del numero quantico principale si trovano esattamente n^2 stati linearmente indipendenti, tanti quanti sono le scelte di ℓ e m : $\ell \leq n-1$, $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$.

2.5. Le autofunzioni dell'atomo di idrogeno. Utilizziamo le formule ricavate finora per ricavare le autofunzioni per n piccolo. Si può utilizzare Mathematica per ricavare la costante di normalizzazione. Risulta

$$(54) \quad \psi_{n,\ell,m} = \mathcal{N}_{n,\ell} e^{-r/(n a_B)} r^\ell f_{n,\ell}(r) Y_n^m(\vartheta, \varphi)$$

dove $f(r)$ si ottiene dalla Eq. (52) sostituendo $\zeta = 2r/(n a_B)$ e tenendo conto del prefattore dall'Eq. (42). Si trova così

$$\mathcal{N}_{n,\ell} = \frac{2}{\sqrt{n^4(n-\ell-1)!(n+\ell)!}}$$

Indicando con $u_{n,\ell} = \mathcal{N}_{n,\ell} f_{n,\ell}$ le auto-funzioni normalizzate si ha, per piccoli valori del numero quantico principale,

$$\left[\begin{array}{lll} u_{1,0} = 2e^{-r} & & \\ u_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(r-2)e^{-r/2} & & u_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}}r e^{-r/2} \\ u_{3,0} = \frac{1}{9\sqrt{3}}(4r^2/9 - 4r + 6)e^{-r/3} & u_{3,1} = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}}r(r-6)e^{-r/3} & u_{3,2} = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}}r^2 e^{-r/3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \right]$$

Le funzioni $u_{n,\ell}$ sono note in letteratura matematica come *funzioni di Laguerre*; tuttavia le convenzioni adottate da vari testi sono contraddittorie, per cui è prudente non fidarsi del simbolo L_n^α ma controllare attentamente l'espressione esplicita. Le funzioni che abbiamo calcolato sono ovviamente prive di questo problema. Una relazione controllata con cura utilizzando Mathematica è la seguente

$$u_{n,\ell}(r) = \frac{2}{n^2(2\ell+1)!} \sqrt{\frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!}} (2r/n)^\ell e^{-r/n} {}_1F_1(\ell+1-n, 2\ell+2; 2r/n)$$

dove ${}_1F_1(a, c; x)$ è la *funzione ipergeometrica confluente* individuabile senza alcuna ambiguità dallo sviluppo

$${}_1F_1(a, c; x) \sim 1 + \frac{a}{c} \frac{x}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots$$

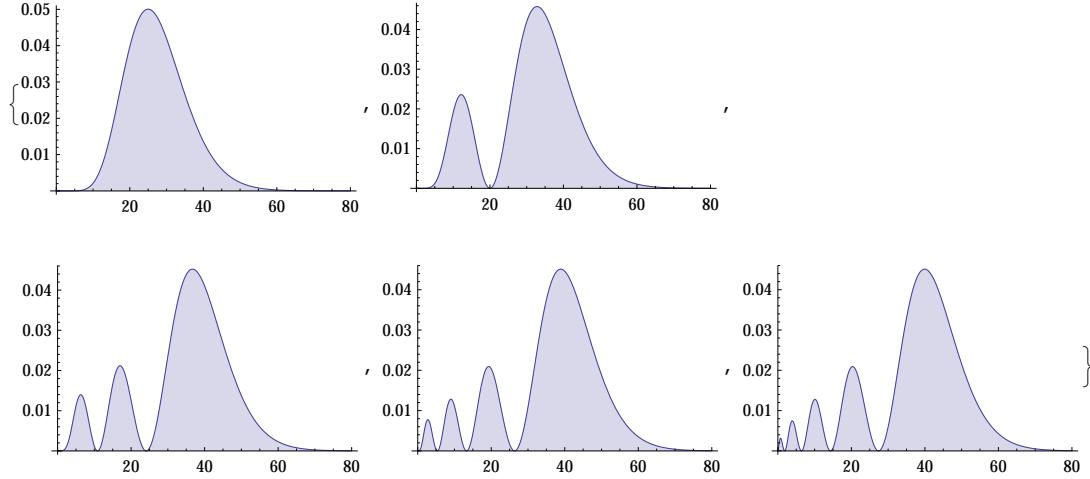
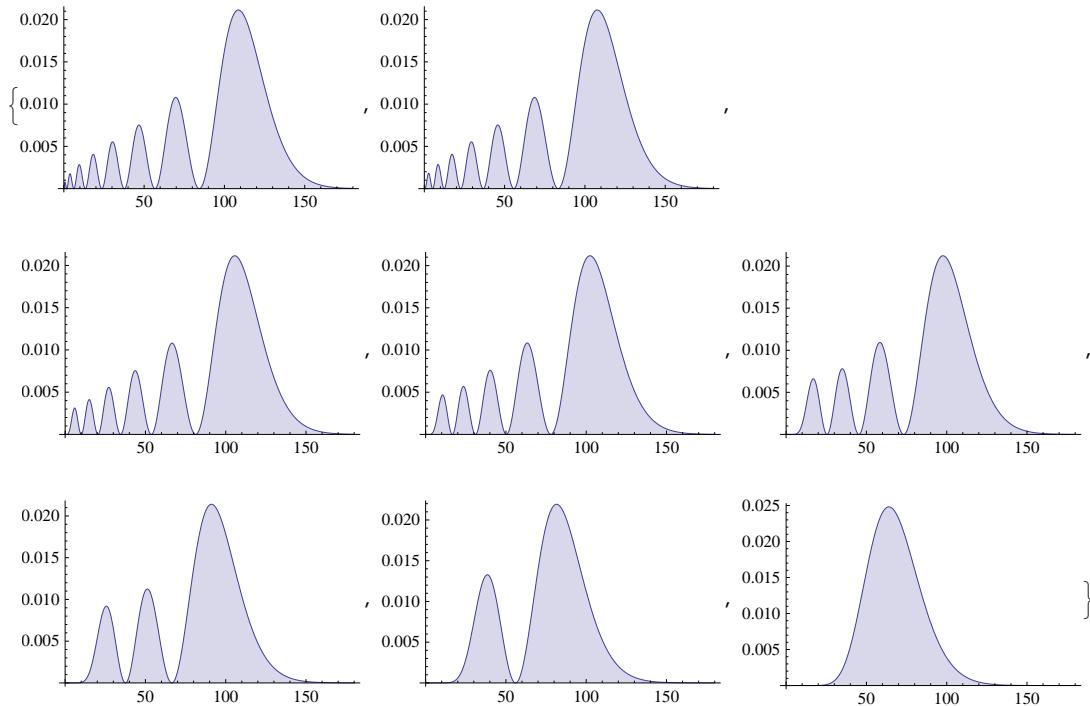
e soluzione dell'equazione (45). *Dato che il parametro a risulta minore o uguale a zero, la serie ipergeometrica confluente si tronca e fornisce un polinomio di grado $n-\ell-1$.* Guardiamo con l'ausilio di Mathematica l'aspetto delle distribuzioni di probabilità per $n = 5, 8, 10$. Per $n = 1$ il plot è banale, una semplice funzione esponenziale $\psi_{1,0} = e^{-r}$ mentre per n maggiori le funzioni hanno forme meno facilmente individuabili. Si può caratterizzare la generica funzione $\psi_{n,\ell}$ come una funzione esponenziale $e^{-r/n}$ moltiplicata per un polinomio in r di grado $n-1$ con un numero di nodi pari a $n-\ell-1$.

Come si vede le distribuzioni di probabilità sono abbastanza simili; *il numero di zeri è pari al numero quantico radiale*, dunque a $n-\ell-1$, fatta eccezione per lo zero in $r=0$ che è forzato dal fattore r^2 presente nella forma del volume $r^2 dr$. Inoltre la densità tende a raggiungere il massimo a distanze dell'ordine di $n^2 a_B$. C'è un motivo semplice? (Almeno due: i valori medi $\langle r \rangle$ e $\langle r^{-1} \rangle$ indicano che $r \sim n^2 a_B$. Provare a calcolare questi valori medi!).

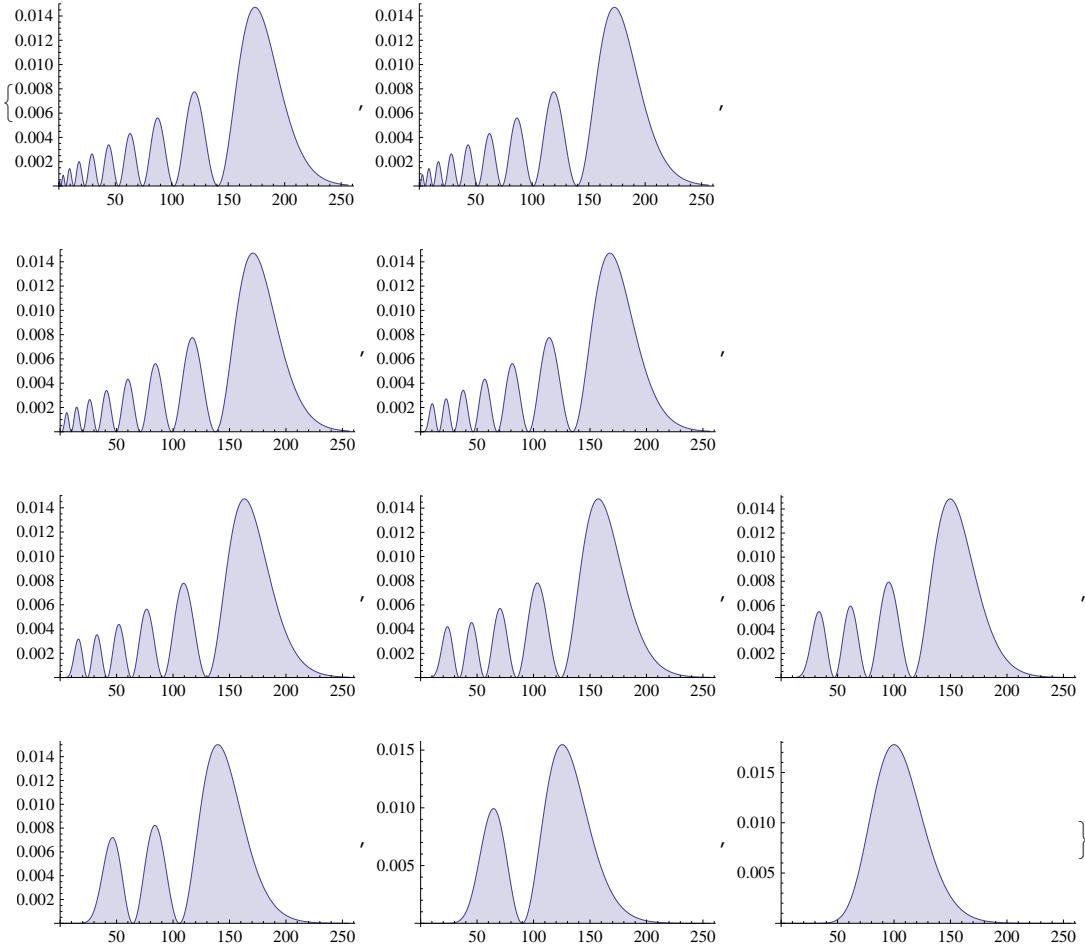
La dipendenza delle autofunzioni dalle coordinate angolari ϑ e φ è universale, cioè non dipende dalla forma dell'energia potenziale $V(r)$. Le funzioni $Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$, dette "armoniche sferiche", sono autofunzioni degli operatori L^2 e L_z , definiti in analogia con la meccanica classica:

$$L^2 = (\mathbf{x} \wedge \mathbf{p})^2, \quad L_z = x p_y - y p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Si trovano tutti i dettagli nel Cap.4.

FIGURA 3. $u_{n,\ell}^2 r^2$, $n = 5, \ell = 4, 3, 2, 1, 0$ FIGURA 4. $u_{8,\ell}^2 r^2$, $\ell = 0, \dots, 7$

OSSERVAZIONE. Nella transizione da un livello di energia a un altro viene emesso o assorbito un fotone di frequenza pari alla differenza di energia diviso per la costante di Planck. Quant'è la lunghezza d'onda del fotone se $E - E' = x \text{ eV}$? Il conto si fa facilmente ricordando che $\lambda = c/\omega = \frac{\hbar c}{\hbar \omega} \approx \frac{2000 \text{ eV} \text{ \AA}}{x \text{ eV}} = 2000/x \text{ \AA}$. Ad es. nel caso di un atomo di idrogeno la differenza di

FIGURA 5. $u_{10,\ell}^2 r^2$, $\ell = 0, \dots, 9$

energia tra il primo stato eccitato e lo stato fondamentale è dato dalla formula di Balmer

$$\Delta E = \frac{me^4}{2\hbar^2} (1 - 1/4) = \frac{3}{4} \frac{mc^2 e^4}{2\hbar^2 c^2} \approx \frac{3}{4} \frac{0.25 \text{ MeV}}{137^2} \approx 10 \text{ eV}$$

e la lunghezza d'onda della radiazione emessa risulta $\lambda = 2\pi c/\omega = 2\pi \frac{\hbar c}{\hbar\omega} \approx 1250 \text{ \AA}$ nell'alto ultravioletto. La tabella che segue riporta le lunghezze d'onda in \AA della radiazione emessa da idrogeno eccitato attraverso transizioni $n' \rightarrow n$: La tabella è riprodotta entro piccoli errori dalla

n	Serie	λ_{max}	λ_{limite}
1	Lyman	1216	912
2	Balmer	6562	3648
3	Paschen	18571	8208
4	Brackett	40500	14600

TABELLA 1. Righe spettrali dell'idrogeno (da [CS64]).

formula che discende dalla formula di Balmer e cioè

$$\lambda_{n,n'} = 4\pi \frac{\hbar c}{\alpha^2 mc^2} \left/ \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \right.$$

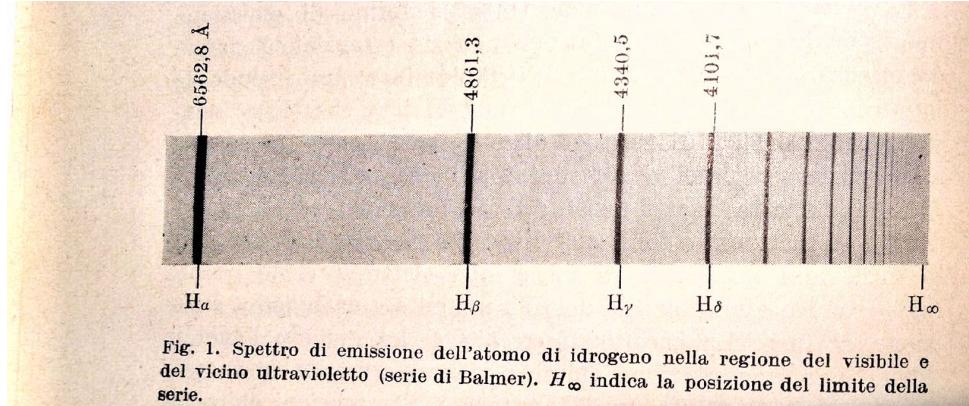


Fig. 1. Spettro di emissione dell'atomo di idrogeno nella regione del visibile e del vicino ultravioletto (serie di Balmer). H_∞ indica la posizione del limite della serie.

FIGURA 6. Righe spettrali dell'idrogeno - da Herzberg

Valori medi. Una caratteristica interessante delle autofunzioni dell'idrogeno consiste nella dipendenza dal numero quantico principale dei valori medi $\langle r^n \rangle$ per $n \in \mathbb{Z}$. Questi valori danno un'idea intuitiva del comportamento a grandi n della distribuzione di probabilità (ad es. $\langle r \rangle \propto n^2$). Ciò è in accordo con il fatto che grande n significa energia vicina al limite di ionizzazione e quindi la funzione d'onda risulta sempre più estesa verso grandi distanze (le orbite di Keplero avrebbero l'asse maggiore che cresce come $-1/E \propto n^2$). Come si calcolano questi valori medi? Avendo a disposizione le autofunzioni (Eq. (54)) sembra trattarsi di un semplice problema matematico da affrontare utilizzando le tavole di integrali [GR65] oppure un software come Mathematica, o ancora consultando l'appendice "f" del testo di Landau-Lifshitz [LL76]. In realtà esiste un metodo molto più agevole che coinvolge a) il teorema di Feynman–Hellmann, e b) una relazione di ricorrenza notevole che tra poco ricaveremo.

Il Teorema di Feynman–Hellmann. . Il giovane Feynman, studente di dottorato all'M.I.T nel 1939, scoprì per conto suo un teorema riguardo la dipendenza parametrica degli autovalori dell'energia ². Il teorema afferma che se l'Hamiltoniano di un qualunque sistema quantistico dipende da un parametro reale λ e se sono noti i suoi autovalori $E_n(\lambda)$ e i corrispondenti autovettori $|n, \lambda\rangle$, allora vale l'identità

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle n, \lambda | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | n, \lambda \rangle$$

²Un racconto molto brillante di come si sono svolte le cose in occasione dello sviluppo di questo risultato si trova su [Meh94].

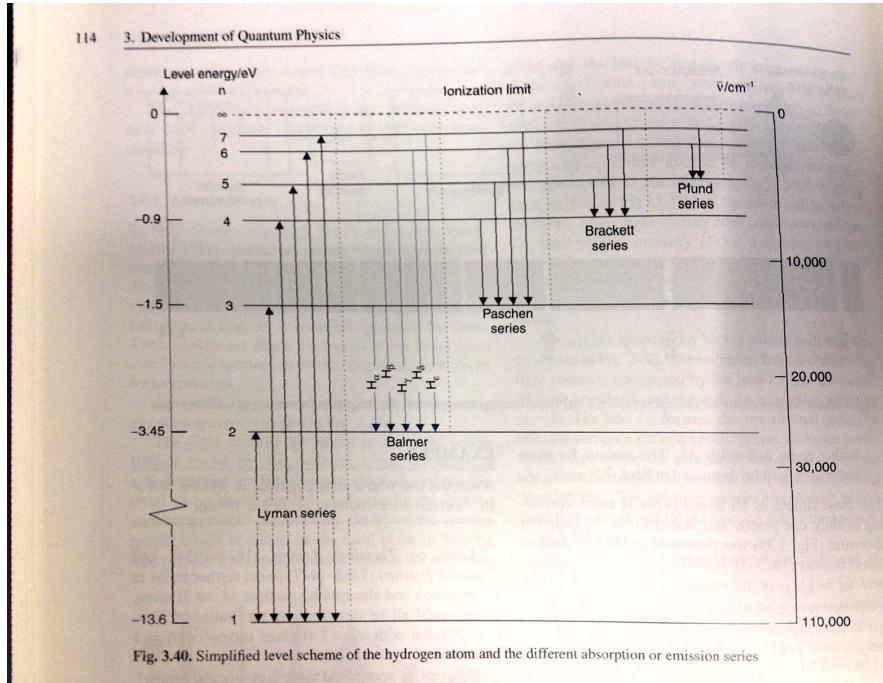


FIGURA 7. Schema dei livelli dell'idrogeno.

Ciò si dimostra in una riga:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle n, \lambda | H(\lambda) | n, \lambda \rangle = \langle n, \lambda | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | n, \lambda \rangle + E_n \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle n, \lambda | n, \lambda \rangle$$

L'ultimo termine si annulla in quanto $\langle n, \lambda | n, \lambda \rangle \equiv 1$.

A titolo di esempio, calcoliamo $\langle q^2 \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$ per l'oscillatore armonico. Si ha

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \omega} \right\rangle = m\omega \langle q^2 \rangle = \frac{\partial (\hbar\omega(n + \frac{1}{2}))}{\partial \omega} \implies \langle q^2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} (n + \frac{1}{2})$$

Inoltre $\partial E_n / \partial m = 0$ da cui segue

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial m} \right\rangle = \left\langle -\frac{p^2}{2m^2} + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 \right\rangle = 0$$

che ci dà $\langle p^2 \rangle = m^2\omega^2 \langle q^2 \rangle = \hbar m\omega(n + \frac{1}{2})$.

Applicando questa identità al caso dell'atomo di idrogeno troviamo senza colpo ferire

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial e^2} \right\rangle = \frac{\partial (-E_n)}{\partial e^2} = \frac{\partial}{\partial e^2} \left(\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} \right) = \frac{me^2}{\hbar^2 n^2}$$

ossia

$$\boxed{\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a_B}}$$

come si può ottenere facilmente anche con il teorema del viriale:

$$\begin{cases} \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} \langle r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle \\ \left\langle \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \right\rangle = E_n \end{cases} \implies \left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle = -2E_n$$

In modo simile si può calcolare $\langle 1/r^2 \rangle$ tenendo conto che nel problema ridotto all'equazione radiale si ha

$$\begin{aligned} H_\ell &= H_0 + \hbar^2 \ell(\ell+1)/(2mr^2) \\ E &= -Ry/(n_r + \ell + 1))^2 \\ \frac{\partial H_\ell}{\partial \ell} &= \hbar^2(2\ell+1)/(2mr^2) \\ \frac{\partial E}{\partial \ell} &= 2Ry/(n_r + \ell + 1)^3 \end{aligned}$$

da cui

$$\boxed{\langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{(\ell + \frac{1}{2})n^3 a_B^2}}$$

OSSERVAZIONE. Si può notare che abbiamo sfruttato il teorema di F-H per calcolare elementi di matrice, ma si potrebbe argomentare in modo opposto. Supponiamo che conosciamo lo spettro per un valore del parametro $\lambda = 0$, $E(0)$. I valori per λ piccolo si possono ricavare dallo sviluppo di Taylor $E(\lambda) = E(0) + \lambda dE(\lambda)/d\lambda|_{\lambda=0} + O(\lambda^2)$ ossia $E \approx E(0) + \lambda \{ 0 | dH/d\lambda|_{\lambda=0} | 0 \} + O(\lambda^2)$ che rappresenta la prima formula di Teoria delle Perturbazioni - vedi più avanti dove l'idea verrà sviluppata in modo sistematico.

Relazioni di ricorrenza per valori medi $\langle x^k \rangle$. Consideriamo l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo per un sistema a un solo grado di libertà (in particolare l'equazione radiale per il caso di campo centrale). Le autofunzioni dello spettro discreto sono funzioni reali. Allora si trova facilmente un'equazione cui soddisfa la densità di probabilità $\rho = \psi(x)^2$. In precedenza (5.1) si è trovata l'equazione lineare

$$\frac{\hbar^2}{4m} \rho'''(x) = V'(x)\rho(x) + 2(V(x) - E)\rho'(x).$$

Se $V(x)$ è un polinomio in x , moltiplichiamo ambo i membri dell'equazione per una generica potenza x^n e integriamo su x il risultato è rappresentato da una relazione di ricorrenza che lega tra loro i valori medi $\langle x^n \rangle$. Prendiamo ad esempio il caso dell'oscillatore armonico, $V(x) = \frac{1}{2}x^2$ e per semplicità utilizziamo unità di misura in cui $\hbar = m = 1$. Si trova:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{4} \rho'''(x) x^r dx = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 - E) x^r \rho'(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} x^{r+1} \rho dx$$

da cui

$$(r+1) \langle x^{r+1} \rangle = 2Er \langle x^{r-1} \rangle + \frac{1}{4}r(r-1)(r-2) \langle x^{r-3} \rangle.$$

Questa relazione di ricorrenza ci permette di calcolare facilmente gli elementi di matrice $\langle E | x^{2k} | E \rangle$. Per $r = 1$ si trova $\langle x^2 \rangle = E$, che conosciamo già come conseguenza del teorema del viriale. Con $r = 3$ troviamo $\langle x^4 \rangle = \frac{3}{2}(E^2 + \frac{1}{4})$. Se inseriamo il valore $E = n + \frac{1}{2}$ ritroviamo relazioni che sono facilmente ottenibili utilizzando la rappresentazione di x in termini di operatori di creazione e annichilazione:

$$\langle x^4 \rangle = \frac{3}{2}(n^2 + n + \frac{1}{2})$$

ma con il minimo sforzo anche

$$\langle x^6 \rangle = \frac{5}{8}(4n^3 + 6n^2 + 8n + 2)$$

e utilizzando un programma simbolico³ si possono calcolare in pochi millesimi di secondo gli elementi di matrice diagonali per ogni valore dell'esponente. Nel caso dell'equazione radiale con $V = -e^2/r + \hbar^2\ell(\ell+1)/(2r^2)$ si ottengono facilmente i valori di aspettazione per $\langle r^n \rangle$ che sono utilizzati in Fisica Atomica. Si ponga $\mu_k \equiv \langle r^k \rangle$; allora si trova

$$k(\ell(\ell+1) - \frac{1}{4}(k^2 - 1)) \mu_{-k-2} = (2k-1)\mu_{-k-1} - \frac{k-1}{n^2} \mu_{-k}$$

avendo posto $e^2 = \hbar = m = 1$, $E = -\frac{1}{2}n^{-2}$. Se poniamo $k = 0$ abbiamo subito $\mu_{-1} = 1/n^2$, come sappiamo già. Con $k = 1$ abbiamo la relazione tra $\ell(\ell+1)\mu_{-3} = \mu_{-2}$. Con $k = 2$:

$$2(\ell(\ell+1) - 3/4)\mu_{-4} = r\mu_{-3} - \frac{1}{n^2}\mu_{-2}$$

L'integrale μ_{-2} rimane incognito, ma questo non costituisce un problema perché lo abbiamo calcolato con il teorema di Feynman–Hellmann. Otteniamo così una tabella molto importante per la Fisica Atomica (Condon and Shortley, “The theory of atomic spectra”, [CS64], Tab.2, pag.117); si consiglia di utilizzare Mathematica (CoulombRecursion.nb):

n	$\mu_n = \langle (r/a_B)^n \rangle$
-1	$1/n^2$
-2	$1/(n^3(\ell+1/2))$
-3	$1/(n^3\ell(\ell+1/2)(\ell+1))$
-4	$\frac{1}{2}(3n^2 - \ell(\ell+1))/(n^5(\ell+3/2)(\ell+1)(\ell+1/2)\ell(\ell-1/2))$
...
1	$(3n^2 - \ell(\ell+1))/2$
2	$n^2(1 + 5n^2 - 3\ell(1 + \ell))/2$
3	$\frac{1}{8}n^2(35n^4 - 5n^2(-5 + 6\ell + 6\ell^2) + 3\ell(-2 - \ell + 2\ell^2 + \ell^3))$
...

2.6. Degenerazione e simmetria. I livelli dell'idrogeno presentano un alto grado di degenerazione. Dal momento che l'autovalore dipende solo dal numero quantico principale e non da quello “azimutale” ℓ , ogni livello energetico corrisponde a n^2 stati linearmente indipendenti. La degenerazione non è spiegabile in termini della sola simmetria rotazionale. Quest'ultima implica solo che tutti gli stati con lo stesso n e ℓ devono avere la stessa energia. Questi stati corrispondono ai diversi valori del numero quantico m che entra nella definizione delle armoniche sferiche, e vedremo essere collegato direttamente all'autovalore della componente z del momento angolare. Possiamo perturbare il potenziale coulombiano con un termine invariante sotto rotazioni e la degenerazione n^2 viene immediatamente risolta per ridursi a $2\ell+1$. Consideriamo ad es. l'Hamiltoniano

$$(55) \quad H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} + \frac{\beta^2}{r^2}$$

L'interazione aggiuntiva proporzionale a r^{-2} non rompe l'invarianza rotazionale e per calcolare lo spettro si può procedere esattamente come nel caso puramente Coulombiano. L'equazione radiale sarà

$$(56) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(v(r)'' - \frac{\ell(\ell+1) + \beta^2}{r^2} v(r) \right) - \frac{e^2}{r} v(r) = E v(r)$$

³Su dropbox si trova il codice Mathematica “CoulombRecursion.nb”.

L'equazione è esattamente la stessa rispetto all'Eq. (39) l'unica variante essendo che la costante che entra nel potenziale centrifugo non è in generale un intero. Se definiamo la nuova costante ρ tale che $\rho(\rho+1) = \ell(\ell+1) + \beta^2$, lo spettro di energia sarà dato da $nE = -Ry/(n_r + \rho + 1)$, dove $\rho = -1/2 + \sqrt{(\ell+1/2)^2 + \beta^2}$. Per β piccolo ad esempio si trova

$$(57) \quad E \approx -Ry / \left(n_r + \ell - \frac{1}{2} \beta^2 / (\ell + 1/2) \right)$$

e quindi la degenerazione di ordine n^2 risulta risolta in tanti multipletti di dimensione $2\ell + 1$.

Ci si chiede allora: da dove proviene la degenerazione dei livelli atomici, se la simmetria rotazionale non è in grado di giustificarla? Questo è un tema che ha interessato i Fisici per molto tempo anche in epoca recente, ma che è stato risolto definitivamente da Pauli ... nel 1926! [Pau26]. Il fatto che i livelli energetici dell'idrogeno presentino degenerazione che cresce come n^2 è alla base della classificazione degli elementi (*sistema periodico*), una questione su cui torneremo quando si prenderà in considerazione lo *spin* dell'elettrone.

3. Oscillatore armonico in 3D perturbato: calcolo analitico e numerico

Studiamo lo spettro dell'oscillatore armonico quantistico in tre dimensioni modificato per l'aggiunta di un'interazione simmetrica:

$$H = \sum_{i=1}^3 a_i^\dagger a_i + \lambda \left(a_1^\dagger a_2 + a_2^\dagger a_3 + a_3^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_1 + a_3^\dagger a_2 + a_1^\dagger a_3 \right)$$

Trattandosi di un bilineare in $a_i^\dagger a_j$ della forma $H_0 + V$ dove H_0 è l'oscillatore isotropo e V la perturbazione e inoltre $[H_0, V] = 0$, il problema si risolve facilmente trovando lo spettro di V in ogni sottospazio degenere di H_0 . Ciò tuttavia si rivela abbastanza arduo se si affronta il problema senza qualche accortezza.

In realtà conviene considerare la possibilità di effettuare una trasformazione unitaria del tipo

$$A_i = U_{ij} a_j$$

che lascia inalterate le relazioni di commutazione $[A_i, A_j^\dagger] = \delta_{ij}$ e riduce l'Hamiltoniano alla forma diagonale

$$H = \sum \omega_i A_i^\dagger A_i$$

Per trovare la trasformazione teniamo conto del fatto che l'Hamiltoniano si può esprimere come

$$H = (a_1^\dagger \ a_2^\dagger \ a_3^\dagger) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & \lambda \\ \lambda & 1 & \lambda \\ \lambda & \lambda & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

Da ciò segue che la trasformazione unitaria è quella che diagonalizza la matrice $\begin{pmatrix} 1 & \lambda & \lambda \\ \lambda & 1 & \lambda \\ \lambda & \lambda & 1 \end{pmatrix}$ e le frequenze sono pertanto $\{1 - \lambda, 1 - \lambda, 1 + 2\lambda\}$, come si verifica facilmente. Avremo perciò che lo spettro dell'Hamiltoniano è dato esattamente da

$$E_{n_1, n_2, n_3} = (n_1 + n_2)(1 - \lambda) + n_3(1 + 2\lambda)$$

e la degenerazione dei livelli viene ridotta ma non completamente. Se per l'Hamiltoniano isotropo la degenerazione è data da $(n+1)(n+2)/2$, con $n = n_1 + n_2 + n_3$, quella di H è ridotta per via della asimmetria tra (1, 2) e 3. Ciascun livello n si separa in livelli individuati da n, n_3

$$E_{n, n_3} = n_3(1 + 2\lambda) + (n - n_3)(1 - \lambda)$$

ciascuno avente molteplicità $n - n_3 + 1$. Si può comprendere più a fondo lo schema di rottura dei livelli degeneri tenendo conto che possiamo scrivere

$$H = (1 - \lambda) \sum_i a_i^\dagger a_i + 3\lambda \left(\frac{a_1 + a_2 + a_3}{\sqrt{3}} \right)^\dagger \left(\frac{a_1 + a_2 + a_3}{\sqrt{3}} \right).$$

Se ruotiamo gli assi in modo che l'asse z vada a coincidere con l'asse individuato dal versore $(1, 1, 1)/\sqrt{3}$ allora ci troveremo con l'espressione equivalente

$$H = (1 - \lambda)(a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2) + 3\lambda a_3^\dagger a_3$$

La simmetria dell'oscillatore 3D viene rottata e rimane quella dell'oscillatore 2D. In termini di teoria dei gruppi ogni livello di energia dell'oscillatore isotropo corrisponde a una rappresentazione irriducibile $(n, 0)$ di $SU(3)$ e sotto la rottura di simmetria si riduce alla somma diretta di rappresentazioni di $SU(2)$ con dimensioni $n + 1, n, n - 1, \dots, 3, 2, 1$ (vedi le mie lezioni di teoria dei gruppi on line <http://www.fis.unipr.it/~enrico.onofri/MMA.pdf>).

Che cosa si impara da questo esempio: una simmetria apparente ternaria in realtà nasconde una simmetria continua, come nel caso del solido a simmetria cubica il cui ellissoide d'inerzia è a simmetria sferica. In qualunque modo si guardi al problema, resta il fatto che ogni livello degenero si decompone in tanti livelli che presentano una simmetria residua. Questo fatto è interamente spiegato dalla riduzione della simmetria $SU(3) \rightarrow SU(2)$.

Per un approccio "brute force" con **matlab** vedi il codice in appendice. Ci si può chiedere lo scopo di creare un codice di calcolo numerico per un problema esattamente solubile. La risposta è che una variante del problema può rendere il calcolo analitico problematico, mentre l'approccio numerico ha un ambito di applicazione ben più vasto. Ad es. utilizzando il codice **Boson3D.m** si può applicare l'idea all'operatore

$$H = \sum_{i=1}^3 a_i^\dagger a_i + \lambda \left(a_1^{\dagger 2} a_2 + a_2^{\dagger 2} a_3 + a_3^{\dagger 2} a_1 + \text{h.c.} \right)$$

che risulta solubile analiticamente solo in modo approssimato attraverso la teoria delle perturbazioni per livelli degeneri (dunque piuttosto laborioso al di là del primo ordine).

3.1. Codice numerico che utilizza il prodotto di Kronecker.

<Boson3D.m>

```

1
2 function [E, H] = Boson3D(mode, lambda, N, neig)
3 % Build and diagonalize the Hamiltonian for a three-dim oscillator with a simple perturbation
4 % Creation-annihilation operators are built via Kronecker products
5 %
6 % Usage: [H,E] = Boson3D(mode, lambda, N, neig)
7 % mode='1'--> perturbation is a1'*a2 + a2'*a3 + a3'*a1
8 %           = '2'-->           "           a1'*a2^2 + a2'*a3^2 + a3'*a1^2;
9 %           = '3'-->           "           (a1'^2 + a2'^2 + a3'^2)*(a1^2 + a2^2 + a3^2)
10 % lambda is the coupling
11 % N is the maximum occupation number in each oscillator
12 % neig is the number of eigenvalues to be computed
13 %
14 % Copyright (C) 2013 by E. Onofri
15
16 if nargin<4, neig = 64; end
17 if nargin<3, N = 32; end
18 if nargin<2, lambda = 0.1; end
19 if nargin<1, mode='1'; end
20
21 a = boson(N);
22 Id = speye(size(a));
23 a1 = kron(a,kron(Id,Id)); % a1 = a 1 1
24 a2 = kron(Id,kron(a,Id)); % a2 = 1 a 1

```

```

25 a3 = kron(Id,kron(Id,a)); % a3 = 1 1 a
26
27 opts.tol    = 1e-12; % to be used by eigs
28 opts.disp   = 0;      % eigs works quietly - alternatively =1 , =2.
29 opts.isreal = true;
30 opts.issym = true;
31
32 H0 = a1'*a1 + a2'*a2 + a3'*a3; % unperturbed Hamiltonian
33
34 switch mode
35   case '1'
36     V = a1'*a2 + a2'*a3 + a3'*a1;           % define V ...
37     V = V + V';
38   case '2'
39     V = a1'*a2^2 + a2'*a3^2 + a3'*a1^2;
40     V = V + V';
41   case '3'
42     V = (a1^2 + a2^2 + a3^2)*(a1^2 + a2^2 + a3^2);
43   otherwise
44     disp('unrecognised mode');
45   return
46 end
47
48 H = H0 + lambda *V;
49
50 clear a1 a2 a3 V;                      % save memory
51
52 E = eigs(H, neig, 'SA', opts);
53 stem(E,'fill')
54
55 %----- Creation/annihilation operators-----
56 function [a,ad] = boson(B)
57
58 % building the sparse matrices
59 D = (0:B)';                            % diagonal mat.elem. (column vector)
60 a = spdiags(sqrt(D), 1, B, B); % creation operator
61
62 if nargout>1, ad = a'; end

```

4. Momento angolare e Laplaciano

Dalla identità

$$(58) \quad \mathbf{M}^2 = (\mathbf{x} \wedge \mathbf{p})^2 = r^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2$$

segue

$$\mathbf{p}^2 = r^{-2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 + r^{-2}\mathbf{M}^2$$

Ora $\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}f(r) = -i\hbar \mathbf{x} \cdot \left(\frac{\mathbf{x}}{r} f'(r) \right)$ e quindi (??)

$$(59) \quad \mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbf{M}^2}{r^2}$$

infatti \mathbf{M} agisce solo sugli angoli ϑ, φ mentre $\mathbf{M}f(r) \equiv 0$. **Peccato** che l'equazione Eq.(58) sia **sbagliata** e di conseguenza anche l'Eq. (59)! Infatti sarebbe vera nel caso di variabili commutanti, ma non per gli operatori canonici quantistici. La relazione corretta è

$$\mathbf{M}^2 = r^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 + i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$$

da cui segue l'espressione giusta per il Laplaciano

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbf{M}^2}{r^2}$$

Per convincersene è sufficiente applicare il Laplaciano a una potenza qualunque r^n . Il calcolo corretto che tiene conto della regola di commutazione tra x e p si può effettuare con un po' di marchingegni algebrici basati sull'uso del *simbolo di Ricci* (ricordare la convenzione di Einstein, *si somma sugli indici ripetuti*):

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{se } ijk \text{ è una permutazione ciclica di } 123 \\ -1 & \text{se } ijk \text{ è una permutazione ciclica di } 132 \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk} = 3!$$

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ij\ell} = 2\delta_{k\ell}$$

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{i\ell m} = \delta_{j\ell}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{k\ell} \equiv \begin{vmatrix} \delta_{j\ell} & \delta_{jm} \\ \delta_{k\ell} & \delta_{km} \end{vmatrix}$$

Segue allora

$$\begin{aligned} (\mathbf{x} \wedge \mathbf{p})^2 &= \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{i\ell m} x_j p_k x_\ell p_m \\ &= (\delta_{j\ell}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{k\ell})(x_j x_\ell p_k p_m - i\hbar x_j p_m \delta_{\ell k} \\ &= \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - x_j(\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})p_j + 2i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} \\ &= \text{etc} \end{aligned}$$

5. Il vettore di Runge–Lenz

Già Newton e Laplace sapevano dell'esistenza di un'altra costante del moto nel caso della dinamica dei pianeti. Per una forza centrale inversamente proporzionale al quadrato della distanza, sia gravitazionale o elettrostatica, oltre al momento angolare si conserva anche il vettore

$$\mathbf{N} = \frac{mk}{r} \mathbf{x} - \mathbf{p} \wedge (\mathbf{x} \wedge \mathbf{p})$$

come si verifica facilmente tenendo conto della forza $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{k}{r^3} \mathbf{x}$. Il vettore \mathbf{N} è ortogonale al momento angolare e giace perciò nel piano dell'orbita. Se introduciamo le coordinate polari nel piano dell'orbita (r, φ) con l'angolo misurato a partire dalla direzione di \mathbf{N} , allora si avrà

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{x} = |\mathbf{N}| r \cos \varphi = mk r - \mathbf{p} \wedge \mathbf{L} \cdot \mathbf{x} = mk r - \mathbf{L}^2.$$

Ne segue l'equazione della traiettoria

$$\frac{\mathbf{L}^2}{mk r} = 1 - \frac{|N|}{mk} \cos \varphi.$$

Si calcola poi il valore di $|N|$:

$$(60) \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{N} = (mk)^2 - 2\frac{mk}{r} \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} \wedge (\mathbf{x} \wedge \mathbf{p}) + (\mathbf{p} \wedge \mathbf{L})^2 = (mk)^2 + 2mEL^2$$

da cui si deduce il valore dell'eccentricità:

$$\varepsilon = \frac{|N|}{mk} = \sqrt{1 + \frac{2EL^2}{mk^2}}.$$

Si noti anche l'interessante relazione che segue dall'Eq. (60)

$$\mathbf{L}^2 + \frac{\mathbf{N}^2}{-2mE} + 1 = \frac{m^2 k^2}{-2mE}$$

che se E è un autovalore dell'energia per uno stato legato ci dice che

$$\mathbf{L}^2 + \frac{\mathbf{N}^2}{-2mE} + 1 = n^2$$

una relazione utilizzata da Pauli nel 1926 per ricavare lo spettro dell'idrogeno [**Pau26**].

CAPITOLO 7

Sviluppi della teoria

1. Interludio: prossime tappe

Avendo risolto il problema dello spettro dell'idrogeno utilizzando l'equazione di Schroedinger, possiamo fare una breve sosta e contemplare il panorama. La Meccanica Quantistica funziona, ma bisogna metterla alla prova su problemi più impegnativi. L'atomo di idrogeno isolato, in fondo, era già stato risolto nella vecchia teoria dei quanti. Bisogna avanzare verso un modello più realistico per valutare le potenzialità della teoria. Il primo passo sarà quello di introdurre un campo magnetico esterno e vedere come l'equazione di Schroedinger descrive l'interazione tra particelle cariche e campo **B**. Dal laboratorio si sa che un campo magnetico intenso produce uno "splitting" delle righe spettrali. Vedremo come la MQ riproduce questo fenomeno. Poi si tratterà di esaminare il problema degli atomi a più elettroni, iniziando dal più semplice, l'atomo di Elio. In questo caso la vecchia teoria dei quanti non è efficace, ma anche l'equazione di Schroedinger non ammette una soluzione esatta. Tuttavia impareremo ad applicare metodi di calcolo approssimati che sono di uso comune in Fisica Atomica e Molecolare. Infine dovremo affrontare il problema della descrizione dei sistemi a più elettroni tenendo conto del principio di Pauli che si inserisce in modo molto naturale in MQ ma richiede l'introduzione del concetto di *spin* dell'elettrone.

2. La particella carica in campo magnetico

2.1. Accoppiamento minimale. L'effetto di un campo magnetico esterno su una particella carica (senza spin) descritta dall'equazione di Schroedinger si rappresenta con l'introduzione del potenziale vettore **A** secondo la stessa ricetta che vale in meccanica classica:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \longrightarrow H\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \mathbf{q}\right)$$

Infatti si trova in descrizione di Heisenberg

$$v_j \equiv \frac{dx_j}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, x_j] = \frac{1}{m} \left(p_j - \frac{e}{c} A_j \right)$$

e perciò

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x_j}{dt^2} &= \frac{i}{\hbar} [H, p_j - \frac{e}{c} A_j] \\ &= \frac{i}{2m\hbar} \left[\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2, (p_j - \frac{e}{c} A_j) \right] \\ &\equiv \frac{e}{2c} (F_{jk} v_k + v_k F_{jk}) \end{aligned}$$

avendo utilizzato la relazione di commutazione

$$[p_j - \frac{e}{c} A_j, p_k - \frac{e}{c} A_k] = \frac{ie\hbar}{c} \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_j} - \frac{\partial A_j}{\partial x_k} \right) = \frac{ie\hbar}{c} F_{kj}$$

dove F è il tensore che rappresenta il campo magnetico

$$F = \begin{pmatrix} 0 & B_3 & -B_2 \\ -B_3 & 0 & B_1 \\ B_2 & -B_1 & 0 \end{pmatrix}$$

e si riconosce che il prodotto $F_{jk} v_k$ è equivalente al prodotto vettore $\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$. Quindi, a meno della simmetrizzazione che tiene conto della non-commutatività, l'equazione di Heisenberg **riproduce la forza di Lorentz**. In definitiva la regola è: per tenere conto della interazione tra la particella carica e il campo magnetico l'equazione di Schroedinger viene modificata operando la sostituzione

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \implies -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{e}{c} A_j(\mathbf{x})$$

così come vale in meccanica classica nella formulazione hamiltoniana.

2.2. Trasformazioni di gauge. Il fatto che l'accoppiamento magnetico sia mediato nell'equazione di Schroedinger dal campo di potenziale vettore \mathbf{A} che non rappresenta una grandezza osservabile richiede alcune precisazioni importanti. In meccanica classica la presenza del termine $\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}$ nella Lagrangiana fa sì che sotto una *trasformazione di gauge*

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{A} + \nabla \chi(\mathbf{x})$$

la Lagrangiana acquista un termine additivo $\mathbf{v} \cdot \nabla \chi$; questo termine è però una derivata totale ($\frac{d}{dt} \chi(\mathbf{x})$) e quindi non modifica le equazioni del moto, che giustamente contengono l'intensità del campo \mathbf{B} e non il potenziale vettore. L'Hamiltoniana *non* è tuttavia invariante sotto trasformazioni di gauge; quello che però si può controllare facilmente è la seguente proprietà: l'Hamiltoniana è covariante sotto trasformazioni di gauge, ossia esiste una trasformazione unitaria U tale da stabilire una relazione di equivalenza unitaria tra l'Hamiltoniana definita in termini di $\mathbf{A} + \nabla \chi$ e quella di partenza definita in termini di \mathbf{A} :

$$\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} (\mathbf{A} + \nabla \chi(x)) \right)^2 = U \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 U^\dagger$$

Di conseguenza tutte le grandezze osservabili sono indipendenti dalla scelta del potenziale vettore, sempre definito a meno di una trasformazione di gauge. **Lo spettro e le probabilità di transizione ad es. sono gauge-invarianti.** L'esistenza dell'operatore U è assicurata dal teorema di Von Neumann: gli operatori p_j e $p_j - \frac{e}{c} \partial \chi / \partial x_j$ costituiscono entrambi un insieme di operatori canonici insieme con x_k e quindi secondo Von Neumann esiste una sola rappresentazione possibile in termini di operatori nello spazio di Hilbert a meno di equivalenza unitaria.

DIMOSTRAZIONE. La forma di U è molto semplice: detta $U = \exp\{iG\}$ si deve avere

$$\exp\{iG\} p_k \exp\{-iG\} = p_k - \frac{e}{c} \frac{\partial \chi}{\partial x_k}$$

Assumendo $G = G(x)$ si avrà

$$\exp\{iG\} p_k \exp\{-iG\} = p_k + i[G, p_k] = p_k - \hbar \frac{\partial G}{\partial x_k}$$

e quindi si trova $G = \frac{e}{\hbar c} \chi$. ▶

La conseguenza di tutto ciò è che due modelli impostati secondo due scelte equivalenti del potenziale vettore A_1 e A_2 portano a due Hamiltoniane differenti, con autovettori legati da una trasformazione unitaria, mentre lo spettro è lo stesso nelle due formulazioni.

2.3. Livelli di Landau. Illustriamo l'invarianza di gauge considerando il modello di particella carica in un campo magnetico uniforme e costante (L. Landau, 1930, [LL76]). Orientiamo l'asse z nella direzione del campo magnetico. Una scelta possibile di gauge è la seguente

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0).$$

L'Hamiltoniana è dunque

$$\frac{1}{2m} \left[p_x^2 + \left(p_y - \frac{eB}{c}x \right)^2 + p_z^2 \right]$$

Si osserva che p_y e p_z commutano con l'Hamiltoniana e quindi possiamo fattorizzare la funzione d'onda come segue

$$\psi(x, y, z) = e^{ik_2 y + ik_3 z} f(x)$$

e l'equazione si riduce a

$$\frac{1}{2m} \left(p_x^2 + \left(\hbar k_2 - \frac{eB}{c}x \right)^2 + \hbar k_3^2 \right) f(x) = E f(x)$$

Possiamo riarrangiare i termini in modo da mettere in evidenza che si tratta dell'equazione per un oscillatore armonico mono-dimensionale:

$$\frac{1}{2m} p_x^2 f(x) + \frac{m}{2} \left(\frac{eB}{mc} \right)^2 \left(x - \frac{\hbar c}{eB} k_2 \right)^2 f(x) = \left(E - \frac{(\hbar k_3)^2}{2m} \right) f(x)$$

con frequenza $\omega = \frac{eB}{mc}$ (frequenza *di ciclotrone*). Ne segue immediatamente che lo spettro di energia è dato da un continuo (l'energia cinetica nella direzione del campo) cui si sovrappone lo spettro discreto $(n + 1/2)\hbar\omega$. Anche vincolando la particella a essere confinata nella direzione z a un film sottile $|z| < \epsilon$ resta la libertà di scegliere k_2 e lo si può fare in infiniti modi. La più generale autofunzione appartenente al livello n -esimo sarà cioè

$$\psi_{n,c} = \int dx_0 c(x_0) H_n((x - x_0)/\lambda) e^{-\frac{1}{2}(x-x_0)^2/\lambda^2}$$

dove λ è la scala di lunghezze corretta per il problema, ossia

$$\lambda = \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} = \left(\frac{\hbar c}{eB} \right)^{1/2}$$

Il sottospazio individuato dalle infinite autofunzioni $\psi_{n,c}$ è detto *l' n -esimo livello di Landau*. In una situazione fisicamente realistica il campo magnetico non può essere uniforme e costante in tutto lo spazio, ma lo sarà solo in una regione finita dello spazio. Si trova allora che la degenerazione infinita si riduce a un numero finito di livelli accumulati intorno a $(n + 1/2)\hbar\omega$ e il numero di stati si può stimare in $A/\lambda^2 = \Phi(B)/\frac{\hbar c}{e}$, dove A è l'area del magnete.

Seconda scelta di gauge. Ora vediamo come il problema appare in un'altra scelta di gauge. Definiamo il potenziale

$$\mathbf{A} = (-By/2, Bx/2, 0).$$

Ora l'Hamiltoniana assume la forma

$$\frac{1}{2m} \left[\left(p_x + \frac{eB}{2c}y \right)^2 + \left(p_y - \frac{eB}{2c}x \right)^2 + p_z^2 \right]$$

A parte la solita energia cinetica relativa al movimento longitudinale al campo magnetico, l'Hamiltoniana è costituita dalla somma di due quadrati di operatori che possono essere identificati con operatori canonici. Infatti definiamo

$$\mathcal{Q} = \gamma \left(p_x + \frac{eB}{2c}y \right), \quad \mathcal{P} = \left(p_y - \frac{eB}{2c}x \right),$$

e troviamo così

$$[\mathcal{Q}, \mathcal{P}] = \gamma i \hbar \frac{eB}{c}$$

il che ci dà $\gamma = c/eB$ e perciò l'Hamiltoniano è ricondotto alla forma di oscillatore armonico

$$H = \frac{1}{2m} \mathcal{P}^2 + \frac{m}{2} \left(\frac{eB}{mc} \right)^2 \mathcal{Q}^2$$

con \mathcal{P} e \mathcal{Q} operatori canonici. Ritroviamo perciò anche in questa gauge lo stesso spettro di livelli di Landau. Gli autostati si possono costruire come per l'oscillatore introducendo operatori di creazione/annichilazione:

$$a = \mathcal{N}(\mathcal{P} - im\omega \mathcal{Q}) = \mathcal{N} \left(p_x - i p_y - \frac{eB}{2c}(y + ix) \right)$$

Se definiamo come è naturale $x + iy = \zeta$, troviamo

$$a = \mathcal{N}(-2\hbar \frac{\partial}{\partial \bar{\zeta}} - \frac{eB}{2c} \zeta)$$

Lo stato fondamentale, ossia il primo livello di Landau, sarà individuato dalle soluzioni dell'equazione

$$a \psi(\zeta, \bar{\zeta}) = 0 \implies 2\hbar \frac{\partial \psi(\zeta, \bar{\zeta})}{\partial \bar{\zeta}} = -\frac{eB}{2c} \zeta \psi(\zeta, \bar{\zeta})$$

ossia

$$\psi(\zeta, \bar{\zeta}) = \exp\{-\frac{eB}{4\hbar c} |\zeta|^2\} f(\zeta)$$

dove $f(\zeta)$ sarà una qualunque funzione analitica in tutto il piano complesso (funzione *intera*) a quadrato sommabile rispetto alla misura Gaussiana

$$\iint_{\mathbb{C}} d\zeta d\bar{\zeta} e^{-\frac{eB}{2\hbar c} |\zeta|^2} |f(\zeta)|^2$$

cioè ogni livello di Landau realizza uno “spazio di Bargmann” (vedi [Ono09], pag. 151). Si vede da questo esempio in tutta la sua evidenza il fatto che mentre lo spettro di energia è indipendente dal gauge e quindi assume un significato fisico assoluto, le autofunzioni sono legate alla scelta del gauge e quindi non rappresentano una caratteristica fisicamente significativa.

Il problema è affrontabile anche senza fare uso della definizione di \mathcal{Q} e \mathcal{P} , ma semplicemente sviluppando la definizione per ottenere

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{m}{2} \left(\frac{eB}{2mc} \right)^2 (x^2 + y^2) - \frac{eB}{2mc} (x p_y - y p_x)$$

Siamo di fronte pertanto a un oscillatore isotropo bi-dimensionale con frequenza pari alla metà della frequenza di ciclotrone perturbato da un termine di accoppiamento magnetico $\frac{1}{2}\omega M_z$. Esprimiamo l'Hamiltoniana in termini degli ordinari operatori a, a^\dagger ; si ottiene in pochi passaggi

$$H = \frac{1}{2} \hbar \omega (a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2 + i a_1^\dagger a_2 - i a_2^\dagger a_1) = \frac{1}{2} \hbar \omega (a_1 + i a_2)^\dagger (a_1 + i a_2)$$

Gli operatori $A = \sqrt{\frac{1}{2}}(a_1 + ia_2)$ e $A^\dagger = \sqrt{\frac{1}{2}}(a_1^\dagger - ia_2^\dagger)$ soddisfano alle usuali regole di commutazione, per cui lo spettro H coincide con quello dell'oscillatore armonico mono-dimensionale con frequenza ω . Gli operatori $a_1 - ia_2$ e $a_1^\dagger + ia_2^\dagger$ commutano con H e quindi servono a costruire gli infiniti stati degeneri in ogni livello di Landau.

2.4. Atomo di idrogeno in campo magnetico. Trascurando, per il momento, lo spin dell'elettrone, un campo magnetico uniforme e costante modifica l'equazione per l'atomo di idrogeno come segue. Assumiamo la scelta di gauge simmetrica (la seconda del capitolo precedente). Allora $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \wedge \mathbf{x}$ e

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{2c} \mathbf{B} \wedge \mathbf{x} \right)^2 - \frac{e^2}{r} .$$

Orientando gli assi in modo che l'asse z sia diretto lungo il campo, e sviluppando il quadrato (non ci sono problemi con la commutazione) si ottiene

$$H = \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 - \frac{eB}{2\mu c} M_z + \frac{1}{2}\mu \left(\frac{eB}{2\mu c} \right)^2 (x^2 + y^2) - \frac{e^2}{r} .$$

Ci sarà un regime in cui il campo è sufficientemente debole da permettere di trascurare il termine $O(B^2)$. Lo spettro in questo limite è dato ovviamente dalla somma degli autovalori dei due operatori commutanti $H(B=0)$ e M_z :

$$E_{n,m} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar n^2} - \frac{eB}{2\mu c} \hbar m$$

L'effetto del campo è perciò quello di rompere parzialmente la degenerazione dei livelli di Balmer. Gli stati con lo stesso valore di n e m ma differente ℓ sono ancora degeneri. Questa è la forma più semplice di *Effetto Zeeman*, in cui non si tiene conto dello spin e ci si accontenta di trattare il campo magnetico al primo ordine, cioè trascurando il termine quadratico $O(B^2)$. Per una trattazione più accurata avremo bisogno della “Teoria delle Perturbazioni”.

3. Effetto Aharonov–Bohm

Si è detto che nella interazione con un campo magnetico esterno la fisica dell'equazione di Schroedinger è invariante rispetto alla scelta del potenziale vettore, ossia la fisica è *invariante di gauge*. Tuttavia il ruolo del potenziale vettore risulta in meccanica quantistica più importante che in fisica classica. Un effetto molto interessante è quello ipotizzato da Yakir Aharonov e David Bohm nel 1959 (ma anticipato da Ehrenberg e Sidai nel 1949) secondo cui una particella carica è influenzata da campi magnetici anche nel caso che questi siano confinati a una regione in cui la carica non ha accesso: il tipico esempio è quello di un esperimento di interferenza elettronica in cui sia presente un solenoide che produce un campo B in una situazione in cui il pennello elettronico non può penetrare all'interno del solenoide. Una prima considerazione riguarda l'azione $\int L(x, \dot{x}) dt$ calcolata lungo due cammini che connettono X a Y passando uno a destra e l'altro a sinistra del solenoide. La Lagrangiana è data da $L = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{e}{c}\mathbf{x} \cdot \mathbf{A}$ e differenza tra le due azioni contiene un termine dovuto al potenziale vettore $\frac{e}{c}\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{x}$ che è gauge-invariante e proporzionale al flusso del campo magnetico all'interno del solenoide. Nella formulazione di Feynman della meccanica quantistica il propagatore da X a Y è dato dalla somma di tutti i fattori di fase

$$\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_X^Y L(x, \dot{x}) dt \right\}$$

e perciò la presenza del campo magnetico produce uno sfasamento tra i contributi dei cammini che appartengono a diverse classi di omotopia: due cammini \mathcal{C}_1 e \mathcal{C}_2 sono nella stessa classe se possono essere deformati con continuità l'uno nell'altro, in classi differenti nel caso contrario; due cammini così avranno una differenza di fase dovuta al campo magnetico pari a

$$(61) \quad \exp \left\{ i n \frac{e\Phi}{\hbar c} \right\}$$

dove n è il numero di avvolgimenti attorno al solenoide del cammino composto $\mathcal{C}_1\mathcal{C}_2^{-1}$. Conclu-

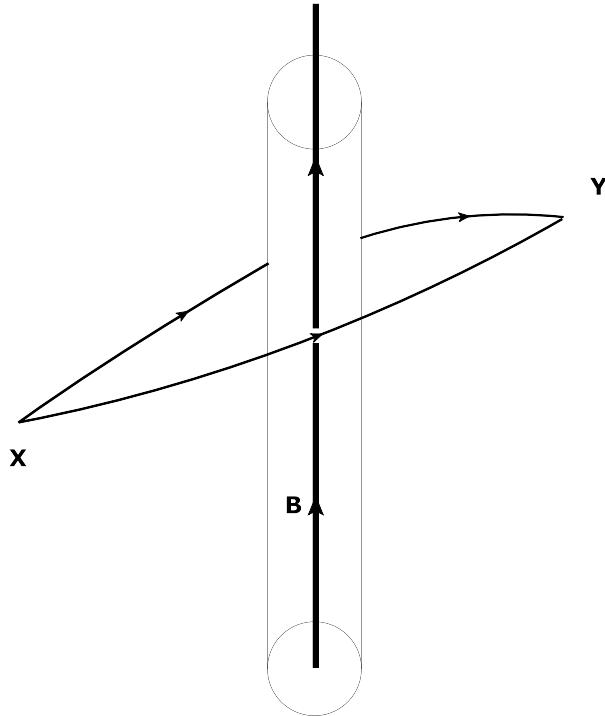


FIGURA 1. Cammini nell'effetto A-B

sione: il campo magnetico che è presente all'interno di una regione inaccessibile alla particella carica è in grado di spostare le frange di interferenza attraverso lo sfasamento gauge-invariante dato dall'Eq. (61).

3.1. Un esempio calcolabile. Consideriamo l'equazione di Schroedinger in cui agisca un potenziale vettore dato da

$$\mathbf{A} = \left(-\frac{\Phi}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2}, \frac{\Phi}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}, 0 \right).$$

L'asse z è ovviamente una singolarità del campo e proteggeremo la funzione d'onda specificando che essa si annulla su tutto l'asse z . Il potenziale vettore è irrotazionale, infatti si può identificare con il gradiente di $\varphi = \tan^{-1}(y/x)$; tuttavia il suo integrale di circuitazione lungo un cammino che si allaccia una volta all'asse z è dato da

$$\frac{\Phi}{2\pi} \oint \frac{-y dx + x dy}{x^2 + y^2} = \frac{\Phi}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi = \Phi.$$

Siamo quindi in una situazione limite rispetto al caso del solenoide: si tratta di un solenoide infinitamente sottile con un campo infinitamente intenso in modo che il flusso risulti finito e pari a Φ . Studiamo ora l'Hamiltoniana:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2\mu} \left\{ \left(p_x + \frac{e\Phi}{2\pi c} \frac{y}{x^2 + y^2} \right)^2 + \left(p_y - \frac{e\Phi}{2\pi c} \frac{x}{x^2 + y^2} \right)^2 + p_z^2 \right\} \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + \frac{e\Phi}{2\pi \mu c} \frac{y p_x - x p_y}{x^2 + y^2} + \frac{1}{2\mu} \left(\frac{e\Phi}{2\pi c} \right)^2 \frac{1}{x^2 + y^2} \end{aligned}$$

L'Hamiltoniana è più convenientemente esprimibile utilizzando coordinate cilindriche, cioè la z più le coordinate polari ρ, φ nel piano x, y . Si trova (indicando formalmente per semplicità $p_\rho^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho}$)

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2\mu} \left(p_\rho^2 + \frac{p_\varphi^2}{\rho^2} + p_z^2 \right) - \frac{e\Phi}{2\pi\mu c} \frac{p_\varphi}{\rho^2} + \frac{1}{2\mu} \left(\frac{e\Phi}{2\pi c} \right)^2 \frac{1}{\rho^2} \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(p_\rho^2 + \frac{(p_\varphi - \frac{e\Phi}{2\pi c})^2}{\rho^2} + p_z^2 \right) \end{aligned}$$

Si nota che l'effetto della presenza del campo magnetico confinato all'asse zeta consiste in un termine additivo al momento angolare p_φ . In meccanica classica questo non ha effetti misurabili, almeno per le traiettorie che evitano di incidere sull'asse zeta. Per la particella di Schrödinger invece il campo magnetico si fa sentire in termini di spostamento delle righe spettrali o delle frange di interferenza. Le formule che danno i livelli energetici o le ampiezze di diffusione al posto dell'autovalore $\hbar m$ con $m \in \mathbb{Z}$ troveranno un parametro in generale non multiplo intero di \hbar . Una previsione facile da verificare è quella secondo cui gli effetti del campo variano con periodicità, nel senso che Φ o $\Phi + 2\pi\hbar c/e$ non sono distinguibili sperimentalmente in quanto l'effetto è riassorbito prendendo $p_\varphi \rightarrow p_\varphi + \hbar$. Questa periodicità nel campo magnetico è stata brillantemente confermata dagli esperimenti.

CAPITOLO 8

Metodi di approssimazione

1. Teoria delle perturbazioni

Per qualunque problema fisico è in generale necessario costruire la soluzione per approssimazioni successive; una prima schematizzazione tiene conto delle interazioni più rilevanti e sulla base della soluzione del sistema semplificato si cercano poi di includere gli effetti delle altre interazioni. Questo schema risale alla meccanica celeste: la dinamica dei pianeti è descritta dalle orbite di Keplero che tengono conto della sola attrazione del Sole, mentre le mutue attrazioni di pianeti e satelliti possono essere incluse come correzioni; ad uno stadio successivo si vorrà poi tenere conto di altri effetti più fini, quali quelli prodotti dalla deviazione dalla forma perfettamente sferica del Sole o dalle correzioni relativistiche. L'importante per l'analisi di un problema complesso è riuscire ad individuare la gerarchia di importanza delle varie interazioni in modo da stimare l'ordine di grandezza delle correzioni. Per un calcolo quantitativo si deve sviluppare un algoritmo che permetta di valutare le correzioni alla precisione desiderata. La natura lineare delle equazioni della meccanica quantistica facilita di molto il compito, rispetto al problema analogo che si deve affrontare in meccanica classica, in regime non-lineare; le questioni legate alla stima a priori degli errori invece costituiscono un problema assai spinoso. In genere infatti le correzioni successive formano una serie divergente a cui si cerca di dare un significato in termini di serie asintotiche. Considereremo anzitutto il problema della determinazione dello spettro dell'Hamiltoniano (*teoria delle perturbazioni stazionarie*), problema tipico per un sistema isolato¹. Un sistema in interazione con un campo esterno può altresì porre il problema di un'interazione dipendente dal tempo, nel qual caso gli autostati dell'Hamiltoniano *imperturbato* (ossia in assenza di interazione con l'esterno) non sono più stati stazionari e la domanda interessante riguarda la probabilità di transizione da uno stato all'altro. Questo problema è coperto dalla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo.

1.1. Perturbazioni stazionarie. Consideriamo un Hamiltoniano della forma

$$H = H_0 + \varepsilon V$$

dove H_0 rappresenta un certo stadio di approssimazione del problema fisico che assumiamo completamente risolto, mentre V rappresenta una nuova interazione di cui vogliamo tenere conto; il parametro ε può essere una costante fisica che entra nella descrizione dell'interazione (**costante di accoppiamento**), oppure è un numero puro introdotto al puro scopo di differenziare l'interazione V dal resto delle interazioni e che alla fine dovrà essere posto uguale a uno. Si assume perciò nota la decomposizione spettrale di H_0 , e per semplicità assumiamo che si tratti di spettro discreto con autovalori non-degeneri. Il caso più generale verrà discusso più avanti. Sia dunque E_0 l'autovalore di cui vogliamo valutare la correzione e $|E_0\rangle$ il corrispondente autovettore. Dobbiamo determinare autostato e autovalore dell'Hamiltoniano completo

$$H|E_\varepsilon\rangle = E_\varepsilon|E_\varepsilon\rangle$$

¹Questa parte è presa interamente dal libro [OD96].

tali che per $\varepsilon \rightarrow 0$ valgano i due limiti²

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E_\varepsilon = E_0, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} |E_\varepsilon\rangle = |E_0\rangle.$$

L'ipotesi che si fa a questo punto è la seguente: *autovalori ed autovettori di H ammettono uno sviluppo in serie di potenze nel parametro ε .* L'ipotesi è del tutto ragionevole trattandosi di soluzioni di equazioni differenziali in cui ε compare come parametro, tuttavia la natura della serie di potenze è a priori puramente formale. La convergenza della **serie perturbativa**, come verranno d'ora in poi denominate le serie di potenze in teoria delle perturbazioni, è da verificare caso per caso, e di norma non si avvera³ Anche negli esempi più semplici ci si trova di fronte a serie divergenti ma che non di meno forniscono un utilissimo strumento di calcolo approssimato in quanto **serie asintotiche** (ciò era ben noto agli astronomi già alla fine del secolo scorso; la teoria matematica è sviluppata in [Har91, RS78]). Sotto opportune condizioni è possibile ricostruire la funzione dalla sua serie asintotica. A questo scopo è necessario però disporre di un grande numero di coefficienti della serie, il che non è sempre possibile (vedi Probl. 24).

Nel seguito affronteremo il problema di base, quello cioè di determinare i coefficienti della serie perturbativa. Cominciamo col definire gli sviluppi

$$(62) \quad |E_\varepsilon\rangle = |0\rangle + \varepsilon|\eta_1\rangle + \varepsilon^2|\eta_2\rangle + \dots$$

$$(63) \quad E_\varepsilon = E_0 + \delta_1\varepsilon + \delta_2\varepsilon^2 + \dots$$

dove i coefficienti reali δ_k e i vettori $|\eta_1\rangle, |\eta_2\rangle, \dots$ sono da determinarsi e sostituiamo il tutto nell'equazione agli autovalori. Identificando i coefficienti delle varie potenze in ε si ottiene, almeno in linea di principio, la soluzione. In realtà è preferibile procedere con un sistema di tipo ricorsivo, in base al quale, nota la soluzione all'ordine n , si ricava facilmente l'ordine $n+1$ (è questo d'altronde il modo in cui si imposta di norma il calcolo, dato che per il fisico poco importa conoscere la soluzione a un dato ordine ε^k senza conoscere il contributo in ε^{k-1} , a priori più rilevante). La relazione di ricorrenza si determina in questo modo (vedi [Sak90]): riordiniamo i termini dell'equazione per ottenere

$$(64) \quad (H_0 - E_0)|E_\varepsilon\rangle = (E_\varepsilon - E_0)|E_\varepsilon\rangle - \varepsilon V|E_\varepsilon\rangle.$$

Prendendo il prodotto scalare dello stato $|E_0\rangle$ con ambo i membri si avrà

$$0 = (E_\varepsilon - E_0)\langle E_0 | E_\varepsilon \rangle - \varepsilon \langle E_0 | V | E_\varepsilon \rangle$$

(avendo sfruttato il fatto che H_0 è autoaggiunto) e quindi

$$(65) \quad E_\varepsilon - E_0 = \varepsilon \frac{\langle E_0 | V | E_\varepsilon \rangle}{\langle E_0 | E_\varepsilon \rangle}.$$

Conviene a questo punto adottare temporaneamente una normalizzazione diversa dal consueto per l'autovettore $|E_\varepsilon\rangle$

$$\langle E_0 | E_\varepsilon \rangle = 1,$$

una convenzione che semplifica notevolmente lo sviluppo delle formule. A conti fatti sarà ovviamente possibile fissare la normalizzazione consueta moltiplicando per un fattore di normalizzazione. L'unica difficoltà potrebbe provenire nell'eventualità che l'autovettore esatto sia ortogonale a $|E_0\rangle$, ma ciò non potrà verificarsi per ε sufficientemente piccolo. Se ora inseriamo

²Si tratta di un'ipotesi di lavoro; non è difficile infatti costruire esempi in cui questi limiti non valgono (fenomeno di Klauder); nei casi noti il potenziale V è singolare (vedi ad es. [Sim73] e il Probl. (26) a Pag. 117).

³Una condizione sufficiente è data dalla condizione di Kato: la serie perturbativa ha un raggio di convergenza finito se il potenziale di perturbazione V è limitato *relativamente ad H_0* , e cioè $\|V\psi\| \leq a\|H_0\psi\| + b\|\psi\|$, ($a < 1$) [Kat76, RS78].

lo sviluppo in serie (62), ed uguagliamo i coefficienti ad ogni ordine in ε^k otteniamo infatti grazie alla convenzione adottata

$$(66) \quad \boxed{\delta_k = \langle E_0 | V | \eta_{k-1} \rangle}$$

Riprendiamo ora l'Eq. (64); ci si chiede se siamo autorizzati ad invertire l'operatore $H_0 - E_0$ per ottenere

$$\langle E_\varepsilon \rangle = \langle E_0 \rangle + R_0(E_0) (E_\varepsilon - E_0 - \varepsilon V) \langle E_\varepsilon \rangle.$$

L'operatore **risolvente** $R_0(z) \equiv (H_0 - z\mathbb{1})^{-1}$ è definito per ogni valore reale o complesso di z , *ad eccezione dei punti dello spettro di H_0* . Tuttavia i vettori a cui dobbiamo applicare $R_0(E_0)$ sono tutti ortogonali al vettore $|E_0\rangle$ e perciò l'inversione è legittima. Il calcolo del risolvente è ottenibile semplicemente da

$$\begin{aligned} R_0|E'_0\rangle &= \frac{|E'_0\rangle}{E'_0 - E_0} \\ R_0|E_0\rangle &\equiv 0. \end{aligned}$$

dove per alleggerire la notazione indichiamo semplicemente con R_0 il risolvente di H_0 calcolato per $z = E_0$. Se a questo punto inseriamo gli sviluppi in serie nell'equazione precedente otteniamo la seconda relazione di ricorrenza

$$(67) \quad \boxed{\langle \eta_k \rangle = R_0 \left(\sum_{j=1}^{k-1} \delta_j \langle \eta_{k-j} \rangle - V \langle \eta_{k-1} \rangle \right)}$$

Le Eq. (66),(67) formano un *algoritmo ricorsivo* che in linea di principio può generare i coefficienti della serie perturbativa ad ogni ordine. Il vantaggio di questa impostazione è di permettere una notevole economia di calcolo; inoltre l'algoritmo è facilmente codificabile per un calcolo automatico. Nel caso più generale l'Hamiltoniano potrà contenere una perturbazione esprimibile come serie di potenze in un parametro di sviluppo

$$(68) \quad H = H_0 + \sum_{n \geq 1} \varepsilon^n H_n.$$

In questo caso l'algoritmo si può modificare facilmente e ancora porta a un algoritmo iterativo. Dall'equazione

$$(69) \quad (H_0 - E_0)|E\rangle = \sum_{n \geq 1} \delta_n \varepsilon^n |E\rangle - \sum_{n \geq 1} \varepsilon^n H_n |E\rangle$$

si ottiene come nel caso già considerato

$$(70) \quad \sum_{n \geq 1} \delta_n \varepsilon^n = \langle E_0 | \sum_{n \geq 1} \varepsilon^n H_n | E \rangle$$

e dunque all'ordine n

$$(71) \quad \boxed{\delta_n = \sum_{k=1}^n \langle E_0 | H_k | \eta_{n-k} \rangle}$$

generalizzazione dell'Eq. (66). Per gli stati si ha poi

$$(72) \quad \langle E \rangle = R_0 \left\{ \sum_{n \geq 1} \varepsilon^n (\delta_n - H_n) \right\} \sum_{m \geq 0} \varepsilon^m |\eta_m\rangle$$

da cui

$$(73) \quad |\eta_n\rangle = R_0 \sum_{k=1}^n (\delta_k - H_k) |\eta_{n-k}\rangle$$

che insieme con l'Eq. (71) permette di trovare iterativamente i coefficienti perturbativi.

PROBLEMA 24. Determinare i primi termini della serie perturbativa per lo stato fondamentale dell'Hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) + \varepsilon q^4.$$

SOLUZIONE. Conviene utilizzare gli operatori di creazione-annichilazione, e quindi riscrivere l'Hamiltoniano nella forma

$$H = a^\dagger a + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\varepsilon(a + a^\dagger)^4$$

(utilizziamo per semplicità unità di misura in cui $\hbar = \omega = m = 1$). In qualunque relazione di ricorrenza bisogna individuare per prima cosa gli elementi costanti (da calcolare una volta sola). Nel nostro caso è ovvio che conviene calcolare subito il vettore $\langle E_0 | V$ che compare nella prima relazione di ricorrenza. Si trova, facendo uso delle proprietà degli operatori di creazione/annichilazione

$$\begin{aligned} V|0\rangle &= \frac{1}{4}(a + a^\dagger)^4|0\rangle \\ &= \frac{1}{4}(a + a^\dagger)^3|1\rangle \\ &= \dots = \frac{3}{4}|0\rangle + \frac{3\sqrt{2}}{2}|2\rangle + \frac{\sqrt{6}}{2}|4\rangle. \end{aligned}$$

Per quanto riguarda il risolvente $(a^\dagger a)^{-1}$, questo agisce sugli autostati di H_0 semplicemente così

$$R_0|n\rangle = \frac{1}{n}|n\rangle, \quad (n > 0), \quad R_0|0\rangle = 0.$$

Si ottiene perciò

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \langle 0 | V | 0 \rangle = \frac{3}{4} \\ |\eta_1\rangle &= R_0(-V|0\rangle) = -\frac{3\sqrt{2}}{4}|2\rangle - \frac{\sqrt{6}}{8}|4\rangle \\ \delta_2 &= \langle 0 | V | \eta_1 \rangle = -\frac{21}{8}. \end{aligned}$$

Il calcolo si effettua agevolmente utilizzando un programma simbolico quale schoonschip/form o mathematica e fornisce la serie di coefficienti riportata in Tab. 1. Si trovano su [dropbox](#) nella sub-directory "Symbolic" alcuni programmi che risolvono il problema del calcolo perturbativo studiato finora, compreso il problema dell'Hamiltoniano definito dall'Eq. (68). Vedi in appendice il codice form più semplice. Un trucco che rende più agile il calcolo con form consiste nell'introdurre una base non-normalizzata $|n\rangle \sim = \sqrt{n!}|n\rangle$ che permette di rappresentare gli operatori di creazione e annichilazione evitando le radici quadrate: $a|n\rangle \sim = n|n-1\rangle \sim$, $a^\dagger|n\rangle \sim = |n+1\rangle \sim$. Questo permette di sviluppare il programma tutto su interi e questo lo rende molto più veloce.

Si nota che i coefficienti δ_n tendono a crescere molto rapidamente, più di quanto sarebbe richiesto dalla convergenza della serie. Bender e Wu ([BW69]) hanno per primi ricavato un grande numero di coefficienti (fino a $\delta_{75} \approx 0.75 \times 10^{144}$) e dimostrato l'andamento asintotico

$$(74) \quad \delta_n \approx (-1)^{n+1} \sqrt{6/\pi^3} 3^n \Gamma(n+1/2).$$

Disponendo di un elevato numero di coefficienti è pensabile affrontare il compito di "risommare" la serie divergente. La tecnica più semplice è costituita dall'introduzione di approssimanti razionali, noti come

n	δ_n
1	3/4
2	-21/8
3	333/16
4	-30885/128
5	916731/256
6	-65518401/1024
7	2723294673/2048
8	-1030495099053/32768
9	54626982511455/65536
10	-6417007431590595/262144
11	413837985580636167/524288
12	-116344863173284543665/4194304

TABELLA 1. *Sviluppo perturbativo dello stato fondamentale per l'operatore $a^\dagger a + 1/2 + \varepsilon q^4$.*

ε	$\sum \delta_n \varepsilon^n$	P/Q	Ref.[HM75]
0.002	0.50149	0.50148966	0.50148966
0.01	0.507256	0.50725620	0.50725620
0.1	0.565	0.55914633	0.55914633
0.5	-	0.69617385	0.69617582
1.0	-	0.80366865	0.80377065
2.0	-	0.94972612	0.95156847
50.	-	1.71143505	2.49970877

TABELLA 2. *Risommazione di Padé della serie perturbativa per lo stato fondamentale dell'oscillatore anarmonico.*

approssimanti di Padé [BGM81]. L'idea consiste nel determinare due polinomi $P(\varepsilon)$ e $Q(\varepsilon)$ di grado n_P ed n_Q (con $N = n_P + n_Q$), in modo che valga la relazione

$$\sum_{n=1}^N \delta_n \varepsilon^n = \frac{P(\varepsilon)}{Q(\varepsilon)} + O(\varepsilon^{N+1}).$$

La forma razionale P/Q è molto più flessibile di quella rappresentata dai semplici polinomi. In particolare è possibile approssimare fedelmente funzioni analitiche con singolarità. La Tab. 2 confronta il risultato della risommazione della serie perturbativa per l'oscillatore anarmonico con i valori ottenuti per via numerica diretta. Per una vasta trattazione dei problemi connessi alla risommazione della serie perturbativa in meccanica quantistica si veda [Hir82]. ◀

Il codice che segue realizza l'algoritmo iterativo dato dall'Eq.(66) e (67) a Pag. 113 - il 20⁰ ordine richiede solo 0.05 sec su un Intel i7 a 2.8 GHz e il tempo di esecuzione scala come (ordine pert)⁴. Il simbolo ket(n) corrisponde a $|n\rangle$ e così bra(n); dlt(n) $\rightarrow \delta_n$ e eta(n) $\rightarrow |\eta_n\rangle$ contengono i coefficienti dello sviluppo perturbativo per autovalori e autovettori, rispettivamente.

```
* perturbation series for the quartic oscillator

*On statistics;
#define MAX "20"
#define E0 "0"
S n, m;
          % "S" sta per "Symbol"
```

```

F a, ad, bra, ket, R;      % "F" sta per "Function"-si tratta di oggetti non commutanti

L V = (a+ad)*(a+ad)*(a+ad)*(a+ad)/4;
repeat;
Id a*ad = ad*a+1;           % riduzione di V a forma normale
endrepeat;
.sort

L VKet = V*ket('E0');        % termini costanti nell'iterazione
L VBra = bra('E0')*V;        % "L" sta per "Local"
L eta{0}=ket('E0');

repeat;
Id ad*ket(n?) = ket(n+1);
Id a*ket(n?) = n*ket(n-1);
Id bra(n?)*ad = n*bra(n-1);
Id bra(n?)*a = bra(n+1);
endrepeat;
.sort
% Rappresentazione di creatori/annich. in una base dove gli elementi
% di matrice sono interi, ma i vettori di base sono normalizzati a
% <n|n>=n!

#do i=1,'MAX'             % # indica istruzioni per il precompiler
L dlt{'i'} = VBra*eta{'i'-1};
L eta{'i'} = -R*V*eta{'i'-1} +
#do p = 1,'i'-1
+ dlt{'p'}*R*eta{'i'-'p'}
#enddo
;

repeat;
Id ad*ket(n?) = ket(n+1);
Id a*ket(n?) = n*ket(n-1);
Id R*ket('E0') = 0;
Id R*ket(n?) = ket(n)/(n-'E0');
Id bra(n?)*ket(m?) = delta_(n,m)*fac_(n)/fac_('E0'); %<-----
%   normalizzazione non convenzionale
endrepeat;
Print dlt{'i'};
.sort
#enddo
Print dlt{1};
.end

```

PROBLEMA 25. Determinare lo sviluppo perturbativo nella costante di accoppiamento λ dell'Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}q^2/(1 + \lambda q^2)$$

SOLUZIONE. Lo sviluppo in serie di H contiene infiniti termini che si possono tenere in conto per via perturbativa utilizzando le formule (71) e (73). Il calcolo è molto laborioso al di là del secondo ordine, ma utilizzando un linguaggio simbolico quale form in pochi secondi si ottengono i primi coefficienti:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} - \frac{3}{8}\lambda + \frac{9}{32}\lambda^2 - \frac{33}{128}\lambda^3 + \frac{675}{2048}\lambda^4 - \frac{4851}{8192}\lambda^5 + \frac{91959}{65536}\lambda^6 - \frac{1081413}{262144}\lambda^7 + \frac{121004307}{8388608}\lambda^8 + \dots \\ E_1 &= \frac{3}{2} - \frac{15}{8}\lambda + \frac{45}{32}\lambda^2 - \frac{135}{128}\lambda^3 + \frac{2835}{2048}\lambda^4 - \frac{23085}{8192}\lambda^5 + \frac{490455}{65536}\lambda^6 - \frac{6382395}{262144}\lambda^7 + \frac{781853715}{8388608}\lambda^8 \dots \\ E_2 &= \frac{5}{2} - \frac{39}{8}\lambda + \frac{135}{32}\lambda^2 - \frac{219}{128}\lambda^3 + \frac{6345}{2048}\lambda^4 - \frac{69993}{8192}\lambda^5 + \frac{1417605}{65536}\lambda^6 - \frac{20915919}{262144}\lambda^7 + \frac{2804090265}{8388608}\lambda^8 + \dots \end{aligned}$$

e il risultato dà un ottimo accordo con quanto si può calcolare per via puramente numerica (si provi ad applicare l'algoritmo schr1D.m). Anche in questo caso la serie generata dalla teoria delle perturbazioni è divergente; i coefficienti si trovano che crescono secondo la relazione asintotica

$$\delta_j(E_n) \approx (-1)^j \Gamma(\frac{1}{2}(j+1)) \Gamma(\frac{1}{2}(j+1) + n).$$

Tuttavia, si tratta di serie divergenti che ammettono un trattamento rigoroso con il “metodo di Borel” o, più efficacemente, con il metodo di risommazione di Padé. Quest’ultimo consiste nel trasformare le somme parziali in funzioni razionali

$$P_{p,q}(\lambda) = \frac{\sum_{n=0}^p \delta_n \lambda^n}{\sum_{n=0}^q \delta_n \lambda^n} = \sum_{n=0}^N \delta_n \lambda^n + O(\lambda^{N+1})$$

($N = p + q$). Dal momento che la funzione da approssimare presenta singolarità nel piano complesso λ , un rapporto di polinomi permette una migliore approssimazione anche nei pressi di singolarità. Ad es. dalla serie perturbativa al settimo ordine si ricava l’approssimante di Padé

$$P_{3,4}(\lambda) = \frac{\frac{1}{2} + \frac{85341}{28888} \lambda + \frac{37983}{10048} \lambda^2 + \frac{251861}{924416} \lambda^3}{1 + \frac{48087}{7222} \lambda + \frac{1385655}{115552} \lambda^2 + \frac{729005}{115552} \lambda^3 + \frac{2811873}{3697664} \lambda^4}$$

che rappresenta abbastanza bene la funzione $E_0(\lambda)$ anche per $\lambda \approx 1$, mentre lo sviluppo in serie di potenze si discosta di molto dal valore corretto già per $\lambda \approx 0.5$.

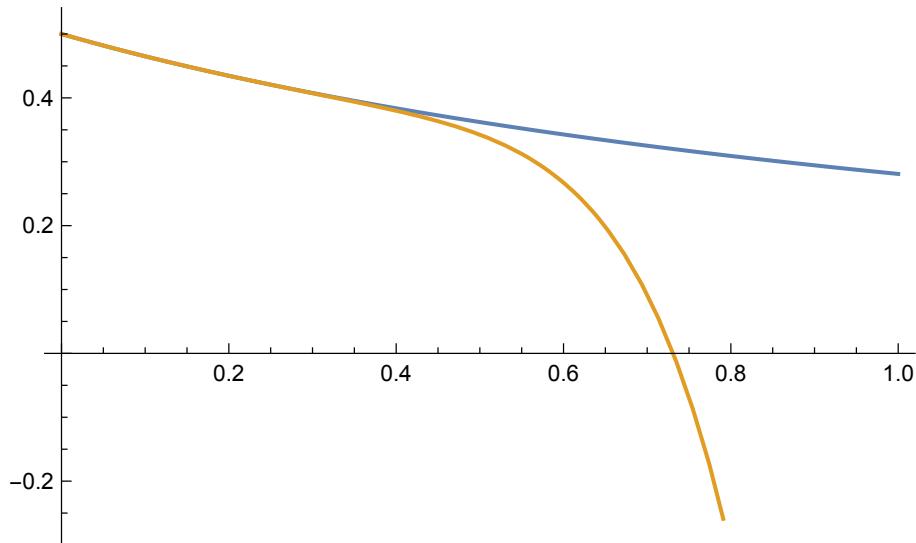


FIGURA 1. Serie perturbativa e approssimanti di Padé a confronto.

◀

PROBLEMA 26. Un oscillatore armonico è perturbato da un’interazione del tipo $V = \beta/x^2$, $\beta > 0$. Discutere il limite per $\beta \rightarrow 0$.

SOLUZIONE. La perturbazione è di tipo singolare e non può trattarsi direttamente con il metodo perturbativo. Per quanto piccola sia la costante β , ci sarà una regione intorno a $x = 0$ in cui V è arbitrariamente grande. Il punto cruciale è il seguente: la barriera infinita in $x = 0$ presenta un ostacolo insormontabile con ampiezza di penetrazione nulla. La condizione da imporre sulla funzione d’onda è pertanto $\psi(0) = 0$ qualunque sia β purché diverso da zero. In questo caso il limite per $\beta \rightarrow 0$ **non** è dato dall’Hamiltoniano con $\beta = 0$, bensì da un Hamiltoniano di oscillatore armonico con una condizione di annullamento in $x = 0$. Lo spettro “imperturbato” è perciò costituito dai soli livelli $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ con n dispari (le cui autofunzioni si annullano nell’origine) che risultano doppiamente degeneri. Che l’ampiezza di trasmissione della barriera di potenziale sia nulla si può arguire dall’approssimazione semiclassica che dà

$$\tau \approx \exp\left(-\int |p| dx/\hbar\right).$$

La singolarità di $p(E, x)$ in $x = 0$ infatti non è integrabile. Il problema è poi risolubile esattamente tenendo conto del fatto che l'equazione di Schrödinger è equivalente all'equazione radiale per un oscillatore tridimensionale con momento angolare tale che $\hbar^2 l(l+1) = 2m\beta$. ▶

PROBLEMA 27. Determinare la correzione ai primi livelli di energia dell'atomo di idrogeno dovuti ad un ipotetico momento di dipolo elettrico del nucleo (il limite sperimentale sul momento di dipolo elettrico del protone è dato da $|\varepsilon| < 10^{-9}$ e fm).

SOLUZIONE. L'effetto sui livelli energetici è dato da un termine correttivo

$$V = -\frac{e\varepsilon}{r^2} \cos \vartheta$$

all'energia potenziale. Per il livello fondamentale la correzione al primo ordine è nulla per simmetria ($\langle \cos \vartheta \rangle = 0$). Per valutare la correzione al secondo ordine ci serviamo della relazione

$$\cos \vartheta Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m + \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1}^m$$

che costituisce un caso particolare del teorema di Wigner-Eckart, ed è deducibile dalla relazione di ricorrenza delle funzioni associate di Legendre

$$(2l+1)xP_l^m(x) = (l-m+1)P_{n+1}^m(x) + (n+m)P_{l-1}^m(x).$$

Si avrà pertanto

$$\delta^2 E_1 = -\frac{1}{3} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle 1, 0 | \cos \vartheta / r^2 | n, l = 1 \rangle|^2}{1 - n^{-2}}$$

dove esprimiamo tutto in unità atomiche ($\hbar = m = e = 1$). La somma si può valutare numericamente ($\delta^2 E_1 \approx 0.022$). Una stima dell'elemento di matrice per grandi valori di n si ottiene applicando la relazione (vedi ad es. [GR65])

$$L_n^\alpha \left(\frac{x}{n} \right) \sim n^\alpha x^{-\alpha/2} J_\alpha(2\sqrt{x})$$

che porta alla relazione

$$\langle 10 | r^{-2} | n1 \rangle \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} 0.541341 n^{-3/2}$$

il che mostra che la serie che definisce $\delta^2 E_1$ è rapidamente convergente. (L'impostazione data alla soluzione assume che il momento di dipolo abbia un'orientazione fissa nello spazio o per lo meno lentamente variabile sulla scala dei tempi atomici). ▶

PROBLEMA 28. Calcolare in teoria delle perturbazioni al primo ordine l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di Elio

SOLUZIONE. Se trattiamo l'interazione tra i due elettroni come perturbazione del modello a elettroni indipendenti, si tratta di calcolare

$$\delta E = \langle \psi_0 | \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} | \psi_0 \rangle$$

dove ψ_0 è la funzione d'onda dello stato fondamentale imperturbato

$$\psi_0(x_1, x_2) = \mathcal{N} \exp\{-Zr_1/a - Zr_2/a\}$$

dove $Z = 2$ per l'Elio e $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ è il raggio di Bohr. Il calcolo dell'integrale richiede alcuni risultati preliminari riguardanti le armoniche sferiche e lo sviluppo del potenziale coulombiano in termini di polinomi di Legendre:

$$(1 - 2ax + a^2)^{-1/2} = \sum_{\ell=0}^{\infty} a^\ell P_\ell(x)$$

$$P_\ell(\cos(\theta_{12})) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^m(\hat{x}_1) Y_\ell^m(\hat{x}_2)$$

dove si intende che θ_{12} è l'angolo formato tra i due versori \hat{x}_1, \hat{x}_2 . Il potenziale Coulombiano tra i due elettroni si può trasformare in termini di queste due formule come segue: assumendo $r_2 < r_1$

$$\frac{e^2}{|x_1 - x_2|} = \frac{e^2}{r_1} \left(1 - 2r_2/r_1 \cos\theta_{12} + (r_2/r_1)^2 \right)^{-1/2}$$

e si scambiano i due raggi nell'altra regione in cui $r_2 < r_1$. L'integrale allora diventa facilmente calcolabile:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{|x_1 - x_2|} \right\rangle &= \frac{\int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_1/a - 2Zr_2/a} \frac{1}{|x_1 - x_2|}}{\int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_1/a - 2Zr_2/a}} \\ &= \mathcal{N}^{-1} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int d\hat{x}_1 d\hat{x}_2 \frac{1}{r_>} \sum_{\ell=0}^\infty (r_</r_>)^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^m(\hat{x}_1) Y_\ell^m(\hat{x}_2) \end{aligned}$$

L'integrazione sugli angoli fa sopravvivere solo il termine $\ell = 0$ e si trova allora

$$\left\langle \frac{1}{|x_1 - x_2|} \right\rangle = \mathcal{N} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_1/a - 2Zr_2/a} \frac{1}{r_>}$$

L'integrale si spezza nelle due regioni $r_1 \gtrless r_2$ e si ottiene alla fine una correzione all'energia dello stato fondamentale pari a $\frac{5}{8}Ze^2/a \equiv \frac{5}{4}ZRy \approx 34\text{eV}$ da sommare al contributo imperturbato che vale $E_0 = -2 \times \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} = -2Z^2 \times Ry \approx 108.8\text{eV}$, in totale, con la correzione, si trova $E_0 + \delta E \approx -74.8\text{eV}$ che differisce dal valore sperimentale di circa 4eV. Notare che l'integrale che richiede qualche formula complicata si può valutare facilmente per via numerica. Il codice "VegasHe" contiene il calcolo dell'integrale utilizzando Vegas dalla GSL (la libreria scientifica GNU). Si ottiene in meno di un sec il valore approssimato 1.2493 come coefficiente di Ze^2/a , cioè solo 0.1% di errore. Il codice C si trova in dropbox/Lezioni_2015/Problemi/Vegas. ▲

1.2. Teoria delle perturbazioni per livelli degeneri. La teoria sviluppata nella sezione precedente deve essere modificata per affrontare il caso di livelli di energia *degeneri*. Indichiamo con $\{|E_0, \alpha\rangle, (\alpha = 1, 2, \dots, r)\}$ una base ortonormale per il sottospazio di autovettori appartenenti all'autovalore imperturbato E_0 . In assenza di perturbazione la base di autovettori è determinata solo a meno di una trasformazione unitaria $|E_0, \beta\rangle = U_{\alpha\beta}|E_0, \alpha\rangle$. La serie perturbativa per l'autovettore inizia perciò con una combinazione lineare arbitraria $\sum c_\alpha |E_0, \alpha\rangle$ e sarà la perturbazione a identificare la base corretta⁴. Le formule precedenti diventano allora

$$(75) \quad (H_0 - E_0)|\psi\rangle = (E - E_0 - \varepsilon V)|\psi\rangle$$

$$(76) \quad |\psi\rangle = \sum c_\alpha |E_0, \alpha\rangle + \sum_{n \geq 1} \varepsilon^n |\eta_n\rangle$$

$$(77) \quad E = E_0 + \sum_{n \geq 1} \varepsilon^n \delta_n$$

Prendiamo il prodotto scalare della prima equazione con un generico autovettore imperturbato e otteniamo

$$\sum_{n \geq 1} \varepsilon^n \delta_n \langle E_0, \beta | \psi \rangle = \varepsilon \langle E_0, \beta | V | \psi \rangle.$$

Il termine del primo ordine in ε ci dà allora

$$\sum_\alpha \langle E_0, \beta | V | E_0, \alpha \rangle c_\alpha = \delta_1 c_\beta$$

⁴Un esempio di questo fatto si ha in meccanica del corpo rigido: per una trottola simmetrica (due momenti di inerzia coincidenti) gli assi principali di inerzia ortogonali all'asse di simmetria non sono individuati univocamente, ma è sufficiente una piccola deformazione che rompa la simmetria per forzare la scelta univoca degli assi principali.

che costituisce un'equazione agli autovalori per δ_1 . La correzione al primo ordine per l'energia si ottiene perciò *diagonalizzando la matrice della perturbazione ristretta al sottospazio di degenerazione*. Assumendo che tutti i valori così ottenuti per δ_1 siano distinti possiamo ricondurci alla teoria delle perturbazioni non-degeneri per il calcolo degli ordini più alti. Siamo infatti liberi di ridefinire H_0 nel modo seguente

$$\begin{aligned} H'_0 &= H_0 + \Pi_0 V \Pi_0 \\ V' &= V - \Pi_0 V \Pi_0 \\ H &= H'_0 + V' \end{aligned}$$

dove Π_0 è il proiettore ortogonale sul sottospazio di degenerazione.

Assumiamo invece che la degenerazione *non sia risolta* al primo ordine, ad esempio nel caso che tutti gli elementi di matrice $\langle E_0, \beta | V | E_0, \alpha \rangle$ siano nulli. I coefficienti c_α sono allora ancora indeterminati. Al secondo ordine si ottiene allora dall'Eq. (75)

$$|\psi\rangle = R_0 \left(\sum \delta_n \varepsilon^n - \varepsilon V \right) |\psi\rangle + \sum c_\alpha |E_0, \alpha\rangle$$

dove si è aggiunto sulla destra il termine corretto per $\varepsilon = 0$. Ne segue, estraendo il contributo a ordine $O(\varepsilon)$

$$|\eta_1\rangle = -R_0 V \sum c_\alpha |E_0, \alpha\rangle$$

Se adesso consideriamo l'equazione di partenza (75), una volta proiettata sul vettore $\sum_\beta \langle E_0, \beta |$, possiamo estrarre il contributo al secondo ordine

$$\delta_2 c_\beta = \langle E_0, \beta | V | \eta_1 \rangle$$

e inserendo l'espressione appena ricavata per η_1

$$\delta_2 c_\beta = - \sum_\alpha \langle E_0, \beta | V R_0 V | E_0, \alpha \rangle c_\alpha,$$

dove al solito nell'operatore R_0 è sottinteso il proiettore ortogonale al sottospazio appartenente all'autovalore E_0 . Dunque la correzione al secondo ordine che *determina ad un tempo la correzione dell'energia e la base di autovettori all'ordine zero* si ottiene diagonalizzando l'operatore $-V R_0 V$ *ristretto al sottospazio di degenerazione*.

Si consideri il seguente esempio: l'Hamiltoniano sia rappresentato dalla matrice

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & 0 & \varepsilon a \\ 0 & E_0 & \varepsilon b \\ \varepsilon a & \varepsilon b & E_0 + \Delta \end{pmatrix}.$$

Il livello degenero E_0 non è risolto al primo ordine e si deve pertanto diagonalizzare la matrice (a meno del segno che reintroduciamo alla fine)

$$\begin{aligned} \Pi_0 V R_0 V \Pi_0 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a & b & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta^{-1} \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a & b & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Delta^{-1} \begin{pmatrix} a^2 & ab & 0 \\ ab & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

che offre il risultato

$$\delta_2 = \begin{cases} 0 \\ -(a^2 + b^2)/\Delta \end{cases}.$$

ossia

$$E_0(\varepsilon) = \begin{cases} E_0 + O(\varepsilon^3) \\ E_0 - \frac{a^2+b^2}{\Delta} \varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \end{cases}$$

Si può facilmente verificare questo risultato attraverso un calcolo esatto. Qualora anche al secondo ordine si dovesse avere una degenerazione residua sarà necessario invocare un'equazione analoga a ordini successivi.

PROBLEMA 29. *Dimostrare che la correzione al primo ordine dei livelli energetici in presenza di un momento di dipolo elettrico del nucleo si annulla e pertanto è necessario applicare l'equazione secolare al secondo ordine.*

SOLUZIONE. Si tratta di valutare tutti gli elementi di matrice

$$V_{nlm;nl'm'} = \left\langle nlm \left| \frac{\cos \vartheta}{r^2} \right| nl'm' \right\rangle.$$

Gran parte di questi elementi di matrice si annullano in base ad argomenti basati sulla teoria del momento angolare. Innanzitutto il potenziale ha simmetria assiale e dunque si avrà un valore nonnullo solo per $m = m'$. Inoltre $\cos \vartheta$ è la componente di un vettore o in altri termini è una particolare armonica sferica Y_l^m con $l = 1, m = 0$: ciò implica che i momenti angolari l e l' devono potersi sommare ad un momento angolare uguale a 1 da cui si conclude che si annullano tutti gli elementi di matrice con $|l - l'| > 1$. Infine la parità del prodotto $\overline{Y_l^m} Y_{l'}^m \cos \vartheta$ è $(-1)^{l+l'+1}$ il che implica che l e l' devono avere parità diversa (l'elemento di matrice è rappresentato da un integrale la cui parte angolare $\overline{Y_l^m} \cos \vartheta Y_{l'}^m$ è antisimmetrica per inversione spaziale se l e l' hanno la stessa parità). Restano perciò da valutare gli elementi di matrice $V_{nlm;nl+1m}, 0 \leq l \leq n - 2$. Si tratta di valutare gli integrali

$$\int_0^\infty dr u_{nl} u_{nl+1}$$

dove la potenza r^2 dell'elemento di volume è stata cancellata dal potenziale di dipolo. Per $n = 2, 3$ un calcolo diretto verifica che l'integrale si annulla. Per n più grandi il calcolo si effettua agevolmente con un programma simbolico quale **form** o **Mathematica**. ◀

1.3. Perturbazioni dipendenti dal tempo. La teoria sviluppata finora riguarda il caso di un sistema quantistico isolato il cui Hamiltoniano presenti in modo naturale una gerarchia di interazioni e che permette perciò lo studio della dinamica quantistica in successive fasi di approssimazione. Una strategia analoga può essere adottata in un caso fondamentalmente differente, quello di un sistema quantistico *non isolato* per il quale l'interazione con altri sistemi fisici possa considerarsi debole. Si pensi all'esempio di un atomo che venga a trovarsi immerso in un campo elettromagnetico: in questo caso l'Hamiltoniano risulta esprimibile in una forma simile a quanto considerato in precedenza

$$H = H_0 + V(t)$$

ma in generale si avrà che l'interazione dipende esplicitamente dal tempo. Il problema tipico non sarà più allora quello di determinare lo spettro perturbato (lo spettro di energia istante per istante non è di grande utilità, tranne che nel caso di interazioni in regime adiabatico), ma piuttosto interesserà conoscere la probabilità che il sistema inizialmente in un qualche autostato di H_0 compia una transizione ad un autostato qualunque; nell'esempio dell'atomo, la radiazione elettromagnetica può *eccitare* l'atomo cedendo energia, oppure dissecitarlo assorbendola; compito della teoria è quello di calcolare le ampiezze di probabilità di questo tipo di processi. Indichiamo con $|\psi(t)\rangle$ lo stato del sistema al tempo t , soluzione dell'equazione

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

essendo noto lo stato a un certo tempo t_0 . Conviene considerare l'**operatore di evoluzione temporale** $U(t, t_0)$ in termini del quale $|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$. Nel caso che stiamo considerando, cioè una perturbazione dipendente esplicitamente dal tempo, si ha che in generale l'operatore di evoluzione temporale $U(t, t_0)$ non può essere scritto come funzione solo dell'incremento temporale $t - t_0$. Tuttavia per semplificare le formule possiamo adottare la convenzione di fissare la scala temporale in modo che $t_0 = 0$, e quindi scriveremo semplicemente $U(t, 0) \equiv U(t)$. L'operatore U soddisfa l'equazione

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t) = H(t) U(t)$$

e la condizione iniziale $U(0) = \mathbf{1}$. Dal momento che si vuole tenere conto della parte dipendente dal tempo quale debole perturbazione, si avrà che U differisce di poco dall'operatore imperturbato

$$U_0(t) = \exp\{-i t H_0/\hbar\}.$$

Ciò consiglia di porre $U = U_0 W$, dove W sarà un altro operatore unitario che conterrà l'effetto della interazione. Inoltre conviene introdurre un parametro ε

$$H = H_0 + \varepsilon V(t)$$

che permetta di ottenere uno sviluppo in serie come nel caso indipendente dal tempo; una volta ottenuto lo sviluppo perturbativo si potrà porre $\varepsilon = 1$. Sostituendo nell'equazione di evoluzione e prestando attenzione all'ordine degli operatori U_0 e W , in generale non commutanti, si ottiene

$$i\hbar \frac{d}{dt} W(t) = \varepsilon U_0(t)^\dagger V(t) U_0(t) W(t).$$

Cerchiamo una soluzione nella forma $W(t) = \sum_n \varepsilon^n W_n(t)$: dall'equazione precedente si ottiene una relazione di ricorrenza

$$i\hbar \frac{d}{dt} W_{n+1}(t) = \varepsilon V_{\text{int}}(t) W_n(t)$$

avendo per semplicità introdotto il simbolo

$$V_{\text{int}}(t) = \varepsilon U_0(t)^\dagger V(t) U_0(t).$$

La ragione del simbolo V_{int} risiede nel fatto che si può definire una “descrizione di interazione” in cui le osservabili evolvono nel tempo attraverso l’Hamiltoniano imperturbato H_0 mentre i vettori di stato evolvono secondo l’operatore di evoluzione $W(t)$. Perciò si definisce V_{int} come l’evoluto al tempo t della perturbazione *in descrizione d’interazione*. Le condizioni iniziali per gli operatori W_n discendono da $W(0) = \mathbf{1}$ e cioè $W_n(0) = 0, n > 0$, mentre si avrà $W_0(t) = \mathbf{1}$ (per ogni t), in quanto ciò corrisponde alla soluzione per $\varepsilon = 0$. Si trova allora

$$(78) \quad \begin{aligned} W_1(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\text{int}}(t') dt' \\ W_2(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\text{int}}(t') W_1(t') dt' \\ W_3(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\text{int}}(t') W_2(t') dt' \\ &\dots \\ W_{n+1}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\text{int}}(t') W_n(t') dt' \\ &\dots \end{aligned}$$

Se risolviamo la relazione di ricorrenza otteniamo una configurazione notevole (nota a Volterra nel secolo scorso) che assume la denominazione di **serie di Dyson o esponenziale cronologicamente ordinato**:

$$(79) \quad \begin{aligned} W_2(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t_1} V_{\text{int}}(t_1) V_{\text{int}}(t_2) dt_1 dt_2 \\ W_3(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^t \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} V_{\text{int}}(t_1) V_{\text{int}}(t_2) V_{\text{int}}(t_3) dt_1 dt_2 dt_3 \\ &\dots \end{aligned}$$

Per comprendere meglio la struttura di questa costruzione⁵, si noti che *se fossimo autorizzati a permutare liberamente gli operatori* dovremmo trovare un'espressione identica a

$$\exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\text{int}}(t') dt'\right\}.$$

Questa è infatti la soluzione nel caso che valga la relazione di commutazione a tempi arbitrari $[V_{\text{int}}(t), V_{\text{int}}(t')] = 0$, in quanto per operatori commutanti la funzione esponenziale gode della proprietà

$$\frac{d}{dt} \exp\{B(t)\} = \frac{dB(t)}{dt} \exp\{B(t)\}.$$

La soluzione generale rappresenta perciò la naturale estensione della funzione esponenziale al caso di operatori non-commutanti. Si constata facilmente che l'unica differenza rispetto all'esponenziale ordinario consiste nel fatto che nell'integrale multiplo che definisce $W_n(t)$ gli operatori $V_{\text{int}}(t)$ compaiono ordinati cronologicamente, ossia $V_{\text{int}}(t)$ si trova a sinistra di $V_{\text{int}}(t')$ per $t > t'$. Utilizzando il simbolo di ordinamento cronologico

$$\mathbb{T}(V(t_1) V(t_2)) \equiv \begin{cases} V(t_1) V(t_2) & t_1 > t_2 \\ V(t_2) V(t_1) & t_2 > t_1 \end{cases}$$

si potrà scrivere semplicemente

$$W(t) = \mathbb{T} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\text{int}}(\tau) d\tau\right\}.$$

La semplicità formale di quest'ultima espressione non tragga in inganno; in generale si tratta solo di una scrittura compatta per lo sviluppo perturbativo. Per ulteriori dettagli di natura matematica. Un risultato che si rivela talvolta utile è il seguente (detto "lo sviluppo di Magnus", si veda [Mag54]):

$$\begin{aligned} \mathbb{T} \exp\left\{\int_0^t B(\tau) d\tau\right\} &= \exp\{\Omega(t)\} \\ \Omega(t) &= \int_0^t B(\tau) d\tau + \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^\tau [B(\tau), B(\sigma)] d\tau d\sigma + \dots \end{aligned}$$

dove i puntini stanno per termini che coinvolgono almeno commutatori doppi. Questa formula permette di valutare in forma chiusa l'esponenziale cronologicamente ordinato nel caso che gli operatori $V_{\text{int}}(t)$ abbiano un commutatore multiplo dell'identità ($[V_{\text{int}}(t), V_{\text{int}}(s)] = c(t, s)\mathbf{1}$).

In termini degli operatori $W_n(t)$ possiamo ora determinare l'ampiezza di transizione da un autostato $|n\rangle$ di H_0 ad un altro $|m\rangle$ sotto l'azione della perturbazione $V(t)$. Si avrà al primo

⁵Si può esprimere concisamente la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo con la identità $\exp\{A+B\} = \exp\{A\} \mathbb{T} \exp\{\int_0^1 ds e^{-sA} B e^{sA}\}$.

ordine in ε :

$$(80) \quad \begin{aligned} A_{n \rightarrow m}(t) &= \langle m | U(t) | n \rangle = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} E_m(t - t_0) \right\} \langle m | W(t) | n \rangle \\ &\langle m | W(t) | n \rangle = \delta_{nm} - i\varepsilon/\hbar \int_{t_0}^t \langle m | V_{\text{int}}(t') | n \rangle dt' + O(\varepsilon^2) \\ &= \delta_{nm} - i\varepsilon/\hbar \int_{t_0}^t \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (E_m - E_n)(t' - t_0) \right\} \langle m | V(t') | n \rangle dt' + O(\varepsilon^2). \end{aligned}$$

Per fissare le idee, supponiamo che la perturbazione agisca in un intervallo di tempo $(0, T)$ e si desideri valutare la probabilità di transizione $P_{n \rightarrow m}(t)$ per un tempo $t > T$. Si avrà allora

$$P_{n \rightarrow m}(t) = P_{n \rightarrow m}(T) = |A_{n \rightarrow m}(T, 0)|^2$$

dove A è dato dall'equazione precedente. Se ne deduce che affinché la transizione $n \rightarrow m$ abbia un contributo rilevante già al primo ordine perturbativo è necessario che l'elemento di matrice $\langle m | V(t) | n \rangle$ non si annulli e abbia inoltre una forte componente di Fourier in corrispondenza alla **frequenza di Bohr** $(E_m - E_n)/\hbar$.

PROBLEMA 30. *Un oscillatore armonico di frequenza propria ω e massa m , inizialmente nel suo stato fondamentale, è soggetto ad una perturbazione della forma $V = f(t)q$ che agisce nell'intervallo $(0, T)$ e si annulla al di fuori di questo intervallo temporale. Calcolare la probabilità di transizione $P_{0 \rightarrow n}(t)$ per $t > T$.*

SOLUZIONE. Poniamo per semplicità $m = \omega = \hbar = 1$. Se adottiamo il metodo perturbativo si tratta di applicare le formule per $W_n(t)$ delle Eq. (78), (79) e (80). Al primo ordine si ha perciò

$$P_{0 \rightarrow n} \approx \left| \int dt e^{int} f(t) \langle 0 | q | n \rangle \right|^2$$

che dà contributo non nullo solo per $n = 1$ e quindi

$$P_{0 \rightarrow 1} \approx \frac{1}{2} \left| \int dt e^{it} f(t) \right|^2$$

Al secondo ordine entra in gioco l'elemento di matrice $\langle 0 | q^2 | n \rangle$ e perciò si avrà un contributo anche per $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 2$. Non proseguiamo oltre, perché il problema è risolubile esattamente (si veda il problema 32 a pag.125). ◀

PROBLEMA 31. *Un oscillatore armonico di frequenza propria ω e massa m , inizialmente nel suo stato fondamentale, è soggetto ad una perturbazione della forma $V = \varepsilon f(q, t)$. Determinare l'ampiezza di transizione ad uno stato eccitato $|n\rangle$ nel caso*

$$f(q, t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ q^K \sin \omega' t & 0 < t < T \\ 0 & t > T, \end{cases}$$

dove K è un intero positivo.

SOLUZIONE. Per applicare la formula al primo ordine dobbiamo valutare l'elemento di matrice $\langle n | q^K | 0 \rangle$ e la trasformata di Fourier

$$\int_0^T \exp\{in\omega t\} \sin \omega' t dt.$$

Consideriamo in generale il problema di calcolare $\exp(\lambda q)|0\rangle$; la componente di λ^K sarà il risultato voluto. Passando agli operatori di creazione e distruzione si trova

$$(81) \quad q = i \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} (a - a^\dagger)$$

$$(82) \quad e^{\lambda q}|0\rangle = e^{i\mu(a-a^\dagger)}|0\rangle = e^{\frac{1}{2}\mu^2} e^{-i\mu a^\dagger} e^{i\mu a}|0\rangle$$

$$(83) \quad = e^{\frac{1}{2}\mu^2} \sum_{n \geq 0} \frac{(-i\mu)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

dove abbiamo posto $\mu \equiv \lambda(\hbar/2m\omega)^{1/2}$. Estraendo il coefficiente di μ^K si trova

$$q^K|0\rangle = K! \left(-i \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \right)^K \sum_{m=0}^{[K/2]} \frac{(-)^m}{2^m m! \sqrt{(K-2m)!}} |K-2m\rangle$$

e sono pertanto possibili transizioni allo stato n al primo ordine perturbativo con $n = K, K-2, \dots$. Resta da valutare la componente di Fourier, che è data da un integrale elementare, e presenta un massimo pronunciato per la condizione di risonanza $\omega' = n\omega$. ◀

PROBLEMA 32. *Risolvere il problema precedente nel caso che la perturbazione sia semplicemente $V = \sqrt{2\varepsilon} f(t) q$. Applicare la descrizione di Heisenberg per ottenere il risultato esatto.*

SOLUZIONE. Nel caso di un Hamiltoniano rappresentato da una formula quadratica negli operatori canonici è sempre conveniente adottare la descrizione di Heisenberg che porta a equazioni lineari formalmente identiche a quelle di Hamilton per il corrispondente problema classico. Nel caso in questione si ha (introducendo unità in cui $m = \hbar = \omega = 1$):

$$i \frac{da_H(t)}{dt} = [a_H(t), H(t)] = a_H(t) + \varepsilon f(t)$$

che ha come soluzione

$$a_H(t) = a e^{-it} + \varepsilon \int_0^t dt' f(t') e^{i(t'-t)}.$$

Dal momento che a $t = 0$ lo stato soddisfa l'equazione $a|\psi\rangle = 0$, riesprimendo a in funzione si $a_H(t)$ si avrà anche

$$(a_H(t) - \Lambda(t))|\psi\rangle = 0,$$

dove per semplicità di notazione si è posto $\Lambda(t) = \varepsilon \int_0^t dt' f(t') e^{i(t'-t)}$. L'equazione precedente afferma che lo stato del sistema è uno **stato coerente** e pertanto la probabilità di trovare il sistema all' n -esimo livello dell'oscillatore armonico è semplicemente

$$P_{0 \rightarrow n}(t) = \frac{|\Lambda|^{2n}}{n!} \exp(-|\Lambda(t)|^2),$$

e cioè è rappresentata da una distribuzione di Poisson con $\langle n \rangle = |\Lambda|^2$. Si noti che questo valore medio coincide con l'energia assorbita dall'oscillatore secondo la meccanica classica (misurata in unità $\hbar\omega$). ◀

Nei precedenti problemi abbiamo considerato due esempi di **perturbazioni armoniche**, per le quali il potenziale $V(t)$ oscilla in modo sinusoidale con una frequenza ω fissata. Abbiamo cioè, in generale

$$V(t) = Be^{-i\omega t} + B^\dagger e^{i\omega t}$$

dove B è un fissato operatore nello spazio di Hilbert. Si tratta di un caso fisicamente molto rilevante e adatto ad approfondire l'analisi sulle perturbazioni dipendenti dal tempo.

Innanzitutto è bene chiarire che, se consideriamo la perturbazione armonica ristretta all'intervallo finito $(0, T)$, la corrispondente trasformata di Fourier non è affatto concentrata

interamente sulla frequenza *nomina*le ω . Infatti, applicando direttamente l'approssimazione al primo ordine in ε si ottiene, per $m \neq n$,

$$A_{n \rightarrow m}(T) = \langle m | B | n \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mn} - \omega)T}}{\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \langle m | B^\dagger | n \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mn} + \omega)T}}{\hbar(\omega_{mn} + \omega)}.$$

da dove si vede che la perturbazione può indurre transizioni anche tra stati con frequenze di Bohr ω_{mn} diverse dalla frequenza nominale ω . È tuttavia evidente che per grandi ωT la probabilità di transizione $|A_{n \rightarrow m}(T)|^2$ riceve il contributo dominante da una delle due regioni di risonanza $\omega_{mn} \pm \omega \simeq 0$. Assumendo $\omega > 0$, la condizione $\omega_{mn} \simeq \omega$ definisce il regime di assorbimento risonante, in cui il sistema fisico in questione assorbe energia dalla perturbazione esterna, compiendo una transizione ad uno stato finale $|m\rangle$ con energia E_m più alta di quella iniziale; nel caso opposto, vale a dire $\omega_{mn} \simeq -\omega$, si parla invece di **emissione risonante** di energia. Va comunque sottolineato che l'applicabilità del primo ordine perturbativo alla situazione di risonanza richiede che l'elemento di matrice $\langle m | B | n \rangle$, nel caso di assorbimento, o $\langle m | B^\dagger | n \rangle$, nel caso di emissione, siano particolarmente piccoli rispetto all'energia di risonanza $\hbar\omega$. L'analisi perturbativa dei problemi 32, e 33 che sono esattamente risolubili, può servire a chiarire questo punto.

PROBLEMA 33. Una particella di spin 1/2 è immersa in un campo magnetico statico ed uniforme B_0 diretto lungo l'asse z , per cui, in opportune unità, la Hamiltoniana imperturbata si scrive $H_0 = -B_0\sigma_z$. Si consideri la perturbazione

$$\varepsilon V(t) = B_1(\sigma_x \cos \omega t + \sigma_y \sin \omega t)$$

corrispondente ad un campo magnetico rotante nel piano xy con velocità angolare ω . Si risolva il problema esattamente ed al primo ordine in teoria delle perturbazioni, prestando attenzione al fenomeno di risonanza.

Nel caso assorbimento risonante possiamo dunque trattenere solo il primo termine dell'ampiezza $A_{n \rightarrow m}(T)$, per cui si ottiene

$$|A_{n \rightarrow m}(T)|^2 = \frac{|\langle m | B | n \rangle|^2}{\hbar^2} f_T(\omega - \omega_{mn})$$

in termini della funzione di risonanza (vedi Fig. f(2) a Pag. 127)

$$f_T(\omega) = \left[\frac{\sin \omega T / 2}{\omega / 2} \right]^2.$$

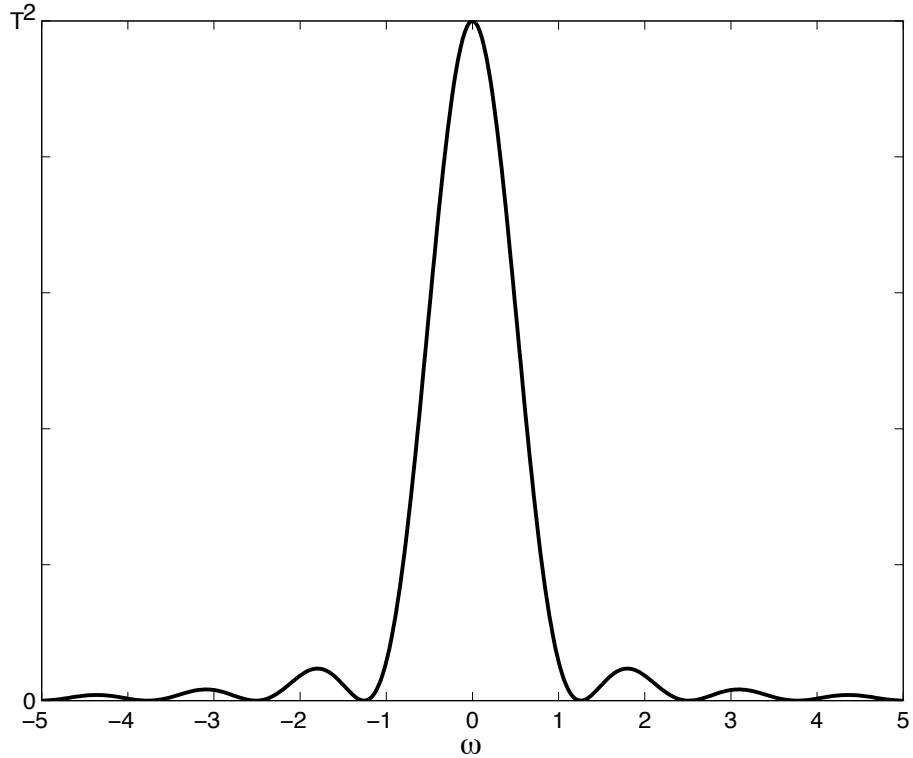
Nel limite $T \rightarrow \infty$, la funzione $f_T(\omega)$ tende alla delta di Dirac

$$f_T(\omega) \simeq 2\pi T \delta(\omega),$$

il che ci permette (piuttosto formalmente) di definire la *probabilità di transizione per unità di tempo*

$$(84) \quad R = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} |A_{n \rightarrow m}(T)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | B | n \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_m + E_n).$$

La natura formale di questa espressione, che vale zero per ogni ω , eccetto che per $\omega = \omega_{mn}$, dove diverge, è dovuta all'assunzione di uno spettro interamente discreto per l'energia del sistema. Consideriamo invece la transizione da un livello discreto iniziale E_i ad uno finale E_f che appartenga allo spettro continuo. In questo caso dovremo integrare l'espressione (84) sulla densità spettrale $n(E_f)$, dato che $n(E) dE$ rappresenta il numero di autostati dell'energia

FIGURA 2. La funzione $f_T(\omega)$.

compresi nell'intervallo infinitesimo $(E, E + dE)$. Si ottiene così la celebrata **regola d'oro** di Fermi

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | B | i \rangle|^2 n(E_f)$$

dove si intende che $E_f = E_i + \hbar\omega$.

Radiazione atomica. Una fondamentale applicazione di quanto appena visto si ottiene nel caso della radiazione elettromagnetica degli atomi. Se consideriamo energie $\hbar\omega$ di tipo atomico (eV piuttosto che MeV), possiamo restringere la nostra attenzione agli elettroni dell'atomo, trascurando gli effetti della perturbazione sul nucleo. Nel cap. 2 tratteremo in dettaglio il problema dell'interazione tra elettroni e campo e.m. nel regime nonrelativistico; per il momento ci limitiamo alla cosiddetta **approssimazione di dipolo**, che si basa sulle seguenti due considerazioni:

- a) dato che la velocità elettronica v è nonrelativistica ed il campo magnetico ha la stessa ampiezza di quello elettrico nella radiazione, gli effetti magneticci sugli elettroni atomici sono più piccoli di quelli elettrici per un fattore v/c e possono essere in prima istanza trascurati;
- b) la variazione del campo elettrico su distanze della scala atomica è trascurabile, dato che frequenze di tipo atomico corrispondono a lunghezze d'onda elettromagnetiche molto maggiori del raggio di Bohr.

Quindi possiamo considerare l'interazione di ciascun elettrone solo con un campo elettrico spazialmente uniforme $\mathbf{E}(t)$ e scrivere la Hamiltoniana

$$(85) \quad H = H_0 - \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{d}$$

dove H_0 è lo Hamiltoniano imperturbato,

$$\mathbf{d} = -e \sum_j \mathbf{x}_j$$

è il **momento di dipolo elettrico** dell'atomo, \mathbf{x}_j è l'operatore di posizione del j -esimo elettrone e $-e$ è la sua carica elettrica.

Consideriamo ora un'onda elettromagnetica monocromatica di frequenza ω , accesa solo nell'intervallo $(0, T)$, vale a dire

$$\mathbf{E}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \mathbf{E}_0 \cos \omega t & 0 < t < T \\ 0 & t > T, \end{cases}$$

Supponiamo inoltre che ω sia tale da indurre solo transizioni tra i livelli atomici discreti.

OSSERVAZIONE. Come sappiamo, nel caso di transizioni tra livelli discreti la trattazione al primo ordine non è molto affidabile per grandi ωT , poiché la funzione di risonanza $f_T(\omega)$, non mediata da alcuna densità di stati, diventa singolare. Un'altra approssimazione, detta dell'onda rotante, risulta più efficace. Essa consiste nel ridurre il problema allo spazio di Hilbert bidimensionale relativo ai due livelli energetici E_n e E_m , trattando assorbimento ed emissione come processi indipendenti. Si pone perciò

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_n & 0 \\ 0 & E_m \end{pmatrix}, \quad \varepsilon V(t) = - \begin{pmatrix} 0 & \langle m | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0 | n \rangle e^{-i\omega t} \\ \langle n | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0 | m \rangle e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix}$$

Il problema è ora equivalente a quello della risonanza di spin 33 ed è esattamente risolubile.

L'ampiezza di transizione $A_{n \rightarrow m}(T)$ ha un comportamento piuttosto complicato in T nel caso di radiazione veramente monocromatica. Al contrario, nel caso di radiazione incoerente con una data dispersione in frequenza, la trattazione si semplifica e il primo ordine perturbativo risulta adeguato. Infatti l'incoerenza ci permette di sommare le probabilità di transizione piuttosto che le ampiezze (i termini di interferenza si mediano a zero), mentre la dispersione ci permette di integrare la funzione di risonanza $f_T(\omega)$, eliminando la singolarità per $T \rightarrow \infty$. Inoltre, se la radiazione non è polarizzata, possiamo mediare sulle direzioni del campo elettrico \mathbf{E}_0 e fare la sostituzione

$$\begin{aligned} |\langle m | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0 | n \rangle|^2 &\longrightarrow \frac{1}{3} E_0^2 d_{mn}^2 \\ E_0^2 &= \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{E}_0, \quad d_{mn}^2 = d_{nm}^2 = \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \langle m | \mathbf{d} | n \rangle. \end{aligned}$$

La quantità E_0^2 coincide con $2\pi u(\omega)$, dove $u(\omega)$ è il valor medio nel tempo della densità di energia per unità di frequenza contenuta nella radiazione. Infine, dall'espressione (84) e da quella valida per l'emissione risonante ($\omega \rightarrow -\omega$), si ricavano le probabilità per unità di tempo di assorbimento, $R_{n \rightarrow m}$, e di emissione, $R_{m \rightarrow n}$, di radiazione alla frequenza $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n > 0$

$$(86) \quad R_{n \rightarrow m} = R_{m \rightarrow n} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} u(\omega_{mn}) |d_{mn}|^2.$$

L'uguaglianza $R_{n \rightarrow m} = R_{m \rightarrow n}$ è una verifica del *principio del bilancio dettagliato* che discende dall'invarianza per inversione spazio-temporale dell'interazione elettromagnetica della materia.

Emissione spontanea. Secondo la trattazione appena presentata, un atomo in uno stato eccitato non decadrebbe mai in assenza di radiazione elettromagnetica esterna. In realtà, oltre al fenomeno di decadimento/emissione stimolato da campi esterni viene osservato anche quello

di decadimento/emissione *spontaneo*. Questo significa che la stessa Hamiltoniana imperturbata H_0 nell'Eq. (85) non può avere i livelli atomici eccitati come autovalori esatti. In effetti, la forma di H_0 in termini di nucleo ed elettroni in interazione elettrostatica è già essa stessa un'approssimazione. In essa vengono trascurati tutti gli effetti relativistici, ma soprattutto viene ignorata la natura quantomeccanica dello stesso campo elettromagnetico. La cosiddetta *seconda quantizzazione* promuove il campo e.m. da c -numero a q -numero. In particolare il campo elettrico \mathbf{E} ed il potenziale magnetico \mathbf{A} ($\nabla \wedge \mathbf{A} = \mathbf{B}$ è il campo magnetico) sono osservabili canonicamente coniugate, per cui il principio di indeterminazione di Heisenberg proibisce lo stato in cui identicamente $\mathbf{E} = \mathbf{B} = 0$. Nello stato fondamentale, in assenza di materia carica, il campo e.m. fluttua attorno a $\mathbf{E} = \mathbf{B} = 0$, proprio come la posizione ed il momento del punto materiale quantomeccanico dell'oscillatore armonico fluttuano attorno al valore zero. Queste fluttuazioni vengono comunemente denominate "fotoni virtuali" e sono sempre presenti, qualunque sia lo stato del campo e.m..

Dalle considerazioni precedenti segue che un sistema di particelle cariche (gli elettroni di un atomo, ad esempio) si trova comunque in interazione con il campo e.m., con il quale scambia costantemente fotoni virtuali. In termini matematici potremmo (approssimativamente) descrivere questa situazione includendo nella Hamiltoniana complessiva, oltre alla Hamiltoniana H_{at} del sistema atomico, anche la Hamiltoniana $H_{\text{e.m.}}$ del campo e.m. libero ed un termine di interazione H_{int} . Lo stato fondamentale dell'intero sistema, che per definizione è stabile, non differisce molto dal prodotto diretto dei due stati fondamentali, dell'atomo e del campo e.m. presi singolarmente (in altri termini H_{int} è una perturbazione piccola). Ma in ogni caso il prodotto diretto di uno stato atomico eccitato e dello stato fondamentale del campo e.m. non è un autostato del sistema totale e può decadere nel prodotto di stati atomici meno energetici e stati eccitati del campo. Questi ultimi descrivono la radiazione emessa spontaneamente dall'atomo.

A questo punto della nostra trattazione, la tecnologia matematica necessaria per calcolare le rilevanti ampiezze di probabilità non è stata ancora sviluppata, nè lo sarà effettivamente nel prosieguo, dato che essa esula dagli scopi di questo libro (la teoria fondamentale per l'interazione tra materia e radiazione e.m. è una teoria relativistica e quantistica di campo, nota come elettrodinamica quantistica; si vedano [Sch64, BD64, IZ80, Kin90, Wei95]). Ciononostante è possibile derivare importanti conclusioni sull'emissione spontanea fin d'ora, facendo ricorso al famoso argomento di Einstein del 1917, che si basa unicamente sull'idea di equilibrio statistico tra materia e radiazione e sul principio del bilancio dettagliato.

Consideriamo come modello quello ideale di corpo nero, costituito da una cavità risonante in cui la radiazione e.m. è in equilibrio con le pareti ad una temperatura T . Gli atomi delle pareti assorbono ed emettono fotoni di continuo, in modo tale che il numero $N(j)$ di atomi nel livello atomico j resta costante nel tempo. Consideriamo le transizioni tra due generici livelli $E_m > E_n$, per le quali abbiamo calcolato le rilevanti probabilità di transizione stimolata per unità di tempo al precedente paragrafo (Eq. (86)). Evidentemente il numero di atomi che transiscono per unità di tempo da ω_m a ω_n è pari a $N(n) R_{n \rightarrow m}$, mentre per la transizione opposta tale numero vale $N(m) R_{m \rightarrow n}$. Se assumiamo che vi sia una probabilità nonnulla $\bar{R}_{m \rightarrow n}$ di emissione spontanea, l'equilibrio statistico richiede esattamente che

$$N(m) [R_{m \rightarrow n} + \bar{R}_{m \rightarrow n}] = N(n) R_{n \rightarrow m} .$$

Come sappiamo dalla (Eq. (86)), e comunque in base al principio del bilancio dettagliato, $R_{n \rightarrow m} = R_{m \rightarrow n}$. Inoltre $R_{n \rightarrow m}$ è proporzionale alla densità di energia $u(\omega_{mn})$ della radiazione con frequenza ω_{mn} , per cui otteniamo

$$u(\omega_{mn}) = \frac{3\hbar^2 N(m) \bar{R}_{m \rightarrow n}}{4\pi d_{mn} [N(n) - N(m)]} .$$

Ora è naturale assumere che all'equilibrio termico gli atomi siano distribuiti sui livelli in accordo con la distribuzione di Boltzmann, vale a dire

$$N(n)/N(m) = \exp[(E_m - E_n)/kT] = \exp\{\beta\hbar\omega_{mn}/kT\}.$$

Quindi

$$u(\omega_{mn}) = \frac{3\hbar^2}{4\pi d_{mn}} \frac{\bar{R}_{m \rightarrow n}}{\exp[(E_m - E_n)/kT] - 1}.$$

A parte per la normalizzazione, abbiamo ottenuto proprio la distribuzione di Planck per la radiazione del corpo nero! La normalizzazione differisce solo per una combinazione di grandezze microscopiche di origine puramente quantomeccanica, che sono perciò indipendenti dalla temperatura. Quindi la normalizzazione risulta fissata già dal confronto con il limite classico della formula di Planck, cioè la formula di Rayleigh–Jeans. Si ottengono così sia il valore della probabilità di emissione spontanea per unità di tempo,

$$\bar{R}_{m \rightarrow n} = \frac{4\omega_{mn}^3 d_{mn}^2}{\hbar c^3},$$

sia la formula di Planck.

2. Approssimazione semi-classica

Consideriamo ora un genere di approssimazione che va sotto il termine “semi-classica” o “WKB”, dai nomi di Wentzel, Kramers e Brillouin a cui si deve il metodo⁶.

La questione alla base del metodo è la seguente: se i parametri fisici che compaiono nell'equazione di Schroedinger (masse, frequenze, scale di lunghezza) permettono di costruire una costante con le dimensioni di un'azione e se questa risulta molto grande rispetto alla costante di Planck dovremmo aspettarci che la fisica del problema sia descrivibile in termini di meccanica classica. Formalmente possiamo procedere trattando \hbar come un parametro di sviluppo in termini del quale cercare la soluzione dell'equazione di Schroedinger sotto forma di sviluppo in serie di potenze. Consideriamo l'equazione in un solo grado di libertà

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V(x)\psi = E\psi$$

e poniamo

$$\psi(x) = \exp\{i\sigma(x)/\hbar\}.$$

Si ottiene così per la funzione $\sigma(x)$ un'equazione che, pur essendo equivalente a quella originale, si presta ad uno sviluppo in serie di potenze in \hbar :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \left(\frac{i}{\hbar} \frac{d\sigma}{dx} \psi(x) \right) \\ &= \left(\frac{i}{\hbar} \frac{d\sigma(x)}{dx} \right)^2 \psi(x) + \frac{i}{\hbar} \frac{d^2\sigma(x)}{dx^2} \psi(x) \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi(x) \end{aligned}$$

da cui segue

$$\left(\frac{d\sigma(x)}{dx} \right)^2 = 2m(E - V(x)) + i\hbar \frac{d^2\sigma(x)}{dx^2}.$$

⁶Sarebbe giusto anche ricordare i nomi di Dirac e Feynman, nelle cui opere lo stretto legame tra meccanica classica e quantistica è illustrato al meglio.

Si pone ora

$$d\sigma(x)/dx = \phi_0(x) + \hbar\phi_1(x) + \dots$$

e si ottiene così

$$\left(\sum_{n \geq 0} \hbar^n \phi_n(x) \right)^2 = 2m(E - V(x)) + i\hbar \sum_{n \geq 0} \hbar^n \frac{d\phi_n(x)}{dx}.$$

Ordine per ordine in \hbar si ottengono allora le relazioni di ricorrenza

$$\begin{aligned} \phi_0^2 &= 2m(E - V(x)) \\ 2\phi_0\phi_1 &= i \frac{d\phi_0}{dx} \\ 2\phi_0\phi_2 + \phi_1^2 &= i \frac{d\phi_1}{dx} \\ &\dots \end{aligned}$$

La prima equazione ci dà subito

$$\phi_0(x) = p_{\pm}(E, x)$$

essendo $p = p_{\pm}(E, x)$ la funzione che esprime il *momento lineare* secondo la meccanica classica, con le due possibili determinazioni della radice quadrata. Le successive equazioni ci offrono poi

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2}i \frac{p'}{p} \\ \phi_2 &= -\frac{p''}{4p^2} + \frac{3p'^2}{8p^3} \\ &\dots \end{aligned}$$

Limitandoci all'approssimazione più semplice, possiamo ora scrivere

$$\begin{aligned} \psi(x) &\sim \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int (pdx + \frac{1}{2}i\hbar p'/p) \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{p(E, x)}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int p(E, x) dx \right\}. \end{aligned}$$

I due segni possibili per $p(E, x)$ ci permettono di scrivere la soluzione generale nella forma

$$\psi(x) \sim \frac{A_+}{\sqrt{p(E, x)}} \exp \left\{ i \int p(E, x) dx \right\} + \frac{A_-}{\sqrt{p(E, x)}} \exp \left\{ -i \int p(E, x) dx \right\}.$$

Per gli stati legati dobbiamo richiedere che la funzione d'onda sia reale, il che impone la scelta $A_- = \bar{A}_+$ e quindi

$$\psi_{wkb}(x) = \frac{A}{\sqrt{p(E, x)}} \sin \left(\int_0^x p(E, x') dx' / \hbar + \delta \right).$$

L'approssimazione così ottenuta è nota come **approssimazione semi-classica** o *approssimazione WKB* (dalle iniziali di Wentzel, Kramers e Brillouin). La presenza di potenze negative di $p(E, x)$ rende singolare la soluzione approssimata in corrispondenza dei punti in cui $V(x) = E$, che corrispondono ai punti in cui il moto classico inverte la sua direzione. In generale l'approssimazione è accettabile se viene soddisfatto il principio secondo cui la variazione percentuale dell'energia cinetica classica sull'arco di una lunghezza d'onda di De Broglie deve essere molto piccola, il che ci dà

$$\lambda |dp/dx| \ll |p| \longrightarrow |p| \gg \left(2m\hbar \left| \frac{dV(x)}{dx} \right| \right)^{1/3}$$

e questo viene ovviamente a cadere in un intorno dei punti in cui $p(E, x) = 0$ (che corrispondono ai punti in cui il moto della particella classica inverte di segno). Dato che la validità dell'approssimazione è limitata a regioni sconnesse, sorge il problema di come raccordare tra loro questi “spezzoni” di soluzione. Ci sono vari modi per affrontare questo problema; senza pretendere di entrare troppo in dettaglio (si veda ad es. [Kem37] per un'ampia trattazione) una possibilità è quella di *invocare il principio che la funzione d'onda sia uniforme*: richiediamo cioè che dopo un giro lungo un cammino chiuso in campo complesso che contorni il taglio della funzione $p(E, x)$ la funzione torni alla stessa determinazione; tenendo conto del fatto che il fattore \sqrt{p} cambia segno, ciò comporta

$$\Delta \left(\int_0^x p(E, x') dx' \right) / \hbar = (2n + 1)\pi$$

che ci porta alla condizione di Bohr-Sommerfeld

$$\oint p(E, x) dx = 2\pi\hbar(n + \frac{1}{2}), \quad n \in \mathbb{N}.$$

Un argomento più diretto si fonda sull'analisi della soluzione nell'intorno dei punti in cui $p(E, x) = 0$. Sia $x = a$ un punto di inversione classica del moto. Se approssimiamo il potenziale intorno ad a con il suo sviluppo di Taylor otteniamo

$$\psi(x) \sim \begin{cases} \frac{A}{(x-a)^{1/4}} \sin \left(\sqrt{2mV'(a)} \frac{2}{3}(x-a)^{3/2}/\hbar + \delta \right) & x > a \\ \frac{A'}{(a-x)^{1/4}} \exp \left\{ -\sqrt{2mV'(a)} \frac{2}{3}(a-x)^{3/2}/\hbar \right\} & x < a. \end{cases}$$

Ma la soluzione per un potenziale lineare è nota in termini delle funzioni di Airy. Tenendo conto della rappresentazione asintotica della funzione di Airy si deduce che il raccordo continuo si ha per $\delta = \pi/4$ e $A' = A/2$. Si hanno perciò le *formule di connessione*

$$|p|^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ - \int_x^a |p(E, x')| dx' / \hbar \right\} \leftrightarrow 2p^{-\frac{1}{2}} \cos \left(\int_a^x p(E, x') dx' / \hbar - \frac{\pi}{4} \right)$$

e, in modo analogo, nel secondo punto di inversione classica del moto ($x = b$) valgono le formule di connessione

$$2p^{-\frac{1}{2}} \cos \left(\int_x^b p(E, x') dx' / \hbar - \frac{\pi}{4} \right) \leftrightarrow |p|^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ - \int_b^x |p(E, x')| dx' / \hbar \right\}$$

(per la derivazione completa delle formule di connessione si veda [Mer61]). Riportiamo senza dimostrazione le due formule di connessione per la seconda soluzione indipendente, che ci saranno utili nel seguito:

$$\begin{aligned} |p|^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ \int_x^a |p(E, x')| dx' / \hbar \right\} &\leftrightarrow -p^{-\frac{1}{2}} \sin \left(\int_a^x p(E, x') dx' / \hbar - \frac{\pi}{4} \right) \\ -p^{-\frac{1}{2}} \sin \left(\int_x^b p(E, x') dx' / \hbar - \frac{\pi}{4} \right) &\leftrightarrow |p|^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ \int_b^x |p(E, x')| dx' / \hbar \right\}. \end{aligned}$$

Dalle formule precedenti troviamo che la soluzione a quadrato sommabile esiste se le due rappresentazioni

$$\begin{aligned} &\pm \cos \left(\int_x^b p(E, x') dx' / \hbar - \frac{\pi}{4} \right) \\ &\pm \cos \left(\int_a^x p(E, x') dx' / \hbar - \frac{\pi}{4} \right) \end{aligned}$$

si raccordano nella zona centrale, il che avviene se

$$\int_x^b p(E, x') dx'/\hbar - \frac{\pi}{4} + \int_a^x p(E, x') dx'/\hbar - \frac{\pi}{4} = n\pi,$$

che è di nuovo la condizione di Bohr-Sommerfeld.

La condizione di quantizzazione di Bohr si può ricavare anche facendo uso della teoria delle funzioni analitiche. Si ammetta di conoscere l'espressione esatta della autofunzione $\psi_n(x)$; questa sarà una funzione analitica regolare con n zeri semplici sull'asse reale⁷. È noto dalla teoria delle funzioni analitiche che il numero di zeri regolari è legato direttamente all'integrale della derivata logaritmica della funzione. Si ha precisamente

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} \frac{\psi'_n(z)}{\psi_n(z)} dz = n$$

Se sostituiamo l'autofunzione con la sua approssimazione semi-classica

$$\psi_n(x) \approx p(E, x)^{-1/2} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int p(E, x) dx \right\}$$

troviamo

$$\frac{\psi'_n(z)}{\psi_n(z)} \approx \frac{i}{\hbar} p(E, x) - \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \log(p(E, x))$$

e quindi

$$n = \frac{1}{2\pi\hbar} \oint p(E, z) dz - \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \log(p(E, z)) dz$$

Ora dato che $p(E, z) = \sqrt{2m(E - V(z))}$, l'integrale nell'ultima equazione è pari a un quarto del numero di zeri della funzione $E - V(x)$, dunque vale $\frac{1}{2}$. Otteniamo così

$$\frac{1}{2\pi} \oint p(E, z) dz = (n + \frac{1}{2}) \hbar$$

L'integrale di Cauchy va calcolato su una curva chiusa nel piano complesso che contenga al suo interno gli zeri dell'autofunzione. A questo scopo è sufficiente scegliere una curva chiusa che abbracci interamente il taglio della funzione $\sqrt{E - V(x)}$, infatti gli zeri dell'autofunzione sono tutti interni all'intervallo raggiungibile dalla particella classica. Infatti, fuori da tale intervallo, la funzione d'onda ha un rapporto $\psi''/\psi \propto V(x) - E > 0$ e perciò la curva che rappresenta la funzione mostra la sua convessità verso l'asse delle x ; in questa situazione, se ψ si annulla in un punto non può più riavvicinarsi all'asse x e quindi non può essere a quadrato sommabile. Al contrario, intorno ad uno zero della funzione d'onda il rapporto ψ''/ψ deve essere negativo, e quindi $E > V$.

PROBLEMA 34. *Applicando le formule di connessione ottenere la seguente approssimazione per i coefficienti di riflessione e trasmissione sotto una barriera di potenziale:*

$$R = (\tanh \lambda)^2, \quad T = (\cosh \lambda)^{-2},$$

dove $\lambda = \int_a^b |p(E, x)| dx/\hbar + \log 2$. L'integrale si estende a tutta la regione classicamente inaccessibile $E < V(x)$. Notare che l'approssimazione è buona solo quando l'effetto tunnel è piccolo, nel qual caso si ha semplicemente $T \sim \exp\{-2 \int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)} dx/\hbar\}$. un'approssimazione utilizzata da Gamow per stimare il tempo di decadimento α [BePM62].

⁷Queste proprietà delle autofunzioni discendono dalla teoria generale delle equazioni differenziali in campo complesso - si veda ad es. [Tri70].

3. Metodo variazionale

Sappiamo che le equazioni della fisica matematica sono deducibili da un principio variazionale. Ad esempio l'equazione di Helmholtz dell'ottica è deducibile dal principio di stazionarietà

$$\delta \int \left(|\nabla u(\mathbf{x})|^2 - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 u(\mathbf{x})^2 \right) d^3x = 0.$$

Per l'equazione di Schroedinger stazionaria, con autovalore E , si trova analogamente il principio variazionale

$$(87) \quad \delta \int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi(\mathbf{x})|^2 + [V(\mathbf{x}) - E] |\psi(\mathbf{x})|^2 \right) d^3x = 0,$$

come si trova già nel primo lavoro di Schroedinger [**Sch26**] dove viene considerata l'equazione di Hamilton–Jacobi

$$H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E$$

e si sostituisce

$$S = K \log \psi$$

con un'evidente analogia con la meccanica statistica. K non è specificata, ma dovendo avere le dimensioni di un'azione, non può che essere un multiplo della costante di Planck. Schroedinger non cerca una soluzione dell'equazione ma piuttosto richiede che l'espressione che se ne deduce

$$J[\psi] = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 - \frac{2m}{K^2} (E + e^2/r) \psi^2$$

sia minima rispetto a variazioni della funzione d'onda ψ . In effetti da questo principio variazionale discende l'equazione corretta non-relativistica. Per questo è sufficiente porre $\psi = \psi_0 + \delta\psi$ e tenere solo i termini *lineari* in $\delta\psi$ che rappresentano la variazione del funzionale $J[\psi]$ intorno a ψ_0 .

Questo principio è alla base di un metodo di calcolo approssimato (il *metodo variazionale*) con vaste applicazioni a tutta la meccanica quantistica, in modo particolare alla fisica degli atomi a più elettroni e a quella delle molecole.

3.1. Il metodo variazionale (Rayleigh-Ritz). Nel principio variazionale di Schroedinger (87) l'autovalore E è da interpretare come parametro di Lagrange associato al vincolo $\int |\psi|^2 d^3x = 1$ e quindi il principio variazionale si può riformulare nella forma:

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0,$$

dove H è l'Hamiltoniano. Sotto questa forma il principio variazionale è di validità universale. Il valore minimo del funzionale $\mathcal{H}[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle / \|\psi\|^2$ coincide con lo stato fondamentale, mentre gli autovalori superiori rappresentano valori “critici” di \mathcal{H} , cioè punti di stazionarietà del tipo punto a sella. Per verificare questa affermazione è sufficiente fare uso della rappresentazione spettrale che ci permette di esprimere il funzionale $\mathcal{H}[\psi]$ come una forma quadratica nei coefficienti di sviluppo di ψ sulla base degli autovettori: scelto un qualunque autovalore E_m e detti $c_n = \langle n | \psi \rangle$ i coefficienti dello sviluppo del vettore di stato sulla base dell'energia, si ha

$$\mathcal{H}[\psi] = \frac{\sum_n E_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_m + \frac{\sum_n (E_n - E_m) |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2}.$$

Nel caso dello stato fondamentale la frazione sulla destra della precedente equazione è sempre positiva e quindi siamo in presenza del minimo assoluto; per i livelli superiori la frazione può

essere di segno qualunque, ma per $c_n = \delta_{nm} + \varepsilon v_n$ risulta quadratica in ε e quindi stazionaria rispetto a variazioni di ψ .

In questa forma ovviamente il principio variazionale è del tutto equivalente all'equazione di Schroedinger. Esso si può mettere a frutto come metodo di calcolo approssimato se si circoscrive il dominio di variabilità del vettore ψ . Sia ad esempio Σ_N un sottospazio N -dimensionale dello spazio di Hilbert: per lo stato fondamentale avremo

$$E_0 = \min_{\psi} \mathcal{H}[\psi] \leq \min_{\psi \in \Sigma_N} \mathcal{H}[\psi].$$

Otterremo perciò una stima per eccesso (una maggiorazione) dello stato fondamentale risolvendo un problema variazionale *finito-dimensionale*, ossia diagonalizzando una matrice $N \times N$. La scelta del sottospazio costituisce il punto cruciale del metodo. In genere conviene definire un sottospazio dipendente da un certo numero di parametri rispetto a cui si cercherà di soddisfare la condizione di stazionarietà. In realtà il metodo permette di ottenere una stima anche dei livelli superiori: se si è interessati al k -esimo autovalore si sceglieranno sottospazi di dimensione $N \geq k$ (metodo di Ritz, vedi [Kem37]). L'algoritmo nel caso generale si implementa così :

- si scelgono N funzioni di prova ortonormali $|n, \alpha\rangle$ dipendenti da uno o più parametri $\{\alpha\}$;
- si costruisce la matrice rappresentativa dell'Hamiltoniano nella base così prescelta $\mathcal{H}_N = \{|n, \alpha| H |m, \alpha\rangle\}$;
- si determina il valore di α per cui risulta minimo il valore della traccia $\sum_{n=1}^N \langle n, \alpha | H | n, \alpha \rangle$;
- Per il valore di α così fissato si calcolano gli autovalori della matrice \mathcal{H} che costituiscono una approssimazione per eccesso a quelli di H .

La base teorica del metodo si trova sui testi di Analisi Funzionale, ad es. [RS78], teor.XIII.3. Una implementazione del metodo in linguaggio simbolico si trova su [dropbox](#) sotto

[~/Problemi/Symbolic/Mathematica/QuarticRitz-neven.nb](#).

Il programma determina automaticamente le funzioni ortogonali ($\psi(\sigma, x)$) a partire da funzioni linearmente indipendenti (ϕ) scelte liberamente dal programmatore, calcola la matrice dell'Hamiltoniano nel sottospazio, minimizza la traccia e diagonalizza la matrice finita per il valore ottimale del parametro σ . L'accuratezza della stima degli autovalori così determinati cresce ovviamente con la dimensione del sottospazio. Si trova anche il codice "Simon-Ritz" in cui si effettua il calcolo variazionale per l'Hamiltoniano studiato da B. Simon $H = p_1^2 + p_2^2 + x^2y^2$ del quale si sa che lo spettro è puramente discreto. In questo caso è conveniente adottare funzioni di prova che riflettano la simmetria (o in questo caso la "asimmetria") del potenziale. Il calcolo è basato infatti su funzioni di prova del tipo

$$\psi(x, y, \sigma, \tau) = p(x, y) \exp\{-(x^2 + y^2)/(4\sigma) - x^2y^2/\tau\}.$$

PROBLEMA 35. Determinare lo spettro dell'Hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) + \lambda q^4,$$

applicando il metodo variazionale.

SOLUZIONE. Scegliamo come sottospazio quello generato dai primi N autovettori *con numero quantico pari* di un oscillatore armonico con frequenza ω ; la scelta della parità definita è suggerita dal fatto che l'Hamiltoniano commuta con la parità e questo permette di ridurre il problema agli autovalori nei due sottospazi rispettivamente pari e dispari. Variando rispetto a ω cercheremo la migliore approssimazione per lo stato fondamentale. Fissiamo ad esempio $N = 1$. Il calcolo si riduce allora a trovare il minimo rispetto ad ω del valore d'aspettazione

$$\langle 0 | H | 0 \rangle = \frac{1}{4}(\omega + \omega^{-1}) + \frac{3}{4}\lambda\omega^{-2},$$

λ	$N = 1$	$N = 2$	$N=5$	Esatto [HM75]
<i>Stato fondamentale</i>				
.01	.507288	.507257	.5072562	0.50725620
0.1	.560308	.559186	.5591463	0.55914633
0.5	.701662	.698251	.6961776	0.69617582
1.0	.812500	.807415	.8037831	0.80377065
<i>Primo livello eccitato</i>				
.01	1.535799	1.535651	1.5356483	1.53564828
0.1	1.773402	1.769673	1.7695027	1.76950264
0.5	2.339127	2.329442	2.3244221	2.32440635
1.0	2.812500	2.746050	2.7379228	2.73789227

TABELLA 3. *Calcolo variazionale dello stato fondamentale e del primo stato eccitato per l'oscillatore anarmonico.*

e quindi

$$1 - \omega^{-2} - 6\lambda\omega^{-3} = 0 .$$

La Fig. (3) a Pag. 137 riporta il valore di $\langle 0|H|0 \rangle$ ($N = 1$, linea più marcata); diagonalizzando la matrice finita che si ottiene per $N = 2, 3, 4$ si hanno le approssimazioni via via migliori riportate in figura. Il calcolo per $N \geq 2$ offre poi una stima variazionale del terzo autovalore e così via. Lavorando con un sottospazio costituito da funzioni dispari si hanno poi le stime per il secondo livello, il quarto etc. Si noti che nel limite $N \rightarrow \infty$ lo spettro della matrice di H ristretta al sottospazio $N \times N$ diventa indipendente da ω : questa tendenza si palesa nell'appiattirsi delle curve a partire da $N \geq 3$. (Il calcolo si effettua in pochi secondi anche su un personal computer; si veda la Tab. 3). \blacktriangleleft

PROBLEMA 36. *Valutare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno attraverso un calcolo variazionale utilizzando funzioni di prova a) $\psi = \mathcal{N} \exp\{-ar\}$, b) $\psi = \mathcal{N} \exp\{-r^2/4\sigma\}$.*

PROBLEMA 37. *Si trovi una stima variazionale dello stato fondamentale per una particella di massa m in un potenziale $V(x) = F|x|$.*

SOLUZIONE. Il potenziale è simmetrico, quindi conviene assumere come funzione di prova da utilizzare nel metodo variazionale una funzione di parità definita. Inoltre per ragioni dimensionali i livelli di energia sono proporzionali a $F^{2/3}$, quindi possiamo procedere ponendo $F = 1$. Per lo stato fondamentale prendiamo $\psi(x) = \mathcal{N} \exp\{-\frac{1}{2}\alpha|x|\}$ e calcoliamo il valore d'aspettazione

$$\langle H \rangle = \frac{\int (\frac{1}{2}\psi'(x)^2 + |x|\psi(x)^2) dx}{\int \psi(x)^2 dx}$$

Si trova $\langle H \rangle = \alpha^{-1} + \alpha^2/8$ che ha un minimo per $\alpha = 2^{2/3}$ e perciò $E_0 \leq 0.94494 F^{2/3}$. Se si utilizza un sottospazio individuato dalle funzioni di base ortogonali

$$\psi_n(x) = L_n(\alpha|x|) e^{-\frac{1}{2}\alpha|x|}$$

si può migliorare questo risultato. Ad es. con 3 funzioni di base si trova $E_0 \leq 0.8966 F^{2/3}$ e con 5 funzioni $E_0 \leq 0.8193 F^{2/3}$. Per valutare il primo stato eccitato si può scegliere un sottospazio di funzioni a parità -1, ad es.

$$\psi_n(x) = x L_n^2(\alpha|x|) e^{-\frac{1}{2}\alpha|x|}$$

e con sottospazi di dimensione 1, 2, 5, 11 si ottengono le stime $E_1 \leq 1.96556, 1.9077, 1.89292, 1.85578$. Per confronto, utilizzando matlab e il programma *schr1D.m* che si trova su *dropbox* troviamo $E_0 = .8089, E_1 = 1.85575$.

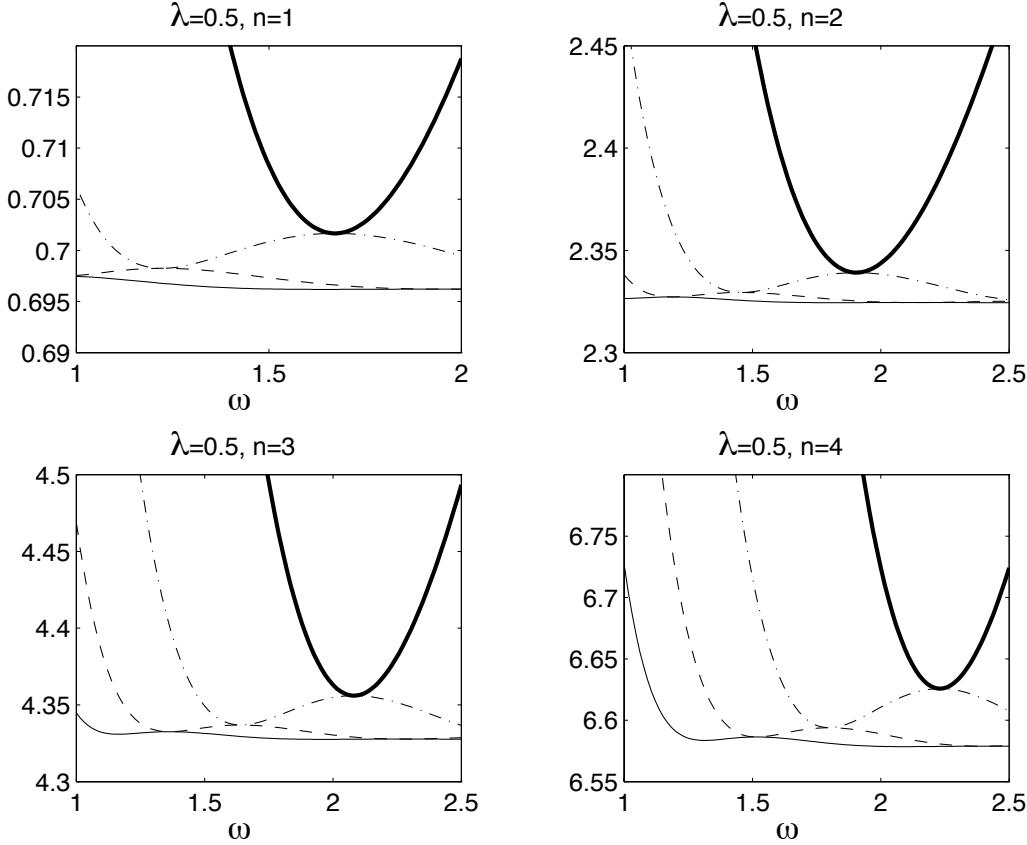


FIGURA 3. *Metodo variazionale applicato all'oscillatore anarmonico.*

Notare che un'altra stima tanto più accurata per grandi numeri quantici è quella offerta dalla condizione di Bohr

$$\frac{1}{2\pi} \oint p dx \sim (n + \frac{1}{2}) \hbar$$

Nel caso del potenziale $|x|$ l'area della regione $H < E$ nello spazio delle fasi è data da $\frac{8\sqrt{2}}{6\pi} E^{3/2}$. Se esaminiamo lo spettro ottenuto con matlab e ne prendiamo la potenza 3/2 troviamo

0.43668
1.51734
2.48472
3.50789
4.49142
5.50507
6.49406
7.50373
8.49547
9.50295
10.4963
11.5024
12.4969

da confrontare con $n + \frac{1}{2}$. È noto che la condizione di Bohr si può migliorare in termini di una serie di potenze del tipo

$$J(E) \approx n + \frac{1}{2} + c_1/n + c_2/n^2 + \dots .$$

Con gli autovalori generati da matlab si possono stimare c_1 e c_2 che dipendono dalla parità di n . ◀

PROBLEMA 38. *Applicare il metodo variazionale allo spettro dell'idrogeno nel settore di momento angolare fissato, con funzione di prova*

$$\psi(\alpha, \beta, r) = r^\alpha e^{-\beta r} .$$

SOLUZIONE. Ponendo $m = \hbar = e = 1$, i valori di aspettazione dell'energia cinetica e dell'energia potenziale efficace sono dati da

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= \mathcal{N} \int_0^\infty \frac{1}{2} \left(\frac{d\psi}{dr} \right)^2 dr \\ \langle V \rangle &= \mathcal{N} \int_0^\infty \left(-\frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right) \psi^2 dr \\ \mathcal{N}^{-2} &= \int_0^\infty \psi^2 dr . \end{aligned}$$

Utilizzando sistematicamente la formula $\boxed{\int_0^\infty e^{-ax} x^{b-1} dx = \Gamma(b) a^{-b}}$ si trova facilmente

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= \frac{\beta^2}{2(-1+2\alpha)} \\ \langle V \rangle &= \frac{\beta(1-2\alpha+\beta\ell(\ell+1))}{\alpha(-1+2\alpha)} \\ \langle H \rangle &= \frac{\beta(2+\alpha(\beta-4)+\beta(1+2\ell(\ell+1)))}{2\alpha(-1+2\alpha)} \end{aligned}$$

Imponendo le condizioni di stazionarietà $\partial\langle H \rangle / \partial \alpha = \partial\langle H \rangle / \partial \beta = 0$, si trova $\alpha = \ell + 1$, $\beta = 1/(\ell + 1)$, e conseguentemente $\min(\langle H \rangle) = -\frac{1}{2}(1+\ell)^{-2}$, che coincide con il valore esatto per $n = \ell + 1$. ◀

PROBLEMA 39. *Valutare lo stato fondamentale dell'atomo di elio applicando il metodo variazionale e scegliendo come sottospazio la funzione di prova dei due elettroni data dal prodotto di due funzioni idrogenoidi (lasciando la carica del nucleo come parametro rispetto a cui ottimizzare).*

SOLUZIONE. Lo stato fondamentale si ottiene per spin totale zero che corrisponde ad una funzione di spin antisimmetrica e quindi funzione orbitale simmetrica. Si pone perciò

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = u_{100}(r_1) u_{100}(r_2),$$

dove le funzioni u_{nlm} sono definite nella 6. Si lascia il parametro a (raggio di Bohr) come parametro variazionale e si cerca il minimo del valore di aspettazione dell'Hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2\mu} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) - 2e^2/r_1 - 2e^2/r_2 + e^2/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2| .$$

Per i dettagli del calcolo si vedano ad esempio [Mes62, CCP84, Sak90]. ◀

4. Tabella riassuntiva dei metodi di calcolo approssimati

4.1. Perturbazioni stazionarie, caso discreto non-degenere.

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + \varepsilon V, \quad H | E_\varepsilon \rangle = E_\varepsilon | E_\varepsilon \rangle \\
 E_\varepsilon &= E_0 + \delta_1 \varepsilon + \delta_2 \varepsilon^2 + \dots, \quad | E_\varepsilon \rangle = | 0 \rangle + \varepsilon | \eta_1 \rangle + \varepsilon^2 | \eta_2 \rangle + \dots \\
 R_0 | E'_0 \rangle &= \begin{cases} \frac{| E'_0 \rangle}{E'_0 - E_0} & (E'_0 \neq E_0) \\ 0 & (E'_0 = E_0) \end{cases} \\
 \boxed{\delta_k = \langle E_0 | V | \eta_{k-1} \rangle} \\
 |\eta_k\rangle &= R_0 \left(\sum_{j=1}^{k-1} \delta_j | \eta_{k-j} \rangle - V | \eta_{k-1} \rangle \right) \\
 H &= H_0 + \varepsilon H_1 + \varepsilon^2 H_2 + \dots \\
 \boxed{\delta_k = \sum_{j=1}^k \langle E_0 | H_j | \eta_{k-j} \rangle} \\
 \boxed{|\eta_k\rangle = R_0 \sum_{j=1}^k (\delta_j - H_j) | \eta_{k-j} \rangle}
 \end{aligned}$$

4.2. Perturbazioni stazionarie, caso discreto degenere.

$$\begin{aligned}
 H_0 | E_0, \alpha \rangle &= E_0 | E_0, \alpha \rangle \\
 \sum_{\beta=1}^d \langle E_0, \alpha | V | E_0, \beta \rangle c_\beta &= \delta_1 c_\alpha \\
 \sum_{\beta=1}^d \langle E_0, \alpha | V R_0 V | E_0, \beta \rangle c_\beta &= -\delta_2 c_\beta
 \end{aligned}$$

4.3. Perturbazioni dipendenti dal tempo.

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + V(t) \\
 U(t) &= U_0(t) W(t) \\
 U_0(t) &= \exp\{-iH_0 t/\hbar\} \\
 W(t) &= \mathbb{T} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{int}(t') dt'\right\} \equiv \exp \Omega(t) \\
 \mathcal{B}(t) &\equiv -\frac{i}{\hbar} V_{int}(t'), \quad \Omega(t) = \int_0^t \mathcal{B}(\tau) + \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^\tau [\mathcal{B}(\tau), \mathcal{B}(\sigma)] d\tau d\sigma + ...
 \end{aligned}$$

CAPITOLO 9

Momento angolare in Meccanica Quantistica

1. Premessa

Lo studio del momento angolare è indispensabile per lo sviluppo della fisica atomica e molecolare e in generale per le applicazioni della Meccanica Quantistica: la teoria del Momento Angolare entra nella struttura fine dei livelli atomici, ha importanza nella teoria dei sistemi di particelle identiche e nella teoria dell'urto. In questo corso di primo livello ci limitiamo agli aspetti più elementari rimandando al corso di Meccanica Quantistica nella Laurea Magistrale per gli sviluppi più avanzati.

2. Rotazioni e momento angolare

Il momento angolare in Meccanica Quantistica si introduce nel modo più naturale attraverso considerazioni di simmetria. In Meccanica Classica infatti il momento angolare rappresenta un integrale primo del moto legato alla simmetria di rotazione. Una rotazione spaziale $R_{\mathbf{n},\alpha}$ di un angolo α intorno all'asse individuato dal versore \mathbf{n} , nel limite di α piccolo, si può rappresentare con

$$(88) \quad \delta\mathbf{x} = \alpha \{ \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}, \mathbf{x} \}$$

$$(89) \quad \delta\mathbf{p} = \alpha \{ \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}, \mathbf{p} \}$$

utilizzando le parentesi di Poisson¹. Se scegliamo gli assi in modo che \mathbf{n} sia diretto lungo z , queste relazioni sono esplicitamente date da

$$\begin{aligned} \delta x &= \alpha \{ M_z, x \} = \alpha \{ (xp_y - yp_x), x \} = \alpha y \\ \delta y &= \alpha \{ M_z, y \} = \alpha \{ (xp_y - yp_x), y \} = -\alpha x \\ \delta z &= \alpha \{ M_z, z \} = \alpha \{ (xp_y - yp_x), z \} = 0 \end{aligned}$$

e analoghe formule valgono per $\delta\mathbf{p}$. Si riconosce la forma ben nota di una rotazione infinitesimale nel piano xy . Ne segue che per una Hamiltoniana invariante per rotazione attorno alla direzione individuata da \mathbf{n} si ha $\{H, \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}\} = 0$. Questa relazione afferma anche che ogni componente del momento angolare è costante nel tempo, dal momento che le equazioni di Hamilton implicano

$$(90) \quad \frac{d}{dt} f(q, p) = \{ H, f \}$$

(in modo del tutto analogo si riconosce che il momento lineare è legato alle traslazioni).

In Meccanica Quantistica si introduce il momento angolare richiedendo che sotto una rotazione infinitesimale la variazione del vettore di stato sia espresso da

$$(91) \quad \delta|\psi\rangle = \frac{\delta\alpha}{i\hbar} \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} |\psi\rangle$$

La ragione del coefficiente $1/i\hbar$ è semplice. Una rotazione, come ogni altra trasformazione di simmetria, deve essere realizzata attraverso una **trasformazione unitaria**. Quindi una

¹Vedere [LL65, Gol50, CS60].

trasformazione *infinitesimale*, cioè che differisce di poco dalla identità, deve essere rappresentata dall'operatore identità più un operatore **antihermitiano**. Infatti

$$U = \mathbf{1} + X \rightarrow UU^\dagger \approx \mathbf{1} + X + X^\dagger = \mathbf{1}$$

e cioè $X + X^\dagger = 0$. La costante di Planck è poi necessaria per questioni dimensionali.

Consideriamo ad esempio la rappresentazione di una rotazione per la funzione d'onda $\psi(x, y, z)$ di una particella in tre dimensioni. Allora, se, per esempio, consideriamo una rotazione infinitesimale attorno all'asse z , troviamo

$$\begin{aligned} (R_{z,\delta\alpha}\psi)(x, y, z) &= \psi(x + \delta\alpha y, y - \delta\alpha x, z) \\ &\approx \psi(x, y, z) + \delta\alpha (y\partial/\partial x - x\partial/\partial y) \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

e quindi

$$\delta\psi(x, y, z) = -i\delta\alpha/\hbar M_z \psi(x, y, z)$$

e cioè la trasformazione infinitesimale è realizzata applicando alla funzione d'onda l'operatore

$$M_z = x p_y - y p_x$$

(in generale per una rotazione intorno all'asse \mathbf{n} l'operatore sarà dato da $\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}$).

ESERCIZIO 1. *Dimostrare che una generica rotazione infinitesimale è data da $\delta\mathbf{x} = \delta\alpha \mathbf{n} \wedge \mathbf{x}$ e quindi $\delta\psi(x, y, z) = \delta\alpha \mathbf{n} \cdot \mathbf{x} \wedge \nabla\psi(x, y, z)$.* ▶

2.1. Rotazioni finite. Una rotazione finita si può pensare come l'applicazione successiva (o prodotto) di infinite trasformazioni infinitesimali, perciò si avrà in generale

$$\mathcal{R}_{\mathbf{n},\alpha} |\psi\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbf{1} - i\frac{\alpha}{N} \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}}{\hbar} \right)^N |\psi\rangle = \exp \{-i\alpha \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}/\hbar\} |\psi\rangle.$$

Per quanto si è detto, il legame con le rotazioni spaziali suggerisce caso per caso quale debba essere la rappresentazione del momento angolare. Per una funzione d'onda $\psi(x, y, z)$ scalare, che si trasforma sotto cambiamenti di riferimento nel modo più semplice

$$(\mathcal{R}_{\mathbf{n},\alpha}\psi)(x, y, z) \equiv \psi(R_{\mathbf{n},-\alpha}(x, y, z))$$

il momento angolare è dato da una formula identica a quella della meccanica classica $\mathbf{M} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$. Per un sistema di N particelle si avrà

$$(\mathcal{R}_{\mathbf{n},\alpha}\psi)(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \equiv \psi(R_{\mathbf{n},-\alpha}\mathbf{x}_1, \dots, R_{\mathbf{n},-\alpha}\mathbf{x}_N)$$

e di conseguenza il *momento angolare totale* sarà dato dalla somma dei momenti angolari $\sum_k \mathbf{x}_k \wedge \mathbf{p}_k$. Più avanti vedremo che si possono avere espressioni più complicate che coinvolgono il *momento angolare intrinseco* o **spin** delle particelle.

ESERCIZIO 2. *Determinare l'espressione esplicita di una rotazione intorno a un asse individuato dal versore \mathbf{n} .*

SOLUZIONE: Un qualunque vettore \mathbf{x} si può suddividere in una parte \mathbf{x}_{\parallel} parallela a \mathbf{n} (che non subisce variazione nella rotazione) e in una parte ortogonale \mathbf{x}_{\perp} . Per questa si può applicare la formula che rappresenta una rotazione nel piano, tenendo conto che una base nel piano ortogonale a \mathbf{n} è individuata da \mathbf{x}_{\perp} e da $\mathbf{n} \wedge \mathbf{x}_{\perp}$. Dunque il vettore ruotato $R_{\mathbf{n},\alpha}\mathbf{x}$ è dato dalla somma di \mathbf{x}_{\parallel} con

$$\mathbf{x}_{\perp} \cos \alpha + \mathbf{n} \wedge \mathbf{x}_{\perp} \sin \alpha.$$

Si ottiene allora

$$R_{\mathbf{n},\alpha} \mathbf{x} = \mathbf{x}_{\parallel} + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\parallel}) \cos \alpha + \mathbf{n} \wedge \mathbf{x} \sin \alpha.$$

Ma $\mathbf{x}_{\parallel} = \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x})$. Segue la formula finale

$$R_{\mathbf{n},\alpha} \mathbf{x} = \mathbf{x} \cos \alpha + \mathbf{n} \wedge \mathbf{x} \sin \alpha + \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x})(1 - \cos \alpha)$$

◀

3. Relazioni di commutazione

Tenendo conto delle relazioni di commutazione canoniche $[x_j, p_k] = i\hbar \delta_{jk}$ è facile ricavare le relazioni seguenti

$$[M_1, M_2] = i\hbar M_3$$

$$[M_2, M_3] = i\hbar M_1$$

$$[M_3, M_1] = i\hbar M_2$$

che si possono esprimere in modo più compatto con

$$(92) \quad [M_j, M_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} M_\ell.$$

Il simbolo ε è noto come *simbolo di Ricci*, che vale 1 se $\{j, k, \ell\}$ è una permutazione ciclica di $\{1, 2, 3\}$, vale -1 se $\{j, k, \ell\}$ è una permutazione ciclica di $\{1, 3, 2\}$ e vale zero se due indici qualunque coincidono. Ad esempio, il prodotto vettoriale può essere espresso in termini di ε :

$$(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})_j = \varepsilon_{jkl} a_k b_\ell$$

dove si sottintende (seguendo la convenzione di Einstein) che si deve sommare su ogni indice ripetuto (nella formula precedente è sottinteso $\sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3$).

La particolare struttura delle relazioni di commutazione (il commutatore di due componenti qualunque del momento angolare è esprimibile in termini delle medesime componenti) viene chiamata un'*algebra di Lie*. Un altro esempio di una simile struttura è data dalla famiglia di operatori $(a^\dagger a, a, a^\dagger)$ che permette di studiare lo spettro dell'oscillatore armonico.

ESERCIZIO 3. *Dimostrare che l'insieme di operatori*

$$(93) \quad \begin{aligned} M_3 &= \frac{1}{2}(a_1^\dagger a_1 - a_2^\dagger a_2), \\ M_+ &= a_1^\dagger a_2 \\ M_- &= a_2^\dagger a_1 \end{aligned}$$

costituisce un'algebra di Lie. ▶

Non è un caso se le componenti del momento angolare soddisfano le regole di commutazione (92). Il motivo risiede ancora nella relazione con le rotazioni. Che le rotazioni spaziali *non* soddisfino la proprietà commutativa si può riconoscere con un esempio pratico. Prendete un dado numerato da 1 a 6. Partendo con l'1 a faccia in su e il 2 di fronte, si ruoti intorno alla verticale di 90° in senso orario; adesso il 3 è di faccia; si ruoti ora intorno all'asse orizzontale fronte-retro ancora di 90° in senso orario, la posizione finale vedrà il due sulla faccia superiore. Se ora invertiamo l'ordine delle rotazioni (prima attorno all'asse fronte-retro e poi attorno alla verticale) la posizione finale vedrà un 4 sulla faccia superiore (vedi figura).

Se consideriamo due rotazioni infinitesimali eseguite successivamente $R_{z,\delta\alpha} R_{x,\delta\beta}$ oppure nell'ordine inverso $R_{x,\delta\beta} R_{z,\delta\alpha}$, il risultato sarà differente nei due casi. Si può controllare facilmente che che la successione di rotazioni

$$R_{z,\delta\alpha} R_{x,\delta\beta} R_{z,\delta\alpha}^{-1} R_{x,\delta\beta}^{-1}$$

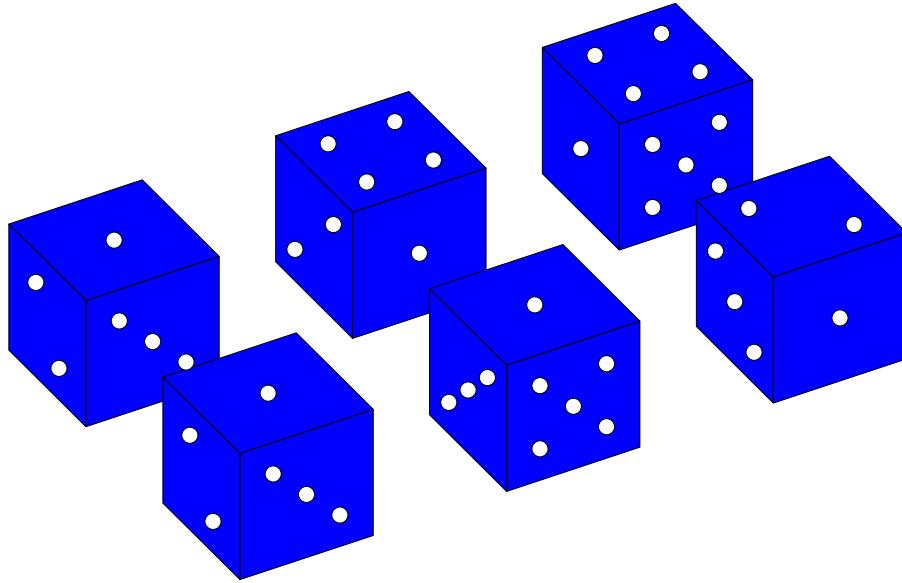


FIGURA 1. La proprietà commutativa non vale per le rotazioni spaziali.

non corrisponde all'identità bensì **a una rotazione intorno all'asse y** di un angolo $\delta\alpha\delta\beta$ a meno di correzioni di ordine superiore.

ESERCIZIO 4. *Dimostrare questa affermazione utilizzando la rappresentazione*

$$R_{x,\alpha} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

$$R_{y,\alpha} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

$$R_{z,\alpha} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(oppure scrivere un programma di Mathematica per controllare il risultato). In particolare ricavare $R_{z,\pi/2} R_{x,\pi/2} R_{z,-\pi/2} R_{x,-\pi/2}$, come si può verificare dalla Fig. 3.◀

Le regole di commutazione (92) stanno dunque a segnalare che il momento angolare realizza le rotazioni come trasformazioni unitarie nello spazio degli stati quantistici. In seguito, per un dato sistema fisico, alla domanda “qual’è il momento angolare del sistema?” si risponderà attraverso la contro-domanda “come si trasforma uno stato fisico del sistema sotto rotazioni?”. Sapendo questo si identificherà il momento angolare.

4. Spettro del momento angolare

Dato che le componenti del momento angolare non commutano, non è possibile diagonalizzare simultaneamente tutti e tre gli operatori M_i . Ciò implica che non esistono stati in cui sia possibile assegnare una direzione precisa al momento angolare. Gli unici stati che sono contemporaneamente autostati di tutti gli M_i sono quelli invarianti per rotazione, che corrispondono

ad autovalore zero per tutte le componenti. Ci si deve perciò limitare a introdurre una base di autovettori per una qualunque componente (per convenzione prendiamo la M_z , riservandoci di scegliere la direzione z in base alla situazione fisica, ad es. nella direzione del campo magnetico, se presente). Oltre a M_z possiamo diagonalizzare anche $\mathbf{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ che commuta con tutte le componenti di \mathbf{M} e in particolare con M_z^2 . La determinazione degli autostati ed autovettori si può ottenere per via puramente algebrica, utilizzando un metodo introdotto da Dirac per l'oscillatore armonico.

Indichiamo con $|\lambda, m\rangle$ gli autostati

$$(94) \quad \begin{aligned} \mathbf{M}^2 |\lambda, m\rangle &= \hbar^2 \lambda |\lambda, m\rangle \\ M_z |\lambda, m\rangle &= \hbar m |\lambda, m\rangle \end{aligned}$$

(λ e m sono adimensionali). Introduciamo gli operatori M_+ , M_- , che risultano analoghi agli operatori di creazione e annichilazione:

$$(95) \quad M_+ = M_x + iM_y, \quad M_- = M_x - iM_y.$$

Si verifica facilmente che in termini di M_z , M_+ , M_- , le regole di commutazione divengono

$$\begin{aligned} [M_z, M_+] &= \hbar M_+ \\ [M_z, M_-] &= -\hbar M_- \\ [M_+, M_-] &= 2\hbar M_z \end{aligned}$$

e quindi M_+ e M_- agiscono in modo simile agli operatori di creazione e annichilazione. Se applichiamo M_+ a un autovettore $|\lambda, m\rangle$ si avrà in alternativa: o $M_+|\lambda, m\rangle = 0$ oppure $M_+|\lambda, m\rangle$ rappresenta un autovettore di M_z con autovalore $\hbar(m+1)$. Analogamente il vettore $M_-|\lambda, m\rangle$ o si annulla oppure rappresenta un autovettore di M_z con autovalore $\hbar(m-1)$. Applicando successivamente r volte M_+ oppure s volte M_- (con r, s interi positivi) possiamo costruire altri autostati con autovalore $\hbar(m+r)$ o $\hbar(m-s)$. Il punto è che r e s non possono essere grandi a piacere. Infatti M_z non può avere autovalori arbitrariamente grandi per un dato valore di \mathbf{M}^2 . Per rendere precisa questa affermazione si consideri che dato che le componenti di \mathbf{M} sono operatori Hermitiani, gli operatori M_+ e M_- sono il coniugato l'uno dell'altro, cioè $M_+ = M_-^\dagger$. I due prodotti $M_+ M_-$ e $M_- M_+$ sono perciò Hermitiani e positivi definiti: come $a^\dagger a$ nel caso dell'oscillatore armonico ciò permette di individuare univocamente lo spettro. Infatti dalle equazioni

$$(96) \quad M_+ M_- = M_x^2 + M_y^2 + \hbar M_z = \mathbf{M}^2 - M_z^2 + \hbar M_z$$

$$(97) \quad M_- M_+ = M_x^2 + M_y^2 - \hbar M_z = \mathbf{M}^2 - M_z^2 - \hbar M_z$$

calcolando il valore di aspettazione su $|\lambda, m\rangle$ e sfruttando l'Eq. (94), si trova

$$(98) \quad \langle \lambda, m | M_+ M_- | \lambda, m \rangle = \hbar^2 (\lambda - m^2 + m)$$

$$(99) \quad \langle \lambda, m | M_- M_+ | \lambda, m \rangle = \hbar^2 (\lambda - m^2 - m)$$

Però gli operatori $M_+ M_-$ e $M_- M_+$ sono positivi definiti. Infatti per qualunque operatore A , il valore di aspettazione $\langle \psi | A^\dagger A | \psi \rangle$ coincide con la norma del vettore $A|\psi\rangle$, e dunque deve essere non-negativo. Ne segue che gli autovalori λ e m devono rispettare le diseguaglianze

$$(100) \quad \lambda \geq m(m+1), \quad \lambda \geq m(m-1)$$

²Si può verificare questa affermazione con un calcolo esplicito, ma la cosa risulta evidente dal fatto che \mathbf{M}^2 è invariante per rotazione.

che individuano una regione nel piano λ, m come intersezione tra due parabole con asse orizzontale, e che sono legate dalla simmetria $m \rightarrow -m$.

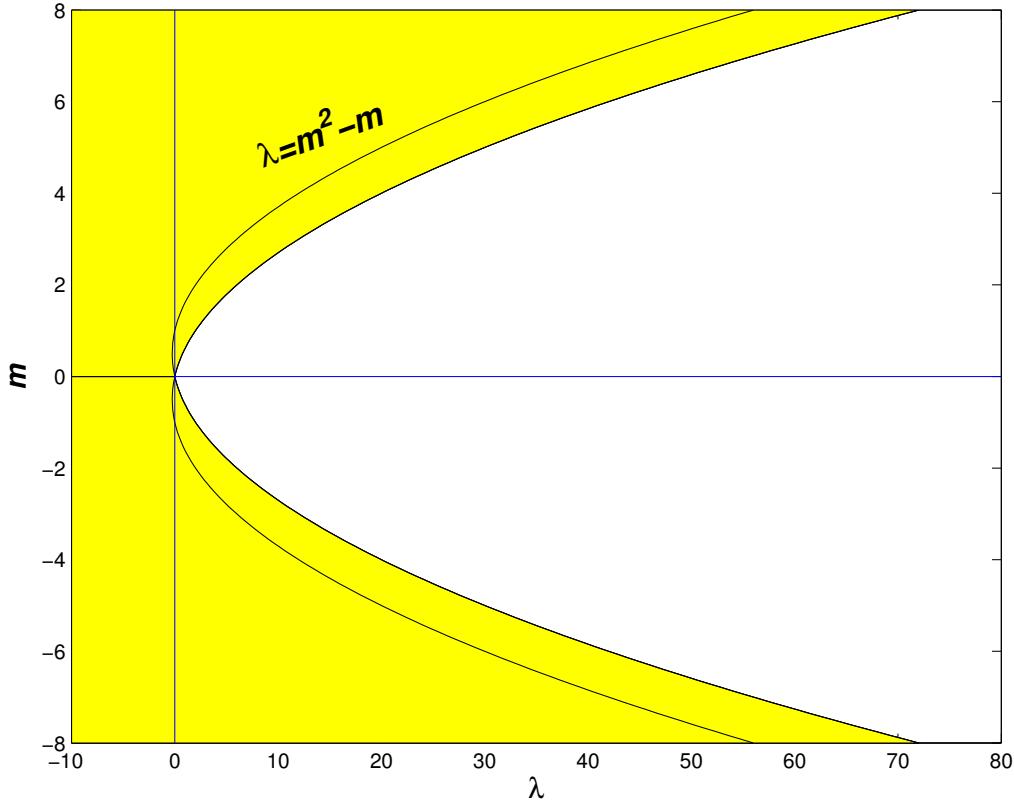


FIGURA 2. La zona permessa nel piano (m, λ)

Notare che introducendo il nuovo parametro j tale che $\lambda = j(j+1)$, le diseguaglianze divengono semplicemente $j \geq |m|$;

Ora si possono tirare le somme da tutti gli elementi presenti: l'applicazione successiva di M_+ a un dato autovettore $|\lambda, m\rangle$ deve a un certo punto dare un vettore nullo altrimenti si violerebbe la prima diseguaglianza nell'Eq.(100). Sia r l'intero (non-negativo) tale che $M_+^r |\lambda, m\rangle \neq 0$, ma $M_+^{r+1} |\lambda, m\rangle = 0$. Analogamente sia s (ancora intero non-negativo) tale che $M_-^s |\lambda, m\rangle \neq 0$, ma $M_-^{s+1} |\lambda, m\rangle = 0$. Si trova allora (utilizzando l'Eq.(98))

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \lambda, m | M_-^{r+1} M_+^{r+1} | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | M_-^r (M_- M_+) M_+^r | \lambda, m \rangle \propto \lambda - (m+r)(m+r+1) \\ 0 &= \langle \lambda, m | M_+^{s+1} M_-^{s+1} | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | M_+^s (M_+ M_-) M_-^s | \lambda, m \rangle \propto \lambda - (m-s)(m-s-1) \end{aligned}$$

e perciò

$$(101) \quad \lambda = (m+r)(m+r+1) = (m-s)(m-s-1)$$

Cancellando il termine m^2 si trova $2m(r+s+1) = s(s+1) - r(r+1) \Rightarrow m = \frac{1}{2}(s-r)$. **Questo mostra che $2m$ deve essere un intero.** Inoltre si trova subito

$$\lambda = \frac{s+r}{2} \left(\frac{s+r}{2} + 1 \right).$$

Indichiamo con $2j$ il numero intero $r + s$. In definitiva lo spettro è dato da

$$(102) \quad \lambda = j(j+1), \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad (2j \in \mathbb{Z})$$

in totale cioè esistono $2j + 1$ valori distinti per m per ogni valore di λ . In seguito è conveniente individuare gli autostati con j anzichè con λ , quindi scriveremo gli autovettori come $|j, m\rangle$.

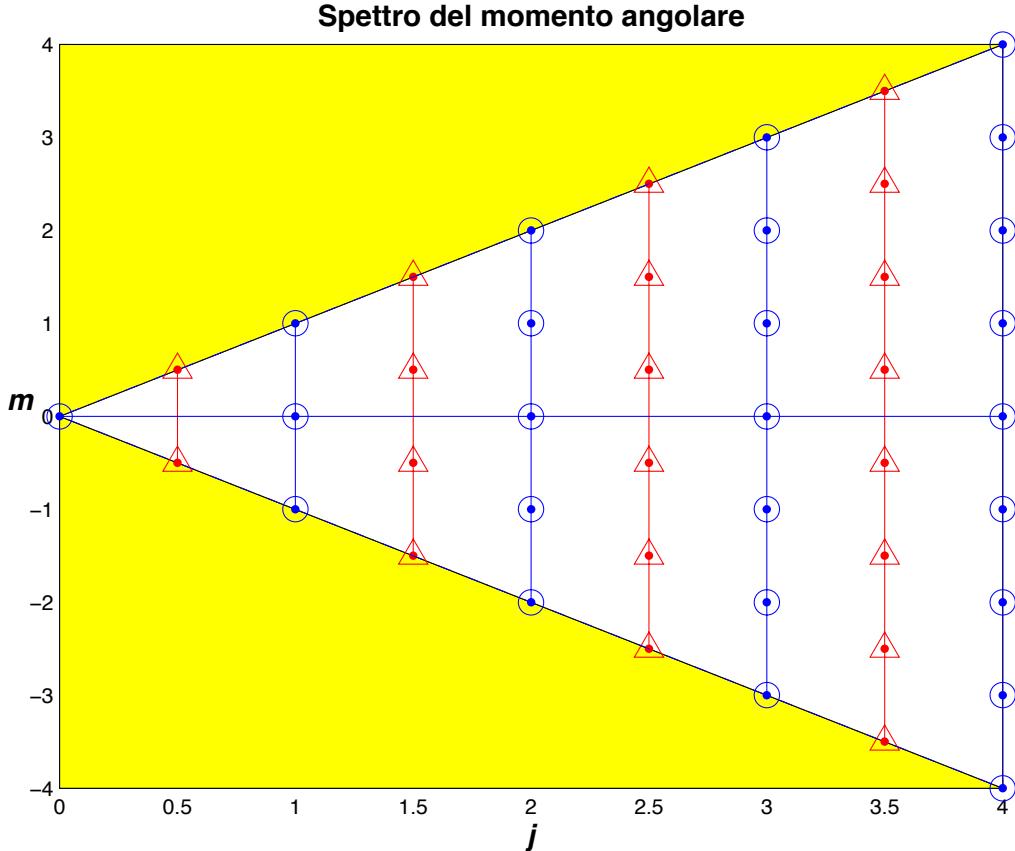


FIGURA 3. Lo spettro di M^2 e M_z in unità \hbar .

4.1. Armoniche sferiche. È importante distinguere tra valori interi di j (indicati in figura con un cerchio) e quelli semi-interi (triangoli). Per un dato sistema fisico non tutti gli autovalori saranno presenti. Ad esempio, nel caso del moto in campo centrale, il momento angolare è dato dall'operatore

$$\mathbf{M} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$$

e ammette solo valori interi per j . Ciò si verifica immediatamente in quanto la componente z è identificata con $-i\hbar\partial/\partial\varphi$ e le sue autofunzioni sono $\exp(im\varphi)$ con m intero; valori non interi di m darebbero luogo a funzioni discontinue. Gli autostati $|\ell, m\rangle$ sono rappresentati come funzioni di $\{r, \theta, \varphi\}$ dalle *armoniche sferiche* Y_ℓ^m . È facile ottenere una rappresentazione esplicita di queste, sfruttando la proprietà

$$M_+ |\ell, \ell\rangle = 0$$

Se esprimiamo M_+ e M_- in termini di coordinate cartesiane si ottiene

$$(103) \quad \begin{aligned} M_+ &= 2z\frac{\partial}{\partial\bar{w}} - w\frac{\partial}{\partial z} \\ M_- &= -2z\frac{\partial}{\partial w} + \bar{w}\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}$$

avendo introdotto per comodità la coordinata complessa $w = x+iy$. L'autostato $|\ell, \ell\rangle$, annichilato da M_+ , è ovviamente³

$$(104) \quad Y_\ell^\ell = w^\ell$$

e le autofunzioni corrispondenti a valori inferiori di M_z si ottengono applicando l'operatore M_- .

ESERCIZIO 5. *Verificare che gli operatori*

$$\begin{aligned} M_3 &= w\frac{\partial}{\partial w} - \bar{w}\frac{\partial}{\partial\bar{w}} \\ M_+ &= 2z\frac{\partial}{\partial\bar{w}} - w\frac{\partial}{\partial z} \\ M_- &= -2z\frac{\partial}{\partial w} + \bar{w}\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}$$

soddisfano le regole di commutazione del momento angolare.

Normalizzazione. Dalle relazioni (96) segue che valgono le relazioni seguenti:

$$(105) \quad \begin{aligned} M_+|jm\rangle &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |jm+1\rangle \\ M_-|jm\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |jm-1\rangle \end{aligned}$$

per cui si ottengono gli autovettori normalizzati applicando successivamente la relazione:

$$(106) \quad |jm-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{(j+m)(j-m+1)}} M_- |jm\rangle$$

Nella rappresentazione in termini di $\{w, \bar{w}, z\}$ otteniamo ad es.:

$$\begin{aligned} Y_\ell^\ell &= w^\ell \\ Y_\ell^{\ell-1} &= -\sqrt{2\ell} z w^{\ell-1} \\ Y_\ell^{\ell-2} &= \sqrt{\frac{\ell}{2\ell-1}} w^{\ell-2} ((2(\ell-1)z^2 - w\bar{w}) \\ Y_\ell^{\ell-3} &= \sqrt{\frac{2\ell(\ell-1)}{3(2\ell-1)}} z w^{\ell-3} (3w\bar{w} - 2(\ell-2)z^2) \\ \dots &\dots \end{aligned}$$

ESERCIZIO 6. *Ottenerne in forma chiusa l'espressione esplicita delle armoniche sferiche.*

SOLUZIONE. Per ottenere una formula chiusa che esprime le armoniche sferiche $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ si può procedere come segue (si veda anche [Mes62], Vol.II).

Partendo da $Y_\ell^\ell = w^\ell$ e applicando M_- più volte si ottengono le armoniche sferiche come polinomi in z, w, \bar{w} . La struttura generale del polinomio è ovviamente

$$Y_\ell^m = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} c_{\alpha, \beta, \gamma}^{\ell, m} w^\alpha \bar{w}^\beta z^\gamma$$

³Se la cosa non risulta evidente, si consideri l'appendice 2

ma si può sfruttare il fatto che il polinomio è omogeneo di grado ℓ (dunque $\alpha + \beta + \gamma = \ell$). Questa proprietà discende dal fatto che gli operatori M_3, M_{\pm} lasciano inalterato il grado di omogeneità di un qualunque monomio nelle tre variabili. Si ha perciò che tutte le funzioni che si ottengono applicando M_- a Y_{ℓ}^m contengono un fattore comune r^{ℓ} e il resto è espresso come polinomio nelle variabili $z/r, w/r$ e \bar{w}/r . Pertanto, una volta calcolate tutte le funzioni Y si può porre $r = 1$. Imponendo che le Y siano autofunzioni di $M_z = w\partial_w - \bar{w}\partial_{\bar{w}}$, si ottiene inoltre $\alpha - \beta = m$. In conclusione la forma di Y si riduce a

$$(107) \quad Y_{\ell}^m = \sum_{\gamma} c_{\gamma} z^{\gamma} w^{\frac{1}{2}(\ell+m-\gamma)} \bar{w}^{\frac{1}{2}(\ell-m-\gamma)},$$

che risulta equivalente a

$$(108) \quad Y_{\ell}^m = P_{\ell}^m(z) (w/\bar{w})^{m/2}$$

tenendo conto che $w\bar{w} = x^2 + y^2 = 1 - z^2$. Per le funzioni $P_{\ell}^m(z)$ si può ottenere a questo punto una relazione di ricorrenza:

$$(109) \quad \begin{aligned} M_- Y_{\ell}^m &= \bar{w} \frac{dP_{\ell}^m}{dz} (w/\bar{w})^{m/2} - 2z P_{\ell}^m \frac{m}{2w} (w/\bar{w})^{m/2} \\ &= \left(\sqrt{w\bar{w}} \frac{dP_{\ell}^m}{dz} - \frac{mz}{\sqrt{w\bar{w}}} P_{\ell}^m \right) (w/\bar{w})^{(m-1)/2} \end{aligned}$$

Ciò mostra che

$$P_{\ell}^{m-1} = \sqrt{1-z^2} \frac{dP_{\ell}^m}{dz} - \frac{mz}{\sqrt{1-z^2}} P_{\ell}^m$$

Conviene riscrivere la relazione di ricorrenza facendo uso dell'identità

$$\sqrt{1-z^2} \frac{d}{dz} - \frac{mz}{\sqrt{1-z^2}} = (1-z^2)^{(1-m)/2} \frac{d}{dz} (1-z^2)^{m/2}$$

il che riduce la relazione di ricorrenza alla forma semplicissima

$$(1-z^2)^{m/2} P_{\ell}^m = \frac{d}{dz} \left((1-z^2)^{(m+1)/2} P_{\ell}^{m+1} \right) = \dots = \frac{d^{\ell-m}}{dz^{\ell-m}} \left((1-z^2)^{\ell/2} P_{\ell}^{\ell} \right).$$

Ma $P_{\ell}^{\ell} = (1-z^2)^{\ell/2}$ e quindi

$$P_{\ell}^m = \mathcal{N} (1-z^2)^{-m/2} \left(\frac{d}{dz} \right)^{\ell-m} (1-z^2)^{\ell}$$

che è la ben nota definizione delle funzioni di Legendre. La normalizzazione corretta deve tenere infine conto della normalizzazione del vettore di partenza $|\ell, \ell\rangle$ e del fattore introdotto nell'Eq. (105): ciò porta a

$$\mathcal{N} = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}}$$

◀

ESERCIZIO 7. Dimostrare la formula per \mathcal{N} partendo dall'integrale⁴

$$\int_{-1}^1 (1-\xi^2)^{\ell} d\xi = 2^{2\ell+1} \ell!^2 / (2\ell+1)!,$$

come si trova su [GR65], 3.631.◀

⁴Attraverso la sostituzione $x = (1-\xi)/2$ si trova che l'integrale si riduce a $2^{2\ell+1} \int_0^1 x^{\ell} (1-x)^{\ell} dx = 2^{2\ell+1} B(\ell+1, \ell+1)$, dove $B(x, y) \equiv \Gamma(x)\Gamma(y)/\Gamma(x+y)$.

4.2. Perché “armoniche”? Le autofunzioni che abbiamo ricavato nel capitolo precedente sono note come “armoniche sferiche”. Sono identificate come

$$Y_\ell^m = \mathcal{N}_{\ell m} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

e risultano ortogonali rispetto al prodotto scalare

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \bar{Y}_\ell^m Y_{\ell'}^{m'} = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}.$$

La denominazione discende dal fatto che queste funzioni rappresentano la dipendenza angolare delle soluzioni polinomiali dell’equazione di Laplace⁵

$$\Delta(f(r) Y(\theta, \varphi)) = 0$$

cercando soluzioni in forma di polinomi omogenei di grado ℓ . La ragione di questo risale al fatto che l’equazione di Laplace è invariante di scala, cioè se $u(x, y, z)$ è soluzione dell’equazione, anche $u(\lambda x, \lambda y, \lambda z)$ è soluzione. Di conseguenza si possono cercare soluzioni che siano autofunzioni dell’operatore di dilatazione. Introducendo la coordinata complessa $w = x + iy$ già utilizzata in precedenza, il Laplaciano viene espresso come $\Delta = (\partial/\partial z)^2 + 4(\partial/\partial w)(\partial/\partial \bar{w})$. Si ottiene perciò l’equazione

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + 4 \frac{\partial}{\partial w} \frac{\partial}{\partial \bar{w}} \right) \sum_{n,k} c_{nk} z^{\ell-n-k} w^n \bar{w}^k = 0$$

ossia

$$\begin{aligned} \sum c_{nk} & \left((\ell - n - k)(\ell - n - k - 1) z^{\ell-n-k-2} w^n \bar{w}^k \right. \\ & \left. + n k z^{\ell-n-k} w^{n-1} \bar{w}^{k-1} \right) = 0 \end{aligned}$$

che porta a una relazione di ricorrenza per i coefficienti c_{nk} :

$$c_{n+1 k+1} = - \frac{(\ell - n - k)(\ell - n - k - 1)}{(n+1)(k+1)} c_{nk}$$

In conclusione, una qualunque soluzione dell’equazione di Laplace, omogenea di grado ℓ si potrà determinare fissando il valore arbitrario del coefficiente c_{n0} (o di c_{0n}) e ricavando poi i coefficienti $c_{n+j,j}$ ($c_{j,n+j}$) applicando la relazione di ricorrenza. Le soluzioni linearmente indipendenti corrispondono alla scelta dei $2\ell + 1$ coefficienti arbitrari

$$\{c_{\ell 0}, c_{\ell-1 0}, \dots, c_{10}, c_{00}, c_{01}, \dots, c_{0 \ell-1}, c_{0 \ell}\}.$$

4.3. Dall’oscillatore armonico al momento angolare. L’algebra definita dalle Eq. (93) si presta a ricavare rapidamente l’espressione per gli elementi di matrice del momento angolare. Infatti si possono mettere in corrispondenza gli stati $|jm\rangle$ con $|n_1 n_2\rangle$ dell’oscillatore isotropo in due dimensioni fissando $m = \frac{1}{2}(n_1 - n_2)$, $j = \frac{1}{2}(n_1 + n_2)$. Da qui si ottiene

$$\begin{aligned} L_+ |jm\rangle &= a_1^\dagger a_2 |n_1 n_2\rangle = \sqrt{n_2(n_1 + 1)} |n_1 + 1 n_2 - 1\rangle \equiv \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |jm+1\rangle \\ L_- |jm\rangle &= a_2^\dagger a_1 |n_1 n_2\rangle = \sqrt{n_1(n_2 + 1)} |n_1 - 1 n_2 + 1\rangle \equiv \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |jm+1\rangle \end{aligned}$$

In figura troviamo il reticolo di punti che rappresenta lo spettro (n_1, n_2) dell’oscillatore. Si vede chiaramente che il diagramma, ruotato di 45^0 coincide esattamente con quello in Fig. 3 a pag. 147.

⁵Si ricordi quanto illustrato nel Cap. 2.1 a pag. 80 e seguenti.

OSSERVAZIONE. Si noti che dal punto di vista dell'oscillatore 2-dim la simmetria di rotazione è quella delle rotazioni nel piano $x-y$ che sono generate dall'operatore $M_3 = x p_y - y p_x$ che, riespresso in termini di operatori di creazione-annichilazione, diventa uguale a $i(a_1^\dagger a_2 - a_1 a_2^\dagger)$; questo operatore ha spettro intero in unità \hbar in quanto generatore di rotazioni nel piano. L'algebra (L_3, L_+, L_-) che è la stessa delle rotazioni in tre dimensioni non rappresenta perciò la simmetria geometrica del problema, che è data solo dalle rotazioni nel piano, ma è nondimeno una simmetria dell'Hamiltoniana. In questi casi si dice che l'Hamiltoniana ammette una simmetria "dinamica" che contiene la simmetria puramente geometrica come sottoinsieme.

5. Spin

Il momento angolare dell'equazione di Schroedinger $\mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$ assume valori interi $\ell = 0, 1, 2, \dots$. Ci si chiede allora se lo spettro che abbiamo trovato per via puramente algebrica, che prevede anche valori semi-interi, abbia applicazioni in meccanica quantistica. Dalla considerazione del sistema periodico degli elementi appare evidente che è necessario ammettere che ogni stato dell'atomo di idrogeno $\psi_{n\ell m}$ sia degenere due volte. In base al principio di Pauli si spiega allora la serie H (1s), He (1s1s, entrambi gli elettroni nello stato fondamentale), Li (1s1s2s), etc. Si assegna allora all'elettrone un grado di libertà "interno" avente due valori possibili e si conferma il principio di

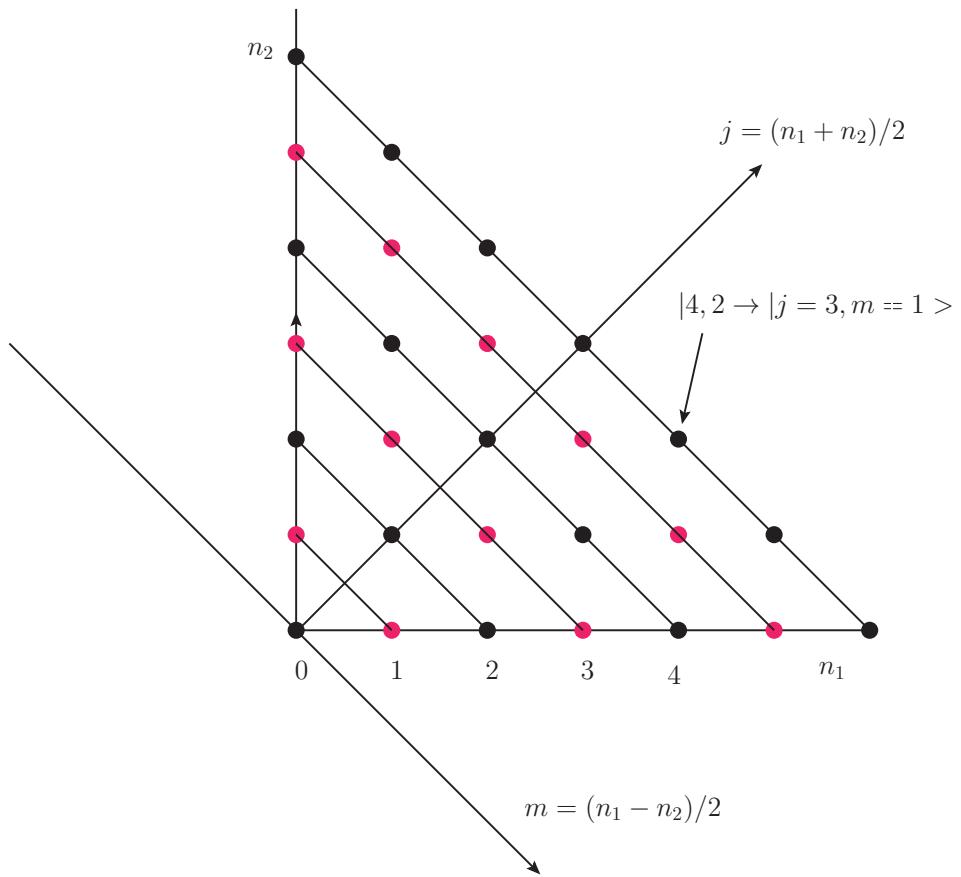


FIGURA 4. Lo spettro di M^2 e M_z utilizzando gli operatori di creazione e annichilazione.

Pauli secondo cui gli elettroni nell'atomo devono avere numeri quantici tutti differenti. Fin dal primo momento, ancora prima della formulazione della meccanica quantistica, si era individuato questo grado di libertà quale un momento angolare intrinseco dell'elettrone. Perchè questo abbia due valori possibili bisogna ammettere che il momento angolare intrinseco abbia autovalore $\frac{1}{2}\hbar$. A questo si attribuisce il nome di **spin**, termine che si usa per indicare ad esempio il moto rotatorio di una trottola. Lo spin dell'elettrone ha un valore fissato. Nessuna interazione può modificarlo. Rappresenta una proprietà intrinseca dell'elettrone sullo stesso piano della carica elettrica e della massa. Lo stato dell'elettrone è allora determinato da una funzione d'onda del tipo

$$(110) \quad \psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{x}, t) \\ \psi_2(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix}$$

che prende il nome di *spinore*. le due componenti corrispondono ai valori $\pm\frac{1}{2}\hbar$ della componente z dello spin. Il momento angolare dell'elettrone è perciò costituito dalla parte *orbitale* $\mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$ più il suo momento di spin che indicheremo con \mathbf{s} :

$$(111) \quad \mathbf{J} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p} + \mathbf{s} .$$

Sotto una rotazione infinitesimale di un angolo $\delta\alpha$ attorno all'asse \mathbf{n} lo stato si trasforma così:

$$(112) \quad \delta\psi = \delta\alpha \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \psi$$

Dall'equazione (105) si determina la rappresentazione di \mathbf{s} :

$$s_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad s_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

Le tre matrici $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ sono note come *matrici di Pauli*.

Una particolarità notevole che caratterizza i momenti angolari semi-interi riguarda il comportamento degli stati sotto rotazione. Si prenda ad esempio lo stato $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ e si operi una rotazione intorno all'asse z :

$$\mathcal{R}_{z,\alpha} |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = e^{\alpha M_z / i\hbar} |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = e^{-i\frac{1}{2}\alpha} |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle .$$

Se in particolare poniamo $\alpha = 2\pi$ otteniamo

$$\mathcal{R}_{z,2\pi} |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = -|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle .$$

Ciò vale in realtà indipendentemente dallo stato, e cioè $\mathcal{R}_{z,2\pi} \equiv -\mathbf{1}$. Ogni vettore di stato con spin semiintero acquista un fattore di fase -1 in seguito a una rotazione di 2π ! Dato che gli stati sono definiti a meno di una fase, si può concludere che una rotazione di un angolo giro lascia invariati gli stati fisici di momento angolare fissato. Tuttavia c'è una conseguenza non banale. Se dovessimo avere una sovrapposizione di stati con momento angolare intero e semi-intero, ciò porterebbe ad esempio

$$\mathcal{R}_{z,2\pi} (c_1 |\frac{1}{2}, s_z\rangle + c_2 |1, m_z\rangle) = -c_1 |\frac{1}{2}, s_z\rangle + c_2 |1, m_z\rangle$$

e questo **non è** lo stesso stato di partenza. Dunque se insistiamo che una rotazione di 2π deve lasciare immutato ogni stato fisico (il contrario sarebbe alquanto paradossale), allora dobbiamo concludere che **non devono essere permesse sovrapposizioni lineari di stati a spin intero con stati a spin semintero**. Questa limitazione al principio di sovrapposizione individua due settori fondamentali (settore **bosonico**, spin intero, e settore **fermionico**, spin semi-intero).

Particelle a spin semi-intero⁶ (*fermioni*) sono l'elettrone, il muone, il τ , i neutrini (ν_e, ν_μ, ν_τ), i quarks (u, d, s, c, b, t). Sono *bosoni* i fotoni (quanti del campo elettromagnetico), i gluoni (campo cromodinamico), Z^0 e W^\pm (interazioni deboli), tutti con spin 1, lo Higgs (da poco rivelato al CERN) con spin 0, e il gravitone con spin 2.

ESERCIZIO 8. *Dimostrare la formula seguente:*

$$\exp\left(-i\frac{1}{2}\alpha \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}\right) = (\cos \frac{1}{2}\alpha) \mathbf{1} - i(\sin \frac{1}{2}\alpha) \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}.$$

SOLUZIONE. La matrice $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ soddisfa l'identità $(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbf{1}$, di conseguenza i suoi autovalori sono 1 e -1; inoltre i proiettori sugli autostati sono $\frac{1}{2}(\mathbf{1} \pm \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})$. Allora per una qualunque funzione $f(\cdot)$ si avrà

$$f(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = f(1) \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + f(-1) \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}).$$

Applicare la formula a $f(x) = \exp\{-i\frac{1}{2}\alpha x\}$. ▲

La rappresentazione delle rotazioni attraverso matrici 2×2 risale all'800. Hamilton⁷ inventò i quaternioni al fine di algebrizzare le operazioni di rotazione spaziale e Cayley ne diede la rappresentazione matriciale. Con riferimento alla Fig. 5 la composizione di una rotazione intorno

$$R_{(0,1,0)}(-\pi/2) R_{(1,0,0)}(-\pi/2) = R_{(1,1,1)}(-2\pi/3)$$

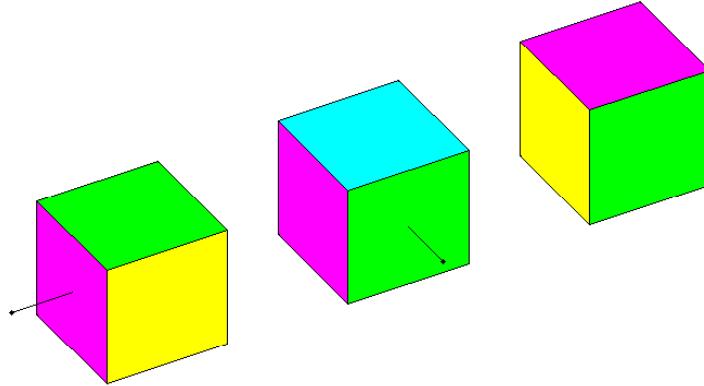


FIGURA 5. Rotazioni e quaternioni

all'asse x e una seconda rotazione intorno all'asse y , entrambe di un angolo $-\pi/2$ (cioè in senso orario) risulta in una rotazione di un angolo $-2\pi/3$ intorno all'asse $(1,1,1)$, come è evidente dalla permutazione ciclica delle facce $(yz), (zx), (xy)$. Questo fatto si traduce in termini di operatori di rotazione per spin $\hbar/2$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{1} + i \sigma_y) \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{1} + i \sigma_x) = \frac{1}{2} \mathbf{1} + \frac{1}{2} i (\sigma_x + \sigma_y) - \frac{1}{2} \sigma_y \sigma_x$$

⁶Per la precisione, si dovrebbe dire "semi-dispari", ed è quello che si intende.

⁷Le relazioni che definiscono la base dei quaternioni sono semplicemente $i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$; le stesse relazioni sono soddisfatte dalle matrici di Pauli moltiplicate per $\sqrt{-1}$.

Per consistenza si vede che deve essere $\sigma_y \sigma_x = -i \sigma_z$ come trovò Hamilton. Si noti che già allora si era notato che gli angoli che entrano nella definizione delle matrici di rotazione (e nei quaternioni) sono la metà degli angoli di rotazione geometrici, cosa che rimase una curiosità fino all'applicazione di quest'algebra alla meccanica quantistica dei fermioni.

6. Somma di momenti angolari

Come si è visto in precedenza, la funzione d'onda di un elettrone, tenendo conto dello spin, è della forma

$$\Psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{x}) \\ \psi_2(\mathbf{x}) \end{pmatrix}$$

e le sue proprietà di trasformazione sotto rotazione sono date dalla formula:

$$(113) \quad \mathcal{R}\Psi(\mathbf{x}) = \mathcal{U}(R)\Psi(R^{-1}\mathbf{x})$$

dove $R = R_{\alpha, \mathbf{n}}$ è la matrice ortogonale che definisce la rotazione e $U(R) = \exp(-i\frac{1}{2}\alpha \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})$ è la rappresentazione per momento angolare $\frac{1}{2}\hbar$.

Per una trasformazione infinitesimale vale l'Eq. (112)

$$\delta\Psi = -i\delta\alpha \mathbf{n} \cdot (\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}) \Psi .$$

Se il campo di forza che agisce sull'elettrone rispetta la simmetria di rotazione, allora l'Hamiltoniana commuta con il momento angolare totale \mathbf{J} e gli autovalori di quest'ultimo forniscono dei "buoni numeri quantici". Una applicazione importante è quella dello studio dell'interazione "spin-orbita": dato che l'elettrone possiede un momento magnetico, questo interagisce con il campo elettrico del nucleo e contribuisce all'Hamiltoniana un termine aggiuntivo del tipo

$$V_{so} = f(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{s}$$

dove $\mathbf{L} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$. Ora si ha ovviamente

$$2\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{L} + \mathbf{s})^2 - \mathbf{L}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2$$

quindi la teoria delle perturbazioni degeneri per V_{so} richiede di diagonalizzare $(\mathbf{L} + \mathbf{s})^2$ insieme con \mathbf{L}^2 . Sorge perciò in modo naturale il problema di derivare gli autostati del *momento angolare totale* $\mathbf{J} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$ a partire dalla base delle armoniche sferiche. Più in generale si affronta il problema di costruire la base degli autovettori $|J, M\rangle$ del momento angolare totale $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ a partire dalla base $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ in cui sono diagonali gli operatori relativi ai due momenti angolari parziali. Questo costituisce il problema della *somma di momenti angolari*.

Si parte dagli autovettori $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ che soddisfano le relazioni (da qui in avanti poniamo $\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1^2 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= j_1(j_1 + 1) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\ \mathbf{J}_2^2 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\ J_{1z} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= m_1 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\ J_{2z} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= m_2 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \end{aligned}$$

D'altra parte esisterà invece una base in cui sono diagonali \mathbf{J}^2 e J_z , ma a questi operatori possiamo aggiungere anche \mathbf{J}_1^2 e \mathbf{J}_2^2 che ovviamente commutano con tutte le componenti di \mathbf{J} :

$$\mathbf{J}^2 |JM j_1 j_2 \rangle = J(J+1) |JM j_1 j_2 \rangle$$

$$J_z |JM j_1 j_2 \rangle = M |JM j_1 j_2 \rangle$$

$$\mathbf{J}_1^2 |JM j_1 j_2 \rangle = j_1(j_1+1) |JM j_1 j_2 \rangle$$

$$\mathbf{J}_2^2 |JM j_1 j_2 \rangle = j_2(j_2+1) |JM j_1 j_2 \rangle$$

Consideriamo il vettore $|j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle$ per i valori massimi di m_1, m_2 , e cioè $|j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle$. Questo vettore è autovettore di J_z con autovalore $j_1 + j_2$ e in più è annichilato da J_+ e dunque è autovettore anche di \mathbf{J}^2 . Abbiamo identificato il primo vettore della nuova base

$$|JM j_1 j_2 \rangle \Big|_{J=M=j_1+j_2} = |j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle$$

Aiutiamoci con un grafico (Fig. 6). Ogni punto nella griglia rappresenta un vettore corrispon-

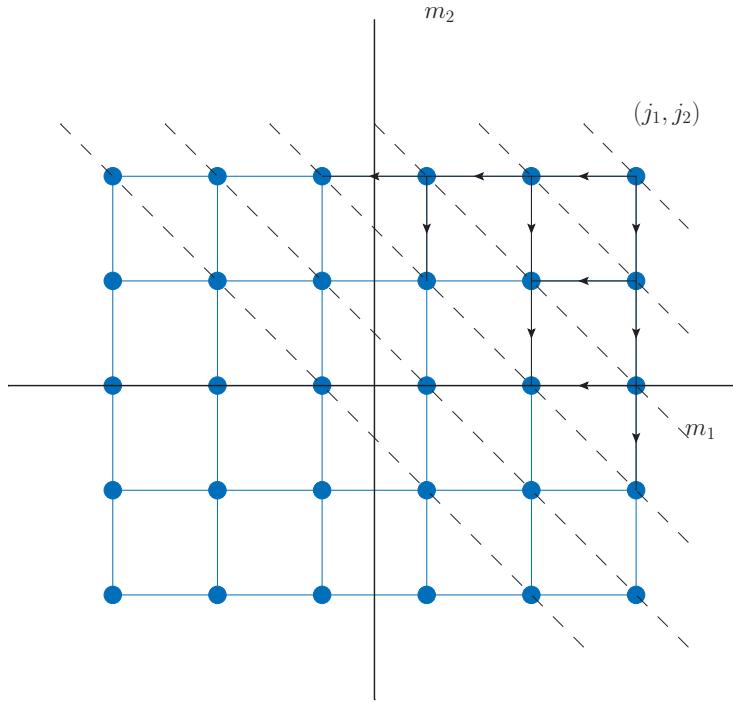


FIGURA 6. Come si costruisce la base $|JM j_1 j_2 \rangle$ (in questo caso $j_1 = 5/2$ e $j_2 = 2$).

dente a una coppia di indici (m_1, m_2) . Il primo in alto a destra è il vettore appena costruito. A partire da questo possiamo costruire un multipletto di dimensione $2J+1$ applicando successivamente l'operatore di abbassamento J_- . Dal momento che (j_1, j_2) figurano come semplici spettatori possiamo alleggerire la notazione indicando con $|JM\rangle$ gli autostati del momento angolare totale e con $|m_1, m_2\rangle$ gli autostati dei singoli momenti angolari. Al primo colpo si avrà

$$\sqrt{2(j_1+j_2)} |j_1+j_2 j_1+j_2-1 \rangle = J_- |j_1 j_2 \rangle = \sqrt{2j_1} |j_1-1 j_2 \rangle + \sqrt{2j_2} |j_1 j_2-1 \rangle.$$

(si ricordino le formule (105)). Applicando poi successivamente l'operatore J_- si costruiranno tutti i vettori che corrispondono a $J = j_1 + j_2$; in totale si sono così utilizzati $2J+1$ vettori

linearmente indipendenti. Questi non esauriscono tutto lo spazio, che ha dimensione $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Allora consideriamo la combinazione dei due vettori $|j_1-1 j_2\rangle, |j_1 j_2-1\rangle$ ortogonale a $|JJ-1\rangle$; questa sarà data da

$$|\perp\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1+j_2}}|j_1-1 j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j_1+j_2}}|j_1 j_2-1\rangle$$

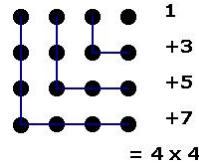
Se applichiamo J_+ a questo vettore dobbiamo ricostruire un vettore con $M = j_1 + j_2$ e dunque $J_+|\perp\rangle = \alpha|JJ\rangle$. Calcoliamo α :

$$\alpha = \langle J J | J_+ |\perp\rangle = \langle J J - 1 | \perp\rangle = 0$$

Ne segue che il vettore $|\perp\rangle$ è autovettore di J^2 in quanto annichilato da J_+ e precisamente si può identificare con $|J-1 J-1\rangle$. Da questo possiamo ora costruire gli altri stati del multipletto con $|M| \leq J-1$. Continuando così si vengono a costruire tutti i vettori con $J = j_1 + j_2 - k$, $k = 0, 1, 2, \dots$. A un certo punto il numero di stati disponibili non aumenta più (l'applicazione di J_- esaurisce tutti gli stati disponibili) e quindi non è più possibile diminuire ulteriormente l'autovalore di J . Indichiamo il valore minimo di J con J_{min} . Per capire meglio, si consideri la Fig. 6: le linee tratteggiate indicano i punti con $m_1 + m_2$ costante, dunque corrispondenti ad autostati degeneri di J_z . La degenerazione aumenta da uno a $2j_< + 1$ (con $j_< = \min(j_1, j_2)$). Quindi si può continuare ad abbassare J un numero di volte pari a $2j_<$ e quindi il valore minimo di J sarà $j_1 + j_2 - 2j_< = |j_1 - j_2|$. Per controllo si può verificare il numero di stati che deve coincidere con $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Questo fissa J_{min} :

$$\sum_{j=J_{min}}^{j_1+j_2} (2j + 1) = (j_1 + j_2 + 1)^2 - J_{min}^2 = 4j_1j_2 + 2j_1 + 2j_2 + 1$$

da cui si ottiene $J_{min} = |j_1 - j_2|$. Si è utilizzata l'identità $\sum_{k=0}^{n-1} (2k + 1) = n^2$ che risulta ovvia dal diagramma seguente



6.1. Clebsch-Gordan. La trasformazione dalla base $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ a quella del momento angolare totale $|JM j_1 j_2\rangle$ costituisce una trasformazione unitaria formalmente definita da

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle$$

Scriviamo lo stesso valore per j_1 e j_2 a destra e a sinistra in quanto valori diversi avrebbero automaticamente valore zero per l'elemento di matrice; dunque è superfluo indicare esplicitamente j_1 e j_2 nel vettore di momento angolare totale e d'ora in poi i due simboli saranno soppressi, e l'elemento di matrice sarà identificato semplicemente da $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle$. Questi elementi di matrice sono noti come *coefficienti di Clebsch-Gordan*. Il calcolo effettuato sopra mostra ad esempio che

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_1-1 j_2 j_2 | j_1+j_2 j_1+j_2-1 \rangle &= \sqrt{j_1/(j_1+j_2)} \\ \langle j_1 j_1 j_2 j_2-1 | j_1+j_2 j_1+j_2-1 \rangle &= \sqrt{j_2/(j_1+j_2)} \end{aligned}$$

Come calcolare i coefficienti di Clebsch-Gordan? Il procedimento delineato in precedenza può essere utilizzato ma risulta un po' laborioso. Esistono risultati generali, dovuti a Wigner

e Racah [Ros95]; in pratica si utilizzano tavole già precompilate⁸ oppure si possono utilizzare programmi automatici (`ClebschGordan[]` in MATHEMATICA). Su `dropbox/matlab` troverete un programma basato sulla diagonalizzazione diretta dell'operatore J^2 (`clebsh.m`). L'output del programma è ad es.

```
>> clebsh(1,1/2);

Momento angolare totale:
 1/2      3/2

m1      m2      J      M      <JM|j1 j2 m1 m2>
-1/2      0      1/2      -1/2      -1/3
 1/2     -1      1/2      -1/2       2/3
-1/2      1      1/2       1/2       2/3
 1/2      0      1/2       1/2      -1/3
-1/2     -1      3/2      -3/2        1
-1/2      0      3/2      -1/2      -2/3
 1/2     -1      3/2      -1/2      -1/3
-1/2      1      3/2       1/2       1/3
 1/2      0      3/2       1/2       2/3
 1/2      1      3/2       3/2        1
```

Il principio su cui si basa il programma è che le matrici che rappresentano il momento angolare totale sono dal punto di vista matematico il prodotto di Kroneker delle matrici dei due operatori di partenza: $J_3 = J_3^{(1)} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes J_3^{(2)}$ e analogamente per J_{\pm} . In matlab si utilizza la funzione `kron` per implementare l'idea.

6.2. Due elettroni: $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = \mathbf{0} \oplus \mathbf{1}$. Il caso più semplice, ma molto importante, è quello della somma di sue spin $\frac{1}{2}\hbar$ (i due elettroni dell'atomo di elio). Il momento angolare totale ha valori 0 e 1, e la trasformazione unitaria è data da

$$\begin{aligned} |00\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left(|\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle - |\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \right) \\ |\text{11}\rangle &= |\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \\ |\text{10}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left(|\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \right) \\ |\text{1-1}\rangle &= |\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

Per semplicità, quando è evidente dal contesto che si tratta di due spin $\hbar/2$ le formule precedenti si scrivono in modo più chiaro come

$$|00\rangle = \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}}, \quad \begin{cases} |\text{11}\rangle = |++\rangle \\ |\text{10}\rangle = \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\text{1-1}\rangle = |--\rangle \end{cases}$$

Il primo vettore a momento angolare totale zero è chiamato un “singuletto” e gli stati a momento angolare totale 1 un “tripletto”. Si noti che il singuletto risulta **antisimmetrico** rispetto allo scambio dei due momenti angolari, mentre il tripletto è simmetrico. Questo comporta che nella costruzione di stati a due particelle identiche di tipo *fermionico*, come sono le particelle a spin $\frac{1}{2}\hbar$, una funzione d'onda fattorizzata del tipo

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, s_1, s_2) = \psi_{\text{orb}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi_{\text{spin}}(s_1, s_2)$$

⁸<http://pdg.lbl.gov/2004/reviews/clebrpp.pdf>.

dovrà avere la parte orbitale ψ_{orb} simmetrica rispetto allo scambio di \mathbf{x}_1 con \mathbf{x}_2 nel caso di singoletto e antisimmetrica nel caso di tripletto. Ad es. per lo stato fondamentale dell'atomo di elio, nell'approssimazione di elettroni indipendenti, si avrà

$$\psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, s_1, s_2) = \mathcal{N} e^{-r_1/a - r_2/a} (\delta_{s_1,1/2} \delta_{s_2,-1/2} - \delta_{s_1,-1/2} \delta_{s_2,1/2})$$

dove $a = \hbar^2/2me^2$ è il raggio di Bohr per il caso di carica nucleare 2.

Per proseguire: [OD96], Cap.8; [Mes62] Vol.II;

7. La disuguaglianza di Bell

La Meccanica Quantistica è basata sul principio che di ogni processo fisico microscopico si possa formulare una previsione solo in termini di probabilità. Non si tratta dunque, a differenza della Fisica Classica, di una teoria deterministica. Alcuni Fisici molto illustri quali Albert Einstein formularono già negli anni '30 (del XX secolo) l'opinione che la meccanica quantistica fosse incompleta, che cioè ci dovesse essere un livello più profondo non ancora scoperto, in cui fossero attivi gradi di libertà che soddisferebbero a leggi deterministiche, ma che alla scala atomica si manifesterebbero in modo casuale, similmente a quanto accade in termodinamica statistica, le cui leggi sono manifestazioni macroscopiche di un ordine microscopico. La problematica, abbastanza complessa, si sviluppò a partire dall'articolo di Einstein–Podolski–Rosen [AER35] e trovò una soluzione probabilmente definitiva nel lavoro di J. Bell [Bel64]. In questo lavoro Bell dimostra che, ammettendo l'esistenza di gradi di libertà non accessibili agli strumenti ordinari (filtri polarizzatori, Stern–Gerlach, etc.) soggetti alle leggi probabilistiche secondo il modello classico sviluppato da Poincaré e Kolmogorov, si può dedurre una disuguaglianza cui deve sottostare la funzione di correlazione tra misure relative a due microsistemi che nel passato sono stati in interazione - ad es. due particelle con spin prodotte in uno stato di momento angolare totale nullo. Questa disuguaglianza è parzialmente violata dalle formule che calcolano la correlazione in accordo con la meccanica quantistica. Questo fatto aprì la possibilità di esperimenti tesi a mettere alla prova la correttezza della MQ e a sondare perciò la possibilità di avere gradi di libertà nascosti. Gli esperimenti condotti sull'arco di trent'anni hanno confermato che la disuguaglianza di Bell è in effetti violata e quindi la MQ è incompatibile con un modello probabilistico classico [AAR82][Xia11].

Un caso speciale delle disuguaglianze di Bell si trova su [Far95] e si può riprodurre in poche righe. Immaginiamo due particelle di spin 1/2 prodotte in uno stato a momento angolare totale zero (singololetto)⁹

$$|0\rangle = \frac{|+-\rangle - |--\rangle}{\sqrt{2}}$$

essendo $|+-\rangle$ lo stato in cui σ_3 è +1 per la prima particella e -1 per la seconda¹⁰. Lo stato è inoltre caratterizzato da momento lineare totale nullo (decadimento di una particella scalare a riposo), quindi le due particelle vengono rivelate in posizioni diametralmente opposte rispetto al punto dove avviene il decadimento. Orientiamo gli assi in modo che la direzione dal centro di decadimento ai rivelatori sia l'asse x ; i rivelatori possono essere ruotati nel piano $y-z$. Se entrambi i rivelatori sono orientati in direzione z si ha che se l'osservatore a sinistra (\mathcal{O}_1) osserva una successione di valori $+-+-+\dots$ totalmente a caso, l'osservatore a destra \mathcal{O}_2 registrerà valori

⁹Il processo si può realizzare con un pione π^0 , particella neutra a spin 0, che decade (raramente) in due elettroni; il modo di decadimento più frequente è tuttavia quello in due γ . Negli esperimenti realizzati negli anni '70-'80 non sono stati utilizzati mesoni π^0 bensì processi di "cascate atomiche".

¹⁰Uno stato come questo per i due spin non è fattorizzabile rispetto ai due gradi di libertà e viene denominato "entangled", ossia "allacciato" o "annodato".

completamente correlati a quelli di \mathcal{O}_1 e cioè $-+ + - + \dots$. Immaginiamo ora che il rivelatore a destra venga ruotato fino a formare un angolo $2\pi/3$ con la direzione iniziale A (diciamo in posizione B) oppure $-2\pi/3$ (posizione C). Se misuriamo lo spin della particella a sinistra in direzione A e quello della particella a destra in direzione B si ha che la probabilità di trovare $+1$ per A a sinistra e $+1$ per B a destra è data da $\frac{1}{2} \sin^2(\pi/3)$. Infatti per spin 1/2 la matrice di rotazione intorno all'asse x è

$$U(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \frac{1}{2}\alpha & i \sin \frac{1}{2}\alpha \\ i \sin \frac{1}{2}\alpha & \cos \frac{1}{2}\alpha \end{pmatrix}$$

e quindi la probabilità vale $3/8$. In base alla natura dello stato di singoletto, una misura che dia $+1$ in B a destra è equivalente alla misura -1 in B a sinistra: questo fatto in termini classici si può riesprimere, facendo riferimento alla strumentazione a sinistra, dicendo che l'evento $\sigma_A = 1$ e $\sigma_B = 1$ (cioè la negazione di $\sigma_B = 1$) ha probabilità $3/8$, cioè un fattore $1/2$ dalla forma di $|0\rangle$ e il fattore $3/4$ dalla matrice di rotazione $\sin^2 \pi/3$. Scriviamo brevemente $\mathbb{P}(A \cap \overline{B}) = 3/8$. Se consideriamo il setup dell'esperimento ruotato di $2\pi/3$ concludiamo per simmetria che $\mathbb{P}(B \cap \overline{C}) = \mathbb{P}(C \cap \overline{A}) = 3/8$. Tuttavia gli eventi $A \cap \overline{B}$, $B \cap \overline{C}$ e $C \cap \overline{A}$ sono *mutuamente incompatibili* e quindi la probabilità della loro unione si calcola sommando le probabilità (in generale $\mathbb{P}(A \cup B) = \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(B) - \mathbb{P}(A \cap B)$). Ma la somma delle probabilità dà $3 \times 3/8 > 1$! Dunque le previsioni basate sulla meccanica quantistica sono incompatibili con uno schema probabilistico classico.

35. CLEBSCH-GORDAN COEFFICIENTS, SPHERICAL HARMONICS, AND d FUNCTIONS

Note: A square-root sign is to be understood over *every* coefficient, e.g., for $-8/15$ read $-\sqrt{8/15}$.

$1/2 \times 1/2$ 	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ $Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$ $Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$ $Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$ $Y_2^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$	Notation: <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>J</td><td>J</td><td>...</td></tr> <tr><td>M</td><td>M</td><td>...</td></tr> </table> Coefficients: 	J	J	...	M	M	...
J	J	...						
M	M	...						
$1 \times 1/2$ 								
2×1 								
1×1 								
$Y_\ell^{-m} = (-1)^m Y_\ell^{m*}$ 		$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 j_1 j_2 JM \rangle$ $= (-1)^{J-j_1-j_2} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 j_2 j_1 JM \rangle$						
	$d_{m,0}^\ell = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_\ell^m e^{-im\phi}$							

$d_{m',m}^j = (-1)^{m-m'} d_{m,m'}^j = d_{-m,-m'}^j$ 	$3/2 \times 3/2$ 	$d_{0,0}^1 = \cos \theta$ $d_{1/2,1/2}^{1/2} = \cos \frac{\theta}{2}$ $d_{1,1}^{1/2} = \frac{1+\cos \theta}{2}$ $d_{1/2,-1/2}^{1/2} = -\sin \frac{\theta}{2}$ $d_{1,0}^1 = -\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$ $d_{1,-1}^1 = \frac{1-\cos \theta}{2}$
$2 \times 3/2$ 		
2×2 		
$d_{3/2,3/2}^{3/2} = \frac{1+\cos \theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$ $d_{3/2,1/2}^{3/2} = -\sqrt{3} \frac{1+\cos \theta}{2} \sin \frac{\theta}{2}$ $d_{3/2,-1/2}^{3/2} = \sqrt{3} \frac{1-\cos \theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$ $d_{3/2,-3/2}^{3/2} = -\frac{1-\cos \theta}{2} \sin \frac{\theta}{2}$ $d_{1/2,1/2}^{3/2} = \frac{3\cos\theta-1}{2} \cos \frac{\theta}{2}$ $d_{1/2,-1/2}^{3/2} = -\frac{3\cos\theta+1}{2} \sin \frac{\theta}{2}$	$d_{2,2}^2 = \left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)^2$ $d_{2,1}^2 = -\frac{1+\cos\theta}{2} \sin\theta$ $d_{2,0}^2 = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2\theta$ $d_{2,-1}^2 = -\frac{1-\cos\theta}{2} \sin\theta$ $d_{2,-2}^2 = \left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^2$ $d_{1,1}^2 = \frac{1+\cos\theta}{2} (2\cos\theta-1)$ $d_{1,0}^2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \cos\theta$ $d_{1,-1}^2 = \frac{1-\cos\theta}{2} (2\cos\theta+1)$ $d_{0,0}^2 = \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)$	

Figure 35.1: The sign convention is that of Wigner (*Group Theory*, Academic Press, New York, 1959), also used by Condon and Shortley (*The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, New York, 1953), Rose (*Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, New York, 1957), and Cohen (*Tables of the Clebsch-Gordan Coefficients*, North American Rockwell Science Center, Thousand Oaks, Calif., 1974). The coefficients here have been calculated using computer programs written independently by Cohen and at LBNL.

FIGURA 7. Tabella dei coefficienti CG da “Particle Data Group”.

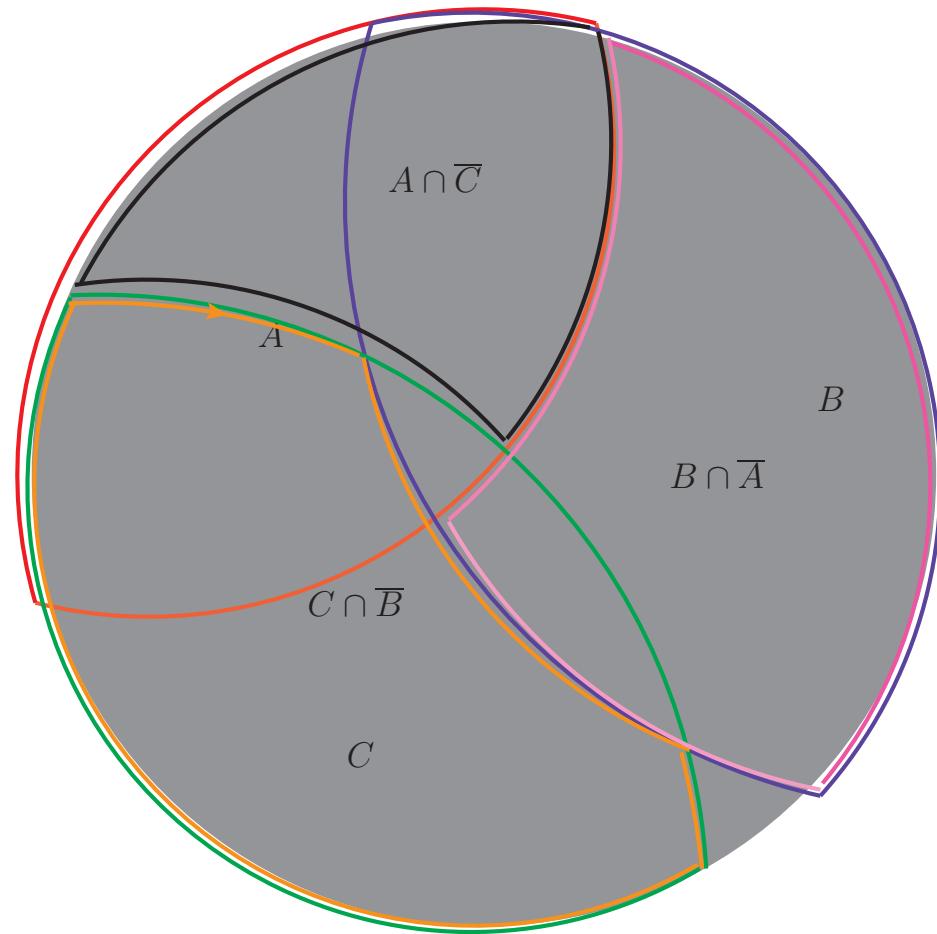


FIGURA 8. Lo schema degli eventi A, B, C. Le intersezioni $A \cap \bar{C}$ e $C \cap \bar{B}$ (contorno nero e arancione) sono ovviamente disgiunte. Lo stesso vale per le altre intersezioni che entrano nell'argomento di questa sezione.

FIGURA 9. Il lavoro di Einstein e collaboratori del 1935.

CAPITOLO 10

La meccanica quantistica secondo Feynman

Nello sviluppo della meccanica quantistica abbiamo seguito inizialmente il punto di vista ondulatorio, basato sull'equazione di Schroedinger, e ne abbiamo visto poi l'inquadramento nella formulazione più generale ispirata alle idee del gruppo di Gottinga e Cambridge (Born, Heisenberg, Jordan e Dirac). Esiste un'altra formulazione equivalente, legata al nome di Richard P. Feynman, che si è dimostrata molto efficace nello studio di sistemi a infiniti gradi di libertà. Ci dobbiamo limitare per ovvi motivi di spazio ad una trattazione molto succinta, affidando il lettore ai numerosi trattati disponibili sull'argomento [FH65, Sch81, Roe91, Sim79].

1. Integrali sui cammini

L'idea di Feynman consiste nel caratterizzare in modo del tutto sintetico il propagatore $G(x, x'; t, t')$ ordinariamente definito come la matrice dell'operatore di evoluzione temporale

$$G(x, x'; t, t') = \langle x | \exp\{-iH(t-t')/\hbar\} | x' \rangle$$

direttamente in termini della funzione di azione $S[x(t)]$ definita dalla meccanica classica: al propagatore quantistico $G(x, x'; t, t')$ contribuiscono tutte le possibili traiettorie virtuali del sistema meccanico classico, cioè tutti i cammini $x(t)$ compatibili con gli eventuali vincoli e tali che $x(t') = x'$, $x(t) = x$, con un'ampiezza

$$\exp\{iS[x]/\hbar\} = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t L(x(\tau), \dot{x}(\tau)) d\tau\right\}.$$

La somma su tutti i cammini costituisce una sorta di integrale su uno spazio a infinite dimensioni e si indica simbolicamente con

$$G(x, x', t, t') = \langle x | e^{-iH(t-t')/\hbar} | x' \rangle = \int \mathcal{D}x(.) \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \int_0^t L(x, \dot{x}) d\tau\right\} \Big|_{\substack{x(t')=x' \\ x(t)=x}}.$$

Questa formula si propone quindi come un'alternativa alla regola di quantizzazione canonica, in quanto permette di definire il propagatore a partire dalla Lagrangiana classica. Si noti l'eleganza di questa idea che rende molto intuitivo il legame tra meccanica classica e quantistica: ogni cammino virtuale contribuisce all'ampiezza totale con un'ampiezza di modulo uno e dunque nessun cammino particolare è più probabile degli altri. Tuttavia nel limite in cui la costante \hbar sia piccola rispetto alle azioni in gioco nel sistema fisico, il principio della fase stazionaria ci dice che i contributi di tutti i cammini si cancellano per interferenza tranne quelli per cui la fase $S[x]$ risulti stazionaria rispetto a piccole variazioni del cammino, il che costituisce il principio di Eulero–Lagrange che determina le equazioni del moto classiche. Ecco dunque svelato il fondamento di tutti i principi variazionali della meccanica classica: si tratta semplicemente di manifestazioni del principio della fase stazionaria applicata alla formulazione quantistica in termini di somma sui cammini! Resta “soltanto” aperto il problema di dare un significato matematico preciso all'integrazione sui cammini e di verificare che in tal modo si ottiene effettivamente la meccanica quantistica.

In effetti il concetto di integrazione sui cammini o integrazione funzionale (estensione a infinite dimensioni del calcolo integrale) può essere formulato in termini matematicamente rigorosi, ma in un contesto differente, quello dei processi diffusivi, che corrisponde all'equazione di Schrödinger in cui si prenda la continuazione analitica a valori immaginari del tempo. Si tratta di uno sviluppo molto interessante che ha portato alla applicazione dell'integrale sui cammini al calcolo dello spettro per teorie di campo quantistiche al di fuori del regime perturbativo. Il nocciolo della questione è costituito dal fatto che la continuazione analitica a tempi immaginari permette di studiare le proprietà dell'operatore $\exp\{-tH/\hbar\}$ da cui in particolare si ottengono informazioni sullo spettro e su elementi di matrice di varie osservabili (si veda [Roe91, Sim79, ID89]).

Una prima giustificazione intuitiva della formula di Feynman discende da una proprietà che possiamo definire *di semigruppo*: suddividiamo l'insieme \mathcal{C} di tutti i cammini $\omega : x' \rightarrow x$ nei sottoinsiemi $\mathcal{C}_{x''}$ definiti dalla condizione aggiuntiva $x(t'') = x''$ per un qualche t'' scelto arbitrariamente nell'intervallo $(0, t)$. Si avrà ovviamente

$$\begin{aligned} G &= \int dx'' \int \mathcal{D}x(\cdot) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^t L d\tau \right\} \delta(x(t'') - x'') \Big|_{x(t)=x} \\ &= \int dx'' \int \mathcal{D}x(\cdot) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t''}^t L d\tau \right\} \Big|_{x(t)=x}^{x(t'')=x''} \times \\ &\quad \times \int \mathcal{D}x(\cdot) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^{t''} L d\tau \right\} \Big|_{x(t'')=x''}^{x(0)=x'}. \end{aligned}$$

Gli integrali sui cammini soddisfano perciò ad una legge di composizione identica a quella tipica di un propagatore. D'altra parte questo fatto ci permette di procedere nella suddivisione dell'intervallo $(0, t)$ applicando ricorsivamente questa legge di composizione, in modo tale che per una suddivisione sufficientemente fine dell'intervallo potremo applicare un'approssimazione dell'integrale sui cammini valida per tempi brevi. Sia (t_1, t_2, \dots, t_N) una suddivisione con N molto grande. Per ogni sotto-intervallo (t_k, t_{k+1}) consideriamo la soluzione $x_{\text{cl}}(\tau)$ delle equazioni classiche del moto tale che $x_{\text{cl}}(t_k) = x_k$, $x_{\text{cl}}(t_{k+1}) = x_{k+1}$. Poniamo in ciascun intervallo $x(\tau) = x_{\text{cl}}(\tau) + \xi(\tau)$, dove ξ è una nuova variabile di integrazione funzionale soggetta al vincolo $\xi(t_k) = \xi(t_{k+1}) = 0$. Inserendo nell'azione otteniamo

$$\begin{aligned} S[x] &= \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left(\frac{1}{2}m(\dot{x}_{\text{cl}}^2 + 2\xi\dot{x}_{\text{cl}} + \dot{\xi}^2) \right. \\ &\quad \left. - V(x_{\text{cl}}) - V'(x_{\text{cl}})\xi - \frac{1}{2}V''(x_{\text{cl}})\xi^2 + O(\xi^3) \right) d\tau \Big|_{\xi(t_k)=0}^{\xi(t_{k+1})=0}. \end{aligned}$$

I termini lineari in ξ si cancellano grazie alle equazioni del moto e si trova allora per la somma sui cammini nell'intervallo considerato

$$\begin{aligned} \int \mathcal{D}\xi \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} L(x_{\text{cl}} + \xi) \right\} &= \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S[x_{\text{cl}}] \right\} \times \\ &\quad \int \mathcal{D}\xi \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left(\frac{m}{2}\dot{\xi}^2 - \frac{1}{2}V''(x_{\text{cl}}(\tau))\xi(\tau)^2 + O(\xi^3) \right) d\tau \right\}. \end{aligned}$$

La dipendenza dalle coordinate x_k è contenuta esplicitamente nel termine dell'azione classica e implicitamente nell'integrale funzionale su ξ ; dal momento che ξ è vincolata ad annullarsi agli estremi dell'intervallo (t_k, t_{k+1}) possiamo assumere che (come per il moto browniano vincolato o *brownian bridge*) si abbia $\int d\xi \xi(\tau)^2 = O((t_k - t_{k+1})^2)$ e quindi che l'unica dipendenza dalle

coordinate provenga dal termine di azione classica¹ Se ammettiamo dunque che l'integrale sui cammini per tempi brevi sia dominato dalla porzione di traiettoria classica che connette i due punti estremi dell'intervallo infinitesimo otteniamo

$$(114) \quad G(x, x', 0, t) \approx \int \cdots \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp \left\{ \sum_{n=1}^{N+1} \frac{i}{\hbar} S(x_{n-1}, x_n, t_{n-1}, t_n) \right\}$$

$$= \int \cdots \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp \left\{ \sum_{n=0}^N \frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2} \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{t_{n+1} - t_n} - V(x_n)(t_{n+1} - t_n) \right) \right\}$$

con le condizioni $x_0 = x'$, $x_{N+1} = x$, $t_0 = 0$, $t_{N+1} = t$. Si noti che questa espressione del propagatore in termini di integrali multipli è presente nelle lezioni di Dirac ([Dir59], § 32), a cui si può far risalire la prima idea di integrali sui cammini. Si ha così un primo suggerimento riguardo al modo di interpretare la somma su tutti i cammini: introdotta una griglia di tempi (t_1, t_2, \dots, t_N) si considerano le posizioni $x(t_j)$, ($j = 1, N$) come variabili indipendenti su cui integrare; la somma sui cammini si definisce come il limite per $N \rightarrow \infty$ di questo integrale N -dimensionale.

Una derivazione della formula (1) si può ottenere dall'equazione di Schroedinger secondo la linea mostrata da Nelson [Nel64]. Sia $H = T + V$ la decomposizione dell'Hamiltoniano in energia cinetica e potenziale. Si utilizza allora la formula di Lie-Trotter che permette di esprimere l'operatore di evoluzione temporale $U(t) = \exp \{-it(T + V)/\hbar\}$ come limite di un prodotto di operatori facilmente calcolabili:

$$U(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} (\exp \{-itT/N\hbar\} \exp \{-itV/N\hbar\})^N.$$

Si inseriscono tanti relazioni di completezza $\int dx |x\rangle \langle x| = \mathbf{1}$ in modo da ottenere

$$\langle x | U(t) | x' \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle x | e^{-itT/N\hbar} \int dx_1 |x_1\rangle \langle x_1| e^{-itV/N\hbar} e^{-itT/N\hbar}$$

$$\int dx_2 |x_2\rangle \langle x_2| \dots \int dx_{N-1} |x_{N-1}\rangle \langle x_{N-1}|$$

$$e^{-itT/N\hbar} \int dx_N |x_N\rangle \langle x_N| e^{-itV/N\hbar} |x'\rangle.$$

Dal momento che V è funzione solo di q si ha semplicemente

$$\exp \{-itV(q)/N\hbar\} |x_k\rangle = \exp \{-itV(x_k)/N\hbar\} |x_k\rangle,$$

mentre gli altri elementi di matrice sono dati dal propagatore della particella libera e quindi

$$\langle x | U(t) | x' \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \cdots \int dx_1 \dots dx_{N-1}$$

$$\prod_{k=1}^{N-1} \sqrt{\frac{mN}{2\pi i\hbar t}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\frac{mN}{2t} (x_{k+1} - x_k)^2 - \frac{t}{N} V(x_k) \right) \right\}.$$

Si nota che l'esponente costituisce giustamente un'approssimazione discreta per l'integrale che definisce l'azione classica. In più questa derivazione *i*) ci dà una prova della convergenza per il limite $N \rightarrow \infty$ (teorema di Kato-Trotter, si veda [Nel64]) e *ii*) ci fornisce anche la normalizzazione corretta (il fattore divergente $(2\pi i\hbar t/Nm)^{-N/2}$).

Un'interessante variante di questa formula discretizzata permette di impostare l'integrale sui cammini in termini Hamiltoniani. Per ciascun fattore che coinvolge l'energia cinetica, anziché

¹Di passaggio notiamo che per l'oscillatore armonico il termine V'' è una costante e perciò l'integrale sui cammini risulta in una semplice funzione del tempo mentre il propagatore si riduce alla formula semiclassica $G = \exp \{iS/\hbar\}$, come si può verificare dalla formula.

inserire la formula nota, riscriviamo tutto facendo uso della trasformata di Fourier

$$\begin{aligned} \langle x_k | \exp \left\{ -i \frac{t}{N} T(p)/\hbar \right\} | x_{k+1} \rangle = \\ (2\pi\hbar)^{-1} \int dp_k \exp \left\{ i p_k (x_{k+1} - x_k)/\hbar - i \frac{t}{N} T(p_k)/\hbar \right\}. \end{aligned}$$

Il nuovo termine si riconosce immediatamente come un'approssimazione discreta dell'integrale $\int d\tau p(\tau) \dot{x}(\tau)$, e perciò l'integrale sui cammini assume il seguente aspetto

$$\begin{aligned} \langle x | U(t) | x' \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \iint \frac{dx_1 dp_1}{2\pi\hbar} \dots \\ \iint \frac{dx_N dp_N}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_k (p_k (x_{k+1} - x_k) - H(p_k, x_k)) \right\} \delta(x_N - x'), \end{aligned}$$

ovvero simbolicamente

$$\langle x | U(t) | x' \rangle = \int \frac{\mathcal{D}q(\cdot) \mathcal{D}p(\cdot)}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^t (p(\tau) \dot{q}(\tau) - H(q(\tau), p(\tau))) d\tau \right\}.$$

Questa formulazione, apparentemente più complicata per via del doppio numero di integrazioni coinvolte, può al contrario in taluni casi risultare più conveniente. Se si introduce un regolatore del tipo

$$\exp \left\{ -\nu^{-1} \int_0^t d\tau (\dot{p}^2 + \mu^2 \dot{x}^2) \right\}$$

l'integrale è ben definito e porta (nel limite $\nu \rightarrow \infty$) ad una formulazione alternativa della quantizzazione che dà risultati essenzialmente equivalenti alla meccanica basata sull'equazione di Shroedinger, ma getta nuova luce sulla permanenza in meccanica quantistica delle simmetrie dell'Hamiltoniano classico. Inoltre l'integrale sui cammini Hamiltoniano può essere utilizzato come metodo di integrazione numerica dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo [OMT91].

Tutte le formule precedenti sono scritte per semplicità di notazione per un solo grado di libertà, ma la generalizzazione a un numero qualunque di variabili canoniche non presenta difficoltà.

2. Formulazione a tempo immaginario

Per illustrare un'applicazione dell'integrale sui cammini, vale la pena sottolineare che il propagatore contiene tutte le informazioni necessarie per caratterizzare il sistema quantistico. In particolare per estrarre lo spettro di energia possiamo semplicemente integrare il propagatore con una qualunque funzione di prova $\psi(x)$ ad ottenere

$$\int dx \int dx' \overline{\psi(x)} G(x, x, 0, t) \psi(x') = \sum_n |\langle E_n | \psi \rangle|^2 e^{-iE_n t/\hbar},$$

che può fornire gli autovalori E_n attraverso l'analisi di Fourier. In alternativa si è trovato conveniente studiare il propagatore *a tempi immaginari* $G(x, x', \beta) = \langle x | \exp \{-\beta H\} | x' \rangle$, che rappresenta anche la **matrice densità**. La rappresentazione in termini di integrali sui cammini (vedi [Fey72]) è del tutto simile a quanto visto per il propagatore ordinario, con una differenza fondamentale: la Lagrangiana del sistema è sostituita dall'energia $E(q, \dot{q})$:

$$\langle x | \exp(-\beta H) | x' \rangle = \int \mathcal{D}q \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^\beta \left(\frac{m}{2} \dot{x}^2 + V(x) \right) d\tau \right\} \Big|_{x(0)=x'}^{x(\beta)=x'}$$

Mostriamo ora come sia possibile esprimere alcune caratteristiche spettrali dell'Hamiltoniano direttamente in termini di integrali sui cammini a tempo immaginario. Consideriamo l'elemento di matrice

$$\Phi(\tau) \equiv \langle E_0 | q \exp \{-\tau H\} q \exp \{\tau H\} | E_0 \rangle,$$

dove $|E_0\rangle$ è lo stato fondamentale di H , con autovalore E_0 , e τ è positivo. Inserendo la relazione di completezza $\mathbb{1} = \sum_E |E\rangle \langle E|$, si trova

$$\Phi(\tau) = \sum_E e^{-(E-E_0)\tau} |\langle 0 | q | E \rangle|^2.$$

D'altra parte si ha anche per un qualunque vettore ψ (soggetto all'unica condizione di non essere ortogonale allo stato fondamentale)

$$|E_0\rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \mathcal{N}(T) e^{-TH} |\psi\rangle$$

con $\mathcal{N}(T) = \exp \{-TE_0\}$. Si trova perciò, inserendo la rappresentazione di Feynman

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\langle \psi | e^{-TH} q e^{-\tau H} q e^{-TH} | \psi \rangle}{\langle \psi | e^{-(2T+\tau)H} | \psi \rangle} \\ (115) \quad &= \frac{\int \mathcal{D}q q(0) q(\tau) \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2} \dot{q}^2 + V(q) \right) dt \right\}}{\int \mathcal{D}q \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2} \dot{q}^2 + V(q) \right) dt \right\}}. \end{aligned}$$

La funzione $\Phi(\tau)$, che contiene informazioni dinamiche interessanti, è riconducibile perciò ad un integrale sui cammini che si presenta come una *funzione di correlazione* tra variabili di tipo statistico. La rappresentazione discreta dell'integrale (115) è infatti identica all'espressione che daremmo alla correlazione tra le due variabili classiche $q(0), q(\tau)$ che rappresentano lo scostamento dall'equilibrio di una corda elastica di lunghezza infinita soggetta ad una forza di potenziale $V(q)$ e in equilibrio termico alla temperatura kT/\hbar . Dato che risulta relativamente agevole simulare con il calcolo numerico sistemi classici soggetti ad agitazione termica, questo fatto apre la possibilità di ottenere informazioni riguardanti lo spettro del sistema quantistico attraverso una simulazione numerica. L'idea risale alla fine degli anni '40 ed è legata al nome di Marc Kac; la formula di integrazione sui cammini a tempo immaginario è nota come formula di Feynman-Kac [Sim79].

CAPITOLO 11

Teoria dell'urto

Dall'esperimento di **Rutherford** sulla diffusione (*scattering*) di particelle α lo studio di processi di urto tra particelle ha assunto un ruolo dominante nella ricerca di fisica atomica e subatomica. In questo capitolo considereremo gli elementi della trattazione quantistica dei processi d'urto. Limiteremo la trattazione al caso di **urti elastici** tra due particelle senza spin.

1. Premessa: l'esperimento di Rutherford

Un fascio di particelle α (carica elettrica $+2e$) viene fatto diffondere da un sottile foglio di oro ($Z = 79, A \sim 197$). Il calcolo della sezione d'urto di diffusione venne fatto da Rutherford utilizzando la meccanica classica. Ecco schematicamente come si definisce la sezione d'urto e come la si calcola secondo la dinamica Newtoniana. Assumendo un flusso unitario di particelle che arrivano sul bersaglio (una particella per unità di area per unità di tempo) il flusso che viene rivelato nell'angolo solido compreso tra un angolo di deflessione ϑ e $\vartheta + d\vartheta$ sarà dato da

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2\pi bdb}{2\pi \sin \vartheta d\vartheta}$$

dove b è il **parametro di impatto**, cioè la distanza dal nucleo a cui passerebbe la particella se non ci fosse l'interazione Coulombiana. $d\sigma/d\Omega$ è detta *la sezione d'urto differenziale*. Il suo integrale a tutto l'angolo solido 4π è la *sezione d'urto totale*; si può pensare come l'area di un ostacolo totalmente assorbente tale che il numero di particelle assorbite coincide con quello delle particelle deviate dal potenziale (per il potenziale Coulombiano la sezione d'urto totale è infinita, perché le particelle vengono deviate a qualunque distanza passino dal nucleo). Si parte dall'equazione di Hamilton–Jacobi, che caratterizza la trasformazione canonica dalle variabili $r, \varphi, p_r, p_\varphi$ alle nuove variabili canoniche Q_1, Q_2, P_1, P_2 tali che $P_2 \equiv H = E$:

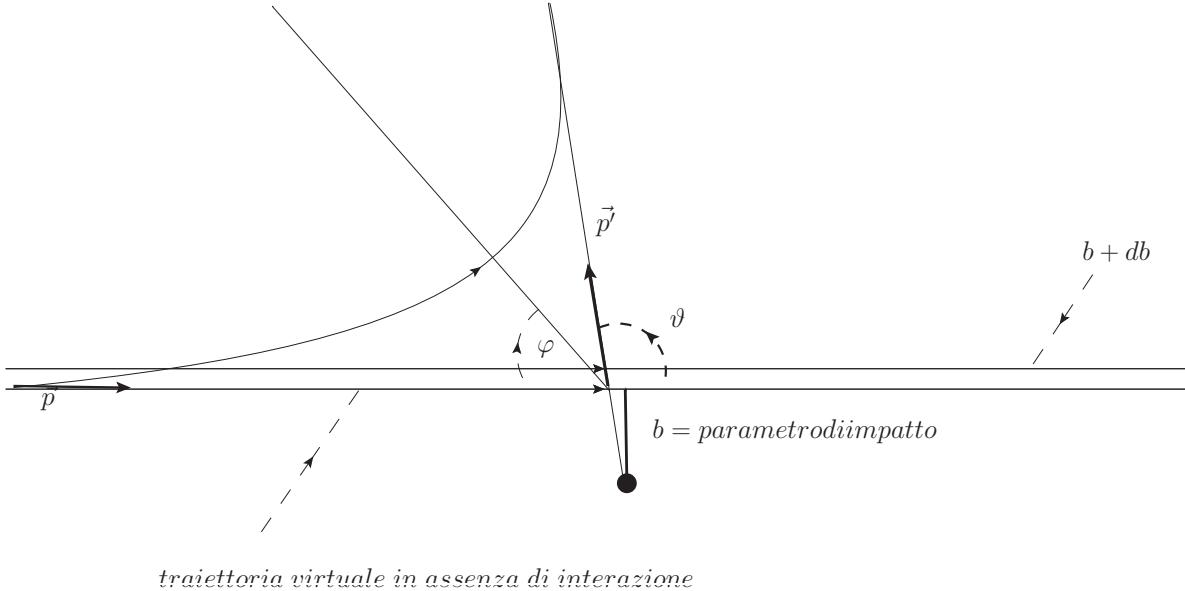
$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 \right] + U(r) = E$$

Si separano le variabili ponendo $S = R(r) + \Phi(\varphi)$; si trova che $d\Phi/d\varphi = \text{costante} \equiv \ell$ e segue

$$S = \ell \varphi + \int \sqrt{2m(E - U(r)) - \frac{\ell^2}{r^2}} dr$$

La derivata $\partial S/\partial \ell$ rappresenta una costante del moto e perciò

$$(116) \quad \begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \ell} &\equiv \varphi_0 = \varphi - \int_{\infty}^r \frac{\ell dr / r^2}{\sqrt{2m(E - U(r)) - \frac{\ell^2}{r^2}}} \\ \varphi &= \varphi_0 + \int_{\xi}^0 \frac{\ell d\xi}{\sqrt{2m(E - U(1/\xi)) - \ell^2 \xi^2}} \end{aligned}$$

FIGURA 1. Visione schematica della diffusione α

avendo posto $\xi = 1/r$. Nel caso di diffusione Coulombiana di una particella di carica $2e$ su un nucleo di carica Z si avrà $U(r) = 2Ze^2/r \equiv k/r$ e quindi

$$\varphi = \varphi_0 + \int_{\xi}^0 \frac{1}{\sqrt{2mE/\ell^2 - 2mk\xi/\ell^2 - \xi^2}} d\xi$$

Se poniamo $\xi = A + B \cos \psi$ possiamo scegliere A e B in modo da semplificare al massimo l'integrale:

$$\varphi - \varphi_0 = \int \frac{-B \sin \psi}{\sqrt{2mE/\ell^2 - 2mk/\ell^2(A + B \cos \psi) - (A + B \cos \psi)^2}} d\psi$$

Scegliamo $A = -mk/\ell^2$ in modo da eliminare il termine proporzionale a $\cos \psi$, quindi poniamo $B^2 = 2mE/\ell^2 + (mk/\ell^2)^2$ in modo che l'argomento della radice si riduce a $B \sin \psi$ e si elimina con il numeratore. Dunque si conclude

$$\varphi - \varphi_0 = -\psi = \cos^{-1} \left(\frac{\xi - A}{B} \right)$$

che ci dà la formula ben nota delle sezioni coniche, ottenibile in tanti altri modi¹,

$$\frac{\ell^2}{mk r} = -1 + \varepsilon \cos \phi$$

dove il parametro ε che rappresenta l'eccentricità (maggiore di uno per le traiettorie iperboliche) è dato dalla formula per B : $\varepsilon = B\ell^2/mk = \left(1 + \frac{2E\ell^2}{mk^2}\right)^{1/2}$. Se ne conclude che l'angolo φ_0 che va dalla direzione di incidenza al punto di minima distanza dal nucleo è dato da $\varphi_0 = \cos^{-1}(1/\varepsilon)$. Risolvendo rispetto a ε otteniamo il legame che ci serve tra parametro di impatto e angolo di diffusione. Infatti l'energia e il momento angolare sono riesprimibili in termini delle grandezze che

¹Ad esempio si può sfruttare la costante del moto \mathbf{N} nota come vettore di Runge-Lenz. Dettagli in Appendice.

più direttamente caratterizzano l'orbita, e cioè velocità iniziale (a distanza infinita dal nucleo) e parametro d'impatto b :

$$(117) \quad E = \frac{1}{2}m v_\infty^2, \quad \ell = m v_\infty b$$

Tenendo conto che l'angolo di deviazione è legato a φ_0 dalla relazione $\vartheta = \pi - 2\varphi_0$, si ottiene in definitiva

$$\frac{2E\ell^2}{mk^2} = \frac{1}{\sin^2 \frac{1}{2}\vartheta} - 1 = \cot^2 \frac{1}{2}\vartheta = \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta}$$

e applicando l'Eq. (117) si trova

$$b^2 = \left(\frac{k}{m v_\infty^2} \right)^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta}$$

Per la sezione d'urto dobbiamo calcolare $\frac{1}{2}db^2/d(\cos \vartheta)$ e si ottiene così la formula di Rutherford

$$(118) \quad \frac{d\sigma}{d \cos \vartheta} = \left(\frac{k}{2m v_\infty^2} \right)^2 (\sin \frac{1}{2}\vartheta)^{-4}$$

La forte crescita della sezione d'urto differenziale a piccoli angoli è dovuta al range infinito del campo Coulombiano (un piccolo angolo di deflessione corrisponde a un grande parametro di impatto). La formula fu verificata da Rutherford in una serie di esperimenti e fu alla base del modello di atomo che porta il suo nome.

2. L'equazione integrale della diffusione

In meccanica ondulatoria un processo d'urto si può descrivere nel modo seguente. Un pacchetto di particelle (elementari o composte) viene preparato ad una certa energia e con momento ben definito (nei limiti posti dagli apparati e dal principio di indeterminazione); viene fatto quindi collidere con un altro pacchetto simile (come avviene nei moderni *colliders*) oppure viene scaricato contro un bersaglio fisso. In ogni caso, per descrivere la dinamica dell'urto, ci si può mettere nel sistema di riferimento del baricentro e ridurre il problema a quello del moto di una particella in un campo di forze esterno, nello stesso modo come abbiamo descritto gli stati stazionari dell'atomo di idrogeno eliminando il moto del baricentro. Questa impostazione funziona per i processi *elastici* descritti da forze conservative a due corpi; la trattazione della teoria dell'urto con queste limitazioni è nota come *teoria dello scattering da potenziale*.

Consideriamo allora un pacchetto d'onde $\psi(\mathbf{x}, t)$ avente distribuzione nello spazio dei momenti fortemente concentrata intorno al momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Sul pacchetto agisce una forza a corto raggio d'azione descritta dal potenziale $V(\mathbf{x})$ che assumiamo a supporto compatto ($V(\mathbf{x}) = 0$ per $r = |\mathbf{x}| > a$). Secondo la tecnica generale, conviene analizzare il moto del pacchetto in termini di soluzioni stazionarie. Seguiremo il metodo già adottato per l'effetto tunnel. Scriviamo quindi l'equazione di Schrödinger stazionaria nella forma

$$(\Delta + k^2) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \mathcal{U}(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$$

dove abbiamo posto $k = |\mathbf{k}| = \sqrt{2mE}/\hbar$, e $\mathcal{U} = 2mV/\hbar^2$. Trasformiamo ora l'equazione di Schrödinger nella forma di un'equazione integrale

$$(119) \quad \begin{aligned} (\Delta + k^2) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) &= \rho(\mathbf{x}) \\ \rho(\mathbf{x}) &= \mathcal{U}(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \\ \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) &= \psi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{x}) + \int G_k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}') d^3x' \end{aligned}$$

Abbiamo invertito l'operatore $\Delta + k^2$ introducendo la **funzione di Green** $G_k(\mathbf{x})$ che soddisfa l'equazione

$$(120) \quad (\Delta + k^2) G_k(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x}).$$

L'equazione si risolve in modo elementare introducendo coordinate polari: assumendo che G dipenda solo da r troviamo

$$\left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + k^2 \right) G_k(r) = 0, \text{ per } r > 0$$

e dunque otteniamo due soluzioni linearmente indipendenti

$$(121) \quad G_k^\pm = -\frac{e^{\pm ikr}}{4\pi r}.$$

(La costante di normalizzazione è fissata in base alla relazione $\Delta r^{-1} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, nota dalla elettrostatica).

Alternativamente si può procedere utilizzando l'integrale di Fourier per valutare l'operatore risolvente. Ricordiamo che dal momento che stiamo studiando lo spettro continuo dell'Hamiltoniano, l'operatore risolvente presenta un taglio per cui è necessario considerare le due determinazioni $(\Delta + (k \pm i\varepsilon)^2)^{-1}$, che corrispondono alle due soluzioni G^\pm . Passando alla trasformata di Fourier troviamo così

$$\tilde{G}_k^\pm(\mathbf{k}') = ((k \pm i\varepsilon)^2 - k'^2)^{-1}$$

da cui

$$G_k^\pm(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = (2\pi)^{-3} \int d^3 k' \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')}}{(k \pm i\varepsilon)^2 - k'^2}.$$

Introducendo un sistema polare nello spazio \mathbf{k}' in modo che l'asse k'_3 sia nella direzione $\mathbf{x} - \mathbf{x}'$, si può integrare facilmente sugli angoli per ottenere

$$\begin{aligned} G_k^\pm(\mathbf{x} - \mathbf{x}') &= (2\pi)^{-2} \int_0^\infty k'^2 dk' \frac{e^{ik'r} - e^{-ik'r}}{2ik'r((k \pm i\varepsilon)^2 - k'^2)} \\ &= \frac{1}{ir(2\pi)^2} \int_{-\infty}^\infty k' dk' \frac{e^{ik'r}}{(k \pm i\varepsilon)^2 - k'^2} \end{aligned}$$

avendo indicato semplicemente $r = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$. Adesso abbiamo raggiunto il punto delicato. Stiamo infatti invertendo un operatore $(\Delta + k^2)$ in corrispondenza a un suo autovalore dello spettro continuo $(-k^2)$. Per effettuare un calcolo rigoroso ci siamo spostati dall'asse reale al semipiano $\text{Im}(k) > 0$ e alla fine del calcolo metteremo la parte immaginaria di k a zero. L'integrale si può ora valutare con il metodo dei residui adottando un cammino di integrazione costituito da un segmento $-R \rightarrow +R$ sull'asse reale, chiuso con una semicirconferenza di raggio R nel semipiano superiore. Per valori positivi di ε contribuisce il polo in $k' = k + i\varepsilon$, mentre nell'altro caso contribuisce il polo in $k' = -k - i\varepsilon$. Trattandosi di poli semplici si adotta direttamente la formula integrale di Cauchy

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz f(z)}{z - z_0} = f(z_0)$$

e si trova perciò il risultato dell'Eq. (121). Inserendo la funzione di Green G_k^\pm nell'equazione (119) si ottiene

$$(122) \quad \psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \mathcal{U}(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}')$$

dove abbiamo tenuto conto che si può aggiungere alla $\psi_{\mathbf{k}}$ una soluzione arbitraria dell'equazione di particella libera con energia fissata.

È importante realizzare che la struttura astratta dell'equazione integrale che abbiamo così ottenuto è di validità assai generale. Si applica cioè ad ogni situazione in cui ad una Hamiltoniana "libera" H_0 si aggiunge un'interazione V e gli stati stazionari di diffusione soddisfano un'equazione del tipo

$$(123) \quad |E \pm\rangle = |E\rangle + G_E^\pm V |E \pm\rangle.$$

L'operatore $G_E^+ = (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1}$ è detto *il propagatore* e l'equazione è nota come **equazione di Lippman-Schwinger**. Abbiamo già avuto un esempio di questo formalismo nella trattazione dell'effetto tunnel. L'equazione di Schrödinger nella forma integrale presenta il doppio vantaggio di *i*) incorporare le condizioni al contorno sulla soluzione e *ii*) di ammettere una soluzione per serie (Born). Vediamo con ordine questi due punti.

2.1. Sezione d'urto differenziale. La differenza tra le due scelte di segno nella funzione di Green G^\pm viene alla luce considerando il comportamento asintotico delle soluzioni per $r \rightarrow \infty$. Tenendo conto del raggio d'azione finito del potenziale, si potrà approssimare $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ nella (122)

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \approx r - \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{x}',$$

(dove $\hat{\mathbf{x}}$ è il vettore unitario in direzione \mathbf{x}) da cui

$$\begin{aligned} \int d^3x' \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \mathcal{U}(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}') &\approx \int d^3x' \frac{e^{ikr - ik\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{x}'}}{r} \mathcal{U}(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}') \\ &= \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} \mathcal{U}(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}') \end{aligned}$$

avendo introdotto il nuovo vettore \mathbf{k}' che ha la direzione di \mathbf{x} e lunghezza pari a k .

Introduciamo ora la funzione

$$(124) \quad f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -\frac{1}{4\pi} \int d^3x e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} \mathcal{U}(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}),$$

che viene chiamata, per motivi che saranno presto evidenti, **l'ampiezza di diffusione**. Inserendo nell'equazione abbiamo allora la rappresentazione asintotica delle soluzioni $\psi^{(+)}$:

$$(125) \quad \psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}) \approx e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{e^{ikr}}{r}.$$

Troviamo perciò che la soluzione $\psi^{(+)}$ nella regione a grandi distanze dal centro diffusore è costituita da un'onda piana a cui si sovrappone un'onda sferica, modulata dal fattore f . Per una descrizione dipendente dal tempo di un evento di diffusione dovremo costruire un pacchetto d'onde

$$\psi(x, t) = \int d^3k c(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}) e^{-i\hbar k^2 t/2m}$$

con $c(\mathbf{k})$ concentrata intorno a un dato \mathbf{k}_0 . Non è difficile applicare lo stesso metodo adottato per lo studio dell'effetto tunnel: per grandi valori di t applichiamo il metodo della fase stazionaria e troviamo che il termine di onda piana rappresenta il moto del pacchetto libero; il termine di onda sferica non dà contributo per t negativo mentre è importante per t positivo e rappresenta un'onda sferica che si diffonde dal centro verso l'esterno con un'ampiezza dipendente da $|f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2$. Naturalmente la stessa analisi si può applicare alle soluzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$. Queste portano a stati che per $t \rightarrow -\infty$ sono costituiti da un'onda piana sovrapposta ad un'onda di implosione verso il centro mentre per $t \rightarrow +\infty$ sono rappresentati da un'onda piana che si propaga in direzione $-\mathbf{k}$. Queste soluzioni rappresentano l'inversione temporale delle soluzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$. Sebbene ammissibile

dal punto di vista matematico, un simile stato è assai arduo da preparare, in quanto è necessario assicurare la coerenza della funzione d'onda iniziale su una regione macroscopica. Per questo motivo si utilizza ordinariamente la base di stati $\psi_k^{(+)}$. Per maggiore precisione dobbiamo avvertire che l'insieme delle soluzioni $\psi_k^{(+)}$ costituisce una base completa per gli stati a energia positiva; per avere una base nello spazio di Hilbert bisogna includere gli eventuali stati legati.

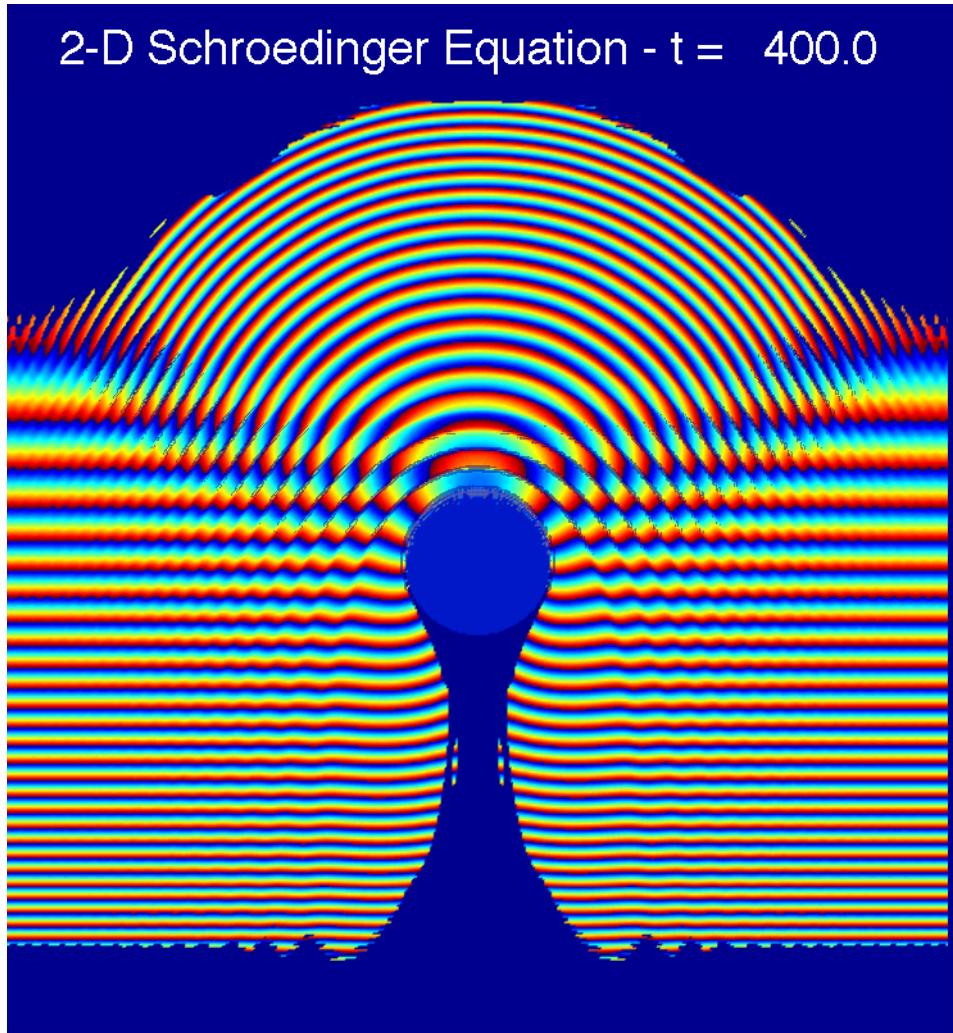


FIGURA 2. Onda diffusa nel caso di potenziale a corto range

In figura si può notare la struttura della soluzione con l'onda che prosegue nella stessa direzione di incidenza e un'onda sferica che emana dal centro diffusore. Si può trovare l'animazione all'indirizzo [dropbox '/Lezioni MQ 2013/matlab/scattering.mov'](#). Nell'animazione si faccia attenzione che *non è l'onda che ruota su sè stessa*, è il punto di osservazione, cioè la camera di ripresa, che ruota per mostrare i vari dettagli del processo.

Un esperimento di diffusione ha come risultato la determinazione del flusso di particelle in ogni direzione (almeno quella porzione di angolo solido coperto da rivelatori). Il numero di particelle rivelate nell'angolo solido $d\Omega(\vartheta, \varphi)$ per unità di tempo è proporzionale al flusso

incidente Φ tramite un coefficiente di proporzionalità $d\sigma(\vartheta, \varphi)$:

$$dN(\vartheta, \varphi) = \Phi d\sigma(\vartheta, \varphi).$$

Il rapporto $d\sigma/d\Omega$ è denominato **sezione d'urto differenziale**. Nella descrizione quantistica $d\sigma/d\Omega$ ad una data energia si ottiene dalla soluzione $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$: il flusso di particelle è valutabile in senso probabilistico quale flusso della corrente di probabilità $\mathbf{j} = m^{-1} \Re \{ \bar{\psi} \mathbf{p} \psi \}$. Consideriamo il rivelatore in posizione (ϑ, φ) a distanza L dal centro diffusore. La superficie sensibile sarà $dA = L^2 \Delta\vartheta \Delta\varphi$, con la normale orientata secondo \mathbf{x} . Il flusso di probabilità in ingresso nel rivelatore sarà dunque

$$dN = dA \frac{\hbar}{m} \Im \left\{ \overline{\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \right\}.$$

Inserendo l'espressione asintotica per $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ e prendendo il limite per L grande si ottiene

$$dN = \Delta\Omega \frac{\hbar k}{m} \left[L^2 \cos \vartheta + L \Re \{ f(\vartheta, \varphi) e^{ikL(\cos \vartheta - 1)} \} + |f(\vartheta, \varphi)|^2 \right].$$

Si noti che il primo termine divergente come L^2 è in realtà presente anche in assenza di centro di diffusione e rappresenta perciò il contributo dell'onda incidente: nella descrizione dipendente dal tempo questo termine è confinato alla dimensione trasversale del fascio incidente e non contribuisce se non per $\vartheta = 0$. Il secondo termine rappresenta l'interferenza tra onda incidente e onda diffusa; il suo contributo è trascurabile per via della fase rapidamente oscillante $\exp(ikL \cos \vartheta)$ che ancora contribuisce solo intorno alla direzione del fascio. L'ultimo termine rappresenta il genuino contributo di diffusione. Si trova poi che il flusso incidente è precisamente $\hbar k/m$. Si ha pertanto

$$(126) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vartheta, \varphi)|^2,$$

il che giustifica il termine di *ampiezza di diffusione* per la funzione f .

2.2. Serie di Born. Il calcolo dell'ampiezza di diffusione può essere affrontato con il metodo iterativo già adottato nel caso dell'effetto tunnel. Dall'equazione di Lippman-Schwinger si ottiene formalmente

$$|E+ \rangle = (1 - G_E^+ V)^{-1} |E\rangle.$$

Dalla soluzione per $|E+ \rangle$ si ottiene immediatamente l'ampiezza di diffusione applicando la formula (124). L'approssimazione di ordine più basso è ottenuta ponendo $|E+ \rangle \approx |E\rangle$, da cui segue

$$f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{born}} \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

ossia f^{born} è proporzionale alla trasformata di Fourier del potenziale *valutata nel momento trasferito* $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

PROBLEMA 40. Determinare l'approssimazione di Born nel caso del potenziale di Yukawa $V = Kr^{-1} \exp\{-\eta r\}$.

SOLUZIONE. Il calcolo della trasformata di Fourier porta con calcoli elementari a

$$f^{\text{born}} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{K}{\eta^2 + |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}.$$

Si noti che nel limite $\eta \rightarrow 0$ il potenziale tende a quello di Coulomb; se poniamo nel contempo $K = Z_1 Z_2 e^2$, otteniamo la sezione d'urto

$$(127) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{(2m Z_1 Z_2 e^2)^2}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^4} = \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{16 E^2} \left(\sin \frac{1}{2}\theta \right)^{-4},$$

che è la stessa formula di Rutherford che si ottiene attraverso un calcolo di meccanica classica. Si noti come si ha la cancellazione esatta della costante di Planck, necessaria per poter accordarsi con la formula di Rutherford basata esclusivamente sulla meccanica classica.

L'ampiezza di diffusione assume una forma particolare

$$f_{Born}(\mathbf{q}) \propto (\mathbf{q}^2 + \eta^2)^{-1}$$

dove $\mathbf{q} = \mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i$ è il **momento trasferito**. Questa è la forma del "risolvente" o "propagatore" e appare come la funzione di Green calcolata però a energia negativa ($k_0 \rightarrow i\eta$). Questo fatto non è casuale ma trova giustificazione in teoria quantistica dei campi. ▶

PROBLEMA 41. Scrivere l'equazione di Lippman-Schwinger in termini della funzione d'onda nello spazio dei momenti.

La serie di Born per l'ampiezza di diffusione è ottenuta dall'equazione di Lippman-Schwinger attraverso lo sviluppo

$$(1 - G_E^+ V)^{-1} = \sum_{n \geq 0} (G_E^+ V)^n,$$

che risulta convergente se la norma dell'operatore $G_E^+ V$ è inferiore a uno. Il verificarsi di questa condizione dipende sia da V che da E . Una condizione di semplice applicabilità è la seguente: sia V sommabile ($\|V\|_1 \equiv \int d^3x |V(\mathbf{x})| < \infty$) e nella classe di Rollnick, cioè

$$\|V\|_R^2 \equiv \int \int d^3x d^3y \frac{V(\mathbf{x})V(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|^2} < \infty$$

allora esiste un'energia E_0 tale che la serie di Born è convergente per ogni $E > E_0$. Inoltre se la norma di Rollnick soddisfa $\|V\|_R < 4\pi$ allora si ha convergenza per ogni E positiva. Si noti che la norma di Rollnick entra in modo molto naturale nel problema. Infatti ammettendo che $V(\mathbf{x})$ e $1/V(\mathbf{x})$ siano entrambe funzioni limitate ($0 < a < V(\mathbf{x}) < b$), l'operatore $G_E^+ V$ è legato da una relazione di similitudine a $\mathcal{K} = \sqrt{V} G_E^+ \sqrt{V}$ e per \mathcal{K} si ha

$$\|\mathcal{K}\|^2 \equiv \text{Tr } \mathcal{K}^2 = (4\pi)^{-2} \|V\|_R^2,$$

e dunque il massimo autovalore di $G_E V$ è inferiore a uno se $\|V\|_R < 4\pi$. Si noti infine che in base ad un teorema di Birman-Schwinger la stessa grandezza $\|V\|_R^2/(4\pi)^2$ rappresenta un limite superiore al numero di stati legati per l'operatore $-\Delta - V$, il che suggerisce l'esistenza di una relazione tra la convergenza della serie di Born e l'assenza di stati legati per il potenziale $-|V(\mathbf{x})|$.

ESERCIZIO 9. Calcolare l'ampiezza di diffusione per il potenziale di Yukawa nell'approssimazione successiva a quella di Born.

SOLUZIONE. Conviene esprimere tutte le formule della diffusione da potenziale nello spazio dei momenti. Tenendo conto dell'equazione di Schroedinger in forma integrale e della definizione dell'ampiezza di diffusione

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}_0\rangle + G_{\mathbf{k}} V |\psi_{\mathbf{k}}\rangle$$

$$f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | V | \psi_{\mathbf{k}} \rangle$$

la soluzione si può rappresentare come una serie (la "serie di Born")

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}_0\rangle + G_{\mathbf{k}} V |\mathbf{k}_0\rangle + \dots$$

e di conseguenza si esprime l'ampiezza come una serie:

$$f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \langle \mathbf{k}' | V G_{\mathbf{k}} V | \mathbf{k} \rangle + \dots$$

Utilizziamo ora quanto abbiamo calcolato già in precedenza (ampiezza di Born all'ordine più basso) e cioè

$$\langle \mathbf{k}' | \frac{e^{-\mu r}}{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\mu^2 + |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}$$

Il secondo termine della serie di Born è perciò

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(2)} &= \langle \mathbf{k}' | V G_{\mathbf{k}} V | \mathbf{k} \rangle \\ &= \int d^3 k'' \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' | ((\mathbf{k}_0 + i\varepsilon)^2 - \mathbf{k}^2)^{-1} V | \mathbf{k} \rangle \\ &= \int d^3 k'' \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k}'' \rangle ((k_0 + i\varepsilon)^2 - k''^2)^{-1} \langle \mathbf{k}'' | V | \mathbf{k} \rangle \\ &= \int d^3 k'' \frac{1}{\mu^2 + |\mathbf{k} - \mathbf{k}''|^2} \frac{1}{(k_0 + i\varepsilon)^2 - k''^2} \frac{1}{\mu^2 + |\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|^2} \end{aligned}$$

Integrali di questo tipo sono diventati molto comuni nella teoria delle interazioni fondamentali. Un articolo dove viene spiegata una tecnica per calcolarli è [?] di cui si trova copia in dropbox/Documents. ▲

3. Diffusione da un campo centrale

Consideriamo ora quali semplificazioni si possano introdurre nell'analisi dei processi di diffusione nel caso in cui il potenziale sia a simmetria centrale. Sappiamo che in questo caso il momento angolare è una costante del moto e perciò risulta possibile introdurre una base di autostati comuni di H, L^2, L_z , con la scelta ovvia di disporre l'asse zeta nella direzione del fascio incidente. Dette $R_{kl}(r) Y_l^m(\Omega)$ le autofunzioni dello spettro continuo, si potranno sviluppare gli stati di diffusione nella forma

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}) = \sum_{lm} c_l R_{kl}(r) P_l(\cos\vartheta),$$

dove si è tenuto conto che il fascio incidente ha in genere simmetria cilindrica intorno alla direzione di propagazione e quindi lo stato è autostato di L_z con $m = 0$ ($Y_l^0 \propto P_l(\cos\vartheta)$). Questa rappresentazione della funzione d'onda è nota come **sviluppo in onde parziali**; da essa discende, come mostreremo, una semplice espressione dell'ampiezza di diffusione. Limitandoci per semplicità al caso di potenziali a supporto compatto ($V(r) = 0$ per $r > a$), le funzioni $R_{kl}(r)$ sono date dalle note soluzioni di particella libera per grande r ; ricordiamo che la soluzione generale è data da

$$R_{kl}(r) = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr), \quad r > a,$$

dove le funzioni di Bessel sferiche j_l, n_l hanno il noto sviluppo asintotico

$$\begin{aligned} j_l(kr) &\sim \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi)/kr \\ n_l(kr) &\sim -\cos(kr - \frac{1}{2}l\pi)/kr. \end{aligned}$$

In assenza di potenziale diffusore la soluzione è data dalla sola soluzione regolare $j_l(kr)$; nella regione asintotica tuttavia l'unica differenza tra j_l e la combinazione lineare di j_l e n_l consiste in un semplice *sfasamento*. Ponendo infatti $B_l/A_l = \tan\delta_l(k)$ l'andamento asintotico equivale a

$$R_{kl}(kr) \sim a_l(k) \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)/kr,$$

per una scelta opportuna delle costanti a_l . Mostriamo ora che l'insieme degli **sfasamenti** $\delta_l(k), l = 0, 1, 2, \dots$ determina interamente l'ampiezza di diffusione. Si identifichi lo sviluppo

in onde parziali con l'andamento asintotico generale della funzione $\psi_k^{(+)}$; indicando con $f_k(\vartheta)$ l'ampiezza di diffusione si avrà

$$e^{ikz} + f_k(\vartheta) \frac{e^{ikr}}{r} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l(k) P_l(\cos \vartheta) \sin \left(kr - \frac{1}{2} l \pi + \delta_l \right) / kr .$$

Si inserisce a questo punto lo sviluppo in onde parziali dell'onda piana (Eq. (??) a Pag. ??) e si ottiene la relazione

$$\begin{aligned} f_k(\vartheta) \frac{e^{ikr}}{r} + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \frac{1}{2} \pi l)}{kr} P_l(\cos \vartheta) = \\ \sum_{l=0}^{\infty} a_l(k) \frac{\sin(kr - \frac{1}{2} \pi l + \delta_l)}{kr} P_l(\cos \vartheta) . \end{aligned}$$

Isolando i termini proporzionali a $e^{\pm ikr}$ si ottengono due relazioni indipendenti che con semplici passaggi algebrici forniscono il risultato

$$\begin{aligned} a_l(k) &= (2l+1) i^l e^{i\delta_l(k)} \\ f_k(\vartheta) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{2i\delta_l(k)} - 1}{2ik} P_l(\cos \vartheta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) P_l(\cos \vartheta). \end{aligned}$$

Si vede dunque che la conoscenza degli sfasamenti permette di determinare completamente l'ampiezza di diffusione. In particolare, integrando sull'angolo solido e ricordando la relazione di ortogonalità dei polinomi di Legendre, si ottiene la *sezione d'urto totale*

$$\begin{aligned} \sigma &= \int d\Omega |f|^2 \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) \end{aligned}$$

PROBLEMA 42. Dimostrare la validità della seguente relazione

$$(128) \quad \Im \{ f_k(\vartheta = 0) \} = \frac{k}{4\pi} \sigma,$$

un risultato valido in generale e noto come **teorema ottico** (vedi [Sak90, New66]).

PROBLEMA 43. Determinare le ampiezze parziali di diffusione per una sfera perfettamente riflettente di raggio a .

SOLUZIONE. Si tratta solo di imporre la condizione di annullamento in $r = a$ alla soluzione generale radiale per la particella libera: si ottiene

$$A_l j_l(ka) + B_l n_l(ka) = 0 ,$$

da cui segue $\tan \delta_l(k) = j_l(ka)/n_l(ka)$. Si noti che per ka molto piccolo si approssima facilmente il risultato utilizzando le formule note per le funzioni di Bessel e si trova che il termine dominante è quello in onda s

$$\delta_0 \approx ka ,$$

che contribuisce alla sezione d'urto totale $4\pi a^2$, cioè *quattro volte la sezione geometrica della sfera* (per k piccolo non c'è da aspettarsi che le particelle si comportino come pallini da caccia). ▶

Appendici

1. Calcolo simbolico

L'uso di un linguaggio simbolico semplifica enormemente il compito di ricavare espressioni esplicite per le varie funzioni d'onda. Oltre al programma **Mathematica**, che offre molte funzionalità ed è di utilizzo estremamente semplice, ma ha il difetto di essere un prodotto commerciale di costo rilevante, esistono alternative nel mondo *public domain*. Un package nato nel mondo della Fisica negli ultimi anni e di notevole efficienza è **GiNaC**, che consiste in una suite di librerie da utilizzare in C++. Ad es. il codice che segue è in grado di calcolare le autofunzioni dell'idrogeno ($\ell = 0$):

```
#include <iostream>
#include <ginac/ginac.h>
using namespace std;
using namespace GiNaC;

ex LaguerrePoly(const symbol & r, int n, int ell)
{
    symbol z, w;
    ex LagKer = exp(w*z)*pow((z-1),n+ell);
    ex L = diff(LagKer,z,n-ell-1)*exp(-w/2);
    return normal((L.subs(z==0).subs(w==2*r/n)));
}

int main() {
    symbol x("x");
    for (int n=1; n<6; ++n)
        cout << "L_" << n << "(x) == " << LaguerrePoly(x,n,0) << endl;
    return 0;
}
```

Ecco l'output del programma:

```
L_1(x) == -exp(-x)
L_2(x) == (-2+x)*exp(-1/2*x)
L_3(x) == 2/9*(-27+18*x-2*x^2)*exp(-1/3*x)
L_4(x) == 1/8*exp(-1/4*x)*(-192+144*x-24*x^2+x^3)
L_5(x) == 8/625*exp(-1/5*x)*(-9375+7500*x-2*x^4-1500*x^2+100*x^3)
```

Per il calcolo dei coefficienti dello sviluppo perturbativo risulta invece molto efficiente il linguaggio **form**, sviluppato da J. Vermaseren sulla traccia dello storico **Schoonship** di M. Veltman. Il package è ottenibile liberamente al sito <http://www.nikhef.nl/> **form**/.

Il codice che segue realizza l'algoritmo iterativo dato dall'Eq.(66) e (67) a Pag. 113 - il 20⁰ ordine richiede solo 0.05 sec su un Intel i7 a 2.8 GHz e il tempo di esecuzione scala come (ordine pert)⁴. Il simbolo ket(n) corrisponde a $|n\rangle$ e così bra(n); dlt(n) $\rightarrow \delta_n$ e eta(n) $\rightarrow |\eta_n\rangle$ contendono i coefficienti dello sviluppo perturbativo per autovalori e autovettori, rispettivamente.

* perturbation series for the quartic oscillator

```

*On statistics;
#define MAX "20"
#define E0 "0"
S n, m;                                % "S" sta per "Symbol"

F a, ad, bra, ket, R;      % "F" sta per "Function"-si tratta di oggetti non commutanti

L V = (a+ad)*(a+ad)*(a+ad)*(a+ad)/4;
repeat;
Id a*ad = ad*a+1;                      % riduzione di V a forma normale
endrepeat;
.sort

L VKet = V*ket('E0');                  % termini costanti nell'iterazione
L VBra = bra('E0')*V;                  % "L" sta per "Local"
L eta{0}=ket('E0');

repeat;
Id ad*ket(n?) = ket(n+1);
Id a*ket(n?) = n*ket(n-1);
Id bra(n?)*ad = n*bra(n-1);
Id bra(n?)*a = bra(n+1);
endrepeat;
.sort
% Rappresentazione di creatori/annich. in una base dove gli elementi
% di matrice sono interi, ma i vettori di base sono normalizzati a
% <n|n>=n!

#do i=1,'MAX'                         % # indica istruzioni per il precompiler
L dlt{'i'} = VBra*eta{'i'-1};
L eta{'i'} = -R*V*eta{'i'-1} +
#do p = 1,'i'-1
+ dlt{'p'}*R*eta{'i'-'p'}
#enddo
;

repeat;
Id ad*ket(n?) = ket(n+1);
Id a*ket(n?) = n*ket(n-1);
Id R*ket('E0') = 0;
Id R*ket(n?) = ket(n)/(n-'E0');
Id bra(n?)*ket(m?) = delta_(n,m)*fac_(n)/fac_('E0'); %<-----
% normalizzazione non convenzionale
endrepeat;
Print dlt{'i'};
.sort
#enddo
Print dlt{1};
.end

```

Output del programma:

```

dlt1 =      3/4;
dlt2 == 21/8;
dlt3 = 333/16;
dlt4 = - 30885/128;
dlt5 =  916731/256;
dlt6 = - 65518401/1024;
dlt7 = 2723294673/2048;
dlt8 = - 1030495099053/32768;
dlt9 = 54626982511455/65536;
dlt10 = - 6417007431590595/262144;
dlt11 = 413837985580636167/524288;
dlt12 = - 116344863173284543665/4194304;
dlt13 = 8855406003085477228503/8388608;
dlt14 = - 1451836748576538293163705/33554432;

```

```

dlt15 = 127561682802713500067360049/67108864;
dlt16 = - 191385927852560927887828084605/2147483648;
dlt17 = 19080610783320698048964226601511/4294967296;
dlt18 = - 4031194983593309788607032686292335/17179869184;
dlt19 = 449820604540765836160529697491458635/34359738368;
dlt20 = - 211491057584560795425148309663914344715/274877906944;

```

2. Soluzione dell'Eq. (104)

L'equazione $2z\partial_{\bar{w}}Y - w\partial_zY = 0$ è lineare del primo ordine e la soluzione è data (si veda [Gou59]) da una funzione arbitraria degli integrali primi del sistema

$$\frac{d\bar{w}}{2z} = -\frac{dz}{w}$$

e quindi

$$Y = \Phi(w, w\bar{w} + z^2) = \Phi(w, r^2), .$$

Ma se si impone che Y sia autofunzione di M_z con autovalore ℓ si trova $Y = f(r)w^\ell$. Il fattore $f(r)$ non entra nelle considerazioni che seguono l'Eq.(103).

3. Costanti fondamentali

Costanti fisiche

Per una lista più completa si veda [Par06] ottenibile anche via *internet* all'indirizzo <http://www-pdg.lbl.gov>.

velocità della luce	c	$299792458 \text{ m s}^{-1}$
costante di Planck	h	$6.626075 \times 10^{-34} \text{ Js}$
costante di Planck (ridotta)	$\hbar = h/2\pi$	$6.582 \times 10^{-22} \text{ MeV s}$
lunghezza d'onda di De Broglie	h/p	$1.240 \times 10^{-6} \text{ m } (p = 1. \text{ eV}/c)$
carica elettronica	e	$1.602 \times 10^{-19} C$
costante di struttura fine	$\alpha = e^2/\hbar c$	$1/137.0359895(61)$
fattore di conversione	$\hbar c$	$197.3270(1) \text{ MeV fm}$
massa elettronica	m_e	$0.51199906(15) \text{ MeV}/c^2 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
massa protonica	m_p	$938.27231(28) \text{ MeV}/c^2 \approx 1836 m_e$
raggio di Bohr	$a = \hbar^2/m_e e^2$	$0.529177249(24) \text{ \AA}$
magnetone di Bohr	$\mu_B = e\hbar/m_e c$	$0.579 \times 10^{-10} \text{ MeV } T^{-1}$
raggio classico (elettrone)	$r_e = e^2/m_e c^2$	$0.282 \times 10^{-12} \text{ cm}$
lunghezza d'onda Compton	$\hbar/m_e c$	$3.861 \times 10^{-13} \text{ m}$
lunghezza d'onda di De Broglie	$h/\sqrt{2m_e E}$	$12.3 \sqrt{E_0/E} \text{ \AA}, E_0 = 1 \text{ eV}$
dipolo magnetico (elettrone)	μ_e	$1.0011596522 e\hbar/2m_e c$
costante di Rydberg $Ry = \frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2$	$m_e c^2 \alpha^2/2$	$13.605 \times 10^{-18} \text{ eV}$
dipolo magnetico (protone)	μ_p	$2.79 e\hbar/2m_p c$
dipolo elettrico (protone)		$(-4 \pm 6) \times 10^{-10} e \text{ fm}$
costante di Newton	G_N	$6.67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
massa di Planck	$\sqrt{\hbar c/G_N}$	$1.22 \times 10^{19} \text{ GeV}/c^2$
massa del Sole	M_\odot	$1.99 \times 10^{30} \text{ kg}$
raggio del Sole	R_\odot	$6.96 \times 10^5 \text{ km}$
raggio di Schwarzschild (Sole)	$\rho_S = 2G_N M_\odot/c^2$	2.95 km
radiazione di fondo	T_0	$2.726 \pm 0.005 \text{ K}$
numero di Avogadro	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
costante di Boltzmann	k	$1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \approx 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$		$1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-6} \text{ erg}$

TABELLA 1. Costanti fisiche utilizzate nel testo.

Indice analitico

Symbols

$\langle r^n \rangle$	95
M_\odot , massa del Sole	181
R_\odot , raggio del Sole	181
Ry	87
Y_ℓ^m	82, 119, 148
Δ	25
a_B	87
eB/mc - frequenza di ciclotrone	105
Å, Ångstrom	181
T-ordinamento	123

A

accoppiamento magnetico	103
Aharonov-Bohm effetto di	107
Algebra di Lie	143
ampiezza di diffusione	173
di probabilità	53
di riflessione	65
di trasmissione	65
approssimazione di dipolo	127
metodi di	111
semi-classica	131
WKB	131
Armoniche sferiche	82, 118, 119, 147, 150
assorbimento risonante	126
Atomo di elio	157
autofunzioni	43
autovalori	43

B

Bargmann spazio di	106
Bell disuguaglianza di	158
Bessel funzioni di	177
Bohr magnetone di	181

raggio di	181
Boltzmann costante di	181
Born serie di	66, 70

C

CampusNet	157
carica elettronica	181
Centro di massa	79
coefficiente di riflessione	65
di trasmissione	65
coefficienti di Clebsch-Gordan	156
Compton lunghezza d'onda	181
Conservazione dell'energia	14
corpo nero	129
Corrente di probabilità	55
costante di accoppiamento	111
di Boltzmann	181
di Newton	181
di Planck	181
di Rydberg	181
di struttura fine	181
Costante di struttura fine	7
costanti fisiche	181
Costanti fondamentali	181

D

De Broglie lunghezza d'onda di	181
de Broglie, Louis	26
diffusione ampiezza di	173
diffusione da potenziale	169
dipolo approssimazione di	127
elettrico	128, 181
magnetico	181

E

- effetto
 tunnel 65
 Einstein 129
 elettrodinamica quantistica 129
 elettrone
 carica 181
 dipolo elettrico 181
 dipolo magnetico 181
 massa 181
 emissione
 risonante 126
 spontanea 129
 Equazione
 dell'Iconale 22
 della catenaria 14
 di continuità 54
 di Laplace 150
 di Schroedinger 30
 radiale 87
 equazione
 di Lippman-Schwinger 173
 Equazione di Heisenberg 76
 esponenziale
 T-ordinato 123

F

- fase stazionaria
 principio della 63
 Fermi
 regola d'oro di 127
 Feynman 93
 integrali sui cammini di 163
 Feynman-Kac
 formula di 167
 Formula di Balmer 7
 forza di Lorentz 104
 frequenza
 di Bohr 124
 frequenza di ciclotrone 105
 funzione
 di Green 172
 Funzione di Green 163
 funzioni di Legendre 149

G

- Green
 funzione di 163, 172
 gsl 119

H

- Heisenberg
 descrizione di 76
 principio di 57

I

- Integrale Gaussiano 31
 integrali
 sui cammini 163
 interazione *spin-orbita* 154
 invarianza di gauge 104

L

- Laplace
 metodo di 47
 metodo di 88
 Laplaciano in coordinate generali 80
 Legendre
 polinomi di 118
 Lippman-Schwinger
 equazione di 173
 Livelli di Landau 105
 Lunghezza d'onda Compton 7
 Lunghezza d'onda di De Broglie 8

M

- massa
 di Planck 181
 Massa ridotta 79
 Mathematica 157
 Matlab 157
 matrice
 densità 166
 Metodo di Laplace 88
 metodo variazionale 134
 momento trasferito 176

N

- Newton
 costante di 181
 Normalizzazione delle Y_ℓ^m 148

O

- onde parziali
 sviluppo in 177
 Onde piane 25
 Operatore
 di evoluzione temporale 75
 operatore
 di evoluzione temporale 121
 risolvente 113
 Operatore di evoluzione temporale 55
 osservabili 43
 Osservabili compatibili 60

P

- Pacchetti d'onda 25

parametro di impatto 169
 path integral 163
 Pauli 97, 101, 152
 perturbazioni
 armoniche 125
 dipendenti dal tempo 121
 stazionarie 111
 Planck
 costante di 181
 massa di 181
 potenziale
 di Coulomb 169
 di Yukawa 175
 potenziale vettore 103
 Principio
 di indeterminazione 57, 58
 principio
 di Eulero-Lagrange 12
 d'azione 12
 della fase stazionaria 63
 di Heisenberg 57
 di indeterminazione 57
 di Maupertuis 12, 15
 Problemi 12, 16, 20, 32–34, 36, 52, 65–67, 67, 67, 69, 72, 114, 116–118, 121, 124–126, 133, 135, 136

R

radiazione
 atomica 127
 radiazione di fondo 181
 raggio
 di Bohr 181
 di Schwarzschild 181
 Raggio di Bohr 8, 87
 Raggio di Thompson dell'elettrone 6
 Regola di Born 53
 Relazione di ricorrenza 95
 Relazioni di commutazione 143
 risolvente
 operatore 113
 risonanza 126
 Ritz
 metodo di 135
 Rollnick
 classe di 176
 rotazioni 141
 Rutherford
 formula di 171
 Rutherford 169
 Rydberg 87
 costante di 181

S

scattering
 teoria dello 169–178

Schwarzschild
 raggio di 181
 serie
 asintotica 112
 di Born 66
 di Dyson 123
 perturbativa 112
 Serie di Born 176
 sezione d'urto
 differenziale 173
 totale 178
 sfasamenti 177
 sistema periodico 97
 Somma di momenti angolari 154
 sostituzione minimale 104
 spazio di Bargmann 106
 Spettro del momento angolare 144
 spettro di un'osservabile 43
 spin 151
 spinore 152
 stati
 coerenti 125
 Stato fondamentale dell'atomo di elio 118

T

Teorema
 di Feynman–Hellmann 93
 teorema
 ottico 178
 Teorema di addizione per Y_ℓ^m 119
 trasformazioni
 infinitesimali 141
 unitarie 141
 trasformazioni di gauge 104
 tunnel
 effetto 65

U

unità atomiche 87
 urti elastici 169

V

Valore d'aspettazione 55
 variazionale
 metodo 134
 Vegas 119
 velocità
 della luce 181
 velocità di gruppo 26

W

WKB 131



Yukawa 175

Bibliografia

- [AAR82] J. Dalibard A. Aspect and G. Roger, *Experimental tests of bell's inequalities using time-varying analyzers*, P.R.L. **25** (1982), 1804.
- [AER35] B. Podolsky A. Einstein and N. Rosen, *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete?*, Phys. Rev. **47** (1935), 777–780.
- [AS65] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1965.
- [BD64] J. D. Bjorken and S. D. Drell, *Relativistic Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [Bel64] J. S. Bell, *On the einsteinpodolsky rosen paradox*, Physics **1** (1964), no. 3, 195.
- [BePM62] H. Bethe e P. Morrison, *Teoria elementare del nucleo*, Boringhieri, 1962.
- [BGM81] G. A. Baker and P. Graves-Morris, *Padé Approximants*, Encyclopedia of Mathematics and Its Applications, vol. 13, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1981.
- [Bor62] M. Born, *Atomic Physics*, vii ed., Blackie and Son Ltd., London, 1962.
- [BW69] C. M. Bender and T. T. Wu, *Anharmonic Oscillator*, Phys. Rev. **184** (1969), no. 5, 1231–1260.
- [CCP84] P. Caldirola, R. Cirelli, and G. M. Prosperi, *Introduzione alla fisica teorica*, UTET, Milano, 1984.
- [CS60] H. C. Corben and P. Stehle, *Classical Mechanics*, 2nd ed., J. Wiley, New York, 1960.
- [CS64] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1964.
- [Dir59] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1959, traduzione italiana ediz. Boringhieri, Torino.
- [Far95] W. J. Faris, *Probability in quantum mechanics*, Copernicus (Springer), 1995.
- [Fey72] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics*, W. A. Benjamin, Inc., Reading, Mass., 1972.
- [FH65] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [Gol50] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison Wesley, Reading, Mass., 1950.
- [Gou59] E. Goursat, *Differential Equations*, A Course in Mathematical Analysis, vol. II, Dover, New York, 1959.
- [GR65] L. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, IV ed., Academic Press, New York, 1965.
- [Har91] G. H. Hardy, *Divergent Series*, Chelsea Pub.Co., New York, 1991.
- [Hir82] B. Hirsbrunner, *Approximants de Borel*, Helv. Phys. Acta **55** (1982), 295–329.
- [HM75] F. T. Hioe and E. W. Montroll, *Quantum Theory of Anharmonic Oscillators I*, J. Math. Phys. **16** (1975), no. 9, 1945–1955.
- [ID89] C. Itzykson and J. M. Drouffe, *Théorie Statistique des Champs*, InterEditions, Paris, 1989.
- [IZ80] C. Itzykson and J. B. Zuber, *Quantum Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [Kat76] T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [Kem37] E. C. Kemble, *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics with Elementary Applications*, Dover, New York, 1937.
- [Kin90] T. Kinoshita, *Quantum Electrodynamics*, World Scientific, Singapore, 1990.
- [LL65] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Meccanica*, Boringhieri, Torino, 1965.
- [LL76] ———, *Meccanica quantistica, teoria non relativistica*, Editori Riuniti, Roma, 1976.
- [Lud68] G. Ludwig, *Wave mechanics*, Oxford U.P., 1968.
- [Mag54] W. Magnus, *On The Exponential Solution of Differential Equations for a Linear Operator*, Commun. Pure Appl. Math. **VII** (1954), 649–673.
- [Meh94] J. Mehra, *The beat of a different drum*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [Mer61] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, J. Wiley, New York, 1961.
- [Mes62] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris, 1962.
- [Nel64] E. Nelson, *Feynman Integrals and the Schrödinger Equation*, J. Math. Phys. **5** (1964), no. 3, 332–343.
- [New66] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, McGraw-Hill, New York, 1966.
- [OD96] E. Onofri and C. Destri, *Istituzioni di fisica teorica*, La Nuova Italia Scientifica, 1996.

- [OMT91] E. Onofri, P. Maraner, and G. P. Tecchiolli, *Spectral Methods in Computational Quantum Mechanics*, Int. J. Comput. Appl. Math. (1991), 209–219.
- [Ono09] E. Onofri, *Lezioni sulla Teoria degli Operatori Lineari*, 2nd Edition , www.fis.unipr.it/home/enrico.onofri, 2009, available on line.
- [Par06] Particle Data Group, *Review of Particle Properties*, J.Phys.G: Nucl. Part. Phys. **33** (2006), 97.
- [Pau26] W. Pauli, *Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik*, Zeits. f. Physik **36** (1926), 336–363.
- [Roe91] G. Roepstorff, *Path Integral Approach to Quantum Physics*, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [Ros95] M. E. Rose, *Elementary theory of angular momentum*, Dover, 1995.
- [RS78] M. Reed and B. Simon, *Methods of Mathematical Physics*, vol. IV, Academic Press, New York, 1978.
- [Sak90] J. J. Sakurai, *Meccanica quantistica moderna*, Zanichelli, Bologna, 1990.
- [Sch26] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Ann. d. Physik **79** (1926), 361–376.
- [Sch64] S. S. Schweber, *An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory*, Harper and Row, New York, 1964.
- [Sch81] L. S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration*, J.Wiley and Sons, New York, 1981.
- [Sim73] B. Simon, *Quadratic forms and Klauder's Phenomenon: a remark on very singular transformations*, J. Funct. Anal. **14** (1973), no. 3, 295–298.
- [Sim79] _____, *Functional Integration and Quantum Physics*, Academic Press, New York, 1979.
- [Tri70] F. G. Tricomi, *Istituzioni di analisi superiore*, CEDAM, Padova, 1970.
- [Wei95] S. Weinberg, *The Quantum Theory of Fields*, vol. I: Foundations, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [WW69] A. T. Whittaker and G. N. Watson, *A Course in Mathematical Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 1969.
- [Xia11] Cheng Xiaxi, *Bell's theorem and experimental tests*, Ph.D. thesis, Universität Wien, 2011.