DisPense Online
Università degli Studi di Pavia
Biblioteca Delle Scienze

PaviaUniversityPress
Edizioni dell'Università degli Studi di Pavia

Sigfrido Boffi

Da Laplace a Heisenberg

Un'introduzione alla meccanica quantistica e alle sue applicazioni

Biblioteca Delle Scienze
Università degli Studi di Pavia
2010

Da Laplace a Heisenberg : un'introduzione alla meccanica quantistica e alle sue applicazioni / Sigfrido Boffi. - Pavia : Biblioteca Delle Scienze, 2010. – XII, 591 p. ; 24 cm . - (Dispense Online)

Soggetto: Meccanica quantistica
Classificazione: 530.12 (ed. 22) - MECCANICA QUANTISTICA (TEORIA DEI QUANTI)

© Sigfrido Boffi – Pavia, 2010
ISBN: 978-88-903824-7-5

prima edizione, La Goliardica Pavese, 1992
seconda edizione, La Goliardica Pavese, 1996

I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica, di riproduzione e di adattamento anche parziale, con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i paesi.
La fotoriproduzione per uso personale è consentita nei limiti e con le modalità previste dalla legislazione vigente.

www.dispenseonline.net
www.paviauniversitypress.it/didattica

. SOME RIGHTS RESERVED

L'Opera "Da Laplace a Heisenberg. Un'introduzione alla meccanica quantistica e alle sue applicazioni" di Sigfrido Boffi è distribuita sotto licenza Creative Commons Attribuzione-Non commerciale-Non opere derivate 2.5 Italia.
Per maggiori informazioni sulle licenze si veda il sito di Creative Commons Italia:
http://www.creativecommons.it/

Pubblicato da:

Biblioteca Delle Scienze
Università degli Studi di Pavia
Via Bassi, 6
27100 Pavia
www.unipv.it/bibscienze

Grafica e stampa:

Print Service
Strada Nuova, 67
27100 Pavia

Prefazione

È trascorso ormai circa un secolo da quando la teoria dei quanti ha fatto irruzione nella storia della fisica. Dopo un lungo travaglio di idee, iniziato a partire dalla formula proposta da Planck nel 1900 per la radiazione di corpo nero e dalle idee di Einstein sui quanti di luce e di Bohr sulla costituzione degli atomi, la meccanica quantistica è improvvisamente sbocciata tra il 1925 e il 1927 per merito di alcuni geniali autori come Heisenberg, Born, Jordan, Schrödinger, Dirac, Pauli. Il nuovo formalismo ha trovato subito un clamoroso successo nel rendere conto e nel predire i fenomeni del mondo atomico, ma si è anche subito rivelato molto più astratto di quello della fisica classica e perciò di difficile acquisizione.

Pochi mesi dopo la loro pubblicazione nel 1926, i quattro lavori di Schrödinger sulla quantizzazione come problema agli autovalori, riuniti in un unico volume insieme con altri dello stesso autore, costituirono il primo manuale di meccanica ondulatoria. Esso fu un manuale per pochi specialisti, cui presto seguirono nuove trattazioni tra le quali spicca il testo fondamentale di Dirac, scritto in modo così definitivo che la prima edizione del 1930 è rimasta praticamente inalterata per dieci dei suoi dodici capitoli fino alla quarta e ultima del 1958, ristampata per la settima volta nel 1976. Numerose presentazioni della meccanica quantistica, più complete e didatticamente orientate, si sono susseguite nell'ormai lungo periodo di tempo che ci separa da quegli anni gloriosi, in cui la vivacità intellettuale e la sapienza matematica di alcuni giovanissimi ricercatori, unite al genio e all'esperienza di scienziati più maturi, hanno prodotto una delle più grandi rivoluzioni della storia del pensiero.

Il riorientamento di prospettiva introdotto dalla meccanica quantistica nel modo di porsi di fronte al fenomeno naturale non riguarda solo l'atteggiamento dell'uomo di scienza, ma tocca nell'intimo la mentalità dell'uomo stesso. Abituati dalla fisica ottocentesca, la cosiddetta fisica classica fondata sulla meccanica di Galilei e Newton, si poteva concepire l'intero universo in evoluzione meccanicistica secondo uno schema deterministico di causa ed effetto. Emblematica in tal senso è la posizione riduzionista di Laplace, che viene inaspettatamente smentita dalle conclusioni raggiunte dai fisici nel costruire una teoria in grado di rendere conto dei nuovi dati sperimentali accumulati alla fine del'Ottocento e nel primo quarto del Novecento. Con Heisenberg vengono scoperti i limiti intrinseci dell'osservazione, che impediscono di determinare esattamente le condizioni iniziali da cui viene a dipendere l'evoluzione temporale della fisica classica; e la partecipazione dell'osservatore stesso alla costruzione del fenomeno rappresenta uno stimolo per approfondimenti filosofici che ridimensionano il rapporto uomo-natura.

Ma questo riorientamento è tuttora ostico al comune buon senso e richiede non pochi sforzi a chi, dopo studi propedeutici e totalmente ispirati dalla concezione meccanicistica,

in cui ha approfondito lo sviluppo della fisica classica e ha imparato a destreggiarsi con alcuni aspetti del formalismo matematico necessario, si trova totalmente impreparato ad affrontare all'improvviso questo nuovo modo di pensare il fenomeno. Appare dunque utile ancora un testo che, ripercorrendo a grandi linee le problematiche che hanno determinato il passaggio dalla fisica classica a quella quantistica, sappia dare alla persona interessata gli strumenti principali della nuova teoria per avvalersene nella descrizione e nella previsione dei fenomeni che si incontrano nella fisica moderna.

Il testo può idealmente suddividersi in due parti. La prima comprende sei capitoli, dal primo al settimo con esclusione del quinto. In questa parte viene esplorata la transizione dalla fisica classica alla meccanica quantistica, secondo un percorso che ispira il titolo del libro. Nei primi quattro capitoli vengono riproposti i risultati fondamentali di meccanica analitica, termodinamica ed elettromagnetismo; si esaminano poi le ragioni sperimentali della crisi della fisica classica, motivando la necessità di abbandonare la descrizione deterministica per costruire una nuova teoria nella quale, fondendo gli aspetti corpuscolari con quelli ondulatori, diventano essenziali nuovi postulati e l'interpretazione statistica delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger. Il sesto e il settimo capitolo sviluppano in modo sistematico il formalismo basilare della meccanica quantistica.

La seconda parte, anch'essa di sei capitoli, è orientata all'utilizzazione del formalismo in problemi concreti. Essa comprende il quinto capitolo, dedicato alla soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger in casi semplici, e i capitoli dall'ottavo al dodicesimo, che affrontano vari tipi di applicazioni e l'estensione del formalismo della meccanica quantistica non relativistica, con l'intento di proporre i metodi principali di base e le approssimazioni di calcolo utili per risolvere problemi di fisica quantistica.

In tre appendici inoltre sono raccolte alcune nozioni di carattere puramente matematico che vengono utilizzate nel testo principale. Una quarta appendice riporta utili tabelle di dati e formule. Infine gli argomenti trattati sono corredati da una ricca bibliografia commentata, che rimanda ai testi originali e permette di recuperare le sorgenti concettuali e le basi sperimentali della teoria.

Molti argomenti sono presentati come Esempi, integrati nel testo in modo da permetterne una lettura pilotata e limitata agli argomenti di volta in volta più interessanti. Il testo principale è spesso interrotto da Esercizi, che vengono proposti senza soluzione: ma questa è quasi sempre o anticipata e nascosta tra le righe precedenti, e in tal caso serve a far riflettere il lettore su quanto già esposto, oppure si trova nel testo successivo, talvolta anche qualche pagina oltre, e ha quindi funzione di stimolo per un'elaborazione personale.

Mentre la numerazione delle tabelle è progressiva all'interno di ogni capitolo, quella delle equazioni, delle figure, degli Esempi e degli Esercizi è doppia per tenere conto anche del paragrafo in cui compaiono. In caso di richiamo da un altro capitolo, la numerazione viene fatta precedere dal numero (in carattere romano) del corrispondente capitolo.

Dopo una lunga gestazione durante la quale varie versioni preliminari erano circolate tra studenti e colleghi, la prima edizione di questo testo risale al luglio 1992 per i tipi de *La Goliardica Pavese*, come numero speciale della collana dei *Quaderni di Fisica Teorica* curati dal Dipartimento di Fisica Nucleare e Teorica dell'Università di Pavia. Anche una

seconda edizione della stessa casa editrice nel settembre 1996 andò rapidamente esaurita, ma il testo continuò come utile riferimento per gli studenti di fisica anche dopo il settembre 2001 quando una nuova edizione fu riproposta in una veste appositamente confezionata per essere resa disponibile a tutti avvalendosi della rete web. Era il momento di un'epocale trasformazione dell'Università italiana che andava ristrutturando i suoi corsi di laurea in forma triennale seguita da un biennio di approfondimento, con una sostanziale revisione dei contenuti proposti agli studenti. Ne derivò che la materia qui proposta, già sovrabbondante per un unico corso di insegnamento, può ora essere suddivisa in corsi diversi sia per la laurea triennale che per il biennio previsto per la laurea magistrale. Perciò è sembrato opportuno riproporre ora per i tipi dell'editore Biblioteca Delle Scienze nell'ambito dell'iniziativa Pavia University Press una nuova versione che, pur mantenendo l'impianto originale, si è arricchita di osservazioni, paragrafi, esempi ed esercizi, nella speranza che la facilità di accesso alla stampa *on demand* permetta allo studente di avere un testo di consultazione utile.

L'autore è profondamente grato per i consigli e suggerimenti di cui ha potuto beneficiare in tutti questi anni per la revisione del testo. Naturalmente sviste e inesattezze sono ancora possibili, per cui l'autore ringrazia fin d'ora chi volesse gentilmente segnalargliele.

Pavia, gennaio 2010

Indice

Prefazione v

I Risultati di fisica classica 1

I.1 Meccanica analitica 4
I.2 Macrofisica 20
I.3 Elettrodinamica 40

II La crisi della fisica classica 55

II.1 Principio di relatività ristretta 61
II.2 La radiazione di corpo nero 69
II.3 Aspetti corpuscolari della radiazione 83
II.4 Spettri atomici 87
II.5 Le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld 90

III Verso l'equazione di Schrödinger 97

III.1 Ottica geometrica e dinamica di una particella 102
III.2 L'ipotesi di de Broglie 110
III.3 L'equazione di Schrödinger 116
III.4 Limite classico dell'equazione di Schrödinger 123
III.5 Interpretazione dell'equazione di Schrödinger 128
III.6 Teorema di Ehrenfest 131
III.7 Spazio degli impulsi e valor medio di un operatore 133

IV Il formalismo elementare della meccanica quantistica 141

IV.1 Operatori quantistici 142
IV.2 Equazione agli autovalori 151
IV.3 Soluzione generale dell'equazione di Schrödinger 166
IV.4 Stati stazionari e stati quasi–stazionari 168
IV.5 Riduzione del pacchetto di onde 171
IV.6 Il principio di indeterminazione 176
IV.7 Pacchetto di minima indeterminazione 182
IV.8 Relazione di indeterminazione per energia e tempo 186
IV.9 Commutabilità e compatibilità 189
IV.10 Valori medi ed equazioni del moto 192
IV.11 Riassunto dei postulati 194
IV.12 Alcuni commenti: da Laplace a Heisenberg 195

V Alcuni sistemi semplici 207

V.1 Salto di potenziale: coefficienti di riflessione e di trasmissione 207

V.2 Barriera di potenziale simmetrica 211
V.3 Buca di potenziale rettangolare 217
V.4 Oscillatore armonico lineare 220
V.5 Moto in campo di forze centrali 225
V.6 Moto libero in tre dimensioni 227
V.7 Oscillatore armonico tridimensionale 229
V.8 Atomo idrogenoide 233

VI Rappresentazioni 243

VI.1 Formulazione di Dirac 246
VI.2 Teoria matriciale dell'oscillatore armonico lineare 258
VI.3 L'insieme degli stati coerenti 263
VI.4 Trasformazioni unitarie 268
VI.5 Operatori di rotazione 274
VI.6 Operatori tensoriali irriducibili 282
VI.7 Inversione temporale 283

VII Evoluzione temporale in meccanica quantistica 287

VII.1 Descrizione di Schrödinger 288
VII.2 Il propagatore dell'equazione di Schrödinger 290
VII.3 Descrizione di Heisenberg 296
VII.4 Descrizione di interazione 298
VII.5 Formulazione di Feynman 303
VII.6 Casi puri e casi miscela 308
VII.7 Operatore densità 311

VIII Metodi approssimati per gli stati stazionari 317

VIII.1 Il metodo variazionale 318
VIII.2 Perturbazioni indipendenti dal tempo 324
VIII.3 Lo sviluppo di Rayleigh–Schrödinger 327
VIII.4 Calcolo perturbativo per due livelli vicini 332
VIII.5 Lo sviluppo di Brillouin–Wigner 336

IX Lo spin 339

IX.1 Elettrone in campo magnetico e invarianza di gauge 341
IX.2 Effetto Aharonov–Bohm 344
IX.3 Effetto Zeeman 347
IX.4 Gli operatori di spin 349
IX.5 Evoluzione temporale di uno stato di spin 354
IX.6 Composizione di due momenti angolari 362
IX.7 Interazione spin–orbita 367

X Sistemi di molte particelle 373

X.1 Il problema a due corpi 375
X.2 Hamiltoniana di un sistema di molte particelle 381
X.3 Particelle identiche e principio di Pauli 385
X.4 Proprietà statistiche di un insieme di particelle identiche 396
X.5 Accoppiamenti LS e jj 402
X.6 Il metodo di Hartree 407
X.7 Atomo di elio 413
X.8 Il metodo di Hartree–Fock 416
X.9 Modello a shell atomico 422
X.10 Forze nucleari 425
X.11 Modello a shell nucleare 432

XI Perturbazioni dipendenti dal tempo 439

XI.1 Perturbazione di un sistema a due livelli 440
XI.2 Equazione di Schrödinger con potenziale dipendente dal tempo 445
XI.3 Sviluppo perturbativo 446
XI.4 Probabilità di transizione e regola d'oro 449
XI.5 Il teorema di Wigner-Eckart 455
XI.6 Transizioni indotte dalla radiazione 458
XI.7 Approssimazione di grandi lunghezze d'onda 462
XI.8 Regola di somma di dipolo elettrico 468
XI.9 Emissione spontanea 471

XII Processi d'urto 477

XII.1 Sezione d'urto 478
XII.2 Funzione di Green e ampiezza di diffusione 483
XII.3 Equazione di Lippmann-Schwinger 489
XII.4 Approssimazione di Born 491
XII.5 Il metodo dello sviluppo in onde parziali 495
XII.6 Determinazione degli sfasamenti per l'urto elastico 498
XII.7 Diffusione con assorbimento 506
XII.8 Teorema ottico per l'urto elastico 511
XII.9 Urto elastico di particelle identiche 512
XII.10 Operatori di Møller 515
XII.11 La matrice di scattering 522
XII.12 L'operatore di transizione 524
XII.13 Sezione d'urto e teorema ottico 527
XII.14 L'urto anelastico 529
XII.15 L'effetto fotoelettrico 532
XII.16 Proprietà di simmetria e matrice di transizione 535

A Distribuzioni e delta di Dirac 539

A.1 Distribuzioni 540

A.2 La delta di Dirac 542
A.3 Trasformate di Fourier 548

B Equazioni differenziali lineari omogenee del secondo ordine 551

B.1 Soluzione nell'intorno di un punto regolare 552
B.2 Eventuale polidromia degli integrali 553
B.3 Soluzione nell'intorno di un punto di singolarità fuchsiana 555
B.4 Equazioni totalmente fuchsiane 556
B.5 Equazioni con tre singolarità fuchsiane 559
B.6 Funzione ipergeometrica confluente 563

C Calcolo matriciale e operatori quantistici 567

C.1 Proprietà delle matrici 568
C.2 Cambiamento di base 572
C.3 Diagonalizzazione di una matrice 575

D Tabelle 579

D.1 Costanti fisiche 580
D.2 Relazioni elettromagnetiche 581
D.3 Configurazione elettronica e energia di ionizzazione degli atomi 582

Indice analitico 585

Capitolo I

Risultati di fisica classica

Alla fine del secolo XIX si era completato il quadro della fisica classica: le scienze fisiche avevano raggiunto un grado di organizzazione dell'interpretazione dei fenomeni naturali che rendeva conto in modo soddisfacente degli aspetti macroscopici. Questo era il risultato di circa tre secoli di ricerche in cui l'attenzione del filosofo, cioè di colui che ama sapere, si era finalmente concentrata anche sui fenomeni naturali affrontando dapprima il problema del moto dei corpi.

Con i *Discorsi e dimostrazioni matematiche intorno a due nuove scienze, attinenti alla meccanica e ai meccanismi locali* pubblicati a Leiden nel 1638, Galileo Galilei (1564–1642) sancisce la nascita della moderna meccanica quale fondamento di tutte le scienze. [1] Successivamente Isaac Newton (1642–1727) definisce i principi della meccanica e il nuovo metodo di matematizzare la descrizione del movimento dei corpi materiali. [2] La definitiva razionalizzazione della meccanica avviene nel 1788 con la pubblicazione a Parigi di un testo di meccanica analitica [3] del matematico torinese Giuseppe Luigi Lagrange (1736–1813). In esso si completa quel processo di unificazione tra descrizione del moto e trattazione rigorosa matematica che permette di "ridurre la teoria meccanica e l'arte di risolvere i problemi che a essa si riferiscono a formule generali, il cui semplice sviluppo fornisce tutte le equazioni necessarie per la soluzione di ciascun problema". Il successo di questo programma è fedelmente testimoniato nella ben nota affermazione di Pierre-Simon de Laplace (1749–1827): "Un'Intelligenza che conoscesse, a un dato istante, tutte le forze da cui è animata la natura e la disposizione di tutti gli enti che la compongono e che inoltre fosse sufficientemente profonda da sottomettere questi dati all'analisi, abbraccerebbe in una stessa formula i movimenti dei più grandi corpi dell'universo e degli atomi più leggeri; per essa nulla sarebbe incerto e ai suoi occhi sarebbero presenti sia il futuro che il passato". [4]

---

[1] *Le Opere di Galileo Galilei, Edizione Nazionale*, ed. Antonio Favaro, Firenze, 1890–1909, ristampe 1929–1939, 1964–1968, 20 voll.

[2] I. Newton: *Philosophiæ naturalis principia mathematica*, Iussu Societatis Regiæ, Londra, 1687 [traduzione italiana di Alberto Pola: *Principi matematici della filosofia naturale*, UTET, Torino, 1997].

[3] I due volumi del trattato *Mécanique analitique* nelle edizioni del 1811 e 1816 compaiono come volumi XI e XII nella raccolta: *Œuvres de Lagrange*, a cura di J.A. Serret, Gauthier-Villars, Parigi, 1867–1892, 14 voll.

[4] *Œuvres complètes de Laplace*, Gauthier-Villars, Parigi, 1878–1912, 14 voll.
La frase citata è nell'*Essai philosophique sur les probabilités [Saggio filosofico sulle probabilità]*, raccolto nel

In altre parole, note a un certo istante la posizione e la velocità di tutte le particelle dell'universo e le loro mutue forze di interazione, le equazioni della meccanica permettono di conoscere l'evoluzione dell'intero universo in modo perfettamente deterministico e causale. Contemporaneamente, le equazioni del moto, per esempio quelle nella forma proposta da William Rowan Hamilton (1805–1865), [5] sono reversibili, cioè prevedono che, se al presente si invertono le velocità di tutte le particelle, l'evoluzione verso il passato avvenga lungo la stessa traiettoria percorsa in senso inverso.

Anche i fenomeni macroscopici, in cui interviene il concetto di temperatura, vengono affrontati nella seconda metà del XIX secolo con questa impostazione di stampo illuministico. Il lungo travaglio che dal calorico ha portato allo sviluppo della termodinamica trae origine dalle osservazioni dell'americano Benjamin Thompson (1753–1814), divenuto nel 1792 conte di Rumford al servizio dell'esercito bavarese. Egli riconobbe *ante litteram* una nuova forma di energia quale responsabile del surriscaldamento dei fusti di cannone durante l'alesaggio, energia che non poteva che provenire dal lavoro compiuto dalle punte della fresa utilizzata. Ma l'equivalenza del calore con le altre forme di energia fu solo stabilita con il primo principio della termodinamica, espresso nel 1842 da Julius Robert von Mayer (1814–1878). [6] L'intuizione del secondo principio della termodinamica è dovuta a Sadi-Nicolas-Léonard Carnot (1796–1832) che nel 1824 ne discute alcuni aspetti [7] che restano però lettera morta fino alla loro riscoperta, operata nel 1848 da William Thomson Kelvin (1824–1907), e agli studi di James Prescott Joule (1818–1889). L'intrinseca irreversibilità dei processi naturali si scontra con l'ideale illuministico di Laplace e trova sistemazione teorica con i contributi di Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888), James Clerk Maxwell (1831–1879) e Ludwig Boltzmann (1844–1906). Il concetto di entropia, introdotto da Clausius nel 1862, si adatta bene alla teoria del calore [8] di Maxwell, basata su un modello cinetico già da lui introdotto per la dinamica dei gas [9] e si completa con il cosiddetto teorema H di Boltzmann [10] con cui si getta il ponte tra descrizione microscopica deterministica e descrizione macroscopica in termini di meccanica statistica. Il programma però trova grosse difficoltà ad essere accettato da tutti, principalmente per l'opposizione

volume VII e tradotto in italiano in: *Opere di Pierre Simon Laplace*, a cura di Orietta Pesenti Cambursano, UTET, Torino, 1967, p. 233.

[5] I fondamenti della meccanica analitica sono stati posti in una serie di lavori di Hamilton, il primo dei quali fu presentato all'Accademia Reale Irlandese il 3 dicembre 1824.
W.R. Hamilton: *Essay on the theory of systems of rays [Saggio sulla teoria dei sistemi di raggi]*, Transactions of the Royal Irish Academy **15** (1828) 69–174; **16** (1830) 1–61; **16** (1831) 93–125; **17** (1837) 1–144.

[6] J.R. Mayer: *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur [Osservazioni sulle forze della natura inanimata]*, Annalen der Chemie und Pharmacie **42** (1842) 233.

[7] S. Carnot: *Réflexions sur la puissance du feu [Riflessioni sulla potenza del fuoco]*, Bachelier, Parigi, 1824.

[8] J.C. Maxwell: *The Theory of Heat*, Longman, Londra, 1871.

[9] J.C. Maxwell: *On the dynamical theory of gases [Teoria dinamica dei gas]*, Philosophical Magazine [4] **32** (1866) 390–393; [4] **35** (1868) 129–145, 185–217; Philosophical Transactions of the Royal Society of London **157** (1867) 49–88.

[10] L. Boltzmann: *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen [Ulteriori studi sull'equipartizione del calore tra le molecole di un gas]*, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien) **66** (1872) 275–370.

della scuola inglese ispirata da Lord Kelvin [11] che con Peter Guthrie Tait (1831–1901) [12] non condivideva l'impostazione matematica di Boltzmann. Uno sviluppo più sicuro fu possibile solo dopo la pubblicazione del trattato [13] di Josiah Willard Gibbs (1839–1903), che aveva dato fondamentali contributi alla termodinamica degli stati di equilibrio e posto le basi della moderna meccanica statistica.

Su un altro versante, gli studi di ottica sono caratterizzati da una lunga polemica sulla natura della luce. Accanto alla teoria corpuscolare, proposta fin dal 1704 da Newton nel suo trattato sull'ottica, [14] si venne affermando l'ipotesi ondulatoria sostenuta da Christian Huyghens (1629–1695). [15] Ma tale ipotesi potè prevalere solo dopo che Augustin-Jean Fresnel (1788–1827) divulgò nelle sue memorie [16] del 1818, ma pubblicate nel 1826, l'esito degli esperimenti di interferenza di Thomas Young (1773–1829) [17] e soprattutto dopo che la determinazione della velocità di propagazione della luce nel vuoto e in un mezzo da parte di Armand-Hippolyte-Louis Fizeau (1819–1896) [18] e di Jean Bernard Léon Foucault (1819–1868) [19] intorno alla metà del XIX secolo diede una risposta conclusiva in suo favore.

La propagazione dei segnali luminosi trova la sua descrizione più completa nel 1873 per opera di Maxwell che raggiunge una straordinaria sintesi tra fenomeni ottici e fenomeni elettrici e magnetici. [20] Dopo i lavori iniziali di Alessandro Volta (1745–1827), Charles-Augustin de Coulomb (1736–1806), André-Marie Ampère (1775–1836), Hans Christian Oersted (1777–1851), si fece luce l'idea che fosse possibile dare una trattazione unificata dei fenomeni elettrici e magnetici in termini di campo elettromagnetico. Questo programma, sostenuto da Michael Faraday (1791–1867), si perfeziona con la veste matematica delle

---

[11] W.T. Kelvin: *Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light [Nubi del diciannovesimo secolo sulla teoria dinamica del calore e della luce]*, Philosophical Magazine **2** (1901) 1–40.
Le nubi a cui allude Kelvin erano i problemi dell'etere cosmico e dell'equipartizione dell'energia, legati rispettivamente alla difficoltà di conciliare la meccanica con l'elettromagnetismo e alla interpretazione statistica dei fenomeni termodinamici, per lui inaccettabile.

[12] P.G. Tait: *On the foundations of the kinetic theory of gases [Sui fondamenti della teoria cinetica dei gas]*, Transactions of the Royal Society of Edinburgh **33** (1886) 65–95, 251–277.

[13] J.W. Gibbs: *Elementary principles in statistical mechanics: Development with special reference to the rational foundations of thermodynamics*, Yale University Press, New Haven, Connecticut, 1902.

[14] I. Newton: *Opticks, or a treatise of the reflexions, refractions, inflexions and colour of light*, S. Smith, Londra, 1704.

[15] Ch. Huyghens: *Traité de la lumière*, P. van der Aa, Leiden, 1690.

[16] A. Fresnel: *Mémoires sur la diffusion de la lumière*, in *Mémoires de l'Académie des Sciences*, Parigi, 1826, vol. 5.

[17] T. Young: *On the theory of light and colour [Teoria della luce e del colore]*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **92** (1802) 12–24.

[18] A. Fizeau: *Sur une expérience relative à la vitesse de propagation de la lumière [Su un'esperienza relativa alla velocità di propagazione della luce]*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **29** (1849) 90–92.

[19] J. Foucault: *Méthode générale pour mesurer la vitesse de la lumière dans l'air et les milieux transparents [Metodo generale per misurare la velocità della luce nell'aria e nei mezzi trasparenti]*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **30** (1850) 551–560.

[20] J.C. Maxwell: *Treatise on electricity and magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1873, 2 voll.

equazioni di Maxwell [21] che spiegano anche i fenomeni ottici. La conferma dell'esistenza delle onde elettromagnetiche venne da una serie di esperimenti iniziati nel 1886 da Heinrich Rudolf Hertz (1857–1894).

I risultati raggiunti nell'arco di questi tre secoli costituiscono ancora oggi il fondamento irrinunciabile per ogni approccio dell'indagine fisica e certamente rappresentano il riferimento naturale per ogni progresso nella descrizione unificata dei processi fisici non solo a livello macroscopico, ma anche a livello microscopico di fisica atomica e nucleare. Perciò lo scopo di questo capitolo è di richiamare alcuni concetti fondamentali di fisica classica che sono essenziali per la formulazione e la comprensione della meccanica quantistica.

I.1 Meccanica analitica

La meccanica analitica studia il moto delle particelle di un sistema fisico supponendole puntiformi. Riconducendo l'azione esterna sul sistema e quella reciproca fra le particelle del sistema stesso a forze, che in ultima analisi sono forze conservative, la meccanica analitica stabilisce le equazioni del moto sulla base di metodi molto generali. Le equazioni risultanti sono in forma differenziale e, una volta risolte, permettono di conoscere istante per istante la posizione di tutte le particelle e quindi l'atto di moto complessivo del sistema. Anche se in linea di principio il programma della meccanica analitica può essere applicato a un numero qualsiasi di particelle, in pratica le equazioni del moto possono essere risolte in un numero limitato di casi. Tuttavia i metodi utilizzati e le quantità definite dalla meccanica analitica possiedono un significato concettuale e rivestono un ruolo propedeutico della massima importanza per ogni possibile sviluppo. [22]

Nella meccanica analitica un sistema fisico con f gradi di libertà è individuato dalla sua lagrangiana $\mathcal{L} = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$, assegnata in funzione delle *coordinate lagrangiane* $(q_1, q_2, \ldots q_f)$, collettivamente indicate con q, delle loro derivate prime $\dot{q}$ ed eventualmente del tempo t. Gli f gradi di libertà del sistema sono già depurati dei vincoli che qui e nel seguito si suppongono olonomi. [23]

---

[21] J.C. Maxwell: *A dynamical theory of electromagnetic field [Una teoria dinamica del campo elettromagnetico]*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **155** (1865) 459–512.

[22] Per una trattazione elementare degli argomenti di questo paragrafo si veda ad esempio il testo di Herbert Goldstein, Charles P. Poole, John Safko: *Classical mechanics*, Addison Wesley Publ. Co., Reading, Massachusetts, 2002 [terza edizione dell'omonimo testo di H. Goldstein del 1971 la cui prima edizione è stata tradotta in italiano a cura di Enzo Fuschini: *Meccanica classica*, Zanichelli, Bologna, 1971].
Per una trattazione dedicata ai fondamenti matematici e utile per la discussione dei problemi di stabilità, si veda il testo di Giovanni Gallavotti: *Meccanica elementare*, Boringhieri, Torino, 1980 [edizione in inglese: *The Elements of Mechanics*, Springer, New York, 1983, disponibile anche nel sito http://ipparco.roma1.infn.it/pagine/2008.html].

[23] Si definiscono olonomi i vincoli di tipo finito, esprimibili cioè mediante equazioni della forma

$$f_i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N, t) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, s),$$

che impongono restrizioni ai vettori di posizione $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ delle N particelle del sistema in esame. I gradi di libertà sono dunque $f = 3N - s$.

Ha interesse considerare sistemi soggetti a forze di tipo conservativo. Pertanto si può definire un'energia potenziale $V = V(q,t)$, posizionale ed eventualmente dipendente dal tempo t. Se $T = T(q,\dot{q},t)$ rappresenta l'energia cinetica del sistema, si ha

$$\mathcal{L}(q,\dot{q},t) = T(q,\dot{q},t) - V(q,t). \tag{1.1}$$

È noto che le equazioni del moto, dette *equazioni di Lagrange*, sono deducibili da un principio variazionale, detto di Hamilton [24] e applicato all'integrale d'azione

$$S = \int_{t_1}^{t_2} dt\, \mathcal{L}\left(q(t), \dot{q}(t), t\right), \tag{1.2}$$

con la condizione che la variazione δS si annulli per variazioni arbitrarie di q e $\dot{q}$, che rispettino le configurazioni estreme in t_1 e t_2 e tali da mantenere $t_2 - t_1$ costante (*variazione sincrona*). La condizione

$$\delta S = 0, \tag{1.3}$$

che implica una condizione di estremo (massimo o minimo) per l'azione S, significa che, fra tutti i possibili cammini che il sistema può esplorare tra t_1 e t_2, quello effettivamente percorso rende estremo l'integrale d'azione (1.2). Questa condizione può essere soddisfatta solo rispettando le equazioni del moto di Lagrange, che risultano

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} = 0. \tag{1.4}$$

Esercizio 1.1

Scrivere la lagrangiana di un oscillatore armonico monodimensionale con massa m e costante elastica k. Dedurre l'equazione del moto.

Esercizio 1.2

La lagrangiana di una particella di massa m, soggetta a forze centrali descritte da un potenziale $V(r)$, funzione della sola distanza dall'origine del sistema di riferimento, in coordinate polari ha la seguente espressione:

$$\mathcal{L} = \tfrac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2\theta\, \dot{\phi}^2) - V(r).$$

Dedurre le equazioni del moto.

[24] Cfr. n. 5 p. 2.
Per un'esposizione critica dei metodi variazionali, si veda il testo di Cornelius Lanczos: *The variational principles of mechanics*, University of Toronto Press, Toronto, 1949.

Le equazioni di Lagrange hanno il pregio di essere invarianti rispetto a una arbitraria trasformazione di coordinate; cioè, data una trasformazione invertibile del tipo

$$q' = q'(q, t), \tag{1.5}$$

le equazioni di Lagrange si riscrivono:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}'} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q'} = 0. \tag{1.6}$$

Inoltre la lagrangiana di un sistema non è univocamente definita. La trasformazione

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}' + \frac{dF}{dt}, \tag{1.7}$$

dove $F = F(q, t)$ è un'arbitraria funzione derivabile delle q e del tempo, produce una nuova lagrangiana $\mathcal{L}'$ che per la (1.3) porta alle stesse equazioni di Lagrange (1.4).

Le equazioni di Lagrange costituiscono un sistema di f equazioni differenziali del secondo ordine nel tempo per le coordinate q. Il loro integrale generale dipende da $2f$ costanti arbitrarie, che sono univocamente determinate assegnando ad esempio q e $\dot{q}$ a un certo istante e fissando quindi le *condizioni iniziali*.

Nota l'evoluzione temporale delle coordinate lagrangiane, risulta pure noto il comportamento nel tempo di una qualsiasi variabile dinamica, in quanto ogni altra quantità che caratterizza il sistema è esprimibile in funzione delle coordinate lagrangiane. Ad esempio, per una particella di massa m che si muove nello spazio ordinario a tre dimensioni con velocità $\boldsymbol{v}$ e individuata dalla posizione $\boldsymbol{r}$, il momento angolare $\boldsymbol{L}$ risulta $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times m\boldsymbol{v}$.

Esercizio 1.3

Esprimere in coordinate cartesiane e in coordinate polari le componenti del momento angolare $\boldsymbol{L}$ di una particella di massa m che si muove nello spazio tridimensionale.

Alla formulazione lagrangiana è del tutto equivalente quella hamiltoniana, [25] nella quale si definisce il *momento canonico* (o *momento coniugato* di q),

$$p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}, \tag{1.8}$$

e si introduce la funzione hamiltoniana $H = H(q, p, t)$,

$$H = p\dot{q} - \mathcal{L}, \tag{1.9}$$

[25] W.R. Hamilton: *On a general method of expressing the path of light, and of planets, by the coefficients of a characteristic function [Un metodo generale per descrivere il cammino percorso dalla luce, e dai pianeti, per mezzo dei coefficienti di una funzione caratteristica]*, Dublin University Review, 1833, pp. 795–826.

che per sistemi olonomi identifica l'energia totale:

$$H = T(p, q) + V(q, t). \tag{1.10}$$

Le equazioni del moto diventano allora

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \qquad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \tag{1.11}$$

note come *equazioni di Hamilton* in forma canonica. Esse costituiscono un insieme di $2f$ equazioni differenziali del primo ordine nel tempo per le $2f$ *variabili canoniche* (q, p). Per la loro risoluzione occorre assegnare $2f$ costanti arbitrarie, che possono essere scelte fissando ad esempio q e p a un certo istante. Parimente a quanto avviene per le equazioni di Lagrange, con la conoscenza delle condizioni iniziali le equazioni di Hamilton determinano completamente l'evoluzione temporale del sistema.

Esercizio 1.4

Scrivere la hamiltoniana di un oscillatore armonico monodimensionale con massa m e costante elastica k. Dedurre l'equazione del moto dalle equazioni di Hamilton.

Esercizio 1.5

Esprimere in coordinate cartesiane e in coordinate polari il momento coniugato di una particella di massa m, posizione $\boldsymbol{r}$ e velocità $\boldsymbol{v}$ che si muove nello spazio tridimensionale, soggetta a un campo di forze esterne, funzione solo della posizione.

Esercizio 1.6

A partire sia dalle coordinate cartesiane, sia dalle coordinate polari di una particella che si muove nello spazio tridimensionale, esprimere mediante le coordinate canoniche la componente lungo l'asse z e il modulo quadrato del momento angolare.

Esercizio 1.7

Scrivere la hamiltoniana e dedurre le equazioni di Hamilton per la particella dell'Esercizio 1.2.

Si ottiene una terza forma delle equazioni del moto ricorrendo alle *parentesi di Poisson*. [26] Date due funzioni A e B delle variabili canoniche (q, p), si definisce parentesi di Poisson la seguente espressione:

$$\{A, B\} = \sum \left[\frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q} \right], \tag{1.12}$$

[26] Siméon-Denis Poisson (1781–1840): *Mémoire sur la variation des constantes arbitraires dans les questions de mécanique [Memoria sulla variazione delle costanti arbitrarie nei problemi di meccanica]*, Journal de l'École Polytechnique **8** (1809) 226–344.

dove $\sum$ indica sommatoria sull'omesso indice che numera le variabili canoniche.

Notevoli sono alcune proprietà delle parentesi di Poisson:

$$\begin{aligned} \{A, A\} &= 0, \\ \{A, B\} &= -\{B, A\}, \\ \{A + B, C\} &= \{A, C\} + \{B, C\}, \\ \{AB, C\} &= \{A, C\}B + A\{B, C\}. \end{aligned} \tag{1.13}$$

Vale inoltre l'identità:

$$\{\{A, B\}, C\} + \{\{B, C\}, A\} + \{\{C, A\}, B\} = 0, \tag{1.14}$$

nota come *identità di Jacobi*.

Esercizio 1.8

Verificare le seguenti parentesi di Poisson tra le variabili canoniche (*parentesi di Poisson fondamentali*):

$$\{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0, \qquad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij}, \tag{1.15}$$

dove il simbolo di Kronecker δ_{ij} vale

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{per } i = j, \\ 0 & \text{per } i \neq j. \end{cases} \tag{1.16}$$

Esercizio 1.9

Verificare le seguenti parentesi di Poisson tra le componenti cartesiane del momento angolare $\boldsymbol{L}$ di una particella di massa m che si muove nello spazio tridimensionale:

$$\{L_i, L_j\} = \epsilon_{ijk}\, L_k, \tag{1.17}$$

dove il tensore totalmente antisimmetrico ϵ_{ijk} risulta

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1, & (i, j, k) = (x, y, z) \text{ ciclici}, \\ -1, & (i, j, k) = (y, x, z) \text{ ciclici}, \\ 0, & \text{altrimenti}. \end{cases} \tag{1.18}$$

Le parentesi di Poisson intervengono nel calcolo della derivata totale di una qualunque variabile dinamica del sistema. Infatti, se $Q = Q(q, p, t)$ è una tale variabile, risulta

$$\frac{dQ}{dt} = \sum \left[\frac{\partial Q}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial Q}{\partial p}\dot{p} \right] + \frac{\partial Q}{\partial t}$$

e quindi, ricorrendo alle equazioni di Hamilton (1.11), si ottiene

$$\frac{dQ}{dt} = \{Q, H\} + \frac{\partial Q}{\partial t}. \tag{1.19}$$

Le stesse equazioni di Hamilton si possono riscrivere in termini di parentesi di Poisson scegliendo per Q prima q e poi p:

$$\dot{q} = \{q, H\}, \qquad \dot{p} = \{p, H\}. \tag{1.20}$$

Le forme (1.4), (1.11) e (1.20) sono tre forme equivalenti delle equazioni del moto, la cui risoluzione risolve il problema dell'atto di moto del sistema allo studio.

Esercizio 1.10

Dalle equazioni (1.20) dedurre l'equazione del moto per un oscillatore armonico monodimensionale con massa m e costante elastica k.

Esercizio 1.11

Dalle (1.20) dedurre le equazioni del moto per la particella dell'Esercizio 1.2.

In molti problemi, invece di risolvere completamente le equazioni del moto, può essere sufficiente riconoscere l'esistenza di variabili dinamiche che si mantengono costanti durante il moto. Se Q è una *costante del moto*, cioè

$$\frac{dQ}{dt} = 0, \tag{1.21}$$

dalla (1.19) segue

$$\{Q, H\} + \frac{\partial Q}{\partial t} = 0. \tag{1.22}$$

Questa è un'equazione differenziale del primo ordine nel tempo e la variabile dinamica Q che la soddisfa si chiama *integrale primo*. Questo nome deriva dal fatto che la conoscenza di Q equivale ad avere eseguito un'integrazione sul tempo in una delle equazioni del moto, che sono in generale equazioni differenziali del secondo ordine nel tempo. Se Q non dipende esplicitamente dal tempo, cioè

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 0, \tag{1.23}$$

allora la (1.22) si riduce alla relazione

$$\{Q, H\} = 0, \tag{1.24}$$

che è condizione necessaria e sufficiente perché Q sia un integrale primo.

Esercizio 1.12

Scrivere la hamiltoniana di un oscillatore armonico tridimensionale isotropo con massa m e costante elastica k. Verificare che il momento angolare è una costante del moto.

Esercizio 1.13

Verificare che per la particella dell'Esercizio 1.2 il momento angolare è una costante del moto.

Esercizio 1.14

Alla luce dell'Esercizio precedente il moto descritto dalla lagrangiana dell'Esercizio 1.2 è un moto piano. Verificare che la corrispondente hamiltoniana può porsi nella forma seguente:

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\phi^2\right) + V(r), \tag{1.25}$$

dove

$$p_r = m\dot{r}, \qquad p_\phi = mr^2\dot{\phi}\ (= L) \tag{1.26}$$

sono i momenti coniugati delle coordinate lagrangiane r, ϕ (coordinate polari nel piano (x, y): $\theta = \pi/2$).

Esercizio 1.15

Scelto nell'Esercizio precedente il potenziale coulombiano $V(r) = -e^2/r$, verificare che anche il vettore

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{m}\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L} - \frac{e^2}{r}\boldsymbol{r}$$

è una costante del moto. [27]

---

[27] Il vettore $\boldsymbol{R}$, spesso citato come vettore di Laplace-Runge-Lenz, è fondamentale nella definizione dell'orbita classica del problema di Keplero-Coulomb: esso punta nella direzione del raggio vettore al perielio dell'orbita e ha modulo $e^2\epsilon$, dove $\epsilon = \sqrt{1 + 2L^2E/me^4}$ è l'eccentricità dell'orbita percorsa con energia E.

P. Laplace: *Traité de Mécanique Céleste*, Parigi, 1799, vol. 1, pp. 165 e segg.; *Œuvres complètes de Laplace*, Gauthiers-Villars, Parigi, 1878–1912, vol. 1, pp. 187 e segg.

Carl David Tolmé Runge (1856–1927): *Vektoranalysis*, Hirzel, Lipsia, 1919, vol. 1.

Wilhelm Lenz (1888–1957): *Über den Bewegungsverlauf und die Quantenzustände der gestörten Keplerbewegung [Evoluzione del moto e stati quantici del moto di Keplero perturbato]*, Zeitschrift für Physik **24** (1924) 197–207.

Il vettore $\boldsymbol{R}$ è stato ripreso per la descrizione quantistica dell'atomo di idrogeno (cfr. Esercizio IV.1.14) da Wolfgang Pauli (1900–1958): *Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neueren Quantenmechanik [Lo spettro dell'idrogeno dal punto di vista della nuova meccanica quantistica]*, Zeitschrift für Physik **36** (1926) 336–363.

Esercizio 1.16

Verificare le seguenti parentesi di Poisson tra le componenti del momento angolare $\boldsymbol{L}$ e del vettore $\boldsymbol{R}$ dell'Esercizio precedente:

$$\{L_i, L_j\} = \epsilon_{ijk}\, L_k, \tag{1.27}$$

$$\{L_i, R_j\} = \epsilon_{ijk}\, R_k, \tag{1.28}$$

$$\{R_i, R_j\} = -\frac{2}{m} H\, \epsilon_{ijk}\, L_k, \tag{1.29}$$

dove

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}.$$

Le equazioni del moto nella formulazione hamiltoniana si prestano a risoluzione mediante opportune trasformazioni delle variabili canoniche, dette appunto *trasformazioni canoniche*. Si definisce trasformazione canonica quella che trasforma l'insieme di variabili canoniche (q, p) nell'insieme (κ, π), tale che le parentesi di Poisson rimangano invarianti, cioè

$$\{A, B\}_{q,p} = \{A, B\}_{\kappa,\pi}, \tag{1.30}$$

dove nel primo membro A e B sono due variabili dinamiche considerate funzioni di (q, p), mentre nel secondo membro A e B sono funzioni di (κ, π). In particolare restano invarianti le *parentesi di Poisson fondamentali*

$$\{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0, \qquad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij}, \tag{1.31}$$

dove il simbolo di Kronecker δ_{ij} vale

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{per } i = j, \\ 0 & \text{per } i \neq j. \end{cases} \tag{1.32}$$

Si ha cioè anche

$$\{\kappa_i, \kappa_j\} = \{\pi_i, \pi_j\} = 0, \qquad \{\kappa_i, \pi_j\} = \delta_{ij}. \tag{1.33}$$

Le nuove variabili (κ, π) sono anch'esse canoniche, nel senso che è possibile definire una nuova funzione hamiltoniana, $K = K(\kappa, \pi, t)$, tale che le equazioni del moto per le nuove variabili siano ancora in forma canonica:

$$\dot{\kappa} = \frac{\partial K}{\partial \pi}, \qquad \dot{\pi} = -\frac{\partial K}{\partial \kappa}. \tag{1.34}$$

Esercizio 1.17

Per un oscillatore armonico lineare con massa m e costante elastica k verificare che la trasformazione

$$q = \sqrt{\frac{2A}{m\omega}}\cos\alpha, \qquad p = -\sqrt{2m\omega A}\sin\alpha,$$

con $\omega = \sqrt{k/m}$, produce nuove variabili canoniche α e A.

Esercizio 1.18

Delle nuove variabili α e A dell'Esercizio precedente, quale è la coordinata lagrangiana e quale il momento coniugato? Quali sono le dimensioni di A ? Costruire la nuova hamiltoniana e scrivere le nuove equazioni del moto.

Esercizio 1.19

Estendere al caso tridimensionale isotropo la trasformazione dell'Esercizio 1.17 e calcolare le parentesi di Poisson tra le componenti cartesiane del momento angolare $\boldsymbol{L}$ espresse in funzione delle nuove variabili canoniche. Verificare che $\boldsymbol{L}$ si conserva.

Esempio 1.1

Come risultato degli Esercizi 1.17 e 1.18, l'energia totale E di un oscillatore armonico lineare può scriversi in termini della variabile d'azione A:

$$E = \omega A, \tag{1.35}$$

dove la pulsazione ω è 2π volte la frequenza ν di oscillazione. È notevole il fatto che l'azione A si mantiene costante non solo per il singolo moto di energia E, ma anche quando, per un'azione esterna, ω varia in modo infinitamente lento. Perciò il rapporto

$$\frac{E}{\nu} = \text{costante} \tag{1.36}$$

viene detto *invariante adiabatico* del sistema.

Si può dimostrare in modo generale che l'invariante adiabatico si presenta per una qualsiasi hamiltoniana che dia origine a un moto risultante periodico. [28] Qui si può ritrovare questo risultato nel caso di un pendolo semplice su cui viene fatto del lavoro per accorciare il filo, variandone corrispondentemente la frequenza di oscillazione. [29]

[28] Il concetto di invariante adiabatico è stato introdotto da Boltzmann. Per una discusione sulla sua validità, si veda, ad esempio, il testo di Sin-Itiro Tomonaga (1906–1979): *Quantum Mechanics*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962, vol.1, app. VI.

[29] John William Strutt (Baron Rayleigh, 1842–1919): *On the pressure of vibrations [La pressione delle vibrazioni]*, Philosophical Magazine **3** (1902) 338–346.

La legge del moto del pendolo semplice, di lunghezza L e massa m,

$$-mg\sin\theta = mL\,\ddot{\theta},$$

per piccole oscillazioni fornisce

$$\theta = \theta_0\cos(\omega t + \phi),$$

dove θ è l'angolo di oscillazione rispetto alla verticale e θ_0 il suo valore massimo;

$$\omega \equiv 2\pi\nu = \sqrt{\frac{g}{L}}$$

e g è l'accelerazione di gravità. L'energia di oscillazione è

$$E = \tfrac{1}{2}m\omega^2L^2\theta_0^2 = \tfrac{1}{2}mgL\theta_0^2.$$

Se il filo viene sottoposto a trazione con tensione τ, è necessario studiare anche l'equazione che regola la parte del moto longitudinale rispetto al filo,

$$\tau - mg\cos\theta = mL\dot{\theta}^2,$$

che per piccole oscillazioni diventa

$$\tau \simeq mg(1 - \tfrac{1}{2}\theta^2) + mL\dot{\theta}^2 = mg - mg\theta_0^2\left[\tfrac{1}{2}\cos^2(\omega t + \phi) - \sin^2(\omega t + \phi)\right].$$

Se la trazione del filo è lenta rispetto al periodo di oscillazione, interessa la media temporale di τ, cioè

$$\overline{\tau} = mg + \frac{1}{4}mg\theta_0^2.$$

Allora il lavoro fatto sul pendolo per accorciare il filo di δL è

$$\delta W = -\overline{\tau}\delta L = -mg\delta L - \frac{1}{4}mg\theta_0^2\delta L.$$

Il primo termine rappresenta l'incremento di energia gravitazionale del pendolo, a seguito dell'accorciamento del filo che innalza la posizione a riposo della massa m; il secondo termine è l'incremento δE dell'energia di oscillazione. Si ha

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{1}{2}\frac{\delta L}{L}.$$

La variazione (negativa) di δL provoca però anche una variazione di ω e quindi di frequenza di oscillazione:

$$\delta\omega = 2\pi\delta\nu = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{g}{L}}\frac{\delta L}{L} = -\frac{1}{2}2\pi\nu\frac{\delta L}{L}.$$

Pertanto risulta

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{\delta\nu}{\nu},$$

da cui segue la (1.36).

A seconda di come si raggruppano le $4f$ variabili canoniche (q, p, κ, π) e di quali si scelgano quale punto di partenza, si possono definire quattro tipi di *funzioni generatrici* di trasformazioni canoniche:

$$F_1(q, \kappa, t), \quad F_2(q, \pi, t), \quad F_3(p, \kappa, t), \quad F_4(p, \pi, t). \tag{1.37}$$

A seguito dell'applicazione della trasformazione canonica, la lagrangiana

$$\mathcal{L} = p\dot{q} - H \tag{1.38}$$

si trasforma nella lagrangiana

$$\mathcal{L}' = \pi\dot{\kappa} - K. \tag{1.39}$$

Se la trasformazione è canonica, $\mathcal{L}$ e $\mathcal{L}'$ devono essere legate dalla condizione (1.7), che risulta una condizione sulla funzione generatrice F. Si scelga ad esempio $F = F_1(q, \kappa, t)$; allora

$$p\dot{q} - H = \pi\dot{\kappa} - K + \frac{dF_1}{dt} = \pi\dot{\kappa} - K + \frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\partial F_1}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial F_1}{\partial \kappa}\dot{\kappa}. \tag{1.40}$$

Siccome q e κ sono tra di loro indipendenti, l'equazione può valere solo se si annullano separatamente i coefficienti di $\dot{q}$ e $\dot{\kappa}$, cioè

$$p = \frac{\partial F_1}{\partial q}, \qquad \pi = -\frac{\partial F_1}{\partial \kappa}. \tag{1.41}$$

Perciò risulta

$$K = H + \frac{\partial F_1}{\partial t}. \tag{1.42}$$

Partendo invece dalle variabili q e π conviene utilizzare F_2. La seconda delle (1.41) suggerisce che F_2 si possa esprimere in termini di F_1:

$$F_2(q, \pi, t) = F_1(q, \kappa, t) + \kappa\,\pi. \tag{1.43}$$

Allora, riscrivendo la (1.40) con la F_1 ricavata dalla (1.43), si ottiene in modo simile

$$p = \frac{\partial F_2}{\partial q}, \qquad \kappa = \frac{\partial F_2}{\partial \pi}. \tag{1.44}$$

Con lo stesso procedimento, partendo da p e κ con F_3, si ottiene

$$q = -\frac{\partial F_3}{\partial p}, \qquad \pi = -\frac{\partial F_3}{\partial \kappa}; \tag{1.45}$$

partendo da p e π con F_4 si ottiene

$$q = -\frac{\partial F_4}{\partial p}, \qquad \kappa = \frac{\partial F_4}{\partial \pi}. \tag{1.46}$$

In ogni caso risulta sempre

$$K = H + \frac{\partial F}{\partial t}, \tag{1.47}$$

dove F è la funzione generatrice prescelta per la trasformazione canonica.

Esercizio 1.20

Costruire la trasformazione canonica che permette di passare dalle coordinate canoniche q e p alle nuove coordinate canoniche α e A per l'oscillatore armonico lineare dell'Esercizio 1.17.

Con una scelta opportuna della funzione generatrice si riesce talvolta a eliminare la dipendenza della hamiltoniana da una o più coordinate lagrangiane. Per le (1.34), i corrispondenti momenti coniugati sono costanti del moto e quindi integrali primi del sistema. Si supponga che queste coordinate lagrangiane abbiano derivata temporale costante. Relativamente a queste coordinate lagrangiane, il moto risulta allora periodico, con pulsazione uguale alla loro derivata temporale costante. Un esempio di queste coordinate lagrangiane e dei loro momenti coniugati è dato dalla variabile angolare α e dalla variabile d'azione A dell'Esercizio 1.17, in cui il moto periodico dell'oscillatore armonico è caratterizzato dalla pulsazione ω. Per analogia, in generale si chiamano *variabili angolari* le coordinate lagrangiane che non entrano nell'espressione della hamiltoniana e *variabili d'azione* i corrispondenti momenti coniugati costanti.

Un sistema con f gradi di libertà è detto *integrabile* se possiede f integrali primi indipendenti. In tal caso esiste sempre una trasformazione canonica che permette di passare dalle coordinate canoniche (q, p) alle coordinate (canoniche) angolari e d'azione (α, A), in modo che la hamiltoniana $H(q, p)$ si trasformi nella hamiltoniana $K(A)$, indipendente dalle α, e le equazioni del moto siano date dalle relazioni

$$\dot{A} = 0, \quad \dot{\alpha} = \frac{\partial K}{\partial A} \equiv \omega(A). \tag{1.48}$$

Per un sistema integrabile allora la risoluzione delle equazioni del moto è riconducibile alla determinazione delle f pulsazioni che intervengono nella dipendenza lineare dal tempo delle variabili angolari. Le condizioni iniziali fissano i valori iniziali delle variabili angolari e i valori costanti delle variabili d'azione.

È possibile dimostrare [30] che condizione necessaria e sufficiente perché un sistema con f gradi di libertà sia integrabile è che gli $f - 1$ integrali primi indipendenti A_1, $A_2, \ldots$, A_{f-1} abbiano parentesi di Poisson nulle tra di loro, oltre che con la hamiltoniana H:

$$\{A_i, A_j\} = \{A_i, H\} = 0, \qquad i, j = 1, 2, \ldots, f - 1. \tag{1.49}$$

In tal caso si dice che le $f - 1$ variabili dinamiche A_i sono *in involuzione* tra di loro e con la hamiltoniana H.

Esercizio 1.21

Individuare gli integrali primi per il moto della particella dell'Esercizio 1.2 e mostrare che il sistema è integrabile.

[30] G. Gallavotti, *loc. cit.* (n. 22 p. 4).

Una trasformazione canonica particolare è la *trasformazione identità*:

$$\begin{cases} \kappa = q, \\ p = \pi. \end{cases} \tag{1.50}$$

Essa si realizza scegliendo la seguente funzione generatrice:

$$F_2(q, \pi, t) = q\pi. \tag{1.51}$$

Tale scelta rispetta la condizione necessaria per l'invertibilità della trasformazione:

$$\det \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial \pi} \neq 0. \tag{1.52}$$

Un ruolo importante hanno le *trasformazioni canoniche infinitesimali*. Esse si possono ottenere a partire dalla trasformazione identità mediante la seguente funzione generatrice:

$$F = q\pi - \epsilon G(q, \pi, t), \tag{1.53}$$

con ϵ infinitesimo. Allora si ottiene

$$\begin{cases} \kappa = \dfrac{\partial F}{\partial \pi} = q - \epsilon \dfrac{\partial G(q, \pi, t)}{\partial \pi} = q - \epsilon \dfrac{\partial G(q, p, t)}{\partial p} + O(\epsilon^2), \\ p = \dfrac{\partial F}{\partial q} = \pi - \epsilon \dfrac{\partial G(q, \pi, t)}{\partial q} = \pi - \epsilon \dfrac{\partial G(q, p, t)}{\partial q} + O(\epsilon^2). \end{cases} \tag{1.54}$$

Ne segue

$$K = H - \epsilon \frac{\partial G}{\partial t}. \tag{1.55}$$

Può essere interessante considerare trasformazioni canoniche che lascino la hamiltoniana *invariante in forma*, tali cioè che K abbia la stessa dipendenza da (κ, π) che H ha da (q, p). Queste trasformazioni riflettono l'esistenza di simmetrie del sistema fisico in esame e l'impossibilità di distinguere la descrizione fatta con le coordinate (q, p) da quella fatta con le coordinate (κ, π). La funzione generatrice G rappresenta il *generatore* dell'operazione di simmetria associata alla trasformazione (1.54). Si può dimostrare [31] che condizione necessaria e sufficiente perché H rimanga invariante in forma è che sia

$$\frac{dG}{dt} = \frac{\partial G}{\partial t} + \{G, H\} = 0, \tag{1.56}$$

cioè che la funzione generatrice della trasformazione infinitesimale sia una costante del moto.

Se la trasformazione non dipende esplicitamente dal tempo, è

$$\{G, H\} = 0, \tag{1.57}$$

cioè il generatore G è un integrale primo. Viceversa, se vale la (1.57), nell'espressione della hamiltoniana H compare la variabile d'azione G e non la corrispondente variabile angolare su cui opera la trasformazione infinitesimale generata da G. Pertanto ogni variabile angolare, per la quale sia possibile stabilire una legge di trasformazione in accordo con la simmetria del sistema, ha associata una variabile d'azione che si conserva durante il moto.

[31] Si veda ad esempio: H. Goldstein, *loc. cit.* (n. 22 p. 4).

Esercizio 1.22

Se non dipende esplicitamente dal tempo, la hamiltoniana H è ovviamente una costante del moto. Ponendo $\epsilon = -dt$, mostrare che H è il generatore delle traslazioni temporali.

Esercizio 1.23

Se H non dipende da x, ponendo $\epsilon = -dx$, mostrare che la funzione $G = p_x$ è il generatore di una traslazione lungo l'asse x e che p_x si conserva.

Esercizio 1.24

Se H non dipende dall'angolo di rotazione ϕ (in senso antiorario) intorno all'asse z, ponendo $\epsilon = d\phi$, mostrare che la funzione $G = L_z$ è il generatore di una rotazione intorno all'asse z e che L_z si conserva.

Un altro modo elegante di risolvere le equazioni del moto è quello di utilizzare una trasformazione canonica che faccia passare dalle originali variabili canoniche (q, p) a nuove variabili canoniche (κ, π) costanti nel tempo. Ciò si realizza richiedendo per esempio che la nuova hamiltoniana K sia identicamente nulla, perché in questo caso si ottiene

$$\frac{\partial K}{\partial \pi} = \dot{\kappa} = 0, \qquad -\frac{\partial K}{\partial \kappa} = \dot{\pi} = 0. \tag{1.58}$$

Siccome $K = H + \partial F/\partial t$, ciò è possibile scegliendo F in modo da soddisfare l'equazione

$$H(q, p, t) + \frac{\partial F}{\partial t} = 0. \tag{1.59}$$

Conviene scegliere $F = F_2(q, \pi, t)$, con $p = \partial F_2/\partial q$. In tal modo si ottiene

$$H\left(q, \frac{\partial F}{\partial q}, t\right) + \frac{\partial F}{\partial t} = 0, \tag{1.60}$$

che è l'*equazione di Hamilton-Jacobi.* [32]

L'equazione di Hamilton-Jacobi si risolve mediante l'integrale di azione (1.2) che va ora considerato in generale tra una configurazione iniziale $q^{(1)}$ all'istante t_1 e un'altra configurazione $q^{(2)}$ all'istante finale t_2:

$$S\left(q^{(2)}, q^{(1)}; t_2, t_1\right) = \int_{t_1}^{t_2} dt \, \left[p\dot{q} - H(q, p, t)\right]. \tag{1.61}$$

[32] Karl Gustav Jacobi (1804–1851): *Vorlesungen über Dynamik*, 1843 [*Lezioni sulla dinamica*, pubblicate postume da Alfred Clebsch (1833–1872), Reiner, Berlino, 1866].

A tale scopo si valuti il suo differenziale considerando le due seguenti configurazioni estreme:

$$t_1' = t_1 + dt_1, \qquad q'^{(1)} = q^{(1)} + dq^{(1)}, \tag{1.62}$$

$$t_2' = t_2 + dt_2, \qquad q'^{(2)} = q^{(2)} + dq^{(2)}. \tag{1.63}$$

Risulta

$$\begin{aligned} dS &= \int_{t_1'}^{t_2'} dt\,(p'\dot{q}' - H') - \int_{t_1}^{t_2} dt\,(p\dot{q} - H) \\ &= \left[p^{(2)}\dot{q}^{(2)} - H(q^{(2)}, p^{(2)}, t)\right] dt_2 - \left[p^{(1)}\dot{q}^{(1)} - H(q^{(1)}, p^{(1)}, t)\right] dt_1 \\ &\quad + \int_{t_1}^{t_2} dt\,\delta(p\dot{q} - H). \end{aligned}$$

D'altra parte è

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} dt\,\delta(p\dot{q}) &= \int_{t_1}^{t_2} dt\,\delta p\,\dot{q} + \int_{t_1}^{t_2} dt\,p\,\delta\dot{q} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt\,\delta p\,\dot{q} + p^{(2)}\delta q^{(2)} - p^{(1)}\delta q^{(1)} - \int_{t_1}^{t_2} dt\,\dot{p}\,\delta q. \end{aligned}$$

Perciò

$$\begin{aligned} dS &= \left[p^{(2)}\dot{q}^{(2)} - H(q^{(2)}, p^{(2)}, t)\right] dt_2 - \left[p^{(1)}\dot{q}^{(1)} - H(q^{(1)}, p^{(1)}, t)\right] dt_1 \\ &\quad + p^{(2)}\delta q^{(2)} - p^{(1)}\delta q^{(1)} + \int_{t_1}^{t_2} dt\,\left[\left(\dot{q} - \frac{\partial H}{\partial p}\right)\delta p - \left(\dot{p} + \frac{\partial H}{\partial q}\right)\delta q\right]. \end{aligned}$$

Tenendo conto delle relazioni

$$\delta q^{(2)} \equiv q'(t_2) - q(t_2) = q'^{(2)} - \dot{q}^{(2)}dt_2 - q^{(2)} = dq^{(2)} - \dot{q}dt_2,$$

$$\delta q^{(1)} = dq^{(1)} - \dot{q}dt_1$$

e delle equazioni del moto (1.11), si ottiene infine

$$dS = p^{(2)}dq^{(2)} - H^{(2)}dt_2 - p^{(1)}dq^{(1)} + H^{(1)}dt_1, \tag{1.64}$$

che è un differenziale esatto. Pertanto

$$p^{(1)} = -\frac{\partial S}{\partial q^{(1)}}, \qquad p^{(2)} = \frac{\partial S}{\partial q^{(2)}}, \tag{1.65}$$

$$H^{(1)} = \frac{\partial S}{\partial t_1}, \qquad H^{(2)} = -\frac{\partial S}{\partial t_2}. \tag{1.66}$$

Le (1.65) mostrano che l'azione S data dalla (1.61) è una particolare funzione generatrice (del tipo F_1) di una trasformazione canonica. Con la seconda delle (1.65) la seconda delle (1.66) è un'equazione di Hamilton-Jacobi per la S, intendendo per $\left(q^{(2)}, p^{(2)}, t_2\right)$ le variabili (q, p, t) generiche da cui dipende la S e per $\left(q^{(1)}, p^{(1)}\right)$ le costanti arbitrarie relative all'istante iniziale t_1.

Esercizio 1.25

Costruire l'equazione di Hamilton-Jacobi per l'oscillatore armonico lineare e determinare la funzione generatrice della trasformazione canonica che la soddisfa.

Se H non dipende esplicitamente dal tempo,

$$\delta H\left(q(t), p(t)\right) = 0, \tag{1.67}$$

per lo studio del moto si può utilizzare una variante del metodo variazionale applicato all'integrale d'azione (1.2), basata su *variazioni asincrone* che rispettano le configurazioni estreme *a fissata energia*. [33] Scegliendo infatti

$$t_1' = t_1, \qquad t_2' = t_2 + dt_2, \tag{1.68}$$

il rispetto delle condizioni estreme ($dq^{(1)} = dq^{(2)} = 0$) permette di dedurre dalla (1.64) che per il moto reale è

$$\delta S = -H^{(2)} dt_2. \tag{1.69}$$

D'altra parte per la (1.67) e la (1.68) è anche

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt\; H\left(q(t), p(t)\right) = H^{(2)} dt_2. \tag{1.70}$$

Il confronto di (1.69) con (1.70) implica

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt\; p\dot{q} = 0, \tag{1.71}$$

che esprime il *principio di minima azione nella forma di Maupertuis*.

Per una forma quadratica dell'energia cinetica T del tipo

$$T = \frac{1}{2} a \dot{q}^2, \tag{1.72}$$

si può sostituire

$$p\dot{q} = 2T.$$

Allora in tal caso il principio di minima azione di Maupertuis è espresso dalla condizione

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt\; T = 0. \tag{1.73}$$

[33] Questo metodo fu proposto da Pierre-Louis de Maupertuis (1698–1759) nel 1744 ed è esposto nel secondo volume delle sue opere (*Œuvres*, Bruyset, Lione, 1756). Successivamente il metodo fu ripreso da Leonhard Euler (1707–1783) e da Giuseppe Luigi Lagrange (1736–1813).

Esercizio 1.26

Applicare il principio di minima azione di Maupertuis a una particella libera descritta da un solo grado di libertà.

Si può utilizzare questo principio per determinare la traiettoria descritta da una particella di quantità di moto $\boldsymbol{p}$ che si muove nello spazio ordinario dal punto 1 al punto 2. Indicando con ds l'elemento di traiettoria che collega il punto 1 al punto 2 la (1.71) può riscriversi

$$\delta \int_1^2 p\, ds = 0. \tag{1.74}$$

Questa condizione di estremo permette di individuare, tra le infinite possibili traiettorie da 1 a 2, quella che effettivamente viene descritta dalla particella mantenendo la sua energia costante al valore prefissato E. In presenza di potenziale V la (1.74) diventa

$$\delta \int_1^2 ds\, \sqrt{E - V} = 0. \tag{1.75}$$

In questa forma, il principio di Maupertuis acquista un'interpretazione geometrica. La traiettoria descritta dalla particella viene individuata dalla geodetica che collega il punto 1 al punto 2 sulla superficie a E costante. Su tale superficie la metrica $ds^2(E - V)$ è definita positiva ed è funzione del punto in virtù della dipendenza spaziale del potenziale V.

È bene richiamare l'attenzione sul fatto che il metodo variazionale nella forma di Hamilton utilizza variazioni sincrone che rispettano le configurazioni estreme e produce le equazioni del moto di Lagrange che sono equazioni differenziali di secondo ordine nel tempo. Invece il metodo variazionale nella forma di Maupertuis è basato su variazioni asincrone a fissata energia e quindi contiene già in sé gli effetti di un integrale primo delle equazioni del moto: di conseguenza il metodo di Maupertuis può solo determinare la traiettoria descritta durante il moto.

Esercizio 1.27

Trascurando la resistenza dell'aria, determinare la traiettoria descritta da un grave lanciato verso l'alto con inclinazione θ rispetto al piano orizzontale sulla superficie terrestre.

I.2 Macrofisica

La termodinamica studia le proprietà macroscopiche di un corpo esteso e i processi che esso subisce in seguito a scambi di energia e di materia con il resto del mondo fisico. In generale, nonostante l'elevato numero di particelle che lo costituiscono, il sistema può essere adeguatamente descritto mediante pochi parametri che ne caratterizzano lo stato interno e che sono chiamati *variabili di stato*. Esempi di variabili di stato sono la temperatura T, la

pressione p, il volume V, l'energia interna E, l'entropia S, il numero N_i di particelle della specie i-esima che compongono il sistema.

Le variabili di stato indipendenti definiscono i gradi di libertà termodinamici del sistema e, attraverso le leggi della termodinamica, fissano tutte le altre funzioni di stato. Per lo stesso sistema le variabili di stato indipendenti possono essere diverse a seconda del tipo di processo in esame e dei vincoli che sono imposti dall'esterno.

Se il numero di particelle è fissato e l'energia si mantiene costante, il sistema è *isolato* dal resto dell'universo. Un sistema invece viene detto *chiuso* se può scambiare energia, ma non materia con l'esterno, e viene detto *aperto* nel caso più generale in cui siano consentiti scambi sia di energia, sia di materia. In ogni caso, dopo un tempo sufficientemente lungo durante il quale i vincoli esterni non vengono modificati, ogni sistema raggiunge uno stato stazionario di equilibrio, in cui le sue variabili indipendenti rimangono costanti nel tempo e omogenee su tutto il sistema, fino a quando non si alterano le condizioni esterne. Per esempio, per un sistema descritto dalle variabili p, V, T, le variabili indipendenti sono due, in quanto sussiste un'equazione del tipo

$$f(p, V, T) = 0, \tag{2.1}$$

detta *equazione di stato*, che permette di conoscere lo stato termodinamico di equilibrio del sistema.

Esercizio 2.1

L'equazione di stato dei gas perfetti, gas costituiti idealmente da molecole puntiformi non interagenti, è

$$pV = n\,R\,T, \tag{2.2}$$

dove n è il numero di moli [34] e $R = 8.314$ JK^{-1}mol^{-1} è la costante dei gas perfetti. Individuare possibili variabili di stato indipendenti per trasformazioni isocore (V = costante), isoterme (T = costante) e isobariche (p = costante).

Il fatto sperimentale che due corpi, posti a contatto, raggiungano uno stato comune di equilibrio termodinamico alla stessa temperatura T è alla base del *principio zeresimo* della termodinamica, secondo il quale due corpi, ciascuno dei quali è in equilibrio termodinamico con un terzo corpo, sono in equilibrio termodinamico anche tra di loro. Questo principio giustifica la costruzione del termometro e la possibilità di misurare la temperatura di un corpo.

La conservazione dell'energia è il contenuto del *primo principio* della termodinamica, che estende agli scambi di calore il teorema di conservazione dell'energia meccanica.

[34] Una mole di gas contiene sempre un numero di molecole uguale a $N = 6.022\,141\,79(30) \times 10^{23}$. È questo il numero di Avogadro, così chiamato in omaggio ad Amadeo Avogadro (1776–1856) che nel 1811 riconobbe che volumi uguali di gas, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono un ugual numero di molecole.

Indicando con dE la variazione di energia interna, con dQ la quantità di calore ricevuta dal sistema, con dW il lavoro meccanico eseguito dal sistema e con dN_i la variazione del numero di particelle della specie i-esima, in accordo col primo principio della termodinamica il bilancio energetico del sistema fornisce la relazione generale

$$dE = dQ - dW + \sum_i \mu_i dN_i, \tag{2.3}$$

dove μ_i è il cosiddetto *potenziale chimico* della specie i-esima e rappresenta il tasso energetico richiesto per la variazione di composizione indotta da dN_i.

Con analogia meccanica, il lavoro dW può essere espresso anche in termodinamica mediante il prodotto tra una forza generalizzata Y e uno spostamento dX dovuto alla variazione di uno dei parametri del sistema associato alle sue dimensioni (gradi di libertà microscopici e estensione spaziale). Le variabili di tipo X, come il volume V, la magnetizzazione $\boldsymbol{M}$ e la polarizzazione elettrica $\boldsymbol{P}$, vengono dette *variabili estensive*; invece le variabili di tipo Y, come la pressione p, il campo magnetico $\boldsymbol{B}$ e il campo elettrico $\boldsymbol{E}$, che definiscono l'intensità delle forze generalizzate, sono dette *variabili intensive*. Perciò, per esempio, si ha

$$dW = p\, dV - \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{P} - \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{M}, \tag{2.4}$$

e in generale [35]

$$dW = -Y\, dX. \tag{2.5}$$

Esercizio 2.2

Scrivere la relazione del primo principio della termodinamica per un sistema omogeneo isolato termicamente e per un sistema chiuso.

Esercizio 2.3

Definiti il calore specifico a pressione costante,

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p, \tag{2.6}$$

e il calore specifico a volume costante,

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, \tag{2.7}$$

discutere le condizioni per cui è $C_p > C_V$ per un sistema termodinamico omogeneo, descritto dalle variabili di stato indipendenti p e V.

[35] Si conviene che la variabile estensiva X aumenti con la forza applicata Y. Eccezione a questa regola si verifica solo nel caso della pressione: aumentando la pressione *applicata*, il volume del sistema diminuisce. Coerentemente, nella (2.4) p rappresenta la pressione *interna* del sistema, cioè la pressione esercitata dal sistema sull'ambiente circostante.

Esercizio 2.4

Per un gas perfetto l'energia interna E dipende solo dalla temperatura e C_V è costante. Dimostrare che per n moli di gas perfetto è

$$E = n\, C_V\, (T - T_0), \tag{2.8}$$

dove T_0 è una temperatura di riferimento.

Esercizio 2.5

Mostrare che per una mole di gas perfetto vale la *relazione di Mayer*:

$$C_p = C_V + R. \tag{2.9}$$

Le trasformazioni da uno stato di equilibrio termodinamico iniziale a un altro finale sono distinguibili in due categorie: *reversibili* e *irreversibili*. È possibile che tutti gli stati intermedi del sistema differiscano infinitamente di poco da una situazione di equilibrio termodinamico. Nella realizzazione di un processo di questo tipo occorre che le variabili di stato cambino molto lentamente a causa dell'azione esterna, in modo da permetterne un continuo riequilibrio all'interno del sistema. Queste trasformazioni sono perciò dette *quasi-statiche* e sono di difficile attuazione; se però non sono accompagnate da effetti dissipativi, queste trasformazioni possono essere invertite, col risultato di raggiungere di nuovo lo stato iniziale di partenza senza produrre alcun cambiamento nel resto dell'universo. Perciò in tal caso vengono chiamate trasformazioni reversibili.

Invece la maggior parte dei processi in natura è di tipo irreversibile, con trasformazioni che avvengono spontaneamente attraverso stati intermedi non riproducibili e lontani dalla condizione di equilibrio termodinamico, anche se poi il risultato finale è ancora uno stato di equilibrio. Mentre il tempo è un parametro che non gioca un ruolo particolare nei processi reversibili, che sono invarianti per riflessioni temporali, [36] si può dire che il senso del tempo acquista significato proprio in virtù dell'esistenza dei processi irreversibili e del secondo principio della termodinamica.

Il *secondo principio* della termodinamica stabilisce l'impossibilità di totale conversione dell'energia interna del sistema in lavoro meccanico verso l'esterno. Ciò è conseguenza di uno stato di disordine interno che impedisce la necessaria coerenza d'azione di tutte le particelle del sistema per compiere lavoro.

Per caratterizzare questo stato di disordine è conveniente introdurre l'*entropia* S, che è una funzione di stato e il cui differenziale è perciò un differenziale esatto. Allora un'espressione del secondo principio della termodinamica consiste nella *diseguaglianza di*

[36] Invertendo il senso del tempo il processo si inverte ripercorrendo a rovescio la sua storia, così come invariante per inversioni temporali è tutta la meccanica analitica.

Clausius,

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \tag{2.10}$$

valida per trasformazioni infinitesimali che coinvolgono scambi di calore dQ alla temperatura T. Il segno di uguale nella (2.10) si verifica esclusivamente nel caso in cui la trasformazione sia reversibile. Se il sistema è isolato termicamente, $dQ = 0$. Allora

$$dS \geq 0, \tag{2.11}$$

e acquista senso l'affermazione di Clausius [37] che l'entropia dell'universo non può che aumentare: la situazione di entropia massima corrisponde all'equilibrio termodinamico di un sistema isolato.

Combinando il primo e il secondo principio della termodinamica (equazioni (2.3), (2.5) e (2.10)), per trasformazioni reversibili si trova

$$T\,dS = dE - Y\,dX - \sum_i \mu_i dN_i, \tag{2.12}$$

da cui si ricavano le seguenti relazioni:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{X,N_i} = \frac{1}{T}, \tag{2.13}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{E,N_i} = -\frac{Y}{T}, \tag{2.14}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{E,X,N_{i\neq j}} = -\frac{\mu_j}{T}, \tag{2.15}$$

che rappresentano *equazioni di stato* per il sistema termodinamico. Esse determinano il comportamento del sistema sottoposto a trasformazioni reversibili. La loro forma esplicita dipende dall'espressione dell'entropia.

Esercizio 2.6

Riscrivere la (2.12) per n moli di gas perfetto.

[37] R. Clausius: *Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie [Varie forme di equazioni fondamentali della teoria meccanica del calore convenienti per le applicazioni]*, Annalen der Physik **125** (1865) 353–400.
La scelta del nome "entropia" è stata fatta da Clausius in modo improprio, riprendendo il vocabolo greco ἐντροπή che significa "trasformazione".

Esercizio 2.7

Partendo dalla (2.12), ricavare la seguente espressione per l'entropia di n moli di gas perfetto:

$$S = n\, C_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n\, R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right), \tag{2.16}$$

dove T_0, V_0 sono la temperatura e il volume di uno stato di riferimento.

Esercizio 2.8

Per un sistema termodinamico descritto dalle variabili di stato indipendenti p e V, mostrare che vale la relazione

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \tag{2.17}$$

L'entropia è una funzione di stato che, oltre ad essere una variabile estensiva, è anche una quantità additiva: l'entropia dell'intero sistema è la somma delle entropie dei singoli sottoinsiemi indipendenti che compongono il sistema totale. Da un punto di vista matematico questa proprietà si traduce nel fatto che l'entropia $S = S(E, X, N_i)$ è una funzione omogenea del primo ordine nelle variabili estensive del sistema:

$$S(\lambda E, \lambda X, \lambda N_i) = \lambda S(E, X, N_i).$$

Perciò

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\lambda S) = S = \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda E}\right)_{X,N_i} E + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda X}\right)_{E,N_i} X + \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda N_j}\right)_{E,X,N_{i\neq j}} N_j.$$

Tenendo conto delle (2.13) – (2.15), si ottiene quindi

$$S = \frac{E}{T} - \frac{YX}{T} - \sum_i \frac{\mu_i N_i}{T}, \tag{2.18}$$

che è l'*equazione fondamentale della termodinamica*. La (2.18) contiene tutte le informazioni termodinamiche possibili sul sistema. Una volta nota l'entropia, le equazioni di stato (2.13) – (2.15) completano la descrizione del sistema nell'ambito della *termodinamica degli stati di equilibrio*.

Ogni altra funzione di stato, utile nello studio del sistema termodinamico, è ottenibile in funzione delle variabili estensive E, X, N_i e dell'entropia S. Per esempio, si definiscono l'*entalpia*, [38]

$$H = E + pV, \tag{2.19}$$

[38] Purtroppo lo stesso simbolo H viene usato in meccanica analitica per la hamiltoniana e in termodinamica per l'entalpia.

l'*energia libera* (*di Helmholtz*),

$$F = E - TS, \tag{2.20}$$

e l'*energia libera* (*di Gibbs*),

$$G = E - TS - YX. \tag{2.21}$$

Esercizio 2.9

Per un sistema termodinamico descritto dalle variabili di stato indipendenti p e V, mostrare che le variazioni infinitesimali di energia interna, di entalpia, di energia libera di Helmholtz e di energia libera di Gibbs sono date dai seguenti differenziali esatti:

$$dE = TdS - pdV, \tag{2.22}$$

$$dH = TdS + Vdp, \tag{2.23}$$

$$dF = -pdV - SdT, \tag{2.24}$$

$$dG = Vdp - SdT. \tag{2.25}$$

Esercizio 2.10

Dai risultati (2.22) – (2.25) dedurre le seguenti relazioni:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \tag{2.26}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \tag{2.27}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \tag{2.28}$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \tag{2.29}$$

che sono dette *equazioni di Maxwell*, valide per ogni stato di equilibrio termodinamico di un sistema descritto dalle variabili p, V e T.

Esercizio 2.11

Per lo stesso sistema dell'Esercizio 2.9 dedurre la relazione

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{2.30}$$

Per un sistema omogeneo, combinando primo e secondo principio della termodinamica (equazioni (2.3) e (2.10)) si trova un limite superiore al lavoro meccanico che il sistema può

compiere:

$$dW \leq TdS - dE. \tag{2.31}$$

Se il sistema è in equilibrio termico con l'ambiente, questo lavoro deriva dall'energia che il sistema, secondo la (2.20), possiede sotto forma di energia libera (di Helmholtz):

$$dW \leq -dF. \tag{2.32}$$

Non tutta l'energia interna E è dunque convertibile in lavoro meccanico, ma solo quella frazione, $F = E - TS$, depurata del termine entropico che dà una misura del grado di disordine all'interno del sistema.

Se il sistema, oltre che in equilibrio termico con l'ambiente, è anche isolato meccanicamente ($dW = 0$), dalla (2.32) segue

$$dF \leq 0, \tag{2.33}$$

che è una condizione di equilibrio termodinamico: il sistema evolve verso la situazione di energia libera minima. Perciò l'energia libera in questo caso gioca il ruolo di un *potenziale termodinamico*, [39] analogo al potenziale meccanico i cui valori estremi definiscono una situazione di equilibrio meccanico.

Anche l'energia libera (di Gibbs) è un potenziale termodinamico. Per trasformazioni in equilibrio termico con l'ambiente, che avvengano a Y = costante, risulta

$$dG \leq 0. \tag{2.34}$$

Esempio 2.1

Si vuole determinare la configurazione di equilibrio termodinamico per due gas perfetti posti in equilibrio termico con l'ambiente, rispettivamente nei volumi V_1 e V_2, separati da una parete mobile all'interno del volume costante $V = V_1 + V_2$. Il sistema complessivo è isolato meccanicamente: lo spostamento della parete che separa i due volumi non è responsabile di lavoro meccanico esterno. Perciò si può applicare la (2.33), con F uguale alla somma delle energie libere dei due gas:

$$F = F_1 + F_2 = E_1 - TS_1 + E_2 - TS_2.$$

Derivando rispetto a V_1 (oppure a V_2) e uguagliando la derivata a zero, si ha una condizione necessaria per l'esistenza di un minimo di F. Ricordando le espressioni (2.16) per l'entropia e (2.8) per l'energia interna del gas perfetto, si ottiene

$$\frac{1}{T}\frac{dF}{dV_1} = -n_1 R\frac{1}{V_1} - n_2 R\left(-\frac{1}{V - V_1}\right) = 0,$$

cioè:

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}. \tag{2.35}$$

[39] Lo stesso ruolo è assunto dall'entropia per i sistemi isolati, eq. (2.11).

Le concentrazioni molari dei due gas in equilibrio sono uguali nei due volumi V_1 e V_2: di conseguenza anche le pressioni esercitate dai due gas sulla parete mobile sono uguali e la parete si sistema in modo da separare V_1 e V_2 in accordo con la (2.35).

L'ipotesi atomistica della struttura della materia permette di considerare un corpo esteso macroscopico come costituito da numerose particelle, a ciascuna delle quali si applicano i metodi della meccanica analitica per studiarne il moto. Le proprietà macroscopiche del corpo derivano in linea di principio dalla risoluzione del sistema di equazioni che determinano il moto microscopico. Però, anche supponendo di conoscere le forze reciproche tra le particelle e utilizzando i più sofisticati elaboratori elettronici, il problema in pratica diventa rapidamente insolubile con l'aumentare del numero di particelle. D'altra parte, non appare neppure utile conoscere istante per istante posizione e velocità di ogni singola particella quando sperimentalmente si ha accesso solo a pochi parametri macroscopici quali, ad esempio, temperatura, pressione, conducibilità elettrica, stato di magnetizzazione, concentrazione, ecc.

Tuttavia, se l'ipotesi atomistica è fondata, deve essere possibile stabilire una connessione tra descrizione microscopica e descrizione macroscopica quale risultato di un processo di media sulle informazioni microscopiche relative al moto individuale delle singole particelle. È questo il programma della meccanica statistica avviato da Maxwell e Boltzmann. [40]

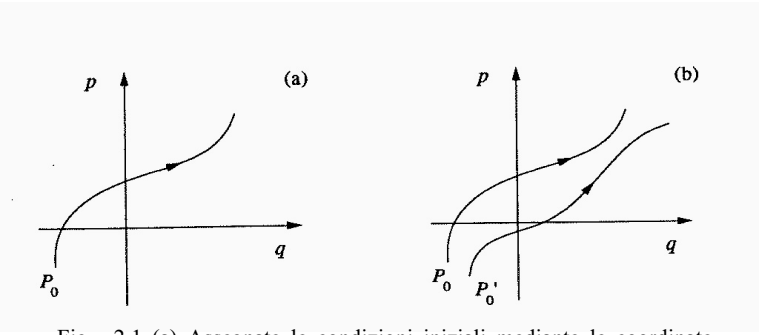

Fig. 2.1 (a) Assegnate le condizioni iniziali mediante le coordinate (q, p) del punto P_0, le equazioni del moto determinano univocamente la traiettoria nello spazio delle fasi percorsa dal punto rappresentativo del sistema. (b) A condizioni iniziali distinte corrispondono traiettorie distinte che non si intersecano nello spazio delle fasi.

L'atto di moto di un sistema di particelle, descritto da $2f$ variabili canoniche (q, p), può essere visualizzato assegnando le coordinate (q, p) di un punto rappresentativo del sistema

[40] Per una trattazione della meccanica statistica in riferimento anche alla termodinamica di non equilibrio, si vedano i testi di Radu Balescu: *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, J. Wiley & Sons, New York, 1975, e di L.E. Reichl: *A Modern Course in Statistical Physics*, seconda edizione, John Wiley, New York, 1998.

in un opportuno spazio, detto *spazio delle fasi*, a $2f$ dimensioni. Istante per istante, la risoluzione delle equazioni del moto fornisce i valori (q, p) che costituiscono le coordinate del punto rappresentativo nello spazio delle fasi. Al moto del sistema corrisponde dunque una traiettoria nello spazio delle fasi percorsa dal punto rappresentativo. Siccome il moto è univocamente determinato dalle condizioni iniziali, non c'è possibilità di incrocio nello spazio delle fasi per due traiettorie corrispondenti a moti distinti (fig. 2.1).

Esercizio 2.12

Determinare la traiettoria descritta nello spazio delle fasi dal punto che rappresenta il moto di un oscillatore armonico lineare. Che cosa rappresenta l'area racchiusa dalla traiettoria dopo un periodo di oscillazione?

Esercizio 2.13

Se nell'Esercizio precedente si usano variabili d'angolo e d'azione, come risulta la traiettoria descritta dal punto rappresentativo?

Esercizio 2.14

Come può essere determinata la traiettoria del punto rappresentativo nello spazio delle fasi nel caso di un sistema integrabile?

Esercizio 2.15

Studiare la traiettoria descritta nello spazio delle fasi dal punto rappresentativo corrispondente al seguente sistema:

$$\dot{p} = \omega_1, \qquad \dot{q} = \omega_2,$$

con le limitazioni

$$0 < p < 1, \qquad 0 < q < 1.$$

Discutere le soluzioni ottenute quando il rapporto ω_1/ω_2 è un numero razionale oppure è un numero irrazionale.

Se la risoluzione delle equazioni del moto non è esatta o comunque la conoscenza di (q, p) è solo approssimata, non si riesce ad individuare con assoluta precisione la posizione del punto rappresentativo nello spazio delle fasi (fig. 2.2): si può solo parlare della *probabilità* di trovare tale punto rappresentativo all'interno di un dato volumetto dello spazio delle fasi. Alternativamente, volendo descrivere solo lo stato macroscopico di un sistema, senza specificare completamente una delle particolari configurazioni dinamiche microscopiche corrispondenti, si può considerare simultaneamente un numero grandissimo di repliche dello stesso sistema fisico, in modo da includere ogni combinazione concepibile di configurazioni e di velocità corrispondente allo stesso stato termodinamico. [41] L'insieme

[41] È questo l'insieme statistico considerato da J.W. Gibbs, *loc. cit.* (n. 13 p. 3).

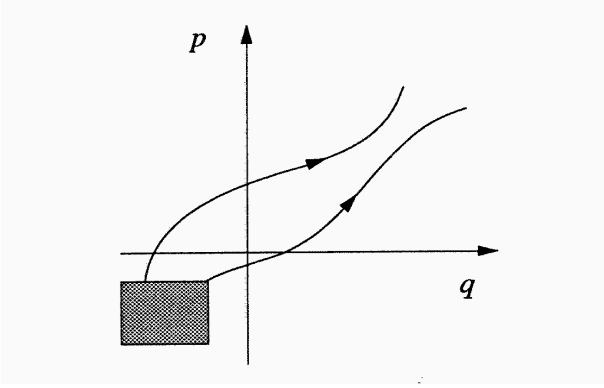

Fig. 2.2 La conoscenza approssimata delle coordinate (q, p) a un certo istante non permette di prevedere quale traiettoria nello spazio delle fasi viene poi percorsa dal punto che rappresenta il sistema.

dei punti rappresentativi di queste repliche si distribuisce nello spazio delle fasi addensandosi o sparpagliandosi a seconda di quanto precisamente vengono definite le condizioni iniziali. Si può così seguire l'evoluzione del sistema allo studio, considerando l'evoluzione della distribuzione dell'insieme di punti rappresentativi.

Indicata con $\rho(q, p, t)$ la densità di questa distribuzione, $\rho(q, p, t)dq\,dp$ costituisce la frazione del numero di repliche del sistema cui corrisponde un punto rappresentativo situato nell'elemento di volume $dq\,dp$ dello spazio delle fasi. La variazione nell'unità di tempo del numero di punti rappresentativi all'interno di un arbitrario volumetto dello spazio delle fasi è determinata dal bilancio del numero di punti che attraversano nell'unità di tempo la superficie che lo delimita. Perciò si stabilisce un'*equazione di continuità* per la ρ [42]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\rho\, \boldsymbol{u}) = 0, \tag{2.36}$$

dove $\boldsymbol{u}$ è la velocità, di componenti $(\dot{q}, \dot{p})$, con cui si muovono i punti rappresentativi nello spazio delle fasi. Sviluppando la divergenza si ottiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p}\dot{p} \right) + \rho \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u} = 0. \tag{2.37}$$

Ma l'ultimo addendo nel primo membro si annulla grazie alle equazioni del moto:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u} = \sum \left(\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} \right) = \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = 0. \tag{2.38}$$

[42] Il simbolo vettoriale $\boldsymbol{\nabla}$ è detto *nabla* e ha componenti cartesiane $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$. Pertanto, moltiplicato scalarmente per un vettore $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{a}$, ne rappresenta la divergenza; quando moltiplicato vettorialmente per il vettore $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{a}$, ne fornisce il rotore. Applicato a una funzione ϕ, $\boldsymbol{\nabla} \cdot \phi$, ne produce invece il gradiente.

Pertanto la (2.36) diventa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0. \tag{2.39}$$

che è l'*equazione di Liouville*. [43] Per la (1.19) ciò significa che è

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \tag{2.40}$$

cioè la ρ è una costante del moto. Questo risultato va sotto il nome di *primo teorema di Liouville* e costituisce il teorema di conservazione della densità nello spazio delle fasi.

Il *secondo teorema di Liouville* deriva dalla (2.38), per la quale il flusso dei punti rappresentativi nello spazio delle fasi possiede divergenza nulla. Pertanto la densità di punti rappresentativi si mantiene costante nel tempo e il loro flusso nello spazio delle fasi corrisponde a quello di un fluido incomprimibile (fig. 2.3).

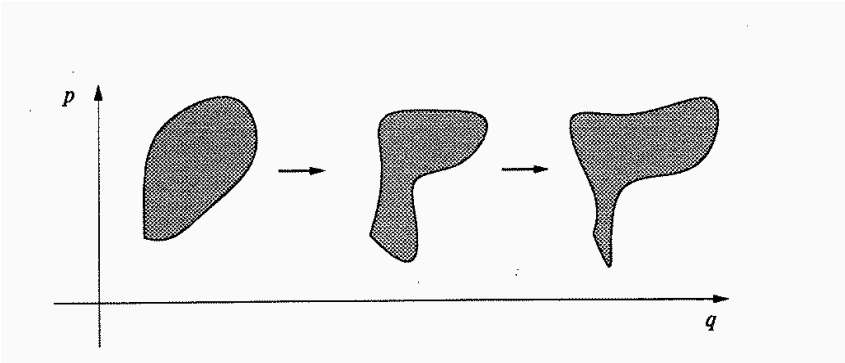

Fig. 2.3 Conservazione del volume nello spazio delle fasi come conseguenza dei teoremi di Liouville.

In condizioni di *equilibrio statistico* si ha anche

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \tag{2.41}$$

e quindi

$$\{\rho, H\} = 0. \tag{2.42}$$

[43] Joseph Liouville (1809–1882) è autore di oltre 400 articoli e memorie su vari aspetti di matematica pura e applicata, con significativi contributi alla teoria dei numeri, delle equazioni algebriche e dei gruppi. Molti di questi lavori costituiscono i primi 39 volumi della rivista *Journal de Mathematiques pures et appliquées*, da lui pubblicati tra il 1836 e il 1874.

In questo caso la densità di distribuzione risulta un integrale primo, funzione degli integrali primi del moto microscopico.

La conoscenza della ρ permette di calcolare il valor medio di una qualunque variabile dinamica $A = A(q, p)$ mediante la relazione [44]

$$\langle A \rangle = \int dq \int dp\, A(q, p)\, \rho(q, p, t), \tag{2.43}$$

Siccome per l'equazione di Liouville (2.39) la densità ρ è costruita a partire dalla hamiltoniana che descrive il moto microscopico delle particelle del sistema, la relazione (2.43) stabilisce il legame voluto tra la descrizione microscopica della meccanica analitica e quella statistica macroscopica della termodinamica.

Per completare questo collegamento è necessario costruire con la ρ anche l'espressione esplicita dell'entropia. L'entropia è una funzione additiva, mentre la distribuzione ρ di un sistema è il prodotto delle ρ corrispondenti ai sottoinsiemi separati. Perciò si garantisce l'additività dell'entropia ricorrendo alla funzione logaritmo. L'argomento del logaritmo deve legare l'entropia al grado di disordine microscopico del sistema, cioè al numero di modi in cui è possibile realizzare lo stesso stato termodinamico partendo da configurazioni microscopiche per le N particelle del sistema. Con Boltzmann si può assumere la funzione $\ln(C^N \rho)$, dove C^N è un'opportuna costante che rende adimensionale il prodotto $C^N \rho$. L'entropia del sistema in equilibrio è allora definita dalla seguente media d'insieme:

$$S = -k \int dq \int dp\, \rho(q, p) \ln \left(C^N \rho(q, p) \right), \tag{2.44}$$

dove il segno negativo rende S definita positiva; la costante k è la *costante di Boltzmann*,

$$k = 1.380\,6504(24) \times 10^{-23} \mathrm{JK}^{-1}, \tag{2.45}$$

e serve per ristabilire le corrette dimensioni di S. La ρ non dipende esplicitamente dal tempo nella (2.44) per l'ipotesi di equilibrio statistico.

La soluzione dell'equazione di Liouville è notevolmente semplificata se al flusso dei punti rappresentativi nello spazio delle fasi si impongono condizioni capaci di riprodurre la situazione di equilibrio termodinamico. Per un sistema isolato l'unica variabile dinamica (microscopica) importante nella descrizione macroscopica è l'energia, che si mantiene costante. Le possibili traiettorie dei punti rappresentativi del sistema sono perciò confinate sulla superficie a energia costante. Se, a meno di un insieme di misura nulla, tutti i punti di questa superficie sono raggiungibili seguendo il flusso dei punti rappresentativi, si dice che il flusso è *ergodico*. [45]

---

[44] Si supppone che sia $\int dq \int dp\, \rho(q, p, t) = 1$. Cfr. eq. (2.47) più avanti.

[45] Un esempio di flusso ergodico è fornito dalla soluzione dell'Esercizio 2.15 quando ω_1/ω_2 è uguale a un numero

Il criterio per riconoscere il flusso ergodico è stato precisato da Birkhoff [46] e si basa sulla possibilità di identificare il risultato di medie temporali di funzioni dei punti dello spazio delle fasi con medie spaziali sulla superficie a energia costante. Questa possibilità significa che il punto rappresentativo in media spende tempi uguali su aree uguali della superficie a energia costante. Ne deriva che la probabilità di trovarlo in un intorno di un prefissato punto è uguale all'area dell'intorno stesso e indipendente dal tempo. Perciò tutti gli stati sulla superficie di energia sono equiprobabili, in accordo con l'idea di equilibrio termodinamico.

L'insieme statistico che realizza il flusso ergodico per un sistema isolato con energia compresa tra E ed $E + \Delta E$ è stato chiamato da Gibbs *insieme microcanonico*. La corrispondente densità ρ risulta

$$\rho(q,p) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E,V,N)}, & \text{per } E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E\,, \\ 0, & \text{altrimenti}\,, \end{cases} \tag{2.46}$$

dove $\Omega(E,V,N)$ è la frazione di volume dello strato compreso tra le superfici E ed $E+\Delta E$. La densità relativa all'insieme microcanonico è indipendente dal tempo ed è una soluzione stazionaria dell'equazione di Liouville. Inoltre il suo integrale esteso a tutto lo spazio delle fasi risulta uguale a 1:

$$\int dq \int dp\; \rho(q,p) = 1, \tag{2.47}$$

in accordo con l'interpretazione della ρ come densità di probabilità di trovare il punto rappresentativo del sistema all'interno dello spazio delle fasi.

Esercizio 2.16

Sostituendo la (2.46) nella (2.44) trovare l'espressione esplicita dell'entropia: [47]

$$S = k\,\ln\left(\frac{\Omega(E,V,N)}{C^N}\right). \tag{2.48}$$

irrazionale, per cui la traiettoria è densa nel quadrato $[0 < q < 1, 0 < p < 1]$. Invece, quando ω_1/ω_2 è uguale a un numero razionale la traiettoria è periodica.
Il termine *ergodico* deriva dai vocaboli greci ἔργον = *lavoro* (inteso come *energia*) e ὁδός = *cammino* ed è stato coniato da L. Boltzmann: *Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik [Analogie meccaniche del secondo principio fondamentale della termodinamica]*, Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelle Journal) **100** (1887) 201–212. Cfr. anche il §10 dell'articolo di Paul e Tatiana Ehrenfest: *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik [Fondamenti concettuali dell'interpretazione statistica nella meccanica]*, Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften IV 2, II, Teubner, Lipsia, 1912.

[46] George David Birkhoff (1884–1944): *Proof of the Ergodic Theorem [Dimostrazione del teorema ergodico]*, Proceedings of the National Academy of Science (U.S.) **17** (1931) 656–660.

[47] In fisica classica il valore della costante C^N resta indeterminato, ma ciò non costituisce una difficoltà perché in fisica classica si considerano solo *variazioni* di entropia. Con argomenti di meccanica quantistica si può riconoscere

Anche per un sistema chiuso, in equilibrio termico con l'ambiente alla temperatura T, l'equazione di Liouville ammette una soluzione stazionaria. Imponendo che l'entropia (2.44) sia massima, col vincolo di un prefissato valore medio dell'energia interna, si ottiene

$$\rho(q,p) = \frac{1}{C^N Z} e^{-\beta H(q,p)}, \tag{2.49}$$

dove il parametro β risulta

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{2.50}$$

Nella (2.49) la funzione Z, detta *funzione di partizione*, [48] è definita dalla relazione

$$Z = \frac{1}{C^N} \int dq \int dp\, e^{-\beta H(q,p)} \tag{2.51}$$

e serve a garantire anche in questo caso la (2.47).

Esercizio 2.17

La hamiltoniana di una mole di gas perfetto monoatomico è

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}. \tag{2.52}$$

Mostrare che la funzione di partizione associata è

$$Z = \frac{V^N}{C^N} (2\pi mkT)^{3N/2}, \tag{2.53}$$

dove V è il volume occupato dal gas.

Sistemi in relazione con una grande riserva di energia a temperatura costante T, descritti dalla densità (2.49), sono associati a quelli che Gibbs definì come *insiemi canonici*.

L'energia totale di un sistema in equilibrio termico con l'ambiente alla temperatura T, si calcola inserendo la (2.49) nella (2.43) applicata alla hamiltoniana, col seguente risultato:

$$E \equiv \langle H \rangle = \frac{\displaystyle\int dq \int dp\, H(q,p)\, e^{-\beta H(q,p)}}{\displaystyle\int dq \int dp\, e^{-\beta H(q,p)}}. \tag{2.54}$$

che per un sistema di N particelle classiche, in linea di principio distinguibili una dall'altra, C^N è uguale a h^{3N}, dove h si identifica con la costante di Planck (cfr. Tab. D.1). Per particelle quantistiche (indistinguibili tra di loro), risulta $C^N = N!h^{3N}$.

[48] La funzione di partizione viene solitamente indicata col simbolo Z, iniziale del vocabolo tedesco *Zustandsumme* (= *somma sugli stati*), utilizzato da Boltzmann per chiamare l'integrale che compare nella (2.51).

Equivalentemente, ricorrendo alla funzione di partizione (2.51), si può scrivere

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \tag{2.55}$$

Esercizio 2.18

Utilizzando la (2.55) mostrare che l'energia interna di una mole di gas perfetto monoatomico è

$$E = \frac{3}{2} R T, \tag{2.56}$$

dove

$$R = kN \tag{2.57}$$

è la costante dei gas perfetti.

Esercizio 2.19

La hamiltoniana di un insieme di N oscillatori armonici è

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \tfrac{1}{2} m\omega^2 r_i^2 \right).$$

Calcolare la funzione di partizione e mostrare che l'energia media dell'insieme è

$$E = 3RT. \tag{2.58}$$

Calcolare il calore specifico a volume costante.

La funzione di partizione gioca un ruolo fondamentale nel collegamento tra descrizione microscopica e descrizione termodinamica. Infatti, per quanto visto in precedenza, dall'energia interna E e dall'entropia S è possibile risalire a ogni altra funzione di stato termodinamica. La (2.55) fornisce il legame tra funzione di partizione e energia. Si può inoltre dimostrare che l'entropia associata a un insieme canonico risulta

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z. \tag{2.59}$$

Esercizio 2.20

Ricorrendo alla definizione statistica (2.44) dell'entropia e alla soluzione (2.49) dell'equazione di Liouville per un insieme canonico, dimostrare la (2.59).

Esercizio 2.21

Utilizzando la (2.56) e la (2.59), mostrare che l'entropia di una mole di gas perfetto monoatomico è

$$S = S_0 + R \ln V + \frac{3}{2} R \ln T, \tag{2.60}$$

dove

$$S_0 = \frac{3}{2} R + k \ln \left(\frac{(2\pi m k)^{3N/2}}{C^N} \right). \tag{2.61}$$

La meccanica statistica è dunque in grado di fissare il valore dell'entropia, senza bisogno di ricorrere a uno stato di riferimento come avviene con l'equazione (2.16) in termodinamica classica. [49]

Note l'energia e l'entropia, si può derivare ogni altra funzione di stato: per esempio, l'energia libera (di Helmholtz) è

$$F = E - TS = -kT \ln Z. \tag{2.62}$$

Quindi l'uso della funzione di partizione completa il collegamento tra meccanica analitica e termodinamica, stabilito attraverso il quadro dell'insieme statistico di punti rappresentativi nello spazio delle fasi.

In questo ambito è importante il *teorema di equipartizione dell'energia*. [50]

---

[49] La (2.60) è nota come legge di Sackur-Tetrode per l'entropia di una mole di gas perfetto. Per la sua derivazione originale era necessario ipotizzare una misteriosa suddivisione dello spazio delle fasi in celle di volume h^3: ciò permetteva di valutare correttamente il valore della costante C^N che compare nella funzione di partizione e nelle funzioni di stato da essa derivate (cfr. Esercizio 2.16 e n. 47 p. 33).
Otto Sackur: *Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme [L'applicazione della teoria cinetica dei gas a problemi chimici]*, Annalen der Physik **36** (1911) 958–989; *Die universelle Bedeutung des sogenannten elementaren Wirkungsquantums [Il significato universale del cosiddetto quanto d'azione elementare]*, Annalen der Physik **40** (1912) 67–86.
Hugo Tetrode: *Bemerkungen über den Energieinhalt einatomiger Gase und über die Quantentheorie für Flüssigkeiten [Osservazioni sul contenuto energetico dei gas monoatomici e sulla teoria quantistica per i fluidi]*, Physikalische Zeitschrift **14** (1913) 212–214; *Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum [La costante chimica dei gas e il quanto d'azione elementare]*, Annalen der Physik **38** (1912) 434–442.

[50] Una prima formulazione di questo teorema, che appariva piuttosto un principio, è dovuta a John James Waterstone: *On the physics of media that are composed of free and perfectly elastic molecules in a state of motion [Fisica dei mezzi composti da molecole in moto, libere e perfettamente elastiche]*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **183** (1893) 1–79. Questo lavoro era stato presentato senza riscuotere alcun interesse della *Royal Society* nel 1845 e fu pubblicato per merito di Lord Rayleigh solo molto più tardi. La prima dimostrazione del teorema si trova in J.C. Maxwell: *Illustrations of the dynamical theory of gases [Illustrazioni della teoria dinamica dei gas]*, Philosophical Magazine **20** (1860) 21–37. La sua generalizzazione a particelle dotate di gradi di libertà interni è dovuta a L. Boltzmann: *Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten [Studi sull'equipartizione della forza viva tra punti materiali in moto]*, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien) **58** (1868) 517–560.
La successiva estensione al caso di una hamiltoniana qualsiasi fatta da J.C. Maxwell (*On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points [Il teorema di Boltzmann sulla distribuzione media di energia in un sistema di punti materiali]*, Transactions of the Cambridge Philosophical Society **12** (1878)

Se la hamiltoniana di un sistema di particelle è una forma quadratica delle variabili canoniche,

$$H(q,p) = ap^2 + bq^2, \tag{2.63}$$

il teorema di equipartizione dell'energia stabilisce che l'energia media E per grado di libertà è

$$E = kT. \tag{2.64}$$

Infatti

$$E = \frac{\displaystyle\int dq \int dp\,(ap^2 + bq^2)\,e^{-\beta H(q,p)}}{\displaystyle\int dq \int dp\,e^{-\beta H(q,p)}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int dp\,e^{-\beta a p^2} - \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int dq\,e^{-\beta b q^2}.$$

Ricordando l'integrale di Poisson,

$$\int_0^\infty dy\,e^{-y^2} = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}, \tag{2.65}$$

si dimostra l'asserto (2.64).

Esercizio 2.22

Ritrovare la (2.64) utilizzando nel calcolo degli integrali il cambiamento di variabili dalle coordinate canoniche alle variabili d'azione e d'angolo dell'Esercizio 1.17.

Esempio 2.2

Il teorema di equipartizione dell'energia ha immediata applicazione nel calcolo dei calori specifici. Per una mole di sostanza, il calore molare a volume costante è la derivata della sua energia interna E rispetto alla temperatura T a volume costante (cfr. equazione (2.7)):

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{2.66}$$

Nel caso del gas perfetto monoatomico, $b = 0$ nella (2.63) e pertanto l'energia media per grado di libertà è $\frac{1}{2}kT$. Ciò implica $E = 3N\frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}RT$, in accordo con la (2.56). Pertanto si ottiene $C_V = \frac{3}{2}R$.

Similmente, per un solido cristallino monoatomico, per cui la (2.63) è una buona approssimazione per descrivere il moto di oscillazione dell'atomo intorno ad una posizione di equilibrio nel reticolo cristallino, l'energia è $E = 3NkT$ e quindi $C_V = 3R$. Tale risultato è da tempo noto

547–570) suscitò le aspre critiche di P.G. Tait che convinse il mondo scientifico anglosassone della non validità del teorema, suscitando anche molti dubbi sull'intero approccio atomistico alla struttura della materia introdotto da Boltzmann (cfr. n. 12 p. 3).

come regola di Dulong e Petit [51] e trova riscontro sperimentale ad alte temperature, ma con alcune eccezioni anche a temperatura ambiente.

Esempio 2.3

Nella teoria cinetica dei gas perfetti si riesce a dedurre l'equazione di stato del gas perfetto (2.2) con considerazioni di meccanica statistica.

Innanzi tutto occorre calcolare la distribuzione di velocità delle molecole del gas. La densità di probabilità $F(\boldsymbol{p}_1)$ che la molecola 1 abbia quantità di moto $\boldsymbol{p}_1$ si ottiene integrando la distribuzione $\rho(q,p)$ su tutte le coordinate di posizione $\boldsymbol{q}_i$ $(i = 1, 2, \ldots, N)$ e sulle variabili di quantità di moto $\boldsymbol{p}_2, \ldots, \boldsymbol{p}_N$:

$$F(\boldsymbol{p}_1) = \int d\boldsymbol{q}_1 \int d\boldsymbol{q}_2 \ldots \int d\boldsymbol{q}_N \int d\boldsymbol{p}_2 \ldots \int d\boldsymbol{p}_N \; \rho(q,p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta p_1^2/2m}. \tag{2.67}$$

Similmente si può ricavare la densità di probabilità $F(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$ di trovare una particella con velocità compresa tra $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{p}/m$ e $\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$:

$$F(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta m v^2/2} d\boldsymbol{v}. \tag{2.68}$$

Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per la velocità delle particelle del gas.

La pressione esercitata dal gas sulle pareti del suo recipiente è data dalla forza media impressa dagli urti delle molecole alla parete, divisa per la superficie della parete stessa; tale forza media deriva dalla quantità di moto trasferita negli urti durante un certo intervallo di tempo. In ogni singolo urto viene trasferito perpendicolarmente alla parete in direzione dell'asse z l'impulso $2mv_z$. Nel tempo dt il numero di particelle che incidono sulla parete di superficie dS e che hanno velocità compresa tra $\boldsymbol{v}$ e $\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ sono

$$dn\,(\boldsymbol{v}) = n\,F(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}\; v_z dt\, dS,$$

dove $n = N/V$ è il numero di particelle per unità di volume. Perciò la pressione corrispondente è

$$dp\,(\boldsymbol{v}) = (2mv_z)v_z n\,F(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}.$$

La pressione totale si ottiene integrando su tutte le velocità

$$p = 2n\,m \int d\boldsymbol{v}\, v_z^2 F(\boldsymbol{v}),$$

cioè, essendo $v_z = v\cos\theta$, con $0 \le \theta \le \pi/2$,

$$p = \tfrac{1}{3} n\, m \langle v^2 \rangle, \tag{2.69}$$

[51] "Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur [Gli atomi di tutti corpi semplici hanno esattamente la stessa capacità termica]", secondo quanto affermano Pierre-Louis Dulong (1785–1838) e Alexis Thérèse Petit (1791–1820): *Sur quelques points importants de la théorie de la chaleur [Alcuni punti importanti della teoria del calore]*, Annales de Chemie et de Physique **10** (1819) 395–413.

dove

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv\, v^4 e^{-\beta m v^2/2} = 3\frac{kT}{m} \tag{2.70}$$

è la *velocità quadratica media* delle molecole del gas.

L'energia cinetica media risulta dunque proporzionale alla temperatura:

$$\tfrac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \tfrac{3}{2} kT, \tag{2.71}$$

in accordo con la (2.56).

L'equazione di stato del gas perfetto si ottiene allora eseguendo il prodotto pV e utlizzando la (2.69) e la (2.71):

$$pV = NkT. \tag{2.72}$$

Esempio 2.4

L'energia interna di un sistema ottenuta con la (2.54) ne rappresenta il valore medio relativo all'intero volume occupato dal sistema stesso. Però localmente la densità di energia subisce fluttuazioni intorno al suo valore medio, coerentemente con la situazione statistica ipotizzata. Si vuole ottenere un'espressione per queste fluttuazioni.

Se il sistema possiede f gradi di libertà indipendenti che partecipano alla formazione dell'energia media, ciascuno con il suo contributo medio E_s in accordo con il teorema di equipartizione dell'energia, la hamiltoniana H totale è somma delle hamiltoniane relative ai singoli gradi di libertà H_s:

$$H(q,p) = \sum_{s=1}^{f} H_s(q_s, p_s). \tag{2.73}$$

Anche la (2.54) si riscrive come somma di contributi relativi ai vari gradi di libertà:

$$E = \sum_{s=1}^{f} E_s, \tag{2.74}$$

dove E_s è data dalla relazione

$$E_s = \frac{\displaystyle\int dq_s \int dp_s\, H_s(q_s, p_s)\, e^{-\beta H_s(q_s, p_s)}}{\displaystyle\int dq_s \int dp_s\, e^{-\beta H_s(q_s, p_s)}}. \tag{2.75}$$

La fluttuazione di E è misurata dallo *scarto quadratico medio* ΔE^2, definito dalla relazione

$$\Delta E^2 = \langle (H - E)^2 \rangle = \sum_{s=1}^{f} \sum_{s'=1}^{f} \langle (H_s - E_s)(H_{s'} - E_{s'}) \rangle. \tag{2.76}$$

Grazie all'ipotesi di gradi di libertà indipendenti, non c'è correlazione tra s e s'. Allora la (2.76) diventa

$$\Delta E^2 = \sum_{s=1}^{f} \langle (H_s - E_s)^2 \rangle = \sum_{s=1}^{f} \left\{ \langle H_s^2 \rangle - E_s^2 \right\}. \tag{2.77}$$

Se si applica la (2.75) nel valutare l'espressione

$$-\frac{\partial E}{\partial \beta} = -\sum_{s=1}^{f} \frac{\partial E_s}{\partial \beta},$$

si ottiene

$$\begin{aligned} -\frac{\partial E}{\partial \beta} &= \sum_{s=1}^{f} \left\{ \frac{\displaystyle\int dq_s \int dp_s\, H_s^2(q_s, p_s)\, e^{-\beta H_s(q_s, p_s)}}{\displaystyle\int dq_s \int dp_s\, e^{-\beta H_s(q_s, p_s)}} \right. \\ &\qquad \left. - \frac{\left(\displaystyle\int dq_s \int dp_s\, H_s(q_s, p_s)\, e^{-\beta H_s(q_s, p_s)} \right)^2}{\left(\displaystyle\int dq_s \int dp_s\, e^{-\beta H_s(q_s, p_s)} \right)^2} \right\} \\ &= \sum_{s=1}^{f} \left\{ \langle H_s^2 \rangle - E_s^2 \right\}. \end{aligned}$$

Confrontando questo risultato con la (2.77), si ricava la relazione

$$\Delta E^2 = -\frac{\partial E}{\partial \beta}, \tag{2.78}$$

che permette di ottenere la fluttuazione dell'energia, una volta che sia noto il suo valore medio in funzione della temperatura.

Esercizio 2.23

Valutare le fluttuazioni di energia per un insieme di N oscillatori armonici e per una mole di gas perfetto.

I.3 Elettrodinamica

L'elettrodinamica, come studio dei fenomeni connessi con la presenza e il moto di cariche elettriche nella materia, è basata su due leggi fondamentali. La prima riguarda la forza $\boldsymbol{F}$ subita dalla carica Q per effetto della presenza di una carica Q' posta a distanza r. Il

modulo e il segno di questa forza, che agisce lungo la congiungente le due cariche, supposte puntiformi, sono dati dalla *legge di Coulomb*:

$$F = k_e \frac{QQ'}{r^2}. \tag{3.1}$$

La forza è repulsiva per cariche di uguale segno, attrattiva per cariche di segno diverso.

La seconda legge si riferisce alla forza $\boldsymbol{F}'$ che si stabilisce tra due fili conduttori paralleli di lunghezza unitaria posti a distanza r quando in essi fluiscono le correnti I e I'. Il modulo di questa forza è dato dalla *legge di Ampère*:

$$F' = k_m \frac{2II'}{r}. \tag{3.2}$$

La forza è attrattiva per correnti equiverse, repulsiva altrimenti.

Le due costanti che compaiono nelle due leggi sono collegate dalla relazione

$$\frac{k_e}{k_m} = c^2, \tag{3.3}$$

dove

$$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \mathrm{ms}^{-1} \tag{3.4}$$

è la velocità della luce nel vuoto. [52]

Gli effetti della presenza di una distribuzione di cariche (con densità di volume ρ) e di correnti (di densità $\boldsymbol{j}$) sono descritti in modo sintetico dalle *equazioni di Maxwell*. Queste determinano la dipendenza temporale dei vettori che caratterizzano il campo elettromagnetico prodotto dal moto delle cariche, assegnandone divergenza e rotore. Nel sistema internazionale di unità di misura si scrivono

$$\begin{cases} \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{D} = \rho, \\ \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0, \\ \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\dfrac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \\ \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \dfrac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}. \end{cases} \tag{3.5}$$

[52] Sulla base di queste leggi nel 1948 la *IX Conferenza Generale sui Pesi e Misure* ha imposto

$$k_m = 10^{-7} \mathrm{NA}^{-2},$$

in modo da definire l'*ampère* quale unità di misura della corrente. Così 1 A è la corrente costante che, fluendo in due conduttori rettilinei paralleli, indefinitamente lunghi, di sezione circolare e trascurabile, posti alla distanza di un metro nel vuoto, produce tra di loro una forza di 2×10^{-7}N per metro di conduttore. Di conseguenza il *coulomb* è l'unità di carica elettrica il cui flusso è responsabile della corrente di 1 A e

$$k_e = 10^{-7} c^2 = 8.987\,551\,79 \times 10^9 \mathrm{Nm}^2\mathrm{C}^{-2}.$$

Nel 1960 la *XI Conferenza Generale sui Pesi e Misure* ha affiancato l'ampère alle altre unità del sistema MKS per definire il sistema internazionale (SI) di unità di misura. Per i valori di alcune costanti fisiche di interesse nel presente contesto, si veda la Tab. D.1.

In queste equazioni $\boldsymbol{E}$ rappresenta il *campo elettrico* e $\boldsymbol{B}$ il *campo magnetico*. [53] Il vettore $\boldsymbol{D}$ di *induzione elettrica* [54] in generale differisce da $\boldsymbol{E}$ per tenere conto di effetti del mezzo dielettrico. Analogamente, il campo ausiliare $\boldsymbol{H}$, detto anche *campo magnetizzante*, differisce da $\boldsymbol{B}$ per gli effetti di magnetizzazione del mezzo inclusi in $\boldsymbol{B}$.

La prima equazione di Maxwell esprime il teorema di Gauss per il campo elettrico e corrisponde al fatto che il flusso del campo di induzione elettrica attraverso una superficie chiusa è determinato dalla carica globale racchiusa dalla superficie. La seconda equazione stabilisce che il campo magnetico è sempre solenoidale e riflette il fatto che sperimentalmente non si è trovato il monopolo magnetico. La terza equazione racchiude la legge di Faraday-Neumann dell'induzione elettromagnetica e la legge di Lenz sul segno della forza elettromotrice indotta da una variazione di flusso del vettore $\boldsymbol{B}$; la quarta è la legge di Ampère-Maxwell sugli effetti magnetici di un campo elettrico dipendente dal tempo. [55]

Nel vuoto è

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \boldsymbol{E}, \tag{3.6}$$

dove la *costante dielettrica* ϵ_0, detta anche *permettività elettrica*, è definita dalla relazione

$$k_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \tag{3.7}$$

per cui risulta

$$\epsilon_0 = 8.854\,187\,817 \times 10^{-12}\mathrm{F\ m^{-1}}. \tag{3.8}$$

Inoltre, sempre nel vuoto, è

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}, \tag{3.9}$$

con la *permeabilità magnetica* μ_0 nel vuoto data da

$$\mu_0 = 4\pi k_m = 12.566\,370\,614 \times 10^{-7}\mathrm{N\ A^{-2}}. \tag{3.10}$$

Dalle (3.3), (3.7) e (3.10) segue la *relazione di Maxwell*:

$$\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}. \tag{3.11}$$

Il sistema SI è conveniente in ingegneria e nelle applicazioni tecniche, ma nel sistema SI le equazioni di Maxwell (3.5) presentano una forma asimmetrica rispetto ai campi elettrici e magnetici anche in assenza di sorgenti, cioè per $\rho = 0$ e $\boldsymbol{j} = 0$. Diventano simmetriche solo se si considera $\boldsymbol{H}$ anziché $\boldsymbol{B}$. D'altra parte è un fatto della natura che il campo magnetico fondamentale nella materia è $\boldsymbol{B}$ e non $\boldsymbol{H}$. Anche per questa ragione per molti fisici è

[53] Il vettore $\boldsymbol{B}$ viene anche chiamato vettore di *induzione magnetica*.

[54] Il vettore $\boldsymbol{D}$ è detto anche vettore di *spostamento elettrico*.

[55] Per una trattazione dell'elettromagnetismo classico si veda il testo di J.D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, J. Wiley & Sons, New York, 1999 [traduzione italiana della seconda edizione a cura di Lucio Mezzetti: *Elettrodinamica classica*, Zanichelli, Bologna, 1984].

preferibile il sistema doppio simmetrico di Gauss che fa uso delle unità elettrostatiche (u.e.s.) e magnetostatiche (u.e.m.) in aggiunta al sistema di unità di misura c.g.s. [56]

Nel sistema di Gauss si assume

$$k_e = 1 \tag{3.12}$$

per definire l'unità u.e.s. di carica dalla (3.1). Di conseguenza

$$k_m = c^{-2}. \tag{3.13}$$

Inoltre risulta

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E}, \qquad \boldsymbol{B} = \boldsymbol{H}, \qquad \text{nel vuoto}, \tag{3.14}$$

mentre in generale

$$\boldsymbol{D} = \epsilon \boldsymbol{E}, \qquad \boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H}, \tag{3.15}$$

dove la costante dielettrica ϵ e la permeabilità magnetica μ inglobano gli effetti di polarizzazione elettrica e di magnetizzazione del mezzo, rispettivamente.

Nel seguito verrà adottato il sistema di Gauss. Pertanto conviene riscrivere le equazioni di Maxwell (3.5) con tali unità di misura:

$$\begin{cases} \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{D} = 4\pi\rho, \\ \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0, \\ \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \\ \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \dfrac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} + \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}. \end{cases} \tag{3.16}$$

Per le sorgenti che intervengono nelle equazioni di Maxwell deve inoltre valere un'*equazione di continuità*:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j} = 0, \tag{3.17}$$

che completa il sistema di equazioni per il campo elettromagnetico nel vuoto. Nella materia occorrono altre informazioni aggiuntive per definire ϵ e μ, che in generale dipendono dalla sostanza e sono funzione della posizione, oltre che della frequenza del campo elettromagnetico. Nel seguito si assumono mezzi omogenei e isotropi, per cui ϵ e μ risultano indipendenti dalla posizione.

Come conseguenza della presenza di un campo magnetico $\boldsymbol{B}$ e di un campo elettrico $\boldsymbol{E}$, su di una distribuzione di cariche in moto si esercita la seguente forza per unità di volume, $\boldsymbol{f}$, detta *forza di Lorentz*: [57]

$$\boldsymbol{f} = \rho \boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{j} \times \boldsymbol{B}. \tag{3.18}$$

---

[56] Il sistema c.g.s. utilizza come unità fondamentali il centimetro (cm) per le lunghezze, il grammo (g) per le masse e il secondo (s) per il tempo. Per un confronto delle relazioni elettromagnetiche nel SI e nel sistema di Gauss, si veda la Tab. D.2.

[57] Hendrik Antoon Lorentz (1853–1928): *La théorie électromagnetique de Maxwell et son application aux corps mouvants [La teoria elettromagnetica di Maxwell e la sua applicazione ai corpi in movimento]*, Archive Néerlandaise **25** (1892) 363–551.

Nello spazio investito dal campo elettromagnetico si può assumere una densità di energia

$$U = \frac{1}{8\pi}(\epsilon E^2 + \mu H^2). \tag{3.19}$$

Se i campi $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{H}$ dipendono dal tempo, l'energia elettromagnetica in ogni punto dello spazio cambia nel tempo. Le variazioni temporali del campo elettromagnetico danno origine a un'onda elettromagnetica, che si propaga in generale con trasporto di energia. La propagazione dell'onda elettromagnetica, che nel vuoto avviene con velocità c, viene indicata come *radiazione elettromagnetica*. A questa è associato il *vettore di Poynting*, [58]

$$\boldsymbol{S} = \frac{c}{4\pi}\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{H}. \tag{3.20}$$

Il significato del modulo di $\boldsymbol{S}$ è quello di intensità dell'onda elettromagnetica e il flusso di $\boldsymbol{S}$ attraverso una superficie rappresenta l'energia associata all'onda che attraversa la superficie per unità di tempo. Il teorema di conservazione dell'energia segue allora dalle equazioni di Maxwell e si esprime nella forma

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{S} = 0. \tag{3.21}$$

Esempio 3.1

In questo Esempio si vuole calcolare la *pressione di radiazione*. All'interno di una cavità vuota di materia la pressione di radiazione p, dovuta alla presenza di un campo elettromagnetico in equilibrio con la cavità, è calcolabile ricorrendo alla forza di Lorentz che si esercita sulla densità di carica e di corrente delle pareti. Queste a loro volta determinano la radiazione stessa e sono quindi le sorgenti nelle equazioni di Maxwell. Dato che la cavità è vuota di materia, $\epsilon = \mu = 1$ e la forza di Lorentz per unità di volume risulta

$$\begin{aligned}\boldsymbol{f} = \rho\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{j} \times \boldsymbol{B} &= \frac{1}{4\pi}\left\{(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E})\boldsymbol{E} + \left(\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}\right) \times \boldsymbol{B}\right\} \\ &= \frac{1}{4\pi}\left\{(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E})\boldsymbol{E} + (\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B})\boldsymbol{B} + (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}) \times \boldsymbol{B} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B}) + \frac{1}{c}\boldsymbol{E} \times \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}\right\},\end{aligned}$$

dove si è aggiunto il termine nullo $(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B})\boldsymbol{B}$. Utilizzando la terza delle equazioni di Maxwell (3.16), si ottiene infine

$$\boldsymbol{f} = \frac{1}{4\pi}\left\{(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E})\boldsymbol{E} + (\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B})\boldsymbol{B} + (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}) \times \boldsymbol{B} + (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E}) \times \boldsymbol{E} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B})\right\},$$

in cui campo elettrico e campo magnetico giocano un ruolo simmetrico.

[58] John Henry Poynting (1852–1914): *On the transfer of energy in the electromagnetic field [Trasferimento di energia nel campo elettromagnetico]*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **274** (1884) 343–361.

Per il calcolo della pressione interessa la forza mediata su un tempo lungo rispetto al periodo proprio di oscillazione del campo elettromagnetico. In tal modo molti termini si annullano in media, come per esempio l'ultimo. Indicando con la sopralineatura i valori mediati sul tempo, la componente media della forza nella direzione dell'asse x risulta

$$\begin{aligned}\overline{f_x} &= \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{1}{2}\frac{\partial\overline{E_x^2}}{\partial x}+\frac{1}{2}\frac{\partial\overline{B_x^2}}{\partial x}-\frac{1}{2}\frac{\partial\overline{B_z^2}}{\partial x}-\frac{1}{2}\frac{\partial\overline{B_y^2}}{\partial x}-\frac{1}{2}\frac{\partial\overline{E_z^2}}{\partial x}-\frac{1}{2}\frac{\partial\overline{E_y^2}}{\partial x}\right\}\\ &= \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\partial\overline{E_x^2}}{\partial x}+\frac{\partial\overline{B_x^2}}{\partial x}-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}(\overline{E^2}+\overline{B^2})\right\},\end{aligned}$$

dove

$$\overline{E^2}=\overline{E_x^2}+\overline{E_y^2}+\overline{E_z^2},\qquad \overline{B^2}=\overline{B_x^2}+\overline{B_y^2}+\overline{B_z^2}.$$

D'altra parte in equilibrio si deve avere

$$\overline{E_x^2}=\overline{E_y^2}=\overline{E_z^2}=\frac{1}{3}\overline{E^2},\qquad \overline{B_x^2}=\overline{B_y^2}=\overline{B_z^2}=\frac{1}{3}\overline{B^2},$$

e quindi risulta

$$\overline{f_x}=-\frac{1}{4\pi}\frac{1}{6}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\overline{E^2}+\overline{B^2}\right\}=-\frac{1}{3}\frac{\partial U}{\partial x},$$

dove U è la densità di energia del campo elettromagnetico (3.19).

La pressione su una parete, perpendicolare all'asse x e posta in $x=0$, si ottiene integrando la forza media lungo tutto l'asse x:

$$p=\int_0^\infty \overline{f_x}dx=\frac{1}{3}U. \tag{3.22}$$

Il risultato (3.22) non dipende dall'orientamento per l'ipotesi fatta di equilibrio. [59]

È noto che campo elettrico e campo magnetico sono derivabili da *potenziali*. Infatti dalla solenoidalità di $\boldsymbol{B}$ segue la possibilità di esprimere $\boldsymbol{B}$ come il rotore di un vettore:

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}, \tag{3.23}$$

dove $\boldsymbol{A}$ è il *potenziale vettore*. Dalla terza equazione di Maxwell (3.16) segue quindi

$$\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}),$$

[59] Questo risultato fu ipotizzato da Boltzmann in analogia con quanto succede in un gas perfetto.
L. Boltzmann: *Ableitung des Stefan'schen Gesetzes betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie [Derivazione della legge di Stefan sulla dipendenza della radiazione termica dalla temperatura a partire dalla teoria elettromagnetica della luce]*, Annalen der Physik **22** (1884) 291–294.
L'esistenza della pressione di radiazione fu messa in discussione per la prima volta in un esperimento ideale, senza alcun riferimento a una particolare teoria della luce, da Adolfo Bartoli (1851–1896): *Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore*, Le Monnier, Firenze, 1876.

cioè

$$\nabla \times \left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \right) = 0.$$

Pertanto il vettore $\boldsymbol{E} + (1/c)(\partial \boldsymbol{A}/\partial t)$ è conservativo e può essere espresso in termini di un gradiente:

$$\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} = -\nabla\phi, \tag{3.24}$$

dove ϕ è il *potenziale scalare*.

Va ricordato che $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{B}$ non determinano in modo univoco ϕ e $\boldsymbol{A}$, in quanto la trasformazione

$$\begin{cases} \boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \nabla\psi, \\ \phi' = \phi - \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\psi}{\partial t}, \end{cases} \tag{3.25}$$

produce gli stessi campi $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{B}$, indipendentemente dalla funzione ψ scelta, purché derivabile. Infatti, utilizzando la (3.24) si può costruire il campo $\boldsymbol{E}'$ prodotto dai nuovi potenziali:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}' &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}'}{\partial t} - \nabla\phi' = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\nabla\psi - \nabla\phi + \frac{1}{c}\nabla\frac{\partial\psi}{\partial t} \\ &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla\phi = \boldsymbol{E}. \end{aligned}$$

Similmente, utilizzando la (3.23) si costruisca il campo $\boldsymbol{B}'$ prodotto dai nuovi potenziali:

$$\boldsymbol{B}' = \nabla \times \boldsymbol{A}' = \nabla \times \boldsymbol{A} + \nabla \times \nabla\psi = \nabla \times \boldsymbol{A} = \boldsymbol{B}.$$

La trasformazione (3.25) è detta *trasformazione di gauge* in quanto, attraverso la scelta della funzione ψ, permette di calibrare a proprio piacimento i potenziali elettromagnetici, senza alterare i corrispondenti campi fisicamente osservati. [60] In realtà questa arbitrarietà è connessa col fatto che $\boldsymbol{B}$ fissa solo la parte solenoidale (trasversa) del potenziale vettore

[60] Il vocabolo *gauge* è la traduzione inglese del tedesco *Eich* che significa *calibro*. Tale denominazione fu introdotta dal matematico Hermann Weyl (1885–1955): *Gravitation und Elektrizität*, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften (Berlin) (1918) p. 465. Durante i suoi studi rivolti al tentativo di costruzione di una teoria di campo in grado di unificare la teoria della gravitazione e l'elettromagnetismo, Weyl cercava di derivare le forze della natura da una comune struttura geometrica dello spazio mediante il principio dell'invarianza di gauge. Il programma di Weyl è sviluppato nelle varie edizioni del libro *Raum, Zeit, Materie*, la cui prima edizione risale al 1918. Ma, come lo stesso Weyl riconosce nella prefazione alla prima edizione americana nel 1950 (*Space, Time, Matter*, Dover Publ., New York), questo tentativo è fallito, perché il principio dell'invarianza di gauge collega il campo elettromagnetico non col campo gravitazionale, ma col campo della meccanica ondulatoria in una descrizione quantistica (cfr. paragrafo IX.1). Le moderne teorie di gauge quantistiche sono debitrici a Weyl di questa idea e a Yang e Mills per la riproposta di considerare invarianze locali dovute a simmetrie interne nel costruire una teoria di campo.
C.N. Yang e R.L. Mills: *Conservation of Isotopic Spin and Isotopic Gauge Invariance [Conservazione dello spin isotopico e gauge invarianza isotopica]*, Physical Review **96** (1954) 191–195.

($\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}$), lasciando totalmente non specificata la parte irrotazionale (longitudinale) ($\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}$). Si può dunque fissare il gauge assegnando $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}$.

Due scelte sono particolarmente utili. Il *gauge di Coulomb* definisce

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A} = 0. \tag{3.26}$$

Questa scelta non esaurisce l'arbitrarietà sui potenziali elettromagnetici; essa fissa semplicemente la classe di funzioni ψ che possono comparire nella (3.25). Infatti la (3.26) con la prima delle (3.25) fornisce

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\nabla}\psi = 0,$$

che si può riscrivere equivalentemente

$$\nabla^2\psi = 0, \tag{3.27}$$

dove si è introdotto il *simbolo di Laplace* (o *laplaciano*),

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \tag{3.28}$$

per indicare la divergenza del gradiente. L'equazione (3.27) è l'*equazione di Poisson*, soddisfatta anche dal potenziale scalare elettrostatico ϕ che dà origine alla forza di Coulomb: di qui il nome del gauge.

Esercizio 3.1

Si supponga che $\boldsymbol{A}$ sia descritto da un'onda piana del tipo

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_0\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)},$$

dove $\boldsymbol{k}$ è il vettore d'onda che indica la direzione di propagazione della perturbazione di frequenza $\nu = \omega/2\pi$. Verificare che nel gauge di Coulomb $\boldsymbol{A}$ deve essere perpendicolare a $\boldsymbol{k}$, cioè l'onda è *trasversa*.

L'altra scelta interessante è quella del *gauge di Lorentz*:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A} + \frac{\epsilon\mu}{c}\frac{\partial\phi}{\partial t} = 0. \tag{3.29}$$

Anche qui la scelta serve a definire la classe di funzioni ψ. Riscrivendo la (3.29) per $\boldsymbol{A}'$ e ϕ' in termini di $\boldsymbol{A}$ e ϕ,

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\nabla}\psi + \frac{\epsilon\mu}{c}\frac{\partial\phi}{\partial t} - \frac{\epsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0,$$

si ottiene

$$\nabla^2\psi - \frac{\epsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0. \tag{3.30}$$

Con l'introduzione del *simbolo di d'Alembert* (o *dalembertiano*),

$$\Box = \nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}, \tag{3.31}$$

la (3.30) nel vuoto ($\epsilon = 1, \mu = 1$) diventa l'*equazione di d'Alembert*: [61]

$$\Box\ \psi = 0. \tag{3.32}$$

Nella (3.30) il coefficiente

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} = \frac{1}{v^2} \tag{3.33}$$

determina la velocità di propagazione v nel mezzo di costanti ϵ e μ. Nel vuoto dunque è $v = c$. L'*indice di rifrazione* n del mezzo risulta allora

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon\mu}. \tag{3.34}$$

Fin qui sono state utilizzate due delle equazioni di Maxwell per riconoscere i potenziali elettromagnetici. Dalle altre due si ottengono delle condizioni per $\boldsymbol{A}$ e ϕ nel gauge di Lorentz in esame.

Sostituendo i potenziali elettromagnetici (3.23) e (3.24) nella quarta delle equazioni di Maxwell (3.16) così riscritta [62]

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} = \frac{4\pi}{c}\mu\boldsymbol{j} + \frac{\epsilon\mu}{c}\frac{\partial\boldsymbol{E}}{\partial t},$$

si ha

$$\boldsymbol{\nabla} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}) = \frac{4\pi}{c}\mu\boldsymbol{j} - \frac{\epsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{A}}{\partial t^2} - \frac{\epsilon\mu}{c}\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\nabla}\phi.$$

Assumendo, come sempre in questi casi, l'invertibilità dell'ordine di derivazione e tenendo presente l'identità vettoriale

$$\boldsymbol{\nabla} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}) = \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}) - \nabla^2\boldsymbol{A},$$

dalla condizione di Lorentz (3.29) si ottiene infine

$$\nabla^2\boldsymbol{A} - \frac{\epsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c}\mu\boldsymbol{j}. \tag{3.35}$$

[61] L'equazione fu proposta da Jean-Baptiste le Rond d'Alembert (1717-1783) nello studio della propagazione di un'onda.

[62] Si continua ad assumere che ϵ e μ siano le costanti di un mezzo omogeneo e isotropo.

Questa è un'equazione di d'Alembert con termine di sorgente che regola la propagazione della perturbazione ondulatoria descritta da $\boldsymbol{A}$ e generata dalla sorgente connessa con l'esistenza della corrente $\boldsymbol{j}$. La perturbazione si propaga nel mezzo con velocità v, determinata dalla (3.33).

Similmente, utilizzando la prima delle equazioni di Maxwell (3.16), riscritta nella forma

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = \frac{4\pi}{\epsilon}\rho,$$

si ottiene

$$-\frac{1}{c}\boldsymbol{\nabla} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla^2\phi = \frac{4\pi}{\epsilon}\rho,$$

che, con la condizione (3.29), diventa

$$\nabla^2\phi - \frac{\epsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho. \tag{3.36}$$

Anche qui, il potenziale scalare ϕ soddisfa un'equazione di d'Alembert con un termine di sorgente legato alla distribuzione di carica: la perturbazione ondulatoria descritta da ϕ si propaga con la stessa velocità v, determinata dalla (3.33), con cui si propaga la perturbazione descritta da $\boldsymbol{A}$. Pertanto in generale, in presenza di sorgenti, il campo elettromagnetico possiede tre gradi di libertà, individuati dai potenziali elettromagnetici che soddisfano equazioni di d'Alembert con sorgente e la condizione del gauge (di Coulomb o di Lorentz).

Invece nel vuoto la (3.36) applicata a un campo di radiazione ($\rho = 0$) si riduce a un'equazione di d'Alembert per il potenziale scalare,

$$\Box\ \phi = 0, \tag{3.37}$$

analoga alla (3.32). In questo caso si può allora scegliere ψ in modo da rendere $\phi \equiv 0$ e ridurre la condizione del gauge di Lorentz (3.29) a quella del gauge di Coulomb (3.26). La condizione (3.26) indica che $\boldsymbol{A}$ deve essere perpendicolare alla direzione di propagazione, cioè rappresenta un'onda trasversale (Esercizio 3.1). Di conseguenza, i gradi di libertà del campo di radiazione nel vuoto si riducono a due: per tale ragione il campo di radiazione nel vuoto viene studiato più facilmente nel gauge di Coulomb, senza perdere generalità.

Esempio 3.2

In una dimensione spaziale l'equazione di d'Alembert si scrive

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0. \tag{3.38}$$

La sua soluzione più generale è della forma

$$\psi(x,t) = f_1(x - ct) + f_2(x + ct), \tag{3.39}$$

dove f_1 (f_2) rappresenta un'onda progressiva (regressiva) lungo l'asse x e può essere una qualunque funzione regolare dell'argomento $x - ct$ ($x + ct$), dove c coincide con la velocità di propagazione della perturbazione ondulatoria. In particolare si può scegliere

$$f_{1,2}(x \pm ct) = \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \frac{t}{T} \right) = \sin(kx \pm \omega t), \tag{3.40}$$

dove

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{3.41}$$

è il numero d'onda [63] e

$$\omega \equiv 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} \tag{3.42}$$

è la pulsazione. Alternativamente, si può utilizzare una combinazione lineare di funzione seno e di funzione coseno nella forma di un'onda piana:

$$f_{1,2}(x \pm ct) = e^{i(kx \pm \omega t)}. \tag{3.43}$$

Questa possibilità deriva dal fatto che l'equazione di d'Alembert è un'equazione lineare: quindi una qualsiasi combinazione lineare di due soluzioni $\psi_1(x, t)$ e $\psi_2(x, t)$,

$$\psi(x, t) = a\, \psi_1(x, t) + b\, \psi_2(x, t), \tag{3.44}$$

con a e b numeri complessi, è ancora soluzione della (3.38). Siccome l'intensità di un'onda è determinata dal quadrato dell'ampiezza, l'intensità dell'onda risultante dalla sovrapposizione di due presenta dei termini interferenziali che la fanno differire dalla semplice somma delle intensità delle due onde sovrapposte. Perciò la possibilità di combinare linearmente due onde secondo la (3.44) è responsabile della comparsa di possibili fenomeni di interferenza. Questa proprietà dell'equazione di d'Alembert è uno dei principi fondamentali, caratteristici di ogni descrizione ondulatoria, noto come *principio di sovrapposizione lineare* delle onde.

In base al principio di sovrapposizione lineare, la più generale soluzione della (3.38) si può scrivere in termini di *pacchetto* di onde piane,

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, A(k)\, e^{i(kx - \omega t)}, \tag{3.45}$$

dove $A(k)$ è una funzione regolare (in generale complessa) dell'indice continuo k. Per $k > 0$ si hanno contributi di onde progressive, per $k < 0$ di onde regressive. Per la singola onda nella (3.45) vale

$$\omega = ck, \tag{3.46}$$

per cui

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) e^{i(kx - \omega t)} = \left(-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \right) e^{i(kx - \omega t)} = 0,$$

[63] In tre dimensioni k è il modulo del vettore d'onda $\boldsymbol{k}$ che ha la stessa direzione della propagazione dell'onda.

e quindi resta verificata la (3.38).

Per la singola onda si definisce *velocità di fase* la quantità

$$v_f = \frac{\lambda}{T} = \frac{\omega}{k}. \tag{3.47}$$

Nel pacchetto di onde (3.45), con la condizione (3.46), la velocità di fase è costante per tutte le onde e coincide con c. Questa proprietà consente la verifica della (3.38) non solo per la singola onda, ma anche per tutto il pacchetto di onde che si propaga indisturbato con la stessa velocità c di ogni singola onda che lo compone. È questo il caso della propagazione delle onde elettromagnetiche nel vuoto.

Se invece l'onda elettromagnetica attraversa un mezzo con $\epsilon \neq 1$, $\mu \neq 1$, l'indice di rifrazione (3.34) dipende in generale dalla frequenza della radiazione. Ne deriva una *relazione di dispersione* tra frequenza e lunghezza d'onda, che si può porre nella forma seguente

$$\omega = \frac{c}{n(\omega)} k. \tag{3.48}$$

Per un'onda del tipo (3.43) anche la velocità di fase è allora funzione di ω:

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n(\omega)} \tag{3.49}$$

e l'associata equazione di d'Alembert è soddisfatta identificando la velocità di propagazione con la velocità di fase:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{v_f^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) e^{i(kx \pm \omega t)} = 0. \tag{3.50}$$

Ma il pacchetto di onde (3.45) non soddisfa più un'equazione di d'Alembert. Ogni onda del pacchetto si propaga con la *sua* velocità di fase.

Si supponga ora che al pacchetto di onde (3.45) contribuiscano solo onde con k' compreso in un intervallo limitato intorno al valore centrale k; inoltre, il profilo delle ampiezze $A(k')$ sia strettamente concentrato intorno a k, in modo da avere il suo massimo in corrispondenza di $k' = k$. Posto

$$A(k') = |A(k')|\, e^{i\phi(k')},$$

la (3.45) diventa

$$\begin{aligned} \psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk' |A(k')| \exp\{i[k'x - \omega' t + \phi(k')]\} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk' |A(k')| \exp\Big\{ i[kx - \omega t + \phi(k)] \\ &\qquad + i(k'-k) \frac{\partial}{\partial k'} [k'x - \omega' t + \phi(k')] \Big|_{k'=k} + \dots \Big\}, \end{aligned}$$

dove si è sviluppato intorno a k l'argomento dell'esponenziale. Utilizzando il fatto che $|A(k')|$ è strettamente piccato attorno al valore di $|A(k)|$ e passando alla variabile $\eta' = k' - k$, si può porre

$$\psi \simeq |A(k)|\, e^{i[kx - \omega t + \phi(k)]} \int_{-\eta}^{\eta} d\eta' \exp\left\{ i\eta' \left(x - \frac{d\omega}{dk} t + \frac{d\phi}{dk} \right) \right\}$$

e quindi

$$\psi = |A(k)|\, e^{i[kx-\omega t+\phi(k)]}\, \frac{2\sin\left[\eta\left(x - \frac{d\omega}{dk}t + \frac{d\phi}{dk}\right)\right]}{x - \frac{d\omega}{dk}t + \frac{d\phi}{dk}}. \tag{3.51}$$

La (3.51) contiene a fattore un'onda piana: l'onda monocromatica di vettore d'onda k e frequenza ω (con sfasamento $\phi(k)$) corrispondenti all'onda principale del pacchetto $\psi(x,t)$. L'ampiezza dell'onda però non è costante: il fattore $|A(k)|$ è modulato nel tempo dal fattore che dipende dall'argomento $x - v_g t + (d\phi/dk)$, dove

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \tag{3.52}$$

viene detta *velocità di gruppo*. Tale velocità è la velocità con cui si propaga la modulazione d'ampiezza del segnale $\psi(x,t)$ quando lo si voglia rappresentare in termini di un'onda monocromatica corrispondente all'onda di ampiezza massima nel pacchetto: è la velocità con cui globalmente si propaga il *gruppo* di onde del pacchetto considerato.

In un mezzo non dispersivo come il vuoto per le onde elettromagnetiche, è $n = 1$ e quindi velocità di fase e velocità di gruppo coincidono e sono uguali a c.

Esercizio 3.2

Si considerino due onde con frequenze vicine, cioè con $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ e $\Delta k = k_1 - k_2$ piccoli. Verificare che i battimenti prodotti dalle due onde sovrapposte si propagano con la velocità

$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k}.$$

Esempio 3.3

Per richiami futuri è utile riconoscere che il moto di una particella di massa m, velocità v e carica elettrica Q, sottoposta all'azione di un campo elettromagnetico è descrivibile col formalismo della meccanica analitica. Occorre sottolineare che il formalismo hamiltoniano non è in generale utilizzabile quando si abbia a che fare con forze dipendenti dalla velocità. Si dimostra tuttavia che il caso del campo elettromagnetico è il solo per il quale sia possibile definire una lagrangiana con un potenziale dipendente dalla velocità che porti a trovare le giuste equazioni del moto. [64] Descritto allora il campo elettromagnetico mediante i potenziali $\phi = \phi(x,y,z,t)$ e $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}(x,y,z,\mathrm{t})$, si consideri la seguente lagrangiana:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}mv^2 - Q\phi + \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{v}. \tag{3.53}$$

Le equazioni del moto si ottengono calcolando

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}} &= mv_x + \frac{Q}{c}A_x,\\
\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}} &= m\frac{dv_x}{dt} + \frac{Q}{c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}v_x + \frac{\partial A_x}{\partial y}v_y + \frac{\partial A_x}{\partial z}v_z\right) + \frac{Q}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t},\\
\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x} &= -Q\frac{\partial\phi}{\partial x} + \frac{Q}{c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}v_x + \frac{\partial A_y}{\partial x}v_y + \frac{\partial A_z}{\partial x}v_z\right).
\end{aligned}$$

[64] Si veda, per esempio, il paragrafo I.5 del testo di Goldstein citato alla n. 22 p. 4.

Pertanto si ricava

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \\
&= m\frac{dv_x}{dt} + Q\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{Q}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{Q}{c}\left[\left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x}\right)v_y + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)v_z\right].
\end{aligned}
$$

Ricordando la (3.23) e la (3.24) si ha infine

$$
m\frac{dv_x}{dt} = QE_x + \frac{Q}{c}(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})_x, \tag{3.54}
$$

che è l'equazione del moto prodotta dalla forza di Lorentz.

Se si preferisce descrivere il moto di tale particella nel formalismo hamiltoniano, occorre definire il momento coniugato,

$$
p_x = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = mv_x + \frac{Q}{c}A_x,
$$

e quindi:

$$
\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} + \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}. \tag{3.55}
$$

In presenza di campo elettromagnetico dunque il momento coniugato differisce dalla quantità di moto $m\boldsymbol{v}$. La velocità risulta

$$
\boldsymbol{v} = \frac{1}{m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\right). \tag{3.56}
$$

Per la (3.53), la corrispondente hamiltoniana è

$$
\begin{aligned}
H &= p_x\dot{x} + p_y\dot{y} + p_z\dot{z} - \mathcal{L} = \boldsymbol{p}\cdot\frac{1}{m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\right) - \mathcal{L} \\
&= \frac{1}{m}\boldsymbol{p}\cdot\left(\boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\right) - \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + Q\phi - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\cdot\frac{1}{m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\right),
\end{aligned}
$$

cioè

$$
H = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + Q\phi, \tag{3.57}
$$

in cui il primo termine rappresenta l'energia cinetica in presenza di campo elettromagnetico e il secondo termine è l'energia potenziale che dipende solo dal potenziale scalare, in accordo col fatto che il campo magnetico non produce lavoro sulla particella in moto.

La hamiltoniana (3.57) si ottiene formalmente dalla hamiltoniana della particella libera aggiungendo il termine di potenziale e utilizzando la sostituzione:

$$
\boldsymbol{p} \longrightarrow \boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}. \tag{3.58}
$$

La (3.58) rappresenta una prescrizione economica per tenere conto del campo elettromagnetico e viene detta *sostituzione minimale*.

Esercizio 3.3

Verificare che quando il campo magnetico $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}$ è statico e uniforme, si può scegliere

$$
\boldsymbol{A} = -\tfrac{1}{2}\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{B}. \tag{3.59}
$$

Esercizio 3.4

Nel caso dell'Esercizio precedente verificare che la hamiltoniana (3.57) può scriversi nella forma

$$H = H_0 + H_1 + H_2, \tag{3.60}$$

dove

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + Q\phi, \tag{3.61}$$

$$H_1 = -\frac{Q}{2mc}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{B}, \tag{3.62}$$

$$H_2 = \frac{Q^2}{8mc^2}B^2 r_\perp^2, \tag{3.63}$$

con $\boldsymbol{r}_\perp$ che rappresenta la proiezione di $\boldsymbol{r}$ su di un piano perpendicolare a $\boldsymbol{B}$:

$$r_\perp^2 = r^2 - \frac{(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{B})^2}{B^2}. \tag{3.64}$$

Esempio 3.4

Per la sostituzione minimale (3.58) e la (3.56), il momento della quantità di moto in presenza di campo magnetico risulta

$$\boldsymbol{r}\times m\boldsymbol{v} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{L}', \tag{3.65}$$

dove $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ è l'usuale momento angolare e

$$\boldsymbol{L}' = -\frac{Q}{c}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A} \tag{3.66}$$

è un momento angolare *indotto* dal campo magnetico. Corrispondentemente, si possono definire un *momento magnetico proprio*,

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{Q}{2mc}\boldsymbol{L}, \tag{3.67}$$

e un *momento magnetico indotto*,

$$\boldsymbol{\mu}' = \frac{Q}{2mc}\boldsymbol{L}'. \tag{3.68}$$

Esercizio 3.5

Verificare che per il campo magnetico uniforme (3.59) il momento magnetico indotto può scriversi

$$\boldsymbol{\mu}' = \frac{Q^2}{4mc^2}\left[(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{B})\boldsymbol{r} - r^2\boldsymbol{B}\right]. \tag{3.69}$$

Esercizio 3.6

Interpretare il termine "paramagnetico" H_1 e il termine "diamagnetico" H_2 dell'Esercizio 3.4.

Capitolo II

La crisi della fisica classica

I risultati della fisica classica, rapidamente richiamati nel primo capitolo, sono stati acquisiti entro la fine del XIX secolo e, all'epoca, costituivano una soddisfacente organizzazione teorica per i vari settori della fisica. All'interno di ogni settore, i sistemi di concetti e di leggi appaiono coerenti e chiusi in sé: la formulazione matematica alimenta la fiducia nella possibilità di una descrizione oggettiva dei fenomeni naturali attraverso il meccanismo deterministico di causa ed effetto. Alcune grandi sintesi, come l'unificazione dei fenomeni elettrici e magnetici o la teoria cinetica della materia, sostengono inoltre l'idea che meccanica, termodinamica, acustica, ottica siano solo branche distinte in attesa di trovare una nuova collocazione in una teoria globale e unificata, nella quale comunque la meccanica analitica deve giocare un ruolo determinante.

Questa fiducia però viene scossa verso la fine del XIX e l'inizio del XX secolo. Da un lato, un numeroso insieme di evidenze sperimentali, inspiegabili alla luce dei principi della fisica classica, hanno provocato un riesame critico dello schema concettuale. Dall'altro, l'approfondimento dei fondamenti teorici conseguente al desiderio di sintesi ha imposto un radicale cambiamento nella descrizione stessa dei fenomeni fisici.

La crisi si è articolata in varie direzioni, sia all'interno di ognuna delle branche della fisica classica, sia soprattutto nei confronti del programma di unificazione tra le branche stesse.

In primo luogo occorre ricordare che il merito della descrizione oggettiva di un fenomeno è legato alla possibilità di darne una descrizione matematica nella quale la legge fisica, indipendente dall'osservatore, viene tradotta in un'equazione che non dipende dal sistema di riferimento scelto. La meccanica analitica gode di questo privilegio se si restringe la classe dei possibili sistemi di riferimento a quelli cosiddetti inerziali, quei sistemi cioè per i quali vale la legge d'inerzia, e se si ammette che il tempo sia un parametro di evoluzione assoluto, indipendente dall'osservatore.

Ciò non è immediatamente applicabile ai fenomeni elettromagnetici; le equazioni di Maxwell restano invarianti, per cambiamento da un sistema di riferimento inerziale a un altro, se si coinvolge nella trasformazione delle coordinate anche il tempo. Questo fatto, riconosciuto da Hendrik Antoon Lorentz (1853–1928), [1] resta inconciliabile con la legge di

[1] H.A. Lorentz: *De relatieve beweging van de aarde en den aether [Il moto relativo di terra e etere]*, Verslag van

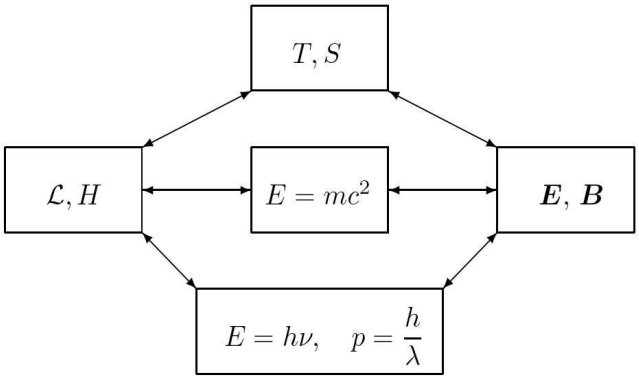

Fig. 1 Il superamento della crisi prodottasi nel cercare di unificare i diversi settori della fisica, quali la macrofisica (descritta in termini di grandezze termodinamiche come la temperatura T e l'entropia S), la meccanica (con le sue funzioni lagrangiana $\mathcal{L}$ e hamiltoniana H), l'elettromagnetismo (con i campi elettrico $\boldsymbol{E}$ e magnetico $\boldsymbol{B}$), è stato reso possibile nella prima parte del XX secolo introducendo nuovi concetti e un nuovo modo di pensare la realtà, grazie alla teoria della relatività (con la sua equivalenza tra energia E e massa m e l'invarianza della velocità della luce c) e la meccanica quantistica (che associa, tramite la costante di Planck h, un'onda di frequenza ν e lunghezza d'onda λ al moto di una particella di energia E e quantità di moto p).

composizione delle velocità secondo la meccanica di Galilei e di Newton. Esso inoltre rende ragione di un importante risultato di una serie memorabile di esperimenti, iniziata intorno al 1880 dai fisici americani Albert Abraham Michelson (1852–1931) e Edward Williams Morley (1838–1923) [2] per verificare l'esistenza del cosiddetto etere cosmico che doveva fare da supporto elastico alla propagazione dell'onda luminosa. La ricerca però si concluse con esito negativo, nonostante i continui perfezionamenti dell'apparato sperimentale, e dimostrò piuttosto la costanza della velocità di propagazione della luce, indipendentemente dalla velocità dell'osservatore inerziale rispetto al mezzo nel quale avviene la propagazione: la velocità c della luce nel vuoto è indipendente dal sistema di riferimento inerziale.

Il miglioramento delle tecniche di indagine permette di sondare la struttura della materia nei suoi elementi costitutivi. Gli strumenti spettroscopici producono dettagliate analisi dei processi di assorbimento ed emissione di radiazione. Già nel 1814 Joseph von Fraunhofer (1787–1826) [3] aveva messo in evidenza nello spettro solare sottili righe oscure

de Koniklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1** (1892) 74–79.

[2] A.A. Michelson e E.W. Morley: *On the relative motion of the earth and the luminiferous ether [Sul moto relativo della terra rispetto all'etere luminifero]*, American Journal of Science **34** (1887) 333–345; Philosophical Magazine **24** (1887) 449–463.

[3] J. Fraunhofer: *Bestimmung des Brechungs- und Farbzerstreuungs-Vermögens verschiedener Glasarten [Deter-*

che ora portano il suo nome. Lo studio di queste righe permise a Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887) di approfondire il legame tra emissione e assorbimento di luce, giungendo nel 1859 ad affermare che, "per raggi della stessa lunghezza d'onda alla stessa temperatura, il rapporto tra potere emissivo e potere assorbitivo è lo stesso per tutti i corpi". [4] La legge di Kirchhoff si applicava a un corpo perfettamente nero, cioè "un corpo che assorbe tutte le radiazioni che vi incidono", [5] ed era confermata sperimentalmente. [6] La distribuzione dell'intensità della radiazione di corpo nero in funzione della frequenza costituì un banco di prova per ipotesi nuove e stimolò la fantasia di molti ricercatori anche dopo che Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858–1947) propose la sua formula con una comunicazione alla Società Tedesca di Fisica nella seduta del 14 dicembre 1900. [7]

Ma anche le regolarità degli spettri atomici sono inspiegabili con le leggi dell'elettromagnetismo e pongono inquietanti interrogativi sulla costituzione della materia. L'idea della costituzione atomica della materia ha origini nel pensiero greco, ma si è sviluppata in epoca moderna grazie agli studi di chimica. Tuttavia, nonostante il successo della classificazione degli elementi fatta nel 1869 da parte di Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834–1907), [8] verso la fine del XIX secolo la teoria atomica non era ancora comunemente accettata, anche se godeva di maggior credito presso i fisici che non presso i chimici.

La discussione sulla natura dei raggi catodici, scoperti nel 1895 da Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923), [9] era sfociata nella scoperta dell'elettrone avvenuta nel 1897 per merito di Joseph John Thomson (1856–1940), [10] che fu in grado di determinare la velocità, il

---

minazione del potere di rifrazione e di dispersione di colore di diversi tipi di vetro], in *Bezug auf die Vervollkommung achromatischer Fernrohre [Rapporto sul perfezionamento di telescopi acromatici]*, Denkschriften der Königlischen Akademie der Wissenschaften (München) **5** (1814) 193–226.

[4] G.R. Kirchhoff: *Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme [Relazione tra emissione e assorbimento di luce e calore]*, Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Dezember 1859) p. 783–787.

[5] G.R. Kirchhoff: *Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht [Rapporto tra il potere emissivo e il potere assorbitivo dei corpi per luce e calore]*, Annalen der Physik **109** (1860) 275–301.

[6] Balfour Stewart (1828–1887): *An account of some experiments on radiant heat involving an extension of Prévost's theory of exchanges [Relazione su alcuni esperimenti sul calore di radiazione con un'estensione della teoria di Prévost sugli scambi]*, Transactions of the Royal Society of Edinburgh **22** (1858) 1–20.

[7] M. Planck: *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum [Teoria della legge di distribuzione d'energia nello spettro normale]*, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **2** (1900) 237–245. A questa relazione, di importanza storica per l'avvio della meccanica quantistica, seguì l'articolo: *Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum [Legge di ripartizione dell'energia nello spettro normale]*, Annalen der Physik **4** (1901) 553–563.

[8] Mendeleev pubblicò la sua classificazione degli elementi in un articolo comparso sulla rivista russa di ricerche chimiche (*Zhurnal Russkogo Chimichiskogo Obtchestva* **1** (1869) 60–67) con il titolo: *Relazione tra proprietà e pesi atomici degli elementi*.

[9] L'otto novembre 1895 Röntgen, rettore dell'Università di Würzburg, scoprì casualmente quelli che oggi sono chiamati raggi X. Per tale scoperta egli fu il primo scienziato ad essere insignito del premio Nobel per la Fisica nel 1901.

[10] J.J. Thomson: *Cathode-rays [Raggi catodici]*, Philosophical Magazine **44** (1897) 293–316.

rapporto tra carica e massa e il segno della carica dei raggi catodici. [11] Contemporaneamente Antoine-Henri Becquerel (1852–1908) [12] scopriva la radioattività naturale e un suo studio sistematico veniva condotto dai coniugi Curie, Pierre (1859–1906) e Marja Sklodowska (1867–1934). Si faceva sempre più strada la convinzione di un atomo (neutro) con struttura composita, di cui l'elettrone (negativo) era il solo costituente noto. [13] La tentazione di costruire modelli dell'atomo era naturale, anche se le informazioni sperimentali erano ancora molto limitate. [14] Solo dopo quello che è noto come l'esperimento di Ernest Rutherford of Nelson (1871–1937) [15] si affermò l'idea di un nucleo atomico carico positivamente con un numero di elettroni esterni tale da rendere globalmente neutro l'intero atomo.

In tale modello l'elettrone, costretto a muoversi attorno al nucleo atomico, è soggetto a continue accelerazioni e quindi, per l'elettromagnetismo classico, deve irraggiare in modo continuo. Invece la spettroscopia atomica aveva raccolto in quegli anni una messe ricchissima di dati con cui inconfutabilmente si dimostrava l'esistenza di spettri atomici di emissione e di assorbimento discreti. Le righe dello spettro, corrispondenti a ben precise lunghezze d'onda della radiazione, presentano una regolarità all'epoca incomprensibile.

Nell'interazione tra la radiazione e la materia si esaltano i problemi di compatibilità tra la descrizione della meccanica analitica, della termodinamica e dell'elettromagnetismo.

---

[11] Il nome *elettrone*, divulgato da H.A. Lorentz, fu coniato da George Johnstone Stoney (1826–1911): *Of the "electron", or atom of electricity [L'elettrone o atomo di elettricità]*, Philosophical Magazine **38** (1894) 418–420.

[12] Una lista dei primi lavori sulla radioattività e una relazione dei risultati ottenuti fu redatta dallo stesso Becquerel: *Recherches sur une proprieté nouvelle de la matière. Activité radiante spontanée ou radioactivité de la matière [Ricerche su una proprietà nuova della materia. Attività raggiante spontanea o radioattività della materia]*, Mémoires de l'Académie des Sciences (Paris) **46** (1903).

[13] Il valore assoluto della carica dell'elettrone è stato misurato da Robert Andrews Millikan (1868–1953): *On the elementary electric charge and the Avogadro constant [Carica elettrica elementare e numero di Avogadro]*, Physical Review **2** (1913) 109–143.

[14] È interessante osservare che Jean Baptiste Perrin (1870–1942) già nel 1902 aveva ipotizzato una carica positiva centrale circondata da una nuvola di elettroni che ne compensassero la carica. Tuttavia il modello di atomo più accreditato era quello di J.J. Thomson in cui l'atomo di idrogeno, per esempio, era visto come una sfera carica positiva di raggio 10^{-8} cm con un elettrone oscillante al centro.
J. Perrin: *Les hypothèses moléculaires [Le ipotesi molecolari]*, Revue Scientifique **15** (1902) 449–461.
J.J. Thomson: *The magnetic properties of systems of corpuscles describing circular orbits [Le proprietà magnetiche di sistemi di particelle che descrivono orbite circolari]*, Philosophical Magazine **6** (1903) 673–693; *On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure [Struttura dell'atomo: ricerca sulla stabilità e sui periodi di oscillazione di un numero di particelle disposte a intervalli uguali lungo una circonferenza; con applicazione dei risultati alla teoria della struttura atomica]*, Philosophical Magazine **7** (1904) 237-265.

[15] In realtà nel 1909 Hans Geiger e Ernest Marsden, lavorando a Manchester nel laboratorio diretto da Rutherford, avevano osservato che la diffusione di particelle α da parte di lamine sottili mostrava una sorprendente distribuzione angolare anche ad angoli molto grandi rispetto alla direzione incidente. E ciò era incomprensibile senza l'ipotesi, formulata un paio d'anni più tardi dallo stesso Rutherford, che l'atomo bersaglio presentasse un nocciolo interno.
H. Geiger e E. Marsden: *On a diffuse reflection of the α-particles [Riflessione per diffusione di particelle α]*, Proceedings of the Royal Society of London **A82** (1909) 495–500.
E. Rutherford: *The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom [Diffusione di particelle α e β da parte della materia e struttura dell'atomo]*, Philosophical Magazine **21** (1911) 669–688.

Gli aspetti corpuscolari della radiazione, già suggeriti dall'interpretazione dello spettro di corpo nero, trovano conferma nella fenomenologia dell'effetto fotoelettrico, correttamente spiegata nel 1905 da Albert Einstein (1879–1955), [16] e negli esperimenti sui raggi X condotti da Arthur Holly Compton (1892–1962) negli anni 1921–1923. [17]

La scoperta di nuovi fenomeni come la radioattività e la presenza di nuove particelle all'interno degli atomi impone un modello della loro struttura, coerente con la descrizione macroscopica del comportamento della materia. Accanto alla meccanica, la termodinamica e l'elettromagnetismo, si va costituendo un nuovo settore della fisica, la fisica atomica, che accentua ulteriormente il desiderio di sintesi, ma che contemporaneamente espone i limiti della descrizione classica del moto.

D'altra parte, anche all'interno delle singole branche emergono limitazioni di principio.

In meccanica, lo studio del problema a tre corpi, d'importanza fondamentale in meccanica celeste, fa riconoscere a Jules Henri Poincaré (1854–1912) l'impossibilità di determinare in generale altri integrali del moto, analitici e monodromi, oltre all'energia totale. [18] Perciò, anche sistemi apparentemente semplici risultano non integrabili. Le conseguenze sono di due tipi. Innanzi tutto esistono sistemi, e sono i più numerosi, per i quali non è possibile, mediante una trasformazione canonica, ricondursi a variabili d'angolo e d'azione, in modo da far comparire nella hamiltoniana solo queste ultime: i moti più interessanti in natura, a partire dal sistema a tre corpi, non sono dunque moti periodici. Questa difficoltà, ben nota a chi voleva estendere la descrizione meccanica ai fenomeni sia macroscopici che atomici, veniva però per il momento accantonata in base a un accettato principio di semplicità nell'affrontare i problemi nuovi, secondo il quale si parte dalle applicazioni più elementari.

L'altra conseguenza del teorema di Poincaré è più grave e solo in tempi più recenti è stata apprezzata nei suoi risvolti. Oggi viene citata come catastrofe di Poincaré. Essa consiste nel fatto che due traiettorie nello spazio delle fasi, inizialmente vicine e governate dalla stessa hamiltoniana, su tempi lunghi possono divergere in modo incontrollato quando si aggiunga un termine perturbativo alla hamiltoniana: una piccola modifica nella definizione delle condizioni iniziali si ripercuote allora in modo impredicibile sulla soluzione delle equazioni del moto. Ciò deriva dalla non linearità di tali equazioni nelle variabili d'azione, che permette l'esistenza di punti singolari, responsabili di possibili instabilità delle soluzioni, e dalla non analiticità delle costanti del moto. Questo fatto rappresenta una grossa limitazione al determinismo della fisica classica e in generale all'uso del principio di causalità.

In termodinamica, le incipienti tecniche criogeniche consentono di studiare gli scambi di calore alle basse temperature, con il risultato sorprendente della dipendenza dei calori

---

[16] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt [Un punto di vista euristico riguardante la produzione e trasformazione della luce]*, Annalen der Physik **17** (1905) 132–148.

[17] A.H. Compton: *A quantum theory of scattering of X-rays by light elements [Teoria quantistica della diffusione dei raggi X da parte di elementi leggeri]*, Physical Review **21** (1923) 483–502.

[18] J.H. Poincaré: *Les méthodes nouvelles de la Mécanique Céleste*, Gauthier-Villars, Parigi, 3 voll., 1892–1899 (ristampa: Dover Publ., New York, 1957). Il fenomeno è trattato al cap. V del primo volume.

specifici dalla temperatura T. L'approccio microscopico della meccanica statistica incontra dunque difficoltà di principio. L'ipotesi, formulata da Hermann Walter Nernst (1864–1941), [19] che le variazioni di entropia tendano a zero per trasformazioni che avvengono a temperature assolute sempre più basse, indica che anche l'entropia, oltre che il calore specifico, deve tendere a zero per $T \to 0$. Allora diventa problematico l'uso del teorema di equipartizione dell'energia e il concetto di gas perfetto perde significato. Inoltre, per il gas perfetto, subentra il paradosso evidenziato da Josiah Willard Gibbs (1839–1903): [20] esso consiste nel prevedere un'entropia di miscelamento diversa da zero anche se i due gas perfetti che vengono mescolati adiabaticamente sono identici. Tale paradosso trova soluzione solo nell'ipotesi che le particelle dei due gas siano tra di loro indistinguibili; ma questa ipotesi contrasta con l'idea classica che ogni particella possa essere seguita, in linea di principio, lungo la sua traiettoria nello spazio delle fasi e perciò sia distinguibile dalle altre particelle del gas.

Infine occorre sottolineare che nell'ambito della meccanica statistica di Boltzmann e Gibbs non si riesce a comprendere l'approccio all'equilibrio di un sistema termodinamico. La termodinamica degli stati di non equilibrio e i problemi collegati alle transizioni di fase hanno trovato attenzione solo più tardi, in epoca a noi più vicina, e sono un settore della fisica tra i più interessanti dell'indagine attuale.

In questo capitolo vengono illustrati brevemente alcuni aspetti importanti all'origine della crisi, con riferimento soprattutto a quelli che hanno tuttora implicazioni per la ricerca fondamentale e a quelli che furono preludio alle idee di base dello sviluppo della meccanica quantistica.

La teoria della relatività, elaborata da Einstein nel 1905 nella sua forma speciale e successivamente sviluppata nel 1916 come teoria della relatività generale, [21] ha avuto un effetto sconvolgente sulla visione della fisica classica, ma qui viene solo ricordato quanto poi potrà essere utilizzato nello sviluppo della meccanica quantistica che è essenzialmente una teoria non relativistica. Gli effetti relativistici possono essere incorporati nella descrizione quantistica, ma richiedono un'estensione del formalismo che qui non è prevista. Tuttavia l'importanza della teoria della relatività nel cammino verso una descrizione unitaria dei fenomeni fisici è tale da giustificare almeno il piccolo cenno qui presentato.

La fisica classica però a cavallo della fine del XIX e l'inizio del XX secolo era anche in crisi per l'incapacità di conciliare la teoria della radiazione, sintetizzata dalle equazioni di

---

[19] H.W. Nernst: *Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen [Calcolo degli equilibri chimici mediante misure termiche]*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen (1906) 1–40.

[20] Gibbs studiò la termodinamica degli stati di equilibrio in una memoria di oltre 300 pagine, il cui riassunto fu pubblicato nel 1878 (*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances [Equilibrio di sostanze eterogenee]*, American Journal of Science **16** (1878) 441–458). Il lavoro è riportato nel primo volume che raccoglie la sua opera intera: *The Scientific Papers of J.Willard Gibbs*, a cura di H.A. Bumstead e R.G. Van Name, Dover, New York, 1961, 2 voll.

[21] A. Einstein: *Zur Elektrodynamik bewegter Körper [Elettrodinamica dei corpi in movimento]*, Annalen der Physik **17** (1905) 891–921; *Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie [Fondamenti della teoria della relatività generale]*, Annalen der Physik **49** (1916) 769–822.

Maxwell, con la fenomenologia che si andava scoprendo nell'emergente fisica atomica. Già la spettroscopia atomica aveva cominciato ad accumulare una messe di dati non riproducibili mediante l'elettromagnetismo classico. Inoltre, se dal punto di vista classico era chiara la distinzione tra le onde e le particelle, si cominciavano a scoprire comportamenti corpuscolari della radiazione che rimetteveno in discussione l'antico problema della natura della luce. D'altra parte, gli elettroni negli atomi sembravano soggetti a disporsi con valori discreti di energia e di momento angolare, che la meccanica classica non era in grado di spiegare.

Di questi fenomeni vengono qui illustrate alcune evidenze sperimentali e viene brevemente esaminato un primo tentativo di spiegazione alla luce della vecchia teoria dei quanti, basata sulle regole di quantizzazione proposte nel 1913 dal danese Niels Hendrik David Bohr (1885–1962) [22] e generalizzate nel 1916 dal tedesco Arnold Sommerfeld (1868–1951). [23]

II.1 Principio di relatività ristretta

Per garantire l'oggettività della descrizione dei fenomeni naturali le leggi fisiche non devono essere vincolate alla scelta dell'osservatore. Il problema si è posto fin dalle origini della formulazione della meccanica e ha trovato parziale soluzione nel *principio d'inerzia* di Galileo, in base al quale viene privilegiata la classe degli osservatori *inerziali*.

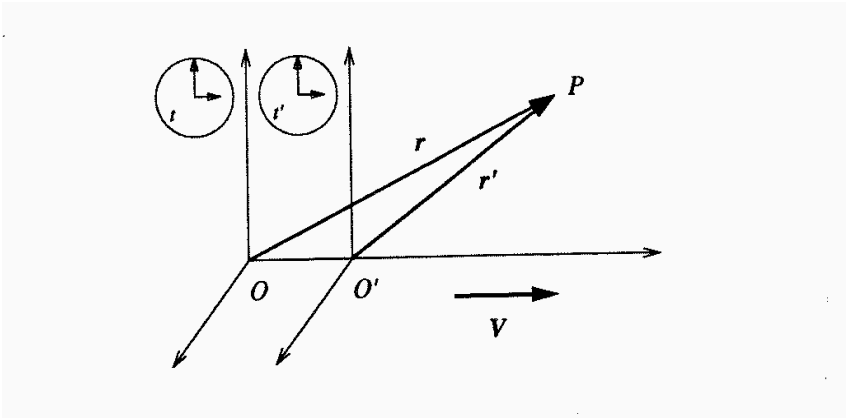

Fig. 1.1 Due sistemi inerziali in moto relativo con velocità $\boldsymbol{V}$.

[22] Il giovane Bohr era a Cambridge da Thomson fino al marzo 1912, ma si trasferì a Manchester da Rutherford su segnalazione di Thomson stesso, dove rimase fino alla fine di agosto per poi tornare in settembre a Copenhagen. Durante questi mesi maturò l'idea che lo portò alla formulazione del nuovo modello atomico.
N. Bohr: *On the constitution of atoms and molecules [Struttura degli atomi e delle molecole]*, Philosophical Magazine **26** (1913) 1–25, 476–502, 857–875.

[23] A. Sommerfeld: *Zur Quantentheorie der Spektrallinien [Teoria quantistica delle righe spettrali]*, Annalen der Physik **51** (1916) 1–94, 125–167.

Se O e O' rappresentano due sistemi di riferimento inerziali in moto relativo con velocità $\boldsymbol{V}$, all'istante t la posizione del punto P può descriversi equivalentemente mediante il vettore $\boldsymbol{r}$ oppure il vettore $\boldsymbol{r}'$, spiccati rispettivamente da O e da O' (fig. 1.1). Le due descrizioni del moto di P sono tra loro collegate in virtù della trasformazione

$$\begin{cases} \boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{V}t, \\ t' = t, \end{cases} \tag{1.1}$$

che è chiamata *trasformazione di Galileo*. Ai due osservatori posti in O e in O' viene attribuito lo stesso orologio ($t = t'$), in quanto il tempo, così come lo spazio geometrico tridimensionale sede del moto dei corpi, è considerato in modo *assoluto*, indipendente dall'osservatore.

Il *principio di relatività* nella meccanica classica esige che le leggi della dinamica siano invarianti per trasformazioni di Galileo. Infatti per la (1.1) le velocità $\boldsymbol{v}$ e $\boldsymbol{v}'$, misurate da O e da O', sono legate dalla relazione

$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}, \tag{1.2}$$

e quindi le corrispondenti accelerazioni $\boldsymbol{a}$ e $\boldsymbol{a}'$ sono uguali:

$$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}. \tag{1.3}$$

Pertanto la legge fondamentale della dinamica, che per il *secondo principio* di Newton determina l'accelerazione del punto P provocata dalla forza, non cambia passando dalla descrizione rispetto a O a quella rispetto a O'.

Si può riconoscere che i fenomeni di tipo elettromagnetico, descritti dalle equazioni di Maxwell in un sistema di riferimento inerziale O, non vengono più descritti da equazioni invarianti in forma in un nuovo riferimento inerziale O'. In particolare, la velocità c della luce nel vuoto è indipendente dal sistema di riferimento inerziale e per essa quindi non vale la legge di composizione delle velocità (1.2) che deriva dalla trasformazione di Galileo.

Infatti le equazioni di Maxwell non sono invarianti per trasformazioni di Galileo, bensì per *trasformazioni di Lorentz*. Le trasformazioni di Lorentz si possono dedurre imponendo che, nel passaggio dal sistema di riferimento O a quello O', resti invariante la forma quadratica delle coordinate e del tempo:

$$d^2 = x^2 + y^2 + z^2 - (ct)^2. \tag{1.4}$$

La condizione $d^2 = 0$ determina la superficie sferica i cui punti sono raggiunti dopo un tempo t dai raggi luminosi emessi all'istante 0 da una sorgente posta nell'origine O; essa deve rimanere inalterata nel sistema di riferimento O' per conservare l'indipendenza della velocità della luce dal sistema di riferimento inerziale adottato. Scegliendo allora O' in moto rispetto a O con velocità $\boldsymbol{V}$ e con l'asse x' parallelo all'asse x (fig. 1.1), la condizione

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 - (ct')^2 = x^2 + y^2 + z^2 - (ct)^2 \tag{1.5}$$

è soddisfatta se si utilizza la trasformazione seguente:

$$\begin{cases} x' = \gamma(x - Vt), \\ y' = y, \\ z' = z, \\ t' = \gamma\left(t - \dfrac{\beta x}{c}\right), \end{cases} \tag{1.6}$$

dove

$$\beta = \frac{V}{c}, \qquad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{1.7}$$

La (1.6) è una particolare trasformazione di Lorentz e può essere invertita:

$$\begin{cases} x = \gamma(x' + Vt), \\ y = y', \\ z = z', \\ t = \gamma\left(t' + \dfrac{\beta x'}{c}\right). \end{cases} \tag{1.8}$$

È immediato riconoscere che per $\beta \ll 1$, cioè per velocità relative tra O e O' piccole rispetto alla velocità della luce nel vuoto c, la trasformazione di Lorentz (1.6) si riduce alla trasformazione di Galileo (1.1). In generale però le trasformazioni di Lorentz implicano una connessione spazio-temporale che impone anche una modifica della coordinata temporale nel passaggio dal sistema O al sistema O'. In tal modo perde di significato il concetto classico di *simultaneità* di un avvenimento rispetto a due osservatori inerziali.

Nel 1905 Einstein estese il principio di relatività a tutte le leggi della fisica: non solo per i fenomeni elettromagnetici, ma anche per le leggi della meccanica, Einstein intuì che, per passare dalla descrizione del fenomeno fisico fatta dall'osservatore inerziale O a quella fatta dall'osservatore inerziale O', la legge di trasformazione corretta è la trasformazione di Lorentz. Allora i fenomeni elettromagnetici sono correttamente descritti dalle equazioni di Maxwell che godono della richiesta invarianza, mentre occorre riformulare la meccanica classica, basata sull'esistenza di un tempo assoluto, indipendente dal particolare osservatore ($t = t'$).

Esercizio 1.1

Verificare che le equazioni di Maxwell (I.3.16) sono invarianti per trasformazioni di Lorentz.

Esempio 1.1

Una sbarra parallela agli assi x e x' di due sistemi inerziali è in quiete rispetto a O' che si muove rispetto a O con velocità $\boldsymbol{V}$. Come conseguenza della trasformazione di Lorentz, la

lunghezza $l = x_2 - x_1$ della sbarra vista da O risulta diversa dalla lunghezza $l' = x'_2 - x'_1$ misurata da O'. Infatti, dalla prima delle (1.6) si ottiene

$$x'_1 = \gamma(x_1 - Vt),$$
$$x'_2 = \gamma(x_2 - Vt),$$

da cui

$$l = l'\sqrt{1-\beta^2}. \tag{1.9}$$

È questo il cosiddetto fenomeno della *contrazione delle lunghezze* degli oggetti in moto.

Esempio 1.2

Si definisce *evento* un avvenimento che si verifica a un certo istante in un determinato punto dello spazio ordinario tridimensionale. L'intervallo di tempo è quindi il tempo che per un certo osservatore intercorre tra due eventi. Si considerino allora due eventi che si verificano nello stesso punto x' rispetto all'osservatore O' agli istanti t'_1 e t'_2. Il tempo $\tau' = t'_2 - t'_1$ rappresenta il tempo *proprio* del fenomeno osservato da O'. A causa delle trasformazioni di Lorentz, l'intervallo di tempo τ' misurato da O', in moto relativo rispetto a O con velocità $\boldsymbol{V}$ diretta come x e x', è diverso dall'intervallo $\tau = t_2 - t_1$ che appare a O. Infatti per la quarta delle (1.8) risulta:

$$t_1 = \gamma\left(t'_1 + \frac{\beta x'}{c}\right), \qquad t_2 = \gamma\left(t'_2 + \frac{\beta x'}{c}\right),$$

da cui

$$\tau = \frac{\tau'}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{1.10}$$

L'intervallo di tempo proprio del fenomeno che avviene solidalmente con l'osservatore O' appare dunque più lungo all'osservatore O, per il quale l'evento iniziale e l'evento finale si sono verificati in punti spazialmente distinti. È questo il cosiddetto fenomeno della *dilatazione dei tempi*.

La contrazione delle lunghezze e la dilatazione dei tempi, presentate negli Esempi 1.1 e 1.2, sono una diretta conseguenza cinematica dell'invarianza della velocità della luce che è contenuta nelle trasformazioni di Lorentz. Si può verificare questa invarianza riconoscendo la nuova legge di composizione delle velocità imposta dalle trasformazioni di Lorentz (1.6):

$$\begin{cases} \dfrac{dx'}{dt'} \equiv v'_x = \dfrac{v_x - V}{1-\beta v_x/c}, \\[2ex] \dfrac{dy'}{dt'} \equiv v'_y = \dfrac{v_y\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta v_x/c}, \\[2ex] \dfrac{dz'}{dt'} \equiv v'_z = \dfrac{v_z\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta v_x/c}. \end{cases} \tag{1.11}$$

Si vede allora che la velocità di propagazione di un segnale luminoso, spedito da O nella direzione x ($v_x = c$, $v_y = v_z = 0$), nel sistema O' risulta:

$$v'_x = \frac{c - V}{1 - \beta} = c, \qquad v'_y = v'_z = 0. \tag{1.12}$$

Dato che le trasformazioni di Lorentz coinvolgono contemporaneamente sia le coordinate spaziali che la coordinata temporale, la rappresentazione geometrica di un evento appare più opportuna come un punto in uno spazio a quattro dimensioni, detto *spazio-tempo*. Ogni evento viene allora descritto nel sistema O da un tetravettore x_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) con tre componenti fornite dalle componenti del vettore spaziale ordinario $\boldsymbol{r}$ e con la quarta componente costituita dalla coordinata temporale moltiplicata per ic: $x_\mu = (\boldsymbol{r}, ict)$. L'unità immaginaria nella componente temporale è necessaria per definire la norma di questo tetravettore, $\sum_\mu x_\mu x_\mu = r^2 - (ct)^2$, in accordo con la (1.5): questo significa però che la metrica dello spazio-tempo non è euclidea. [24]

Cambiando sistema di riferimento, le nuove componenti x'_μ si ottengono dalle vecchie mediante una trasformazione di Lorentz,

$$x'_\mu = \sum_\nu a_{\mu\nu} x_\nu, \tag{1.13}$$

dove in generale la matrice dei coefficienti $a_{\mu\nu}$ deve essere una matrice ortogonale per conservare la norma del vettore:

$$\sum_\mu a_{\mu\nu} a_{\mu\lambda} = \sum_\mu a_{\nu\mu} a_{\lambda\mu} = \delta_{\nu\lambda}. \tag{1.14}$$

Nel caso della trasformazione (1.6) si ha:

$$a_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & i\beta\gamma \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -i\beta\gamma & 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix}. \tag{1.15}$$

Questo è un caso particolare con

$$\det a_{\mu\nu} = 1, \tag{1.16}$$

che rientra in quelle che vengono dette trasformazioni di Lorentz *proprie*. [25]

L'elemento di volume dello spazio-tempo,

$$i\, d^4x \equiv dx\, dy\, dz\, icdt, \tag{1.17}$$

[24] La metrica definisce la distanza elementare ds tra due punti dello spazio-tempo; con le convenzioni adottate essa risulta uguale a $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - (ct)^2$ (cfr. eq. (1.4)). Spesso in letteratura viene preferita la metrica opposta, con l'unica conseguenza di cambiare segno alla norma dei tetravettori.

[25] Per le trasformazioni di Lorentz *improprie* è $\det a_{\mu\nu} = -1$.

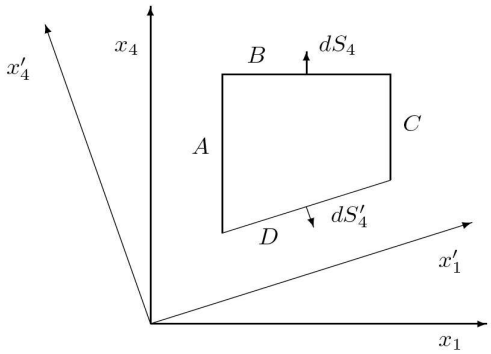

Fig. 1.2

è invariante, perché lo jacobiano delle trasformazioni di Lorentz proprie vale uno.

Ricorrendo alla formulazione geometrica nello spazio-tempo le equazioni dell'elettrodinamica acquistano una forma particolarmente elegante, che permette di riconoscere a vista la loro invarianza per trasformazioni di Lorentz. Questa formulazione si fonda sul *principio di invarianza della carica elettrica* e sul seguente *teorema*: se un tetravettore j_μ ha divergenza nulla, $\sum_\mu \partial_\mu j_\mu = 0$, [26] e se le componenti di j_μ sono diverse da zero solo in una regione spaziale finita, allora l'integrale $\int dx \int dy \int dz\, j_4$ è invariante.

La dimostrazione di questo teorema fa uso del lemma di Gauss-Green in quattro dimensioni,

$$\int i\, d^4x \sum_\mu \partial_\mu j_\mu = \int dS_\mu \sum_\mu j_\mu,$$

dove l'integrale a primo membro è esteso a una regione finita dello spazio-tempo e dS_μ è l'elemento di superficie (tridimensionale) normale a j_μ. Con riferimento alla fig. 1.2, il volume di integrazione è racchiuso tra le superfici A e C sulle quali le componenti spaziali di j_μ sono nulle per ipotesi; inoltre la superficie B è stata scelta perpendicolare a $x_4 = ict$ e la superficie D perpendicolare a $x'_4 = ict'$. Dalla condizione $\sum_\mu \partial_\mu j_\mu = 0$ e dal lemma segue allora:

$$0 = \int dS_\mu \sum_\mu j_\mu = \int dS_4\, j_4 - \int dS'_4\, j'_4.$$

Ma $dS_4 = dxdydz$ e da ciò segue l'asserto.

Il principio di invarianza della carica elettrica afferma che, indicata con ρ la densità di carica, la quantità $\rho\, dxdydz$ è una quantità invariante. Allora, per il teorema appena dimostrato, $\rho\, dxdydz$ è anche un invariante per trasformazioni di Lorentz; ciò significa che ρ si deve trasformare come la quarta componente di un tetravettore j_μ. Si può allora definire

[26] Con notazione usuale si è indicato con ∂_μ la derivata parziale rispetto a x_μ.

il tetravettore corrente

$$j_\mu = (\boldsymbol{j}, ic\rho), \tag{1.18}$$

che soddisfa l'equazione di continuità,

$$\sum_\mu \partial_\mu j_\mu = 0, \tag{1.19}$$

e interviene come sorgente nelle equazioni di definizione dei potenziali elettromagnetici (I.3.35) e (I.3.36). Queste equazioni possono essere scritte in forma *covariante*, tale cioè da mettere immediatamente in evidenza la loro natura invariante per trasformazioni di Lorentz. Nel vuoto, posto $A_\mu = (\boldsymbol{A}, i\phi)$, si ottiene:

$$\Box\ A_\mu = -\frac{4\pi}{c} j_\mu. \tag{1.20}$$

Corrispondentemente, nel vuoto, la condizione di Lorentz (I.3.29) diventa

$$\sum_\mu \partial_\mu A_\mu = 0, \tag{1.21}$$

imponendo l'azzeramento della tetradivergenza del potenziale elettromagnetico. La (1.21) è la generalizzazione relativistica della condizione (I.3.26) per il gauge di Coulomb.

Anche le equazioni di Maxwell si possono compendiare in equazioni covarianti nel modo seguente:

$$\sum_\nu \partial_\nu F_{\mu\nu} = \frac{4\pi}{c} j_\mu, \tag{1.22}$$

$$\partial_\lambda F_{\mu\nu} + \partial_\mu F_{\nu\lambda} + \partial_\nu F_{\lambda\mu} = 0, \tag{1.23}$$

dove $F_{\mu\nu}$ è il tensore intensità del campo elettromagnetico:

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu cr = \begin{pmatrix} 0 & B_z & -B_y & -iE_x \\ -B_z & 0 & B_x & -iE_y \\ B_y & -B_x & 0 & -iE_z \\ iE_x & iE_y & iE_z & 0 \end{pmatrix}. \tag{1.24}$$

La (1.22) raggruppa la prima e la quarta delle equazioni di Maxwell (I.3.16), corrispondenti al teorema di Gauss per il campo elettrico e alla legge di Ampère-Maxwell, mentre la (1.23) contiene le altre due equazioni di Maxwell riguardanti la solenoidalità di $\boldsymbol{B}$ e la legge di Faraday-Neumann. Inoltre, per costruzione, $F_{\mu\nu}$ risulta un tensore antisimmetrico nei suoi indici. Esso resta invariante per la trasformazione di gauge (I.3.25), che in forma covariante si riscrive:

$$A'_\mu = A_\mu + \partial_\mu \psi. \tag{1.25}$$

Volendo utilizzare lo spazio-tempo anche per le leggi della meccanica, occorre riformularne i concetti fondamentali. Per quanto riguarda la forza, Einstein si attenne alla stessa definizione di Newton, quale variazione temporale della quantità di moto:

$$\boldsymbol{F} = \frac{d\boldsymbol{p}}{dt}. \tag{1.26}$$

Però, per definire la quantità di moto occorre tenere presente la distinzione tra tempo proprio di una particella e tempo dell'osservatore rispetto al quale questa particella si muove. Per l'osservatore fermo la velocità della particella è rapportata all'intervallo di tempo misurato dall'osservatore, mentre per la particella interviene il tempo proprio, che per la (1.10) risulta dilatato di un fattore $\sqrt{1-\beta^2}$. Di conseguenza la velocità $\boldsymbol{v}$ della particella rispetto al sistema fermo viene scalata dello stesso fattore. Indicando allora con m_0 la cosiddetta *massa a riposo* della particella, cioè la massa della particella nel sistema di riferimento in cui essa è in quiete, l'osservatore può continuare a definire la quantità di moto come prodotto di una massa m per la velocità $\boldsymbol{v}$,

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}, \tag{1.27}$$

pur di definire opportunamente la massa:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{1.28}$$

Per piccole velocità, m si riduce alla massa a riposo m_0, che coincide con quella della meccanica non relativistica.

Il lavoro eseguito dalla forza sulla particella ne aumenta l'energia cinetica. Il calcolo relativistico indica che l'energia totale di una particella di massa a riposo m_0 è somma di un termine costante m_0c^2, che corrisponde all'*energia a riposo*, e di un termine che rappresenta l'energia cinetica:

$$E = mc^2 = m_0c^2 + (\gamma - 1)m_0c^2. \tag{1.29}$$

Per piccole velocità si può sviluppare il coefficiente γ,

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \simeq 1 + \tfrac{1}{2}\beta^2$$

e quindi ottenere

$$E \simeq m_0c^2 + \tfrac{1}{2}m_0V^2, \tag{1.30}$$

in accordo con l'espressione non relativistica dell'energia cinetica.

Esercizio 1.2

Verificare che l'energia di una particella libera può essere espressa in funzione della sua quantità di moto e della sua massa a riposo nel modo seguente:

$$E = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}. \tag{1.31}$$

Utilizzando il risultato dell'Esercizio 1.2 si verifica che la quantità

$$p^2 - \frac{E^2}{c^2} = -m_0^2 c^2 \tag{1.32}$$

è un invariante per tutti i sistemi di riferimento inerziali. Questo suggerisce l'idea che, similmente alle coordinate spazio-temporali, si possa introdurre un tetravettore energia-impulso, $p_\mu \equiv (\boldsymbol{p}, iE/c)$, le cui componenti spaziali sono date dalla quantità di moto $\boldsymbol{p}$ e la cui componente temporale è data da iE/c. È immediato riconoscere che tali componenti si trasformano in modo analogo alle (1.6):

$$\begin{cases} p'_{x'} = \gamma\left(p_x - \dfrac{\beta E}{c}\right), \\ p'_{y'} = p_y, \\ p'_{z'} = p_z, \\ E' = \gamma\left(E - V p_x\right). \end{cases} \tag{1.33}$$

Pertanto in dinamica relativistica non si può più considerare separatamente la conservazione dell'energia e quella della quantità di moto: i due teoremi di conservazione si fondono nell'unico teorema di conservazione del tetravettore energia-impulso.

II.2 La radiazione di corpo nero

Secondo la definizione di Kirchhoff, un corpo che assorbe tutte le radiazioni che vi incidono è un *corpo nero*. In pratica si può realizzare un corpo nero considerando una cavità le cui pareti sono a una certa temperatura T. Gli atomi delle pareti nel loro moto emettono radiazione elettromagnetica che rimane contenuta all'interno della cavità e può essere a sua volta assorbita dagli atomi delle pareti. In condizioni di equilibrio termodinamico, la densità di energia del campo elettromagnetico all'interno della cavità è costante, in quanto nell'unità di tempo l'energia assorbita dalle pareti è uguale all'energia emessa dalle pareti stesse. Se si pratica un piccolo foro nella parete della cavità, è possibile analizzare la radiazione emessa senza alterare significativamente l'equilibrio all'interno. A temperature elevate il foro appare brillante, mentre a basse temperature appare completamente nero: di qui il nome di *radiazione di corpo nero*.

L'esame sperimentale della densità di energia emessa, $U(\nu)$, in funzione della frequenza ν della radiazione a una certa temperatura T della cavità (fig. 2.1), mostra un picco che

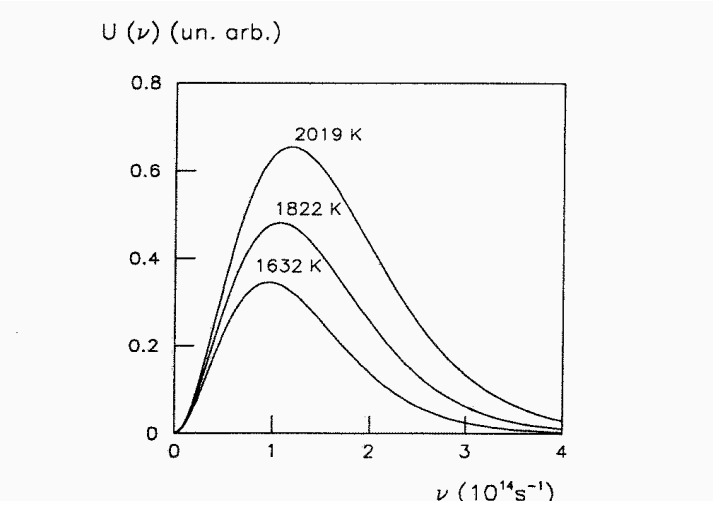

Fig. 2.1 Lo spettro della radiazione di corpo nero.

si sposta verso le alte frequenze con l'aumento della temperatura. [27] Questo spostamento segue la legge:

$$\lambda_m T = \text{costante}, \tag{2.1}$$

detta *legge dello spostamento* di Wien, [28] dove λ_m è la lunghezza d'onda corrispondente al massimo di $U(\nu)$ ad una data temperatura T.

Esercizio 2.1

Tenendo presente che la luce visibile ha una lunghezza d'onda compresa tra 0.4 e 0.7×10^{-6} m, stimare la temperatura della superficie solare.

Calcolare la lunghezza d'onda della radiazione corrispondente al picco dello spettro di radiazione emesso dalla Terra (assimilata a un corpo nero) la cui temperatura superficiale media può essere stimata intorno a $T = 290$ K.

[27] Studi sistematici furono fatti a Berlino da Otto Richard Lummer (1860–1925) e Ernst Pringsheim (1859–1917): *Die Strahlung eines "schwarzen Körpers" zwischen* 100 °C *und* 1300 °C *[La radiazione di un "corpo nero" tra* 100 °C *e* 1300 °C*]*, Annalen der Physik **63** (1897) 395–410; *Die Verteilung der Energie im Spektrum des schwarzen Körpers [La distribuzione dell'energia nello spettro del corpo nero]*, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **1** (1899) 23–41.

[28] Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien (1864–1928): *Temperatur und Entropie der Strahlung [Temperatura ed entropia della radiazione]*, Annalen der Physik und der Chemie **52** (1894) 132–165.
La legge di Wien è in ottimo accordo con i dati sperimentali raccolti da Lummer e Pringsheim (*loc. cit.*), per i quali la costante valeva 2.94×10^{-3} m K. Il valore della costante è oggi noto con grande precisione: $\lambda_m T = 2.897\,7685(51) \times 10^{-3}$ m K.

La potenza totale irraggiata risulta proporzionale alla quarta potenza della temperatura, [29] secondo quanto già enunciato nel 1879 da Stefan. [30] In termini di densità di energia U la *legge di Stefan* si scrive

$$U = \int_0^\infty d\nu\, U(\nu) = \sigma T^4, \tag{2.2}$$

dove sperimentalmente si trova [31]

$$\sigma = 7.565\,91(26) \times 10^{-16}\ \mathrm{Jm^{-3}K^{-4}}. \tag{2.3}$$

Esempio 2.1

La legge di Wien può essere utilizzata per valutare la temperatura di una stella. Nel caso del sole, l'energia irraggiata in tutte le direzioni alla sua superficie risulta $\sigma T_s^4 4\pi r_s^2$, dove T_s e r_s sono rispettivamente la temperatura superficiale e il raggio del sole. Analogamente, l'irraggiamento della Terra alla sua superficie è dato da $\sigma T_t^4 4\pi r_t^2$, con T_t e r_t rispettivamente la temperatura superficiale e il raggio della Terra. Solo la frazione $\pi r_t^2/4\pi R^2$ dell'energia emessa dal sole raggiunge la Terra, che viene vista dal sole come un disco di raggio r_t alla distanza R. In equilibrio tale energia deve uguagliare quella emessa dalla Terra:

$$\sigma T_s^4 4\pi r_s^2 \frac{\pi r_t^2}{4\pi R^2} = \sigma T_t^4 4\pi r_t^2,$$

cioè

$$T_s^4 = T_t^4 \frac{4R^2}{r_s^2} = T_t^4 \frac{16}{\theta^2},$$

dove $\theta = 2r_s/R = 9.31 \times 10^{-3}$ è l'angolo col quale viene visto il disco solare dalla Terra. Sostituendo $T_t = 290$ K si trova $T_s = 6010$ K.

Si confronti tale risultato con quello ottenuto nell'Esercizio 2.1.

La giustificazione delle leggi di Stefan e di Wien richiede una teoria in grado di fornire la distribuzione in frequenze della densità di energia $U(\nu)$ in funzione della temperatura. Per la determinazione di $U(\nu)$ si può assimilare la radiazione elettromagnetica nel vuoto a un insieme di infiniti oscillatori armonici, ciascuna frequenza dei quali corrisponde a una frequenza della radiazione. L'energia associata, calcolata col teorema di equipartizione dell'energia, risulterebbe però infinita.

---

[29] Louis Carl Heinrich Friedrich Paschen (1865–1947): *Über Gesetzmässigkeiten in dem Spektrum fester Körper [Regolarità nello spettro dei corpi solidi]*, Annalen der Physik und der Chemie **60** (1897) 662–723.

[30] Josef Stefan (1835–1893): *Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur [Relazione tra radiazione termica e temperatura]*, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien) **79** (1879) 391–428.

[31] In realtà, sperimentalmente si parla usualmente di costante di Stefan-Boltzmann con riferimento all'energia totale irraggiata per unità di superficie nell'unità di tempo e si trova $\sigma = 2\pi^5 k^4/(15h^3c^2) = 5.670\,400(40) \times 10^{-8}$ W m^{-2}K^{-4} (cfr. eq. (2.29)).

Va rilevato che il numero di gradi di libertà è funzione della frequenza. [32] In una corda di lunghezza L, fissa agli estremi, si instaurano onde stazionarie di lunghezza d'onda λ, data dalla relazione

$$n\,\frac{\lambda}{2} = L \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{2.4}$$

Siccome è

$$\lambda\nu = c, \tag{2.5}$$

la frequenza delle onde stazionarie risulta

$$\nu = n\,\frac{c}{2L} \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{2.6}$$

Pertanto il numero $Z(\nu)d\nu$ di oscillatori con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ è

$$Z(\nu)d\nu = \frac{2L}{c}d\nu, \tag{2.7}$$

in quanto $c/2L$ rappresenta la spaziatura tra le frequenze possibili.

Si può applicare lo stesso ragionamento alla determinazione di $Z(\nu)$ per le onde stazionarie in un volume cubico V di spigolo L, per cui le frequenze possibili sono:

$$\nu = \sqrt{l^2 + m^2 + n^2}\,\frac{c}{2L}, \tag{2.8}$$

con l, m, n interi positivi. I numeri l, m, n si possono considerare le coordinate cartesiane in uno spazio tridimensionale del punto che rappresenta la frequenza ν della (2.8), contornato da un volumetto $\Delta = (c/2L)^3$ nel quale non figurano altri punti rappresentativi.

Il numero di oscillatori con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ è ora dato dal rapporto tra il volume elementare $4\pi\nu^2 d\nu$ e il volumetto Δ, riferito al primo ottante (in quanto l, m, n sono positivi):

$$Z(\nu)d\nu = \frac{1}{8}\frac{1}{\Delta}4\pi\nu^2 d\nu = \frac{4\pi}{c^3}V\,\nu^2 d\nu. \tag{2.9}$$

Ciò conferma la dipendenza di $Z(\nu)$ da ν. Tenendo inoltre presente che nel caso del corpo nero ci sono due stati di polarizzazione (trasversa) della radiazione, per ottenere il numero di gradi di libertà occorre ancora moltiplicare per due. Si ha dunque:

$$Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}V\,\nu^2 d\nu. \tag{2.10}$$

[32] Per la deduzione della legge di distribuzione per $U(\nu)$ viene qui utilizzato l'argomento proposto da Petrus Josephus Wilhelmus Debije [Peter Debye] (1884–1966): *Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung [Il concetto di probabilità nella teoria della radiazione]*, Annalen der Physik **33** (1910) 1427–1434.

Applicando ora il teorema di equipartizione dell'energia al volume V, si ottiene la densità di energia nell'intervallo di frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$:

$$U(\nu)d\nu = kT\frac{1}{V}Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}kT\nu^2 d\nu, \tag{2.11}$$

che è nota come *formula di Rayleigh-Jeans*. [33]

L'andamento parabolico in ν della (2.11) bene si accorda col dato sperimentale alle basse frequenze, ma l'integrale di $U(\nu)$ su tutte le frequenze diverge e fornirebbe di nuovo una assurda densità di energia infinita.

D'altra parte, sia la legge dello spostamento di Wien, sia la legge di Stefan possono essere giustificate con semplici considerazioni termodinamiche applicate alla radiazione, senza ricorrere esplicitamente alla conoscenza di $U(\nu)$.

Per dimostrare la legge di Stefan basta ricorrere al primo e al secondo principio della termodinamica, applicati a trasformazioni reversibili subite da un sistema descritto dalle variabili indipendenti di pressione p e di volume V. Utilizzando la relazione (I.2.17), nella forma (I.2.30), e ricordando che è $E = UV$, si ottiene

$$U = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{2.12}$$

La pressione di radiazione p all'interno di una cavità in equilibrio è data dalla (I.3.22). Perciò

$$U = \tfrac{1}{3}T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - \tfrac{1}{3}U. \tag{2.13}$$

La (2.13) si integra facilmente confermando la legge di Stefan:

$$U = aT^4. \tag{2.14}$$

La costante di integrazione a resta indeterminata in questo contesto teorico, in quanto non deducibile per via termodinamica. Solo con un'analisi di come U si distribuisce sulle varie frequenze, cioè con la conoscenza esplicita della funzione $U(\nu)$, si può ricavare a e verificare la sua identità con la costante σ della (2.3).

La legge di Wien può essere dedotta [34] con un ragionamento che si basa sul risultato

$$\frac{\nu}{T} = \text{costante}, \tag{2.15}$$

[33] Essa fu sostanzialmente proposta nel giugno 1900 da Lord Rayleigh. Ma la sua importanza fu riconosciuta da James Hogwood Jeans (1877–1946) che la divulgò corredandola del giusto fattore moltiplicativo 8π.
J.W. Strutt (Baron Rayleigh): *Remarks upon the law of complete radiation [Osservazioni sulla legge di radiazione di corpo nero]*, Philosophical Magazine **49** (1900) 539–540.
J.H. Jeans: *On the partition of energy between matter and ether [Sulla ripartizione di energia tra materia e etere]*, Philosophical Magazine **10** (1905) 91–98.

[34] W. Wien: *Über die Energieverteilung im Emissionspektrum eines schwarzen Körpers [Sulla distribuzione di energia nello spettro di emissione di un corpo nero]*, Annalen der Physik und der Chemie **58** (1896) 662–669.

valido per processi adiabatici. [35] Esso deriva dalla (I.2.28) applicata alla radiazione, la cui pressione è data dalla (I.3.22):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= \frac{1}{3}\frac{dU}{dT}.\end{aligned} \tag{2.16}$$

Infatti, utilizzando la (2.14) si può integrare la (2.16),

$$S = \tfrac{4}{3} a T^3 V, \tag{2.17}$$

e ottenere quindi per processi adiabatici (S = costante)

$$T^3 V = \text{costante}. \tag{2.18}$$

Ma per la (2.8) è pure

$$\nu^3 V = \text{costante} \tag{2.19}$$

e quindi segue la (2.15).

Per la (2.5), la (2.15) implica la legge dello spostamento (2.1).

In accordo con quanto proposto da Wien, per determinare la funzione $U(\nu)$ occorre riprendere il concetto di invariante adiabatico di un oscillatore (Esempio I.1.1), per il quale vale la (I.1.36):

$$\frac{E}{\nu} = \text{costante}. \tag{2.20}$$

Infatti la (2.20) e la (2.15) implicano la relazione

$$\frac{E}{\nu} = f\left(\frac{\nu}{T}\right), \tag{2.21}$$

dove $f(x)$ è un'arbitraria funzione dell'argomento x. Questa relazione si sostituisce al risultato del teorema di equipartizione dell'energia per definire l'energia E da attribuire ad ogni grado di libertà. Perciò la densità di energia nell'intervallo di frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$ diventa:

$$U(\nu)d\nu = \frac{1}{V}\,\nu\, f\left(\frac{\nu}{T}\right) Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\, f\left(\frac{\nu}{T}\right) \nu^3 d\nu. \tag{2.22}$$

[35] Paul Ehrenfest (1880–1933) per primo riconobbe l'importanza del principio adiabatico per spiegare i nuovi fenomeni che si presentavano come inconciliabili con la fisica classica, proponendo la deduzione della legge di Wien come conseguenza della relazione tra i due invarianti adiabatici E/ν e ν/T.
P. Ehrenfest: *A mechanical theorem of Boltzmann and its relation to theory of energy quanta [Un teorema di meccanica di Boltzmann e la sua relazione con la teoria dei quanti di energia]*, Verslag van de Koniklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **16** (1914) 591–597.

La (2.21) contiene come risultato particolare anche il teorema di equipartizione dell'energia. È infatti immediato ritrovare la (2.11) se si sceglie:

$$E = \nu f\left(\frac{\nu}{T}\right) = kT. \tag{2.23}$$

Invece Wien propose:

$$E = \nu f\left(\frac{\nu}{T}\right) = k\alpha\nu\, e^{-\alpha\nu/T}. \tag{2.24}$$

Con un'opportuna scelta della costante α, la *formula di Wien* (2.24), introdotta nella (2.22), riproduce i dati sperimentali per $\nu/T \gtrsim 10^{11}\mathrm{s}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$, ma fallisce a basse frequenze dove invece ha successo la formula di Rayleigh-Jeans (2.11). [36]

È merito di Planck avere intuito la corretta formula della funzione $f(\nu/T)$ ponendo

$$E = \nu f\left(\frac{\nu}{T}\right) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \tag{2.25}$$

che per $h\nu/kT \ll 1$ si riduce alla (2.23) e per $h\nu/kT \gg 1$ diventa la (2.24) se si pone $\alpha = h/k$. Una volta inserita la (2.25) nella (2.22), si ottiene così la *formula di Planck*,

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}\nu^3 d\nu, \tag{2.26}$$

che fornisce la densità di energia della radiazione di corpo nero in funzione della frequenza e della temperatura. La costante

$$h = 6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34}\mathrm{J\ s} \tag{2.27}$$

ha le dimensioni di un'azione ed è nota come *costante di Planck*. Essa è stata fissata in modo da riprodurre i dati sperimentali. [37]

Nota la distribuzione dell'energia, è ora possibile calcolare la costante σ della legge di Stefan (2.3):

$$U = \int_0^\infty d\nu\, U(\nu) = \frac{8\pi k^4}{c^3 h^3}T^4 \int_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x - 1}, \tag{2.28}$$

da cui

$$\sigma = \frac{8\pi k^4}{c^3 h^3}\int_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3}. \tag{2.29}$$

Esercizio 2.2

Inserendo i valori corretti delle costanti nella (2.29) ritrovare il risultato (2.3).

[36] Heinrich Leopold Rubens (1865–1922) e Ferdinand Kurlbaum (1857–1927): *Anwendung der Methode der Reststrahlen zur Prüfung des Strahlungsgesetzes [Applicazione del metodo dei raggi a riposo alla dimostrazione della legge di radiazione]*, Annalen der Physik **4** (1901) 649–666.

[37] Sulla base dei risultati di Rubens e Kurlbaum, Planck presentò la sua formula e fissò il valore della costante h in 6.55×10^{-27}erg s (cfr. n. 7 p. 57).

Esempio 2.2

La funzione (2.25) proposta da Planck può essere dedotta dal teorema di equipartizione dell'energia, imponendo alla hamiltoniana dell'oscillatore armonico microscopico,

$$H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + \tfrac{1}{2}m\omega^2 q^2, \tag{2.30}$$

che interviene nel calcolo di E la possibilità di assumere solo valori discreti: [38]

$$H(q,p) = n\,\epsilon, \tag{2.31}$$

dove ϵ è una quantità prefissata di energia e $n = 0, 1, 2, \ldots$. In tal modo le variabili canoniche q e p non sono più indipendenti e nel calcolo dell'energia come valore medio di $H(q,p)$ secondo la (I.2.54),

$$E = \frac{\displaystyle\int dq \int dp \left(\frac{p^2}{2m} + \tfrac{1}{2}m\omega^2 q^2\right) e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2 q^2\right)}}{\displaystyle\int dq \int dp\, e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2 q^2\right)}} \equiv \frac{I_1}{I_2}, \tag{2.32}$$

gli integrali su q e p vanno ora limitati alle ellissi definite dalla (2.31) (fig. 2.2).

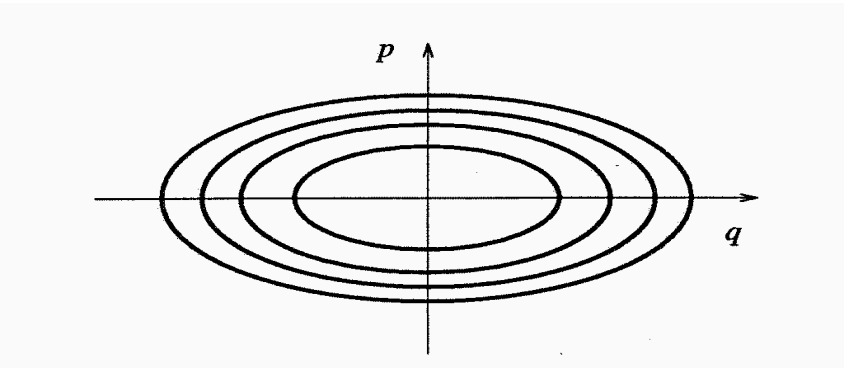

Fig. 2.2 Le traiettorie nello spazio delle fasi per gli oscillatori di Planck.

Il calcolo si semplifica eseguendo un cambiamento di variabili che trasformi l'ellisse in una circonferenza (cfr. Esercizio I.1.17):

$$q = \sqrt{\frac{2A}{m\omega}}\cos\alpha, \qquad p = -\sqrt{2m\omega A}\sin\alpha. \tag{2.33}$$

[38] Questo esempio è fondato su un argomento utilizzato da Einstein nel lavoro in cui propone una analoga interpretazione per l'energia di un solido cristallino per calcolarne il calore specifico (Esempio 2.4).

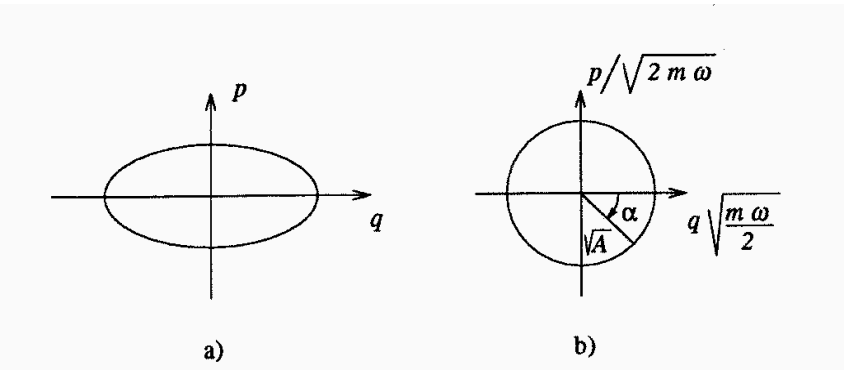

Fig. 2.3 Rappresentazione del moto di un oscillatore armonico lineare.

Le nuove variabili sono ora A (che ha le dimensioni di un'azione) e α (che fornisce l'arco di circonferenza descritto dal punto che rappresenta il moto dell'oscillatore; cfr. fig. 2.3). La hamiltoniana (2.30) diventa ora indipendente da α,

$$H = \omega A, \tag{2.34}$$

e il punto che rappresenta il moto dell'oscillatore si muove lungo la circonferenza della fig. 2.3b) con moto circolare uniforme: $\alpha = \omega t + \alpha_0$.

Con la trasformazione (2.33) si ottiene, per esempio,

$$I_2 = \int dq \int dp\, e^{-\beta(p^2/2m + m\omega q^2/2)} = -\int dA\, d\alpha\, e^{-\beta\omega A} = -2\pi \int dA\, e^{-\beta\omega A}.$$

Però la (2.31) converte l'integrale in una serie,

$$I_2 = -2\pi \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\,\epsilon},$$

che è una serie geometrica. La somma della serie fornisce il risultato seguente:

$$I_2 = -2\pi \frac{e^{\beta\epsilon}}{e^{\beta\epsilon} - 1}.$$

Similmente si ottiene

$$I_1 = -2\pi \int dA\, \omega A\, e^{-\beta\omega A},$$

cioè

$$I_1 = -2\pi \sum_{n=0}^{\infty} n\,\epsilon\, e^{-\beta n\,\epsilon} = 2\pi \frac{\partial}{\partial\beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\,\epsilon} = -2\pi \frac{\epsilon\, e^{\beta\epsilon}}{\left(e^{\beta\epsilon} - 1\right)^2}.$$

In conclusione, la (2.32) diventa

$$E = \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}, \tag{2.35}$$

che si identifica con la formula di Planck (2.25) se si pone

$$\epsilon = h\nu. \tag{2.36}$$

Invece la teoria classica, in cui l'energia dell'oscillatore armonico varia in modo continuo, dà origine alla formula di Rayleigh-Jeans. Tale formula si ritrova qui come caso limite, quando l'energia $h\nu$ sia molto piccola rispetto alle energie caratteristiche in gioco, tipicamente dell'ordine di kT: allora non si riesce ad apprezzare la discretizzazione dei valori d'energia assunti dalla (2.31) e le ellissi nella fig. 2.2 risultano molto addensate, sì da ricoprire il piano (p, q) in modo praticamente continuo. Così si recupera il limite classico, che in queste condizioni corrisponde a far tendere h a zero. [39]

Come conseguenza della discretizzazione dell'energia secondo multipli del quanto elementare di energia $h\nu$, anche l'azione A nella (2.34) viene discretizzata:

$$A = n\frac{h}{2\pi} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{2.37}$$

Viene così definita un'azione elementare $h/2\pi$ di cui ogni azione risulta multiplo.

Il risultato (2.36) dell'Esempio 2.1 permette di riscrivere la distribuzione di energia (2.26) per lo spettro di corpo nero in una forma di immediata interpretazione. Si ottiene infatti

$$VU(\nu)d\nu = n(\nu)h\nu Z(\nu)d(\nu), \tag{2.38}$$

dove

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{2.39}$$

è il numero di *quanti* di energia $h\nu$ che alla temperatura T vanno attribuiti ad ognuno degli $Z(\nu)d\nu$ gradi di libertà, che concorrono alla formazione dello spettro relativo alle frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$.

Esercizio 2.3

Dedurre la distribuzione di Planck (2.39) direttamente dalla definizione (I.2.76) (con $\epsilon = h\nu$, $\beta = 1/kT$) assumendo la seguente funzione di partizione

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h\nu} = \frac{1}{1 - e^{0h\nu/kT}}. \tag{2.40}$$

[39] M. Planck: *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung [Lezioni sulla teoria della radiazione termica]*, J.A. Barth, Lipsia, 1906.

Esempio 2.3

Le fluttuazioni dell'energia associata alle frequenze della radiazione di corpo nero, comprese tra ν e $\nu + d\nu$, possono essere calcolate mediante la (I.2.78). A seconda dell'espressione che si sceglie per l'energia E da attribuire ai vari gradi di libertà si ottengono risultati diversi per le corrispondenti fluttuazioni.

Adottando l'espressione di Planck (2.25), che per la (2.39) diventa

$$E = n(\nu)h\nu, \tag{2.41}$$

si ottiene:

$$\Delta E^2 = -\frac{\partial E}{\partial \beta} = (h\nu)^2 n^2(\nu) e^{h\nu/kT},$$

cioè

$$\Delta E^2 = (h\nu)^2 n(\nu)\,[1 + n(\nu)]\,. \tag{2.42}$$

Le fluttuazioni sono dunque dovute a due contributi, uno lineare in $n(\nu)$ e uno quadratico.

Nel limite di alte temperature o di basse frequenze ($h\nu \ll kT$), si può sviluppare in serie l'esponenziale nel denominatore di $n(\nu)$ col risultato che $n(\nu)$ diventa uguale a $kT/h\nu \gg 1$. In questo caso allora domina il termine quadratico e si ottiene:

$$\Delta E^2 = (kT)^2. \tag{2.43}$$

Alle basse temperature o alle alte frequenze ($h\nu \gg kT$) domina l'esponenziale nel denominatore di $n(\nu)$, per cui $n(\nu) \to \exp(-h\nu/kT) \ll 1$. Perciò in questo caso prevale il termine lineare e si trova:

$$\Delta E^2 = (h\nu\,)^2 e^{-h\nu/kT}. \tag{2.44}$$

A questi stessi due risultati si giunge anche utilizzando nella (I.2.78), al posto della (2.25), le espressioni (2.23) e (2.24) corrispondenti alle formule di Rayleigh-Jeans e di Wien, rispettivamente.

La (2.43) è in accordo col teorema di equipartizione dell'energia applicato a un'assemblea di oscillatori, cui è stato assimilato il comportamento ondulatorio della radiazione. Infatti, siccome l'energia di un'onda è proporzionale al quadrato della sua ampiezza, una fluttuazione che raddoppi l'ampiezza moltiplica per quattro l'energia associata: perciò ΔE^2 deve essere proporzionale a E^2, che in questo caso è appunto uguale a $(kT)^2$.

La (2.44) invece corrisponde alla fluttuazione di densità per un insieme di particelle indipendenti. Infatti, la descrizione statistica di n particelle, che si muovono indipendentemente una dall'altra nel volume V all'interno di un più grande volume, è regolata dalla *distribuzione di Poisson*, che fornisce la probabilità $p\,(n\,)$ di trovare n particelle entro V:

$$p\,(n\,) = e^{-\rho V}\,\frac{(\rho V)^n}{n!}, \tag{2.45}$$

dove ρ è il numero di particelle per unità di volume. Allora il valore medio $\langle n \rangle$ del numero n di particelle che si trovano nel volume V preso in esame è:

$$\langle n \rangle = e^{-\rho V} \sum_n n\,\frac{(\rho V)^n}{n!} = \rho V, \tag{2.46}$$

e il numero quadratico medio $\langle n^2 \rangle$ è ($n^2 = n\,(n-1) + n$):

$$\langle n^2 \rangle = e^{-\rho V} \sum_n n^2 \frac{(\rho V)^n}{n!} = \langle n \rangle^2 + \langle n \rangle. \tag{2.47}$$

Di conseguenza, la fluttuazione fornita dallo scarto quadratico medio è:

$$\Delta n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle. \tag{2.48}$$

Pertanto la (2.44), che indica una fluttuazione percentuale di energia $\Delta E^2/(h\nu)^2 = \Delta n^2$ proporzionale al numero $n(\nu)$ di fotoni, è analoga alla (2.48) e sottolinea un comportamento corpuscolare della radiazione di corpo nero alle basse temperature o alle alte fequenze.

Le fluttuazioni di energia secondo la formula di Planck sono dunque il risultato della somma di due contributi, uno di tipo corpuscolare alla Wien e uno di tipo ondulatorio alla Rayleigh-Jeans. Il primo domina a bassa temperatura o alle alte frequenze, l'altro alle alte temperature o alle basse frequenze. [40]

Esercizio 2.4

Adottando l'idea di un comportamento corpuscolare della radiazione, la formula di Planck si può interpretare come dovuta al contributo di un certo numero di particelle, indicato da $n(\nu) = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$, ciascuna di energia $h\nu$.

Esempio 2.4

La regola di Dulong e Petit per i calori specifici dei solidi cristallini monoatomici, che viene giustificata alla luce del teorema di equipartizione dell'energia (Esempio I.2.2), viene disattesa in molti casi: le misure fatte a temperature ambientali già nel XIX secolo indicavano violazioni della regola da parte di elementi come il berillio, il boro, il carbonio (diamante) e il silicio. Ma il dato più preoccupante per la teoria è che il calore specifico dipende dalla temperatura T: in particolare, esso tende a zero in prossimità dello zero assoluto con un comportamento proporzionale a T^3 (fig. 2.4).

Un importante suggerimento per l'interpretazione microscopica dei calori specifici fu portato nel 1907 da Einstein [41] assimilando la dinamica interna di un solido cristallino a un insieme di oscillatori armonici: l'ipotesi è fondata sul fatto che in prima approssimazione gli atomi del solido eseguono un moto di oscillazione intorno alle loro posizioni di equilibrio. Perciò, come per la

[40] Questo importante risultato, che prelude alla duplice natura corpuscolare e ondulatoria della radiazione (e della materia), è stato ottenuto da A. Einstein: *Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung [Sviluppo dei nostri punti di vista sulla natura e la costituzione della radiazione]*, Physikalische Zeitschrift **10** (1909) 817–826 [traduzione italiana e commento nel testo di Sigfrido Boffi e Michele D'Anna: *Le radici del dualismo onda-corpuscolo*, Bibliopolis, Napoli, 1999].

[41] A. Einstein: *Die Plancksche Theorie der Strahlung, und die Theorie der spezifischen Wärme [La teoria della radiazione di Planck e la teoria dei calori specifici]*, Annalen der Physik **22** (1907) 180–190.

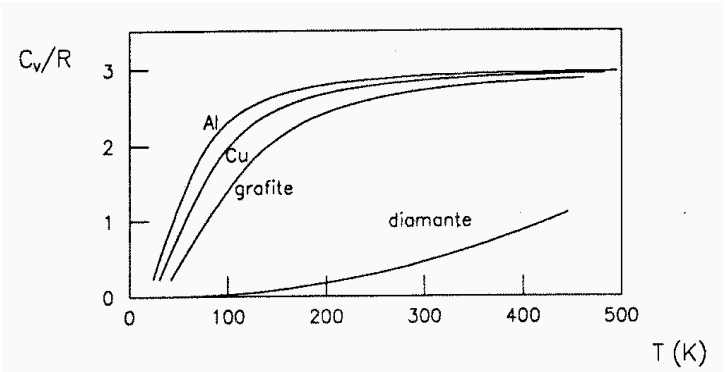

Fig. 2.4 I calori specifici dipendono dalla temperatura.

radiazione di corpo nero, l'energia totale risulta la somma dei contributi corrispondenti alle varie frequenze associate all'insieme di oscillatori.

Nel modello di Einstein tutti gli atomi vibrano con la stessa frequenza. In realtà, secondo quanto rilevato nel 1912 da Debye, [42] nei solidi vi sono sia onde di tipo longitudinale che si propagano con velocità c_l, sia onde trasversali che si propagano con velocità c_t e con due possibili stati di polarizzazione. Allora per trovare il numero di oscillatori con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$, si possono ripetere i ragionamenti che hanno portato alla (2.9), tenendo presente che questa però è valida per un solo tipo di onde. Si ottiene così

$$Z(\nu)d\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu. \tag{2.49}$$

Inoltre in un solido con N particelle ci sono $3N$ gradi libertà: quindi il numero totale di oscillatori non è infinito come per la radiazione, ma è limitato a $3N$. Ciò impone che ci sia una frequenza massima ν_D, detta *frequenza di Debye*, definita dalla condizione che il numero totale di gradi di libertà sia $3N$:

$$\int_0^{\nu_D} d\nu\, Z(\nu) = 3N. \tag{2.50}$$

Inserendo la (2.49), si trova

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)^{-1}. \tag{2.51}$$

Se si applicano le stesse considerazioni fatte da Planck per la densità di energia della radiazione di corpo nero e si utilizza la (2.25), occorre adesso limitare l'integrale della (2.28) al valore massimo ν_D della frequenza. L'energia di una mole di solido cristallino monoatomico risulta allora:

$$V\,U = \int_0^{\nu_D} \nu f\left(\frac{\nu}{T}\right) Z(\nu)d\nu = 3RTD(x_D), \tag{2.52}$$

[42] P. Debye: *Zur Theorie der spezifischen Wärme [Teoria dei calori specifici]*, Annalen der Physik **39** (1912) 789–839.

dove $R = Nk$ e la funzione

$$D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \, \frac{x^3}{e^x - 1} \tag{2.53}$$

è la funzione di Debye con

$$x_D = \frac{h\nu_D}{kT}. \tag{2.54}$$

In generale si preferisce definire la *temperatura di Debye*,

$$\Theta = \frac{h\nu_D}{k}, \tag{2.55}$$

che è una caratteristica del solido, e utilizzare il parametro adimensionale Θ/T. Così la funzione $D(\Theta/T)$ diventa indipendente dalla particolare sostanza.

Nota l'energia, si ottiene il calore molare,

$$C_V = V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R \left\{ 4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right\}, \tag{2.56}$$

che ha un andamento generale in funzione di Θ/T uguale per tutte le sostanze.

Dalla (2.53), per $x_D \to 0$ (cioè per $T \gg \Theta$), segue $D(x_D) \to 1$; si ritrova in tali condizioni la regola di Dulong e Petit, che quindi appare rispettata da tutte le sostanze che hanno una temperatura di Debye molto inferiore alla temperatura ambientale. Ora però per $x_D \to \infty$ (cioè per $T \ll \Theta$) l'andamento in funzione di T del calore molare riproduce molto bene i risultati sperimentali anche per quelle sostanze, con Θ molto grande, che violano la regola di Dulong e Petit. In particolare viene riprodotto il comportamento proporzionale a T^3 alle basse temperature [43] (fig. 2.5).

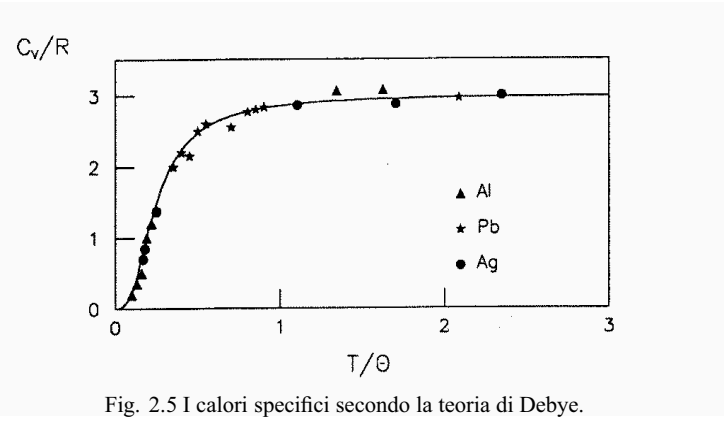

Fig. 2.5 I calori specifici secondo la teoria di Debye.

[43] Una teoria più completa che tiene conto della dinamica reticolare è stata formulata da Max Born e Theodor von Kármán (1881–1963): *Über Schwingungen in Raumgittern [Vibrazioni in reticoli tridimensionali]*, Physikalische Zeitschrift **13** (1912) 298–309; *Zur Theorie der spezifischen Wärme [Teoria dei calori specifici]*, Physikalische Zeitschrift **14** (1913) 15–19.

L'ipotesi di quanti elementari di energia si riflette anche sugli argomenti della meccanica statistica. Secondo il teorema di Liouville il volume elementare dello spazio delle fasi $dqdp$ rimane invariante durante l'evoluzione di q e p secondo le equazioni di Hamilton. Ma ciò presuppone la possibilità per q e p di variare in modo continuo, indipendentemente uno dall'altro. Se invece vale l'ipotesi di una hamiltoniana che può assumere solo valori discreti $n\,h\nu$, anche l'azione risulta quantizzata, con valori che sono multipli del quanto d'azione h. Perciò il volume elementare dello spazio delle fasi ha estensione finita e uguale a $\int dq \int dp = h$. Questa è l'origine della comparsa di h nella costante C'^N che entra nella definizione (I.2.51) della funzione di partizione e nella formula di Sackur-Tetrode (I.2.61).

II.3 Aspetti corpuscolari della radiazione

Nel 1902 Lenard [44] portò a termine un'accurata analisi dell'effetto fotoelettrico con le seguenti conclusioni sperimentali:

1) l'energia degli elettroni, emessi per effetto fotoelettrico dalla sostanza colpita dalla radiazione, è indipendente dall'intensità della radiazione incidente;
2) il numero di elettroni emessi aumenta con l'intensità della radiazione;
3) l'energia del singolo elettrone aumenta col diminuire della lunghezza d'onda della radiazione.

Questi risultati non si spiegano se gli elettroni ricevono l'energia da una radiazione descritta in termini di intensità di un'onda, e quindi secondo le leggi dell'elettromagnetismo classico. Nel 1905 Einstein propose una spiegazione [45] ispirandosi alla discretizzazione dell'energia della radiazione, così come ipotizzata da Planck. Se l'energia dell'onda di frequenza ν è un multiplo di $h\nu$, nel processo elementare di assorbimento della radiazione da parte della materia non è l'intensità (legata al fattore di multiplo), ma il singolo quanto di energia $h\nu$ che conta. Parlando di *fotoni* [46] di energia $h\nu$, l'intensità è legata al numero di fotoni, e quindi determina il numero di elettroni che i vari fotoni possono liberare con un'interazione elementare fotone-elettrone. Invece l'energia cinetica E del singolo elettrone emesso risulta dalla differenza tra $h\nu$ e l'energia W necessaria per estrarre l'elettrone stesso dal materiale:

$$E = h\nu - W. \tag{3.1}$$

---

[44] Philipp Eduard Anton von Lenard (1862–1947): *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht [Produzione di raggi catodici mediante luce ultravioletta]*, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien) **108** (1899) 1649-1666; *Über die Lichtelektrische Wirkung [L'effetto fotoelettrico]*, Annalen der Physik **8** (1902) 149–198.

[45] Cfr. n. 16 p. 59.

[46] Fu Gilbert Newton Lewis il primo a usare il termine di *fotone* per indicare il quanto di luce, nome per lui non completamente appropriato "se si assume che passa solo una minuscola frazione della sua esistenza come portatore di energia raggiante, mentre per il resto del tempo rimane un importante elemento strutturale all'interno dell'atomo. Perciò – prosegue Lewis – per questo nuovo atomo ipotetico, che non è luce ma gioca un ruolo essenziale in ogni processo di radiazione ho preso la libertà di proporre il nome di fotone".
G.N. Lewis: *The conservation of photons [Conservazione dei fotoni]*, Nature **118** (1926) 874–875.

Fissato il potenziale di estrazione W, E aumenta linearmente con ν . [47]

Una conferma notevole di questo comportamento corpuscolare della radiazione si ebbe con la serie di esperimenti condotti da Compton negli anni 1921–1923, riguardanti la variazione di lunghezza d'onda dei raggi X, diffusi per esempio dalle molecole di un gas [48] (fig 3.1).

L'analisi della radiazione diffusa fornisce la relazione:

$$\lambda' - \lambda = \lambda_0(1 - \cos\theta), \tag{3.2}$$

tra la lunghezza d'onda λ' della radiazione diffusa e quella λ della radiazione incidente, con la costante λ_0 che assume il valore:

$$\lambda_0 = 0.024 \text{ Å}. \tag{3.3}$$

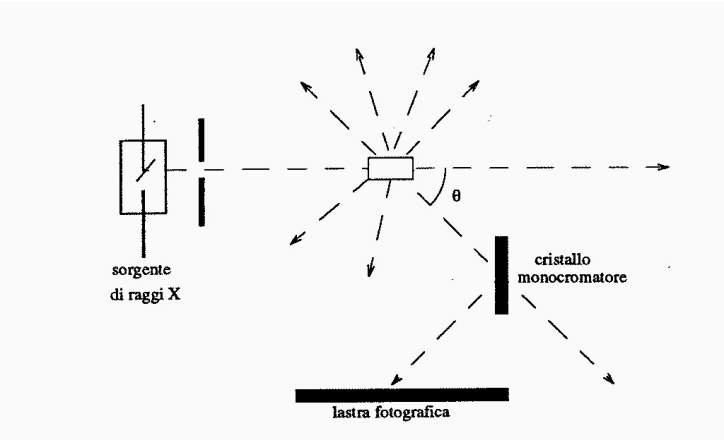

Fig. 3.1 Diffusione di raggi X.

La teoria classica della diffusione della radiazione, così come sviluppata da Thomson, [49] prevedeva un'intensità diffusa dipendente dall'angolo, ma non era in grado di spiegare questa variazione di lunghezza d'onda, che è ora nota come *effetto Compton*.

---

[47] La (3.1) fu confermata sperimentalmente da Millikan in una serie di esperimenti tra il 1914 e il 1916. Dalla pendenza della retta che rappresenta in un grafico l'energia cinetica E in funzione della frequenza ν della radiazione incidente, Millikan ottenne la prima accurata determinazione della costante di Planck h, indipendentemente da ogni considerazione riguardante la forma dello spettro della radiazione di corpo nero.
R.A. Millikan: *A direct determination of h [Determinazione diretta di h]*, Physical Review **4** (1914) 73–75; *A direct photoelectric determination of Planck's h [Una determinazione fotoelettrica diretta della costante di Planck h]*, Physical Review **7** (1916) 355–388.

[48] Cfr. n. 17 p. 59.

[49] J.J. Thomson: *Conduction of electricity through gases [Conduzione di elettricità nei gas]*, Cambridge University Press, 1906.

Ripetendo l'esperimento mediante una camera di Wilson, [50] è possibile constatare che il processo elementare è riconducibile all'urto di un fotone della radiazione incidente con un elettrone di un atomo del gas presente nella camera. La fotografia della camera visualizza la traiettoria percorsa dagli elettroni emessi dalla radiazione, mettendo così in evidenza il meccanismo elementare del processo (fig. 3.2). [51] Nell'emettere un elettrone ad un angolo θ' rispetto alla direzione della radiazione incidente, il raggio X viene diffuso ad un angolo θ. Successivamente il raggio diffuso può emettere un altro elettrone, che quindi con la sua traccia iniziale rivela la direzione di diffusione del raggio X.

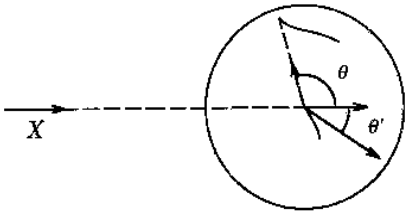

Fig. 3.2 Diffusione di raggi X in camera di Wilson.

Compton spiegò la (3.2) attribuendo al fotone, oltre all'energia $h\nu$, anche una quantità di moto di modulo $h\nu/c$. Conservazione dell'energia e della quantità di moto nell'urto fotone-elettrone impongono le seguenti equazioni:

$$\begin{cases} h\nu = h\nu' + (\gamma - 1)m_0c^2, \\ \dfrac{h\nu}{c} = \dfrac{h\nu'}{c}\cos\theta + \gamma m_0 c\beta\cos\theta', \\ 0 = \dfrac{h\nu'}{c}\sin\theta + \gamma m_0 c\beta\sin\theta'. \end{cases} \tag{3.4}$$

Nelle (3.4) si sono usate le espressioni relativistiche dell'energia e della quantità di moto dell'elettrone di massa a riposo m_0. Risolvendo le (3.4) si ottiene

$$\nu - \nu' = \frac{h}{m_0c^2}\nu\nu'(1 - \cos\theta). \tag{3.5}$$

[50] Si deve allo scozzese Charles Thomson Rees Wilson (1869–1959) l'invenzione di una speciale camera in grado di visualizzare la traccia lasciata da particelle cariche nell'attraversare un gas soprassaturo, grazie ai nuclei di condensazione provocati dalla ionizzazione degli atomi del gas. Questo dispositivo è stato successivamente migliorato con le più moderne camere a bolle e ha costituito prezioso strumento d'indagine sulle particelle elementari.
C.T.R. Wilson: *On an expansion apparatus for making visible the tracks of ionising particles in gases and some results obtained by its use [Un dispositivo a espansione per visualizzare le tracce di particelle ionizzanti nei gas e alcuni risultati ottenuti con il suo uso]*, Proceedings of the Royal Society of London **A87** (1912) 277–292.

[51] A.H. Compton e A.W. Simon: *Directed quanta of scattered X-rays [Quanti direzionati di raggi X diffusi]*, Physical Review **26** (1925) 289–299.

Questa relazione coincide con la (3.2) se si definisce

$$\lambda_0 = \frac{h}{m_0 c}, \tag{3.6}$$

che viene detta *lunghezza d'onda Compton* dell'elettrone: [52] essa possiede il valore numerico (3.3) quando si sostituiscano i corrispondenti valori di h, m_0 e c.

L'esperimento di Compton e Simon è importante storicamente per due ragioni. In primo luogo, attraverso la fotografia dell'evento in camera di Wilson è stato possibile dimostrare l'aspetto corpuscolare della radiazione e confermare l'ipotesi di fotone formulata da Einstein. Ma è anche importante il fatto che, descrivendo l'urto fotone-elettrone in termini corpuscolari, si salva il principio di conservazione dell'energia e della quantità di moto anche a livello di processi elementari. A quell'epoca infatti c'era chi sosteneva che il principio probabilmente valeva solo in media su scala macroscopica. [53] Questo avveniva perché era difficile conciliare gli aspetti continui dell'elettromagnetismo classico con quelli discontinui dei processi di assorbimento e di emissione degli atomi che implicavano il concetto di fotone: o si ridefinisce il significato di scambio energetico tramite l'accettazione dell'ipotesi di fotone, oppure si pensa alla conservazione dell'energia in modo statistico. L'evidenza sperimentale dell'effetto Compton ha fatto preferire l'idea del quanto di luce, o di fotone. [54] Nell'assimilazione della componente di frequenza ν della radiazione di corpo nero a un oscillatore armonico, il risultato (2.38) indica che il contributo energetico allo spettro da parte della frequenza ν avviene *come se* nella radiazione ci fossero $n(\nu)$

---

[52] Oggi si preferisce definire la lunghezza d'onda Compton per l'elettrone come $\lambda\!\!\!^{-} = \lambda_0/2\pi$ (cfr. Tab. D.1).

[53] Nel tentativo di costruire una teoria quantistica della dispersione di luce si era tentati di postulare che il fenomeno macroscopico avvenisse come media di molti processi elementari casuali nei quali il principio di conservazione dell'energia potesse essere violato: in tale ipotesi l'energia si conservava solo su scala macroscopica come risultato della media sui processi elementari. In particolare, Niels Hendrik David Bohr (1885–1962), Hendrik Antoon Kramers (1894–1952) e John Clarke Slater (1900–1976) ebbero l'idea di associare all'atomo una *nuvola* di oscillatori armonici virtuali, dotati ciascuno di una delle frequenze che l'atomo può assorbire o emettere. Potevano così descrivere la dispersione della luce ricorrendo solo a minime correzioni della teoria classica della dispersione: una tuttavia era essenziale e imponeva che l'energia si conservasse solo in media, come risultato di un processo statistico.
Charles Galton Darwin (1887–1962): *Critique of the foundations of physics [Critica dei fondamenti della fisica]*, Library of the American Physical Society, manoscritto del 1919; *A quantum theory of optical dispersion [Teoria quantistica della dispersione ottica]*, Nature **110** (1922) 841–842.
J.C. Slater: *Radiation and atoms [Radiazione e atomi]*, Nature **113** (1924) 307–308.
N. Bohr, H.A. Kramers e J.C. Slater: *Über die Quantentheorie der Strahlung [Teoria quantistica della radiazione]*, Zeitschrift für Physik **24** (1924) 69-87.

[54] Nonostante la conferma sperimentale portata da Millikan, molti erano riluttanti ad accettare l'ipotesi di fotone formulata da Einstein per la spiegazione dell'effetto fotoelettrico. Lo stesso Millikan nel suo articolo del 1916 (*loc. cit.*, n. 47 p. 84) scriveva: "nonostante l'apparente completo successo dell'equazione di Einstein, la teoria fisica di cui essa era designata come l'equazione simbolica è risultata così poco sostenibile che lo stesso Einstein, credo, non la considera più" (ma Einstein nello stesso anno costruiva i coefficienti di assorbimento e di emissione della radiazione fondandosi proprio sul concetto di fotone). Fu solo dopo la scoperta dell'effetto Compton che l'idea di fotone si impose; a tal punto, che il premio Nobel per la Fisica del 1921 fu attribuito a Einstein nel 1922 proprio per la sua spiegazione dell'effetto fotoelettrico e non già, come si sarebbe anche potuto proporre, per la sua teoria della relatività.

fotoni di energia $h\nu$. La spiegazione dell'effetto Compton è resa possibile assegnando al fotone anche una quantità di moto di modulo $p = h\nu/c$ e quindi promuovendolo ad essere considerato a tutti gli effetti come una particella.

II.4 Spettri atomici

Negli spettri di emissione e di assorbimento degli atomi si presentano righe disposte con regolarità in corrispondenza di valori ben precisi di lunghezza d'onda. Nel caso dell'atomo di idrogeno, per esempio, il cui spettro è schematicamente riprodotto in fig. 4.1, si hanno raggruppamenti di righe in serie che possono essere caratterizzate mediante la relazione [55]

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \tag{4.1}$$

che è nota come *principio di combinazione delle linee spettrali*. Nella (4.1) il numero d'onda, $k = 2\pi/\lambda$, [56] è espresso in termini dei numeri interi positivi m e n e della costante di Rydberg: [57]

$$R_\infty = 10\,973\,731.568\,527(73)\ \mathrm{m}^{-1}. \tag{4.2}$$

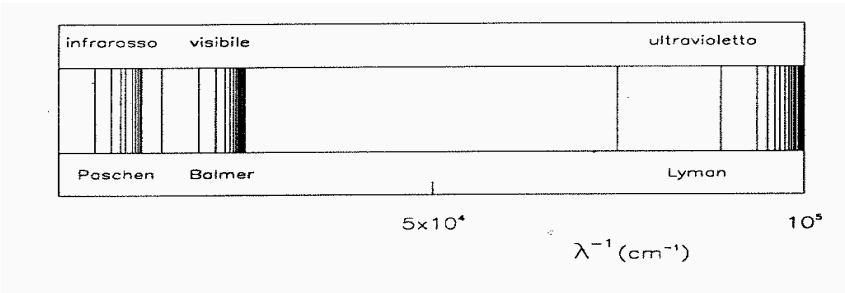

Fig. 4.1 Porzione dello spettro a righe dell'atomo di idrogeno.

[55] Walter Ritz (1878–1909): *Über ein neues Gesetz der Serienspektren [Una nuova legge degli spettri a righe]*, Physikalische Zeitschrift **9** (1908) 521–529; *On a law of series spectra [Una legge degli spettri a righe]*, Astrophysical Journal **28** (1908) 237–243.

[56] La descrizione degli spettri atomici mediante il numero d'onda fu introdotta da George Johnstone Stoney nel 1871, migliorando la classificazione introdotta da Anders Jonas Ångström (1814–1872).
G.J. Stoney: *On the advantage of referring the position of lines in the spectrum to a scale of wave-numbers [Vantaggio di riferire la posizione delle righe spettrali a una scala di numeri d'onda]*, British Association Reports, Edinburgh, **41** (1871) 42–43.
A.J. Ångström: *Recherches sur le spectre solaire [Ricerche sullo spettro solare]*, Uppsala, 1868.

[57] Johannes Robert Rydberg (1854–1919): *Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques [Ricerche sulla struttura degli spettri di emissione degli elementi chimici]*, Kungliga Vetenskaps Akademiens Handlingar **23** (1890) n. 11; *On the structure of the line-spectra in the chemical elements [Struttura degli spettri a righe degli elementi chimici]*, Philosophical Magazine **29** (1890) 331–337.
Il valore numerico aggiornato è fornito dal National Institute of Standards and Technology (U.S.A.).

La relazione (4.1) è detta anche *formula di Balmer*, dal nome del matematico svizzero [58] che la propose nel 1885 per classificare le righe nella parte visibile dello spettro dell'atomo d'idrogeno. Una descrizione accurata dello spettro discreto può essere fatta attribuendo opportuni valori alla coppia di numeri interi m e n: [59]

$$\begin{array}{lll} m = 1, & n = 2, 3, 4, \ldots & \text{serie di Lyman,} \\ m = 2, & n = 3, 4, 5, \ldots & \text{serie di Balmer,} \\ m = 3, & n = 4, 5, 6, \ldots & \text{serie di Paschen,} \\ m = 4, & n = 5, 6, 7, \ldots & \text{serie di Bracket,} \\ m = 5, & n = 6, 7, 8, \ldots & \text{serie di Pfund.} \end{array} \tag{4.3}$$

La presenza di uno spettro a righe non si concilia con il modello di atomo proposto da Rutherford, [60] perché secondo l'elettromagnetismo classico gli elettroni che ruotano intorno al nucleo atomico dovrebbero irraggiare in modo continuo su una banda di frequenze perdendo progressivamente energia. A causa di ciò si arriverebbe alla problematica conclusione che l'elettrone, continuando a perdere energia, finisce per essere catturato dal nucleo atomico con conseguente collasso dell'atomo. Per evitare ciò, Bohr [61] ipotizzò nell'atomo l'esistenza di *stati stazionari* di energia costante occupati dagli elettroni. Fintanto che un elettrone si trova in uno di questi stati, non ci sarebbe irraggiamento. La radiazione è provocata dalla transizione di un elettrone da uno stato stazionario ad un altro di energia inferiore, così come la transizione a uno stato di energia maggiore avverrebbe con assorbimento di radiazione. Imponendo che il salto energetico sia provocato dall'emissione o dall'assorbimento di un singolo fotone di energia $h\nu$, si avrebbe

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \tag{4.4}$$

e quindi

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc},$$

cioè

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}(E_n - E_m). \tag{4.5}$$

---

[58] Johann Jakob Balmer (1858–1898): *Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoffs [Nota sulle righe spettrali dell'idrogeno]*, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel **7** (1885) 548–560.

[59] Theodor Lyman (1874–1954): *An extension of the spectrum in the extreme violet [Estensione dello spettro nell'estremo ultravioletto]*, Physical Review **3** (1914) 504–504.
F. Paschen: *Zur Kenntnis ultra-roter Linienspektren [Notizia di righe spettrali infrarosse]*, Annalen der Physik **27** (1908) 537–570.
F. Bracket: *A new series of spectrum lines [Una nuova serie di righe spettrali]*, Nature **109** (1922) 209.
A.H. Pfund: *The emission of nitrogen and hydrogen in the infrared [Emissione nell'infrarosso da parte di azoto e idrogeno]*, Journal of the Optical Society of America **9** (1924) 193–196.

[60] Cfr. n. 15 p. 58.

[61] Cfr. n. 22 p. 61.

Ipotizzando i salti quantici e confrontando la (4.1) con la (4.5), Bohr poteva dare espressione esplicita alla costante di Rydberg,

$$R_\infty = -\frac{n^2 E_n}{hc}, \tag{4.6}$$

assegnando contemporaneamente un preciso valore all'energia degli stati stazionari dell'idrogeno:

$$E_n = -\frac{hcR_\infty}{n^2} \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{4.7}$$

L'evidenza sperimentale di stati stazionari con valori discreti di energia fu dimostrata in una serie di esperimenti iniziata nel 1913 da Franck e Hertz. [62]

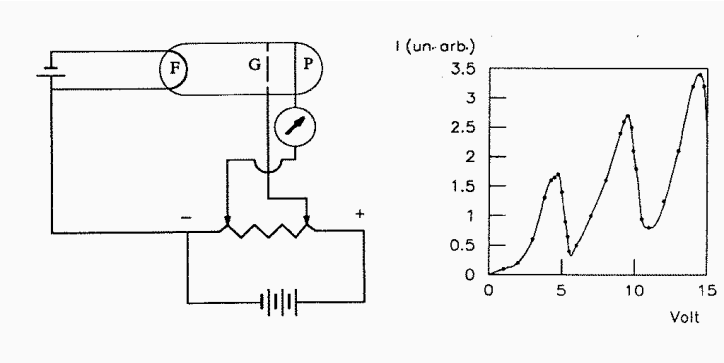

Fig. 4.2 Esperimento di Franck-Hertz.

Negli esperimenti di Franck e Hertz, un'ampolla è riempita per esempio da vapori di mercurio: un catodo, costituito da un filamento caldo F, emette elettroni che vengono accelerati verso l'anodo P (fig. 4.2). Il circuito esterno viene così attraversato da una corrente I che risulterà tanto più intensa quanto maggiore è il numero di elettroni che raggiungono l'anodo. Una griglia, interposta tra anodo e catodo, si trova ad un potenziale V rispetto a F, leggermente superiore alla differenza di potenziale tra P e F: al variare di V, la griglia può quindi catturare gli elettroni se questi non hanno energia sufficiente per superare

[62] James Franck (1882–1964) e Gustav Ludwig Hertz (1887–1975): *Über Zusammenstösse zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen [Urti tra elettroni lenti e molecole di gas]*, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **15** (1913) 373–390, 613–620; *Über Zusammenstösse zwischen Elektronen und den Molekülen der Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben [Urti tra elettroni e molecole del vapore di mercurio e sua tensione di ionizzazione]*, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **16** (1914) 457–467; *Die Bestätitung der Bohrschen Atomtheorie im optischen Spektrum durch Untersuchungen der unelastischen Zusammenstösse langsamer Elektronen mit Gasmolekülen [Conferma della teoria atomica di Bohr dello spettro ottico mediante studio degli urti anelastici di elettroni lenti con molecole di gas]*, Physikalische Zeitschrift **20** (1919) 132–143.

il debole campo antagonista tra G e P. Ciò può per esempio verificarsi quando gli elettroni nel loro cammino tra anodo e catodo urtano anelasticamente gli atomi del vapore di mercurio. Sperimentalmente, sovrapposti a un andamento generalmente crescente della corrente I con l'aumentare del potenziale V, si verificano anche dei minimi di corrente in corrispondenza di multipli di un ben preciso valore di V. L'interpretazione di questa discretizzazione dei valori di energia perduta dagli elettroni in moto tra anodo e catodo è semplice, se si ricorre all'ipotesi di Bohr degli stati stazionari di energia ben definita, occupati dagli elettroni degli atomi di mercurio: il primo minimo di corrente si realizza allora quando, colpito da un elettrone in moto tra anodo e catodo, un elettrone di un atomo di mercurio, inizialmente nel livello di energia più bassa, salta a un livello con energia immediatamente superiore. Nell'urto l'elettrone in moto tra anodo e catodo perde un ammontare corrispondente di energia e non è più in grado di raggiungere il catodo. L'elettrone dell'atomo di mercurio ha compiuto una transizione dallo stato stazionario *fondamentale*, cioè quello di energia più bassa in cui si trova inizialmente, verso il suo primo stato eccitato; [63] similmente, il secondo minimo, che si verifica a potenziale V doppio, è provocato dalla perdita dello stesso ammontare di energia in seguito a *due* urti successivi con gli atomi di mercurio.

Dunque il risultato fondamentale degli esperimenti di Franck e Hertz è che l'energia, una quantità che in fisica classica può variare con continuità, viene a trovarsi invece discretizzata quando riguarda moti chiusi come quello dell'elettrone sulla sua orbita intorno all'atomo. Questo fatto ricorda la stessa conclusione raggiunta da Einstein per l'oscillatore armonico associato alla singola frequenza della radiazione di corpo nero (Esempio 2.2) oppure al moto di un atomo in un cristallo (Esempio 2.4).

II.5 Le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld

La *discretizzazione* opposta alla *continuità* della fisica classica ispira la ricerca di una nuova teoria dei quanti basata sulle regole di quantizzazione proposte da Bohr nel 1913 per definire l'energia degli stati stazionari dell'atomo e generalizzate da Sommerfeld nel 1916. [64] Queste regole, note oggi come *regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld*, impongono che l'azione, estesa a una traiettoria chiusa e percorsa con energia costante, sia multipla del quanto d'azione elementare h:

$$\oint p\,dq = n\,h \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{5.1}$$

Dalla quantizzazione dell'azione discende la discretizzazione dei possibili valori di energia per il moto periodico.

---

[63] Franck e Hertz ritenevano inizialmente che questa era l'energia di ionizzazione e non quella tra lo stato fondamentale e il primo livello eccitato. Fu Bohr a convincerli di ciò solo nel 1919.

[64] Cfr. n. 23 p. 61.

Esercizio 5.1

Applicare la regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld (5.1) all'energia di un oscillatore armonico lineare, verificando la (2.41), cioè

$$E = n\,h\nu. \tag{5.2}$$

Ad esempio, si può considerare il caso dell'oscillatore armonico di Planck-Einstein, la cui hamiltoniana risulta quantizzata secondo la (2.31). Questo risultato può essere ritrovato dalla condizione di quantizzazione (5.1). Utilizzando la trasformazione di variabili (2.33), dalla (5.1) si ha

$$nh = \oint p\,dq = \sqrt{2m\omega A}\sqrt{\frac{2A}{m\omega}}\int_0^{2\pi} d\alpha\ \sin^2\alpha = 2\pi A.$$

Perciò l'azione A dell'oscillatore risulta quantizzata e multipla del quanto d'azione elementare rappresentato dalla costante di Planck h, in accordo con la (2.37). Di conseguenza, non tutti i valori sono consentiti all'energia E, ma solo quelli che sono multipli interi del quanto elementare di energia $h\nu$, in accordo col risultato di Einstein (2.41) oppure (5.2).

Le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld acquistano significato più profondo alla luce del *principio adiabatico*, enunciato da Ehrenfest [65] e valido per moti periodici soggetti a perturbazione esterna. Tale perturbazione provoca transizioni tra stati stazionari; ma, se essa avviene in modo adiabatico, è possibile individuare delle quantità, dette *invarianti adiabatici*, che hanno le dimensioni di un'azione e che si mantengono costanti. Le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld impongono che questi invarianti siano multipli interi del quanto di azione elementare h. Per un moto periodico, che si sviluppa in una sola dimensione, esiste un solo invariante adiabatico J che coincide con l'azione estesa a un ciclo del moto, come nella (5.1). Dunque risulta

$$J = n\,h, \tag{5.3}$$

dove n è un intero non negativo.

Esercizio 5.2

Alla luce dell'Esempio I.1.1, riconoscere l'invariante adiabatico J di un oscillatore armonico lineare.

[65] Ehrenfest, confortato dalla sua spiegazione della legge di Wien (cfr. n. 35 p. 74), innalzò a principio la discretizzazione degli invarianti adiabatici di un sistema quantistico.
P. Ehrenfest: *Over adiabatische veranderingen van een stelsel in verband met de theorie der quanta [Cambiamenti adiabatici di un sistema in connessione con la teoria dei quanti]*, Verslag der Kongelige Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **25** (1916) 412–433; *Adiabatische Invarianten und Quantentheorie [Invarianti adiabatici e teoria dei quanti]*, Annalen der Physik **51** (1916) 327–352; *Adiabatic invariants and the theory of quanta [Invarianti adiabatici e teoria dei quanti]*, Philosophical Magazine **33** (1917) 500–513.

In generale però, considerando moti periodici in tre dimensioni, esistono più invarianti adiabatici, uno per ognuna delle variabili d'azione che risultano costanti del moto, come l'azione A dell'oscillatore armonico lineare. Di conseguenza, alla luce del principio adiabatico di Ehrenfest, altre variabili del sistema, che secondo la fisica classica potrebbero variare con continuità, si vengono invece a trovare discretizzate.

L'esempio più importante è costituito dal momento angolare, la cui quantizzazione è stata dimostrata nel 1921 dall'esperimento di Stern e Gerlach. [66] L'esperimento fu originariamente eseguito con un fascio monoergetico di atomi di argento che attraversava un campo magnetico non omogeneo. La scelta dell'argento permetteva di studiare praticamente il comportamento di un solo elettrone, quello più esterno e più mobile, responsabile delle principali proprietà fisiche e chimiche dell'argento. Nel suo moto orbitale questo elettrone possiede un momento angolare $\boldsymbol{L}$ e può essere quindi assimilato a una spira di corrente che per la (I.3.67) ha associato un momento magnetico $\boldsymbol{\mu} = -(e/2mc)\boldsymbol{L}$; perciò l'elettrone interagisce col campo magnetico $\boldsymbol{B}$ attraversato (fig. 5.1), subendo una forza

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}). \tag{5.4}$$

La disposizione sperimentale prevede che il fascio di atomi viaggi in direzione dell'asse y, attraversando la regione tra le espansioni polari del magnete in direzione ortogonale a quella (praticamente costante) del campo magnetico $\boldsymbol{B}$, disposto lungo l'asse z. Il modulo di $\boldsymbol{B}$ varia con la posizione, molto nella direzione z e poco nella direzione x. Allora la forza subita dall'elettrone dell'atomo di argento ha l'unica componente diversa da zero lungo l'asse z:

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}. \tag{5.5}$$

Di conseguenza l'atomo di argento viene deviato dalla sua traiettoria rettilinea incidente in misura proporzionale alla componente μ_z del suo momento magnetico e quindi alla componente L_z del suo momento angolare.

In linea di principio, secondo la fisica classica, $\boldsymbol{L}$ può essere diretto in modo arbitrario: perciò su uno schermo successivo ai poli del magnete ci si aspetterebbe di raccogliere gli atomi di argento distribuiti in modo continuo lungo una traccia diretta come l'asse z, con estremi fissati dai valori $\pm\mu$. Invece sperimentalmente si ottengono solo *due* macchie, simmetriche rispetto a quella che si otterrebbe senza campo magnetico per l'arrivo del fascio indisturbato: ciò indica che $\boldsymbol{L}$ può solo disporsi in direzione parallela o antiparallela all'asse z.

Ripetendo l'esperimento con altri fasci atomici il numero di macchie cambia a seconda del tipo di atomo, a dimostrazione che il numero di valori possibili per la componente di $\boldsymbol{L}$ lungo l'asse z dipende dal modulo di $\boldsymbol{L}$ stesso ed è comunque un numero finito.

---

[66] Otto Stern (1888–1969) e Walter Gerlach (1899–1979): *Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms [Dimostrazione sperimentale del momento magnetico dell'atomo di argento]*, Zeitschrift für Physik **8** (1921) 110–111; *Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung [Dimostrazione sperimentale della quantizzazione della direzione]*, Zeitschrift für Physik **9** (1922) 349–352; *Das magnetische Moment des Silberatoms [Il momento magnetico dell'atomo di argento]*, Zeitschrift für Physik **9** (1922) 353–355.

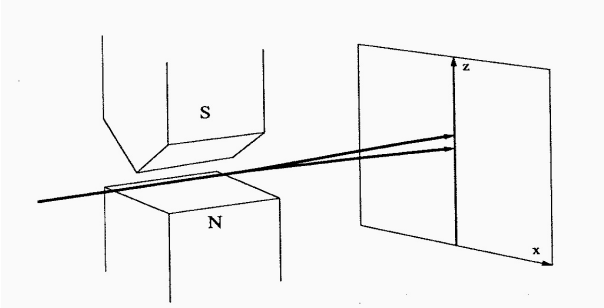

Fig. 5.1 Esperimento di Stern-Gerlach.

L'esperimento di Stern e Gerlach dimostra dunque una *quantizzazione spaziale* del momento angolare che può assumere solo determinate direzioni discrete, individuabili da un numero quantico m che rappresenta la componente di $\boldsymbol{L}$ lungo la direzione prefissata. Se si pone

$$L \sim lh, \tag{5.6}$$

m assume sempre e solo i $2l + 1$ valori: $-l, -l + 1, \ldots, l - 1, l$.

Esercizio 5.3

Per la hamiltoniana dell'Esercizio I.1.14 le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld impongono:

$$\oint dr\, p_r = kh, \qquad \oint d\phi\, p_\phi = lh, \tag{5.7}$$

dove k e l sono rispettivamente i *numeri quantici radiale* e *azimutale*. Scegliendo $V(r) = -e^2/r$, verificare i seguenti risultati:

$$L = l\hbar, \qquad E \equiv E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \tag{5.8}$$

dove $n = l + k$ è il *numero quantico principale* e $\hbar = h/2\pi$.

Esempio 5.1

La quantizzazione del momento angolare può essere dedotta dalle regole di Bohr-Sommerfeld imposte agli invarianti adiabatici del moto. Come esempio si consideri il caso di un elettrone (di massa m e carica $-e$) che sente l'attrazione coulombiana del nucleo dell'atomo di idrogeno (di carica $+e$). La sua hamiltoniana può essere scritta in coordinate polari:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = \tfrac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2\theta\dot{\phi}^2) - \frac{e^2}{r}. \tag{5.9}$$

Alternativamente, si ha

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\theta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}p_\phi^2\right) - \frac{e^2}{r}, \tag{5.10}$$

dove

$$p_r = m\dot{r}, \qquad p_\theta = mr^2\dot{\theta}, \qquad p_\phi = mr^2\dot{\phi}\sin^2\theta \tag{5.11}$$

sono i momenti coniugati delle coordinate lagrangiane r, θ, ϕ.

Come per tutti i moti centrali, anche per questa hamiltoniana il momento angolare $\boldsymbol{L}$ resta costante. Infatti dalle equazioni del moto si possono verificare i seguenti risultati:

$$L_z \equiv p_\phi = \text{costante}, \qquad L^2 \equiv p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta} = \text{costante}. \tag{5.12}$$

Le condizioni di Bohr-Sommerfeld impongono:

$$J_r = \oint dr\, p_r = n'h, \qquad J_\theta = \oint d\theta\, p_\theta = l'h, \qquad J_\phi = \oint d\phi\, p_\phi = mh, \tag{5.13}$$

dove n', l' e m sono numeri interi non negativi. Dall'ultima delle (5.13) si ottiene

$$J_\phi = 2\pi L_z = mh,$$

cioè

$$L_z = m\frac{h}{2\pi}, \tag{5.14}$$

che fornisce la quantizzazione della componente del momento angolare lungo l'asse z. Per il suo ruolo nell'esperimento di Stern e Gerlach, il numero m viene detto *numero quantico magnetico*.

Eseguendo l'integrazione nella seconda delle (5.13) lungo un'orbita completa, occorre calcolare

$$J_\theta = 2\int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \sqrt{L^2 - \frac{L_z^2}{\sin^2\theta}} = l'h,$$

dove θ_1 e θ_2 sono le due radici comprese tra 0 e π dell'equazione

$$L^2\sin^2\theta - L_z^2 = 0.$$

Si ottiene

$$J_\theta = 2\pi(L - |L_z|) = l'h,$$

cioè

$$L = (l' + |m|)\frac{h}{2\pi} \equiv l\frac{h}{2\pi}. \tag{5.15}$$

Dunque anche il modulo del momento angolare risulta quantizzato secondo il numero l che viene denominato *numero quantico azimutale*, in accordo con la (5.6). Siccome l e l' sono non negativi, dalla (5.15) si deve avere

$$|m| \leq l, \tag{5.16}$$

in accordo col fatto che m caratterizza i valori possibili della componente del momento angolare lungo l'asse z scelto.

Dalla prima delle (5.13) segue infine in modo simile la quantizzazione dell'energia:

$$J_r = -2\pi \left(L - \frac{me^2}{\sqrt{-2mE}} \right), \qquad E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \frac{1}{(n' + l)^2},$$

cioè

$$E \equiv E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \frac{1}{n^2}. \tag{5.17}$$

I numeri n' e n sono rispettivamente il *numero quantico radiale* e il *numero quantico principale*.

La (5.17) conferma la discretizzazione dei valori di energia per un moto periodico, corrispondente in questo caso agli stati legati dell'elettrone dell'atomo di idrogeno (4.7). Essa fornisce tra l'altro la possibilità di esprimere la costante di Rydberg (4.6) mediante le costanti fondamentali che intervengono nel problema,

$$R_\infty = -\frac{n^2 E_n}{hc} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}, \tag{5.18}$$

e di ottenere il suo valore numerico (4.2).

Esercizio 5.4

Applicare la regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld (5.1) al caso di una particella di massa m confinata tra pareti rigide di altezza infinita. Si assuma un potenziale del tipo

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| \leq a, \\ \infty & |x| > a, \end{cases} \tag{5.19}$$

e si consideri il ciclo elementare ottenuto variando la posizione x della particella per un andirivieni lungo l'asse x a partire da $-a$.

Il principio adiabatico e le regole di Bohr-Sommerfeld permettono l'applicazione della meccanica classica alla teoria dei quanti, relativamente allo studio degli stati stazionari. Le transizioni tra stati stazionari invece possono essere studiati con la meccanica classica in virtù del *principio di corrispondenza*. Esso si basa sul fatto che, se si fa tendere a zero la differenza di energia tra i livelli stazionari, lo spettro diventa continuo; in termini di azione e di invarianti adiabatici ciò significa che i salti energetici coinvolgono variazioni Δn piccoli rispetto n. In tale limite le frequenze delle righe spettrali dell'atomo di idrogeno si addensano come in una banda continua e tendono a valori calcolabili con l'elettrodinamica classica. Sebbene implicito fin dai primi lavori di Bohr, il principio di corrispondenza viene enunciato esplicitamente solo nel 1920 come guida fondamentale per una generalizzazione razionale della teoria classica della radiazione. [67] Esso permette di spiegare l'intensità delle

[67] N. Bohr: *Über die Linienspektren der Elemente [Gli spettri a righe degli elementi]*, Zeitschrift für Physik **2** (1920) 423–464.

linee spettrali e l'emissione spontanea di radiazione, che era stata suggerita da Einstein nel 1916 con considerazioni di equilibrio termodinamico della radiazione. [68]

Il modello di Bohr fu utilizzato anche per un'analisi degli spettri atomici in presenza di un campo elettrico o di un campo magnetico. La presenza di un campo magnetico provoca una separazione delle righe dello spettro in multipletti, con particolari proprietà di polarizzazione della luce associata. Una parte di questo fenomeno, noto come *effetto Zeeman* dal nome di chi lo scoprì nel 1897, [69] è riconducibile agli schemi dell'epoca e alla quantizzazione spaziale della direzione del momento angolare orbitale degli elettroni nell'atomo, ma il cosiddetto effetto Zeeman *anomalo* può essere spiegato solo con l'ipotesi dello spin (cfr. paragrafo IX.3). Sebbene lo spin abbia caratteristiche di momento angolare, gli effetti di spin però non possono essere trattati in modo classico.

Anche la presenza di un campo elettrico può provocare una separazione delle righe dello spettro. L'effetto, noto oggi come *effetto Stark*, fu previsto teoricamente nel 1901 da Voigt, che però stimò la separazione troppo piccola per essere messa in evidenza. [70] Una decina di anni dopo l'effetto fu misurato indipendentemente e contemporaneamente da Stark e Lo Surdo. [71] Anche l'effetto Stark poteva essere in parte interpretato alla luce del modello di Bohr. Tuttavia resta comunque artificioso il meccanismo di discretizzazione dell'azione che è alla base di questi tentativi di interpretazione dei dati sperimentali e che non ha alcuna giustificazione teorica. [72]

---

[68] A. Einstein: *Quantentheorie der Strahlung [Teoria quantistica della radiazione]*, Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft, Zürich, **18** (1916) 47–62; *Zur Quantentheorie der Strahlung [Teoria quantistica della radiazione]*, Physikalische Zeitschrift **18** (1917) 121–128.

[69] Pieter Zeeman (1865–1943): *Over den invloed eener magnetisatie op den aard van het door een stof uitgezonden licht [Influenza del magnetismo sulla natura della luce emessa da una sostanza]*, Verslag van de Koniklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **5** (1896) 181–185, 242–248; *Doublets and triplets in the spectrum produced by external magnetic forces [Doppietti e tripletti nello spettro prodotti da forze magnetiche esterne]*, Philosophical Magazine **44** (1897) 55–60, 255–259.

[70] Woldemar Voigt (1850–1919): *Über das elektrische Analogon des Zeeman-effektes [Analogo elettrico dell'effetto Zeeman]*, Annalen der Physik **4** (1901) 197–208.

[71] Antonino Lo Surdo (1880–1949): *Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico*, Atti della Reale Accademia dei Lincei **22** (1913) 664–666.
Johannes Stark (1874–1957): *Beobachtung über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien [Osservazione dell'effetto del campo elettrico sulle righe spettrali]*, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften (Berlin) (1913) 932–946; Annalen der Physik **43** (1914) 965–1047.

[72] Per una rassegna dello sviluppo e dei risultati della vecchia teoria dei quanti, si veda ad esempio il citato testo di Sin-Itiro Tomonaga: *Quantum Mechanics*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962, vol. 1, cap. 3.
Una trattazione sistematica della fisica atomica nell'interpretazione della vecchia teoria dei quanti è esposta nel testo di Max Born (1882–1970): *Vorlesungen über Atommechanik*, J. Springer, Berlino, 1925.

Capitolo III

Verso l'equazione di Schrödinger

L'esigenza di unificare su scala atomica la descrizione del movimento dei corpi secondo le leggi della meccanica con quella dei fenomeni elettromagnetici impone due requisiti fondamentali che ogni nuova teoria deve soddisfare. Da un lato, nell'interazione tra radiazione e materia si presentano aspetti che rimettono in discussione la vera natura della luce e, più in generale, della radiazione elettromagnetica: la teoria corpuscolare trova insperato alimento dalla spiegazione dell'effetto fotoelettrico e dell'effetto Compton, affiancando aspetti corpuscolari a quelli ondulatori della radiazione. D'altra parte, la discretizzazione dei valori di energia che la radiazione può scambiare con la materia suggerisce che anche l'energia di un sistema fisico possa assumere solo valori discreti e che nei processi di emissione e assorbimento la frequenza della radiazione venga fissata dall'ammontare del salto di energia che il sistema subisce. Emerge così l'idea che l'azione, estesa a una traiettoria chiusa percorsa con energia costante, non possa assumere valori arbitrari e variabili in modo continuo, ma debba essere quantizzata. Questa idea viene formalizzata nelle regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld.

Per le sue ricerche sulla struttura degli atomi e della radiazione da loro emessa, Bohr viene insignito del premio Nobel per la Fisica nel 1922. Intorno al 1920 la teoria dei quanti nella formulazione di Bohr e Sommerfeld aveva infatti ottenuto sicuri successi nella classificazione degli spettri atomici e nel calcolo delle intensità delle righe spettrali, permettendo un'organizzazione sistematica della ricca messe di dati spettroscopici. La teoria si avvaleva essenzialmente di due postulati fondamentali riguardanti i sistemi atomici chiusi. [1] Il primo ipotizza l'esistenza di stati stazionari stabili, definiti dalla quantizzazione dell'azione relativa al moto chiuso, e implica il principio adiabatico di Ehrenfest, in base al quale l'azione resta costante anche se c'è una debole perturbazione esterna che provoca una transizione tra stati stazionari. Il secondo postulato definisce la frequenza della radiazione emessa o assorbita durante la transizione mediante la differenza di energia tra gli stati iniziale e finale dell'atomo. Da questo postulato emerge il principio di corrispondenza, proposto da Bohr come principio ispiratore nella costruzione della nuova teoria dei quanti, in modo da riottenere, sotto opportune condizioni, i risultati della fisica classica.

[1] N. Bohr: *Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau. I. Die Grundpostulate der Quantentheorie [Applicazione della teoria dei quanti alla struttura atomica. I. I postulati fondamentali della teoria dei quanti]*, Zeitschrift für Physik **13** (1923) 117–165.

Nonostante il loro successo, le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld risultano artificiose e ingiustificate, [2] lasciando molti risultati sperimentali senza spiegazione. Ne derivava però la convinzione che negli atomi esistessero moti periodici stazionari degli elettroni, non descrivibili con la meccanica classica, e si faceva strada la necessità di costruire una nuova meccanica che qualcuno aveva già battezzato *meccanica quantistica*. [3]

Improvvisamente, nella seconda metà del 1925 e nei primi mesi del 1926, si presentarono due formulazioni, apparentemente inconciliabili, ma presto verificate equivalenti, in grado di dare un nuovo fondamento a questa nuova meccanica.

Da un lato, innestato sulla corrente di pensiero della scuola che si era formata a Göttingen intorno a Max Born (1882–1970), c'era il tentativo di far rientrare le condizioni di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld nell'approccio hamiltoniano della meccanica classica. Un riesame critico dei concetti della dinamica classica che venivano utilizzati nella descrizione della dinamica degli atomi portò Werner Heisenberg (1901–1976) ad associare alle variabili dinamiche classiche delle quantità rappresentate da uno schema di numeri disposti a matrice: gli elementi non diagonali di tali matrici venivano messi in corrispondenza con le probabilità di transizione da uno stato quantico atomico all'altro. [4] Immediatamente Max Born (1882-1970) comprese le proprietà matematiche del nuovo formalismo [5] e con Ernst Pascual Jordan (1902–1980) e lo stesso Heisenberg lo sviluppò secondo quella che divenne nota come *meccanica delle matrici*. [6] Di questa si avrà in seguito la possibilità di vedere le equazioni fondamentali e di verificare la corrispondenza con la meccanica classica.

In questo capitolo si preferisce illustrare la nascita della cosiddetta *meccanica ondulatoria*, stimolata dalle idee di Louis-Victor de Broglie (1892–1987). [7] L'analisi dell'analogia esistente tra la descrizione classica del moto di una particella e il punto di vista dell'ottica geometrica, basata sul cammino percorso da un raggio di luce, era già stata affrontata esatta-

---

[2] È significativo che al citato lavoro di Bohr del 1923, che doveva essere il primo di una serie con lo scopo dichiarato di un'esposizione sistematica dei risultati della teoria dei quanti, non seguì mai più la seconda parte, superata, o meglio travolta, dagli eventi.

[3] M. Born: *Über Quantenmechanik [Meccanica quantistica]*, Zeitschrift für Physik **26** (1924) 379–395, ricevuto dalla rivista il 13 giugno 1924.

[4] W. Heisenberg: *Über die quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen [Reinterpretazione di relazioni cinematiche e meccaniche secondo la teoria dei quanti]*, Zeitschrift für Physik **33** (1925) 879–893, rivevuto dalla rivista il 29 luglio 1925.

[5] M. Born e P. Jordan: *Zur Quantenmechanik [Meccanica quantistica]*, Zeitschrift für Physik **34** (1925) 858–888, ricevuto dalla rivista il 27 settembre 1925.

[6] M. Born, W. Heisenberg e P. Jordan: *Zur Quantenmechanik II [Meccanica quantistica II]*, Zeitschrift für Physik **35** (1926) 557–615, ricevuto dalla rivista il 16 novembre 1925.

[7] L. de Broglie: *Recherches sur la théorie des quanta [Ricerche sulla teoria dei quanti]*, Annales de Physique **3** (1925) 22–128.
È il testo della tesi di dottorato, discussa il 25 novembre 1924, in cui sono raccolte le idee già espresse in alcune pubblicazioni precedenti: *Ondes et quanta [Onde e quanti]*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **177** (1923) 507–510; *Quanta de lumière, diffraction et interférences [Quanti di luce, diffrazione e interferenze], ibid.* **177** (1923) 548–550; *Les quanta, la théorie cinétique des gaz et le principe de Fermat [I quanti, la teoria cinetica dei gas e il principio di Fermat], ibid.* **177** (1923) 630–632.

mente un secolo prima da Hamilton. [8] Nel cercare una formulazione meccanica dell'ottica, Hamilton però finì poi per approfondire la meccanica analitica e trattare l'ottica come ottica geometrica. La stessa analisi ispira invece a de Broglie l'ipotesi che una particella in moto sia sempre accompagnata da un'onda: la traiettoria percorsa dalla particella si mantiene sempre ortogonale al fronte dell'onda associata, così come il raggio di luce risulta sempre perpendicolare al fronte dell'onda luminosa.

L'idea, ulteriormente sviluppata, può portare in modo euristico a scrivere un'equazione d'onda che Erwin Schrödinger (1887–1961) propose e applicò in una serie di quattro lavori nei primi mesi del 1926. [9]

In questo capitolo, dopo avere esaminato le analogie formali tra ottica geometrica e dinamica di una particella, vengono ricordati gli argomenti di de Broglie a supporto dell'ipotesi che un'onda sia associata alla particella. Viene poi derivata l'equazione di Schrödinger a partire dall'equazione delle onde di d'Alembert, secondo un metodo utilizzato da Wolfgang Pauli (1900-1958) nelle sue lezioni al Politecnico di Zurigo nell'anno accademico 1956–1957. [10] Lo scopo del capitolo è perciò quello di un'introduzione all'equazione di Schrödinger con motivazioni rese plausibili da uno sviluppo storico. Come tali, queste motivazioni possono lasciare perplessi e, soprattutto, possono poi rivelarsi in contrasto con l'uso del formalismo basato sull'equazione di Schrödinger per descrivere i fenomeni quantistici. Tuttavia, il percorso verso l'equazione di Schrödinger è un'istruttiva testimonianza del faticoso lavoro richiesto a chi si trova di fronte a una classe di problemi del tutto nuovi e dagli sviluppi imprevedibili.

La duplice natura ondulatoria e corpuscolare per de Broglie è reale e non solo un modo di presentarsi dei fenomeni: un'onda reale accompagna davvero il moto della particella e, per così dire, la guida. A queste conclusioni de Broglie arriva esasperando il limite classico dell'equazione di Schrödinger, nel tentativo di salvaguardare il determinismo delle leggi fisiche accanto a un'interpretazione statistica emergente. L'idea di de Broglie fu stroncata sul nascere, principalmente per le critiche di Pauli, al Quinto Congresso Solvay, tenutosi a Bruxelles dal 24 al 29 ottobre 1927, nel quale fu invece sancita l'interpretazione

---

[8] Cfr. n. 5 p. 2.

[9] E. Schrödinger:
Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung) [Quantizzazione come problema agli autovalori (prima comunicazione)], Annalen der Physik **79** (1926) 361–376, ricevuto dalla rivista il 27 gennaio 1926;
Quantisierung als Eigenwertproblem (Zweite Mitteilung) [Quantizzazione come problema agli autovalori (seconda comunicazione)], Annalen der Physik **79** (1926) 489–527, ricevuto dalla rivista il 23 febbraio 1926;
Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung) [Quantizzazione come problema agli autovalori (terza comunicazione)], Annalen der Physik **80** (1926) 437–490, ricevuto dalla rivista il 10 maggio 1926;
Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung) [Quantizzazione come problema agli autovalori (quarta comunicazione)], Annalen der Physik **81** (1926) 109–139, ricevuto dalla rivista il 21 giugno 1926.
Questi lavori, eccetto il terzo, sono stati tradotti in italiano e commentati nel libro di Sigfrido Boffi: *La meccanica delle onde*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1991; http://www.pv.infn.it/∼boffi/quaderni.html.

[10] W. Pauli: *Vorlesungen von Prof. Dr. W. Pauli über Wellenmechanik ausgearbeitet von Fritz Herlach und Heinz E. Knoepfel*, Verlag des Vereins der Mathematiker und Physiker an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zurigo, 1959; trad. it. di Paolo Gulmanelli: *Meccanica ondulatoria*, Boringhieri, Torino, 1962.

probabilistica delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger. [11] Inoltre, ogni dubbio che questa interpretazione nascondesse un'eventuale incompletezza della teoria venne fugato da Johannes (John) von Neumann (1903–1957). Questi, nel suo libro del 1932, [12] si era posto il problema se la meccanica quantistica fosse una teoria completa o se non piuttosto un livello intermedio di descrizione dei fenomeni fisici, che in realtà sono caratterizzati da parametri che evolvono in modo deterministico, ma che sono a un livello più profondo di osservazione e che quindi in meccanica quantistica rimangono nascosti. La possibilità di introdurre *variabili nascoste* per completare la teoria eliminerebbe così dalla teoria stessa gli aspetti probabilistici, recuperando la stretta causalità della descrizione classica. Ma von Neumann dimostra un teorema grazie al quale la formalizzazione di questa ipotesi risulta in contrasto con gli altri assiomi della meccanica quantistica.

In realtà von Neumann avrebbe dovuto concludere che veniva escluso solo quel suo tipo di variabili nascoste, non per questo risultando impossibile qualche altro tipo di completamento della meccanica quantistica. L'idea dell'esistenza di variabili nascoste fu ripresa infatti nel 1951 da David Joseph Bohm (1917–1992), il quale, pur ammettendo che la tradizionale interpretazione della meccanica quantistica sia coerente, non voleva escludere la possibilità di altre interpretazioni ugualmente coerenti, in grado di recuperare in linea di principio una descrizione causale di tutti i processi. [13] Tuttavia, per ammissione dello stesso Bohm, non risulta ancora possibile trovare esperimenti in grado di discriminare tra la consueta interpretazione della meccanica quantistica e la sua teoria a variabili nascoste. [14]

Il problema delle variabili nascoste ha trovato infine soluzione nelle disuguaglianze proposte nel 1964 da John Stewart Bell (1928–1990). [15] Per sistemi compositi, le cui parti siano state in interazione nel passato, la meccanica quantistica prevede che una misura fatta su una parte fornisca informazioni anche sull'altra, quando entrambe queste parti siano spazialmente ben separate e non più interagenti. Questa correlazione, di tipo quantistico, può divenire paradossale se si vogliono attribuire proprietà oggettive al particolare sistema

---

[11] Per un resoconto sui Congressi Solvay, cfr. Jagdish Mehra: *The Solvay Conferences on Physics. Aspects of the development of physics since 1911*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht (Olanda), 1975.

[12] J. von Neumann: *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, J. Springer, Berlino, 1932, § IV.2, pp. 167–173; trad. inglese: *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, Princeton University Press, 1955, § IV.2, pp. 313–328 [trad. italiana a cura di Giovanni Boniolo: *I fondamenti matematici della meccanica quantistica*, Il Poligrafo, Padova, 1998].

[13] D. Bohm: *A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of "Hidden" Variables. I & II [Suggerimento di una interpretazione della teoria quantistica in termini di variabili "nascoste". I & II]*, Physical Review **85** (1952) 166–179, 180–193.

[14] Per una rassegna delle teorie a variabili nascoste e un esame critico della loro classificazione, si veda il testo di Frederik Jozef Belinfante: *A Survey of Hidden-Variables Theories*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
Secondo la classificazione di Belinfante, quella di von Neumann rientra nelle teorie a variabili nascoste di tipo "zero", cioè quelle teorie che risultano impossibili alla luce dei loro postulati. Le teorie di de Broglie e di Bohm sono invece teorie di "primo tipo", impossibili da falsificare sperimentalmente in un confronto con la meccanica quantistica, perché forniscono identiche previsioni. Queste teorie nascono dall'esigenza di salvaguardare il determinismo, senza contraddire i successi della meccanica quantistica.

[15] J.S. Bell: *On the Einstein Podolsky Rosen Paradox [Il paradosso di Einstein Podolsky Rosen]*, Physics **1** (1964) 195–200.

fisico. [16] Il teorema di Bell pone un limite alla possibilità di correlare eventi distanti spazialmente, mentre la meccanica quantistica prevede al contrario che questo limite si possa superare in certe circostanze. Il teorema di Bell dunque si presta a possibile verifica sperimentale, ma i complessi e raffinati esperimenti finora ultimati hanno sempre dato risultati in contrasto con le disuguaglianze di Bell e in accordo invece con l'interpretazione tradizionale della meccanica quantistica. [17]

È ben vero che lo stesso sistema può presentare aspetti corpuscolari, come un elettrone colpito dal fotone nell'effetto Compton, e aspetti ondulatori, come nel passaggio di elettroni attraverso una fenditura. Ma, come spiega Bohr, vale un principio di complementarità che governerebbe i fenomeni fisici: a seconda della variabile dinamica in esame e del tipo di osservazione cui viene sottoposto il sistema si mettono in evidenza aspetti diversi e complementari. [18]

L'interpretazione delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger, che neppure lo stesso

---

[16] Albert Einstein, Boris Podolsky e Nathan Rosen: *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? [Può considerarsi completa la descrizione della realtà fisica fatta dalla meccanica quantistica?]*, Physical Review **47** (1935) 777–780. Traduzione italiana e commento a cura di Oreste Nicrosini in: *Paradosso EPR e teorema di Bell*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1991.

[17] Per una rassegna del panorama sperimentale fino al 1978, si veda l'articolo di John F. Clauser e Abner Shimony: *Bell's theorem: experimental tests and implications [Il teorema di Bell: verifiche sperimentali e loro implicazioni]*, Reports on Progress in Physics **41** (1978) 1881–1927. Una rassegna sperimentale di carattere più divulgativo si trova nell'articolo di Abner Shimony: *La realtà del mondo dei quanti*, Le Scienze **40**, n. 235 (1988) pp. 38–45. Si veda inoltre di Oreste Nicrosini: *Il paradosso EPR e il teorema di Bell*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1991.
I risultati più recenti e più probanti di questa indagine sperimentale sono dei gruppi di Aspect e di Kwiat.
Alain Aspect, Jean Dalibard e Gérard Roger: *Experimental Tests of Realistic Local Theories via Bell's Theorem [Verifiche sperimentali delle teorie realistiche locali per mezzo del teorema di Bell]*, Physical Review **47** (1981) 460–463; *Experimental Realization of Einstein-Podolsky-Rosen Gedankenexperiment: A New Violation of Bell's Inequalities [Realizzazione sperimentale dell'esperimento ideale di Einstein-Podolsky-Rosen: una nuova violazione delle disuguaglianze di Bell]*, Physical Review **49** (1982) 91–94; *Experimental Test of Bell's Inequalities Using Time-Varying Analyzers [Verifica sperimentale delle disuguaglianze di Bell utilizzando analizzatori a tempo variabile]*, Physical Review **49** (1982) 1804–1807.
P.G. Kwiat, A.M. Steinberg e R.Y.Chiao: *High-visibility interference in a Bell-inequality experiment for energy and time [Interferenza ad alta visibilità in un esperimento sulla disuguaglianza di Bell per energia e tempo]*, Physical Review **A47** (1993) R2472–R2475.

[18] N. Bohr: *The quantum postulate and the recent development of atomic theory [Il postulato quantistico e il recente sviluppo della teoria atomica]*, Atti del Congresso Internazionale dei Fisici (Zanichelli, Bologna, 1928), pp. 565–588 [traduzione italiana nel libro di S. Boffi: *Il postulato dei quanti e il significato della funzione d'onda*, Bibliopolis, Napoli, 1996].
Si tratta dell'intervento fatto da Bohr a Como il 16 settembre 1927, in occasione del convegno celebrativo del primo centenario della morte di Alessandro Volta (1745–1827). In questo convegno e nel Quinto Congresso Solvay, che si tenne a Bruxelles il mese successivo, venne sancita quella che va sotto il nome di interpretazione di Copenhagen, dal nome della città dove venne elaborata la corretta interpretazione statistica della meccanica quantistica dai fisici che si riunivano intorno a Bohr. Va osservato però che l'interpretazione statistica fu proposta per la prima volta a Göttingen da Max Born nello studio quantistico dei processi d'urto.
M. Born: *Zur Quantenmechanik der Stossvorgänge (Vorläufige Mitteilung) [Meccanica quantistica dei processi d'urto (Comunicazione preliminare)]*, Zeitschrift für Physik **36** (1926) 863–867; *Quantenmechanik der Stossvorgänge [Meccanica quantistica dei processi d'urto]*, Zeitschrift für Physik **38** (1926) 803–827.
I due testi di Born sono tradotti in italiano e commentati nel quaderno di S. Boffi: *L'interpretazione statistica della meccanica quantistica*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1992.

Schrödinger aveva colto, è di tipo probabilistico: la funzione d'onda che risolve l'equazione di Schrödinger è solo un ausilio matematico per calcolare dei valori medi di quantità fisiche, valori che ci si aspetta come il risultato più probabile di una misurazione. In questo senso è importante il teorema di Ehrenfest: [19] esso garantisce che la teoria possa essere messa in relazione col caso classico solo quando ci si limiti a considerare valori di aspettazione chiarendo così il senso del principio di corrispondenza enunciato da Bohr.

III.1 Ottica geometrica e dinamica di una particella

Nel vuoto la propagazione di luce monocromatica di frequenza ν nella direzione individuata dal vettore $\boldsymbol{k}$, detto *vettore d'onda*, è descritta mediante una funzione d'onda del tipo

$$\Phi(\boldsymbol{r}, t) = Ae^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}, \tag{1.1}$$

dove $\omega = 2\pi\nu$ e $|A|^2$ determina l'intensità dell'onda. Fisicamente, la funzione Φ può essere identificata, per esempio, con una delle componenti del vettore campo elettrico $\boldsymbol{E}$ associato alla propagazione della luce, così come viene determinato dalle equazioni di Maxwell (I.3.16) in assenza di correnti di conduzione e di cariche elettriche.

L'onda (1.1) è detta *onda piana*, perché il luogo dei punti investiti all'istante t dalla perturbazione ondulatoria è un piano ortogonale al vettore $\boldsymbol{k}$. Tale piano, individuato dalla condizione

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} = \text{costante}, \tag{1.2}$$

rappresenta il *fronte d'onda*: i suoi punti vibrano con la stessa *fase* $\phi(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t$. Col tempo esso si sposta avanzando nello spazio nella direzione di $\boldsymbol{k}$; il suo moto è descritto dalla condizione

$$\phi(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t = \text{costante}. \tag{1.3}$$

I punti $\boldsymbol{r}$, in concordanza di fase lungo la direzione di $\boldsymbol{k}$, sono spaziati di $\lambda = 2\pi/k$, dove λ è la *lunghezza d'onda* della radiazione luminosa; essi sono raggiunti successivamente dal fronte d'onda a intervalli temporali uguali a $\tau = 1/\nu$, per cui il fronte avanza con velocità $v_f = \lambda\nu = \omega/k$, detta *velocità di fase*. Per la luce nel vuoto la velocità di fase è uguale per tutte le frequenze e coincide con la sua velocità di propagazione c.

In un mezzo omogeneo e isotropo, la velocità di fase v_f dipende dalla frequenza ed è inferiore a c: $v_f = c/n$, dove $n = n(\nu)$ (> 1) è l'*indice di rifrazione* del mezzo. Di conseguenza si riduce anche la lunghezza d'onda, ma l'onda rimane un'onda piana nel suo propagarsi. Se il mezzo non è omogeneo, l'indice di rifrazione (oltre a dipendere dalla frequenza) varia da punto a punto influenzando la dipendenza da $\boldsymbol{r}$ della fase $\phi(\boldsymbol{r}, t) = \phi_0(\boldsymbol{r}) - \omega t$. Perciò anche il fronte d'onda non è più un piano, ma è individuato dalla condizione

$$\phi_0(\boldsymbol{r}) = \text{costante} \tag{1.4}$$

[19] P. Ehrenfest: *Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik [Un'osservazione sulla validità approssimata della meccanica classica all'interno della meccanica quantistica]*, Zeitschrift für Physik **45** (1927) 455-457.

e il suo avanzamento nello spazio è regolato dalla condizione di fase costante:

$$\phi(\boldsymbol{r}, t) = \phi_0(\boldsymbol{r}) - \omega t = \text{costante}. \tag{1.5}$$

Da un punto di vista geometrico, l'avanzamento del fronte d'onda può essere ricostruito ricorrendo al *principio di Huyghens*, [20] in base al quale ogni punto del fronte d'onda Σ diventa a sua volta sorgente di luce per il mezzo circostante, emettendo onde in tutte le direzioni, che si propagano con velocità $v_f = c/n$ (fig. 1.1). Dopo un tempo dt, a partire dal fronte d'onda Σ si può costruire un fronte d'onda Σ', ottenuto come inviluppo di tutte le superfici sferiche di raggio $v_f dt$, centrate nei vari punti di Σ. Il raggio luminoso, che è partito dal punto P su Σ, ha raggiunto il punto P' su Σ' muovendosi in direzione perpendicolare al fronte d'onda Σ. Perciò il vettore d'onda locale risulta

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{\nabla}\phi_0. \tag{1.6}$$

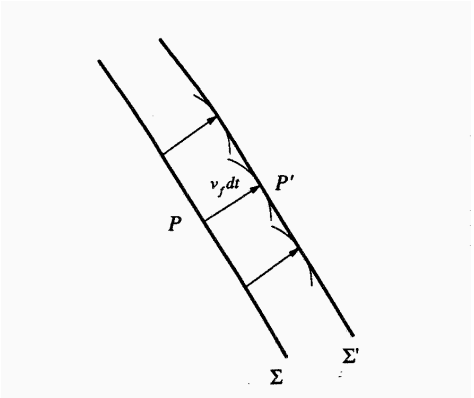

Fig. 1.1 Il fronte d'onda Σ' come inviluppo delle onde sferiche emesse dai punti di Σ, secondo il principio di Huyghens.

Per individuare il cammino percorso da un raggio di luce monocromatica per andare dal punto P_0 al generico punto P, durante l'intervallo di tempo finito T, conviene considerare un sistema di fronti d'onda generati dalla superficie Σ_0 cui appartiene P_0 (fig. 1.2). Il tempo necessario al raggio di luce per andare da P_0 a P è dato da

$$T = \int_{P_0}^{P} \frac{ds}{v_f} = \frac{1}{c}\int_{P_0}^{P} n\, ds \equiv \frac{1}{c}L, \tag{1.7}$$

dove L è la lunghezza del *cammino ottico* percorso dal raggio di luce da P_0 a P.

[20] Ch. Huyghens, *loc. cit.* (n. 15 p. 3).

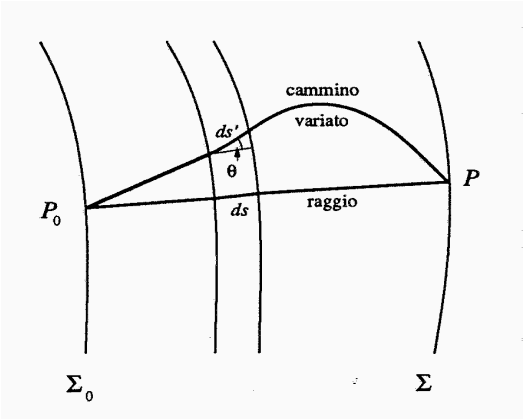

Fig. 1.2 Il principio di Fermat per la determinazione del cammino percorso dal raggio di luce.

Nel vuoto il raggio di luce si propaga in linea retta perpendicolarmente al piano del fronte d'onda e il cammino ottico è un segmento di retta disposto lungo la direzione (costante) di $\boldsymbol{k}$. In un mezzo rifrangente la propagazione avviene lungo una traiettoria incurvata. Ma se, in accordo con la (1.6), la propagazione viene descritta secondo traiettorie sempre perpendicolari al fronte d'onda, nella (1.7) il contributo del cammino ottico elementare $n\ ds$ va preso sempre nella direzione del vettore $\boldsymbol{k}$, cioè perpendicolarmente al fronte d'onda. Dato che ogni altro contributo $n\ ds' = n\ ds/\cos\theta$ risulta non inferiore a $n\ ds$ ($|\cos\theta| \leq 1$), nella (1.7) l'intervallo di tempo T risulta minimo lungo la traiettoria effettivamente descritta dal raggio di luce. È questo il risultato del *principio di Fermat*, [21] che in termini variazionali si traduce nella condizione di stazionarietà del cammino ottico percorso dal raggio luminoso dal punto sorgente 1 al punto d'arrivo 2:

$$\delta L = \delta \int_1^2 n\, ds = 0. \tag{1.8}$$

Ne consegue che il gradiente del cammino ottico, $\boldsymbol{\nabla} L$, diretto come $\boldsymbol{k}$, ha componenti uguali ai coseni direttori di $\boldsymbol{k}$ moltiplicati per n e quindi

$$(\boldsymbol{\nabla} L)^2 = n^2. \tag{1.9}$$

Questa equazione, detta equazione dell'*iconale*, [22] individua i possibili cammini ottici di un sistema di raggi di luce in un mezzo di indice di rifrazione n.

[21] Pierre de Fermat (1601–1665) intuì il suo principio nel 1662 nel riderivare le leggi della rifrazione.

[22] Il nome *iconale*, dal greco $\epsilon\acute{\iota}\kappa\acute{\omega}\nu$ = *immagine*, è stato coniato da Heinrich Bruns (1848–1919) nello stabilire i criteri generali per la formazione delle immagini nei sistemi ottici nell'ambito dell'ottica geometrica.
H. Bruns: *Das Eikonal*, Abhandlungen der math.-phys. Classe der Kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften (Lipsia) **35** (1895) 325–435.

È in accordo col principio di Fermat che in un mezzo omogeneo e isotropo la luce si propaga in linea retta e quindi, se incontra superfici riflettenti, viene riflessa seconda la legge di Cartesio che impone l'uguaglianza tra angolo di incidenza e angolo di riflessione. Similmente, il principio di Fermat conferma la legge della rifrazione,

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{n_2}{n_1} \equiv n_{21}, \tag{1.10}$$

che regola il passaggio dal mezzo ottico 1 al mezzo ottico 2 determinando l'angolo di rifrazione r a partire dall'angolo di incidenza i mediante l'indice di rifrazione relativo n_{21}.

In generale, in un mezzo ottico rifrangente, anche l'ampiezza A dell'onda viene a dipendere dalla posizione. La propagazione dell'onda è, come sempre, governata dall'equazione di d'Alembert:

$$\nabla^2\Phi - \frac{1}{v_f^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = 0, \tag{1.11}$$

in cui interviene la velocità di fase v_f dell'onda monocromatica Φ. Si possono cercare soluzioni della (1.11) nella forma:

$$\Phi = A(\boldsymbol{r})e^{i[\phi_0(\boldsymbol{r})-\omega t]}, \tag{1.12}$$

con $A(\boldsymbol{r})$ e $\phi_0(\boldsymbol{r})$ funzioni reali della posizione $\boldsymbol{r}$. Sostituendo la (1.12) nella (1.11) e separando la parte reale da quella immaginaria, si ottengono le due seguenti equazioni:

$$\nabla^2 A - A(\boldsymbol{\nabla}\phi_0)^2 + \frac{\omega^2}{v_f^2}A = 0, \tag{1.13}$$

$$2\boldsymbol{\nabla}A \cdot \boldsymbol{\nabla}\phi_0 + A\nabla^2\phi_0 = 0. \tag{1.14}$$

La quantità $\omega^2/v_f^2 \equiv n^2k_0^2 = n^2 4\pi^2/\lambda_0^2$ è legata alla lunghezza d'onda λ_0 che la radiazione avrebbe nel vuoto. La (1.13) può riscriversi allora nella forma:

$$\frac{1}{k_0^2}\frac{\nabla^2 A}{A} - \left[\frac{1}{k_0^2}(\boldsymbol{\nabla}\phi_0)^2 - n^2\right] = 0. \tag{1.15}$$

Nell'ipotesi che λ_0 sia piccola rispetto alla distanza su cui l'indice di rifrazione subisce sensibili variazioni, si può trascurare il primo termine nella (1.15); si ottiene così l'equazione

$$\frac{1}{k_0^2}(\boldsymbol{\nabla}\phi_0)^2 = n^2, \tag{1.16}$$

che equivale all'equazione dell'iconale (1.9) in quanto permette di tracciare il cammino ottico, tangente a $\boldsymbol{\nabla}\phi_0$, una volta noto l'indice di rifrazione n. L'equazione dell'iconale,

caratteristica dell'ottica geometrica, è quindi il risultato della descrizione ondulatoria nel limite di piccole lunghezze d'onda.

Nota la fase ϕ_0, la (1.14) serve poi a determinare l'ampiezza A dell'onda e quindi l'intensità della luce.

Quando la perturbazione ondulatoria che si propaga nello spazio non proviene dal moto di una singola onda monocromatica, ma è il risultato di un gruppo di onde, ciascuna con la sua frequenza ν e il suo vettore d'onda $\boldsymbol{k}$, la descrizione diventa più complicata. Ancora si può dire che ogni onda soddisfa un'equazione di d'Alembert, che ne regola il moto di propagazione con la corrispondente velocità di fase $v_f = \lambda\nu = \omega/k$. Se si tratta di onde, tutte con la stessa velocità di fase v_f, come succede per le onde luminose nel vuoto, allora anche l'intera perturbazione ondulatoria è descritta da una funzione che soddisfa la stessa equazione di d'Alembert e si propaga con la stessa velocità v_f. In generale però il mezzo diversifica le velocità di fase delle varie onde, alterando quindi nel tempo la forma della perturbazione risultante dalla sovrapposizione del moto delle varie onde che si propagano ciascuna con la sua velocità di fase. Nel suo complesso, come si è visto nell'Esempio I.3.2, il moto della perturbazione può essere caratterizzato assegnando la velocità baricentrale del gruppo di onde: tale velocità, detta *velocità di gruppo*, risulta uguale a

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \tag{1.17}$$

ed è la velocità dell'onda con frequenza centrale rispetto a quelle dell'intero gruppo di onde.

Da un punto di vista classico, la descrizione del moto di una particella e della propagazione di una perturbazione ondulatoria sono molto diverse tra di loro. Tuttavia esistono alcune analogie già rilevate da Hamilton. [23]

Il moto di una particella di massa m_0 e velocità $\boldsymbol{v}$ è descritto in termini classici assegnandone ad ogni istante posizione $\boldsymbol{r}$ e quantità di moto $\boldsymbol{p} = m_0\boldsymbol{v}$: conoscendo la posizione raggiunta a un certo istante, la direzione di $\boldsymbol{p}$ permette di prevedere in quale direzione la particella si muoverà nell'istante successivo; il modulo di $\boldsymbol{p}$ ne determina la rapidità con cui percorrerà il successivo tratto di cammino. In questo modo è possibile seguire lo sviluppo della *traiettoria* descritta dalla particella. Il problema del moto è quindi ricondotto alla determinazione della quantità di moto $\boldsymbol{p}$ istante per istante, nei punti che si trovano lungo la linea che costituisce la traiettoria effettivamente percorsa dalla particella.

Per una particella libera, nella meccanica classica non relativistica, la quantità di moto è legata alla sua energia costante E dalla relazione

$$\frac{p^2}{2m_0} = E. \tag{1.18}$$

Mediante la definizione della funzione

$$S(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} - Et, \tag{1.19}$$

[23] Cfr. n. 5 p. 2.

che ha le dimensioni di un'*azione*, la (1.18) può essere riscritta nella forma dell'equazione di Hamilton-Jacobi per la particella libera (cfr. eq. (I.1.59)):

$$\frac{1}{2m_0}(\boldsymbol{\nabla} S)^2 + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \tag{1.20}$$

La condizione

$$S(\boldsymbol{r}, t) = \text{costante}, \tag{1.21}$$

similmente alla (1.3), definisce un piano che avanza nella direzione di $\boldsymbol{p}$ a lui perpendicolare,

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{\nabla} S, \tag{1.22}$$

con velocità di avanzamento data da E/p. Il moto della particella avviene lungo la retta, individuata dalla direzione costante di $\boldsymbol{p}$, perpendicolarmente al piano definito dalla (1.21). [24]

Allora, mediante la forma esplicita (1.19) della S, l'equazione di Hamilton-Jacobi (1.20) diventa

$$(\boldsymbol{\nabla} S)^2 = 2m_0 E, \tag{1.23}$$

che ha la stessa struttura dell'equazione dell'iconale (1.9): fissata l'energia E, l'equazione (1.23) permette di tracciare la traiettoria percorsa dalla particella dalla conoscenza della sua tangente $\boldsymbol{\nabla} S = \boldsymbol{p}$ o, equivalentemente, di seguire l'avanzamento del fronte d'onda $S(\boldsymbol{r}, t)$ in direzione perpendicolare a $\boldsymbol{p}$.

In presenza di un campo di forze conservativo, descritto dal potenziale $V(\boldsymbol{r})$, ancora l'energia E è costante e la (1.18) diventa

$$\frac{p^2}{2m_0} + V(\boldsymbol{r}) = E. \tag{1.24}$$

Se si conserva anche in questo caso la definizione (1.22) ponendo

$$S(\boldsymbol{r}, t) = W(\boldsymbol{r}) - Et, \tag{1.25}$$

si può riscrivere anche la (1.24) in una forma simile alla (1.9):

$$(\boldsymbol{\nabla} W)^2 = 2m_0[E - V(\boldsymbol{r})]. \tag{1.26}$$

Questa analogia con l'ottica geometrica è più profonda: non solo la quantità di moto $p = \{2m_0[E - V(\boldsymbol{r})]\}^{1/2}$, variabile da punto a punto per effetto del campo di forze, corrisponde all'indice di rifrazione n variabile da punto a punto, ma anche la funzione W

[24] Per la (1.18), la "velocità di fase" E/p del piano definito dalla (1.21) è però uguale alla *metà* della velocità v della particella!

svolge un ruolo simile a quello del cammino ottico L nell'equazione dell'iconale. Infatti la condizione

$$W(\boldsymbol{r}) = \text{costante}, \tag{1.27}$$

analogamente alla condizione di fase costante (1.4), definisce una superficie ad azione costante; in presenza di un potenziale $V(\boldsymbol{r})$, questa superficie non è più un piano e avanza nello spazio secondo la condizione

$$S(\boldsymbol{r}, t) = W(\boldsymbol{r}) - Et = \text{costante}, \tag{1.28}$$

analoga alla (1.5). La definizione (1.22) permette dunque di considerare la traiettoria descritta dalla particella come quella linea sempre perpendicolare alla superficie ad azione costante (1.27), così come il raggio di luce viaggia perpendicolare al fronte d'onda di fase costante. La velocità di avanzamento del *fronte d'onda della particella* è data da

$$v_f = \frac{E}{|\boldsymbol{\nabla} S|} = \frac{E}{p}. \tag{1.29}$$

Siccome l'energia rimane costante durante il moto, la velocità di fase con cui avanza il fronte d'onda della particella è *inversamente proporzionale* alla velocità della particella.

Inoltre, siccome $p\,ds = |\boldsymbol{\nabla} S| ds = dW$, si riconosce subito che la traiettoria percorsa dalla particella a energia costante può essere determinata ricorrendo a un principio variazionale simile a quello di Fermat utilizzato nell'ottica geometrica. È questo infatti il significato del *principio di Maupertuis* che stabilisce la condizione (I.1.74)

$$\delta \int_1^2 p\,ds = 0. \tag{1.30}$$

Il principio di minima azione di Maupertuis impone la stazionarietà dell'azione $W = \int_1^2 p\,ds$ lungo la linea, tra le infinite possibili, corrispondente alla traiettoria davvero percorsa, allo stesso modo in cui il principio di Fermat (1.8) impone la stazionarietà del cammino ottico L per il raggio di luce.

Esempio 1.1

Con riferimento alla fig. 1.3, il principio di Maupertuis permette di determinare il punto 3 di rimbalzo della particella contro una parete perfettamente elastica nell'andare dal punto 1 al punto 2 alla stessa stregua con cui il principio di Fermat rende conto della legge di Cartesio sulla riflessione.

Non essendo soggetta a forze, la particella ha una quantità di moto p costante; dunque la (1.30) implica semplicemente che il cammino totale sia minimo. Perciò deve essere minimo

$$L \equiv L_1 + L_2 = \sqrt{y^2 + (x_3 - x_1)^2} + \sqrt{y^2 + (x_2 - x_3)^2}. \tag{1.31}$$

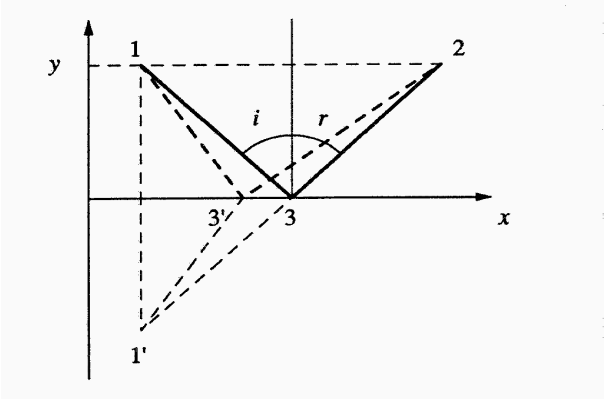

Fig. 1.3 La riflessione del raggio di luce che va dal punto 1 al punto 2 assimilata al rimbalzo di una particella nel punto 3.

Ciò si realizza facendo variare x_3 in modo che sia:

$$\frac{dL}{dx_3} = \frac{x_3 - x_1}{L_1} - \frac{x_2 - x_3}{L_2} = 0. \tag{1.32}$$

Ma ciò impone proprio che l'angolo di incidenza sia uguale a quello di riflessione.

Esempio 1.2

Con riferimento alla fig. 1.4, si può studiare il percorso della particella dal punto 1, appartenente a una regione in cui la particella possiede quantità di moto costante $p_1 = mv_1$, al punto 2 di una regione in cui la particella possiede quantità di moto costante $p_2 = mv_2$: la scelta del punto 3 sulla superficie di separazione tra le due regioni è determinata dalla condizione di minima azione. L'azione $W = \int_1^2 p\, ds$ risulta somma di due contributi,

$$W \equiv p_1 L_1 + p_2 L_2 = p_1 \sqrt{y^2 + (x_3 - x_1)^2} + p_2 \sqrt{y^2 + (x_2 - x_3)^2}. \tag{1.33}$$

Per il principio di Maupertuis deve essere

$$\frac{dW}{dx_3} = p_1 \frac{x_3 - x_1}{L_1} - p_2 \frac{x_2 - x_3}{L_2} = 0. \tag{1.34}$$

Perciò

$$p_1 \sin i = p_2 \sin r,$$

cioè

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{p_2}{p_1}. \tag{1.35}$$

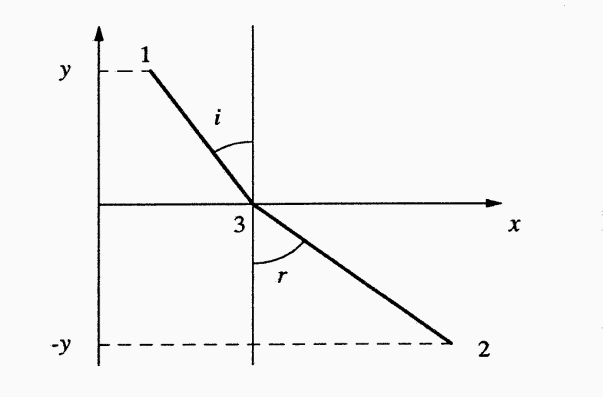

Fig. 1.4 La rifrazione del raggio di luce che va dal punto 1 al punto 2 assimilata alla traiettoria di una particella che passa per il punto 3.

La (1.35) è formalmente identica alla legge di Cartesio (1.10) se si identifica la variazione di indice di rifrazione nel passaggio dal mezzo ottico 1 al mezzo ottico 2 con la variazione di quantità di moto subita dalla particella. [25]

III.2 L'ipotesi di de Broglie

Uno dei risultati della teoria dei quanti di luce, che permette di spiegare l'effetto fotoelettrico e la radiazione di corpo nero, è che la radiazione di frequenza ν viene emessa e assorbita per quanti di energia uguali a $h\nu$, dove h è la costante di Planck. Alla radiazione, usualmente descritta come un'onda elettromagnetica, viene attribuito un comportamento corpuscolare in termini di quanti di energia che possiedono una quantità di moto di modulo $p = h\nu/c = h/\lambda$ e direzione concorde con quella di propagazione del raggio di luce. Le analogie tra ottica geometrica e meccanica del punto materiale possono viceversa suggerire la possibilità di associare un comportamento ondulatorio a quelle che la meccanica classica considera particelle.

Esempio 2.1

Con de Broglie [26] si può immaginare che i quanti di luce siano particelle dotate di una massa a riposo m_0 molto piccola, ma comunque diversa da zero, e che si muovano ad una velocità

[25] Si faccia attenzione al fatto che per la particella è $p_2/p_1 = v_2/v_1$, mentre per la velocità di fase dell'onda è $n_2/n_1 = v_{f_1}/v_{f_2}$!

[26] L. de Broglie: *A Tentative Theory of Light Quanta [Proposta di una teoria dei quanti di luce]*, Philosophical Magazine **47** (1924) 446–458. Traduzione italiana nel libro di L. de Broglie, E. Schrödinger, W. Heisenberg: *Onde e particelle in armonia. Alle sorgenti della meccanica quantistica*, introduzione e cura di S. Boffi, Jaca Book, Milano, 1991.

di modulo v molto prossimo a c; la frequenza ν associata al quanto di luce sia inoltre la frequenza di un moto periodico interno alla particella. Se allora si identifica $h\nu$ con l'energia relativistica di tali particelle, per l'osservatore fermo si ottiene

$$h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{2.1}$$

mentre, per un osservatore rispetto al quale il quanto di luce appare in quiete, si deve porre

$$h\nu_0 = m_0 c^2. \tag{2.2}$$

La frequenza ν osservata nel laboratorio risulta quindi legata alla frequenza ν_0, vista dall'osservatore che si muove col quanto di luce, dalla relazione

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{2.3}$$

La (2.3) contiene il fattore $\sqrt{1-\beta^2}$ in modo diverso da quanto ci si aspetterebbe dalla regola di trasformazione relativistica delle frequenze: per la (II.1.10) l'osservatore nel laboratorio dovrebbe piuttosto misurare una frequenza ν_1 data da

$$\nu_1 = \nu_0\sqrt{1-\beta^2}. \tag{2.4}$$

Nella sua tesi [27] de Broglie risolve l'enigma ricorrendo alla dimostrazione di un teorema, che chiama il teorema dell'*armonia di fase*. Egli suppone che il quanto di luce, pensato finora come una particella, oltre a possedere un moto periodico interno di frequenza ν_0, sia accompagnato nel suo moto da un'onda, la cui frequenza nel laboratorio abbia il valore ν. La velocità di fase di quest'onda va calcolata secondo le analogie tra ottica geometrica e meccanica messe in luce nel paragrafo precedente, eq. (1.29); siccome però la particella si muove a velocità molto prossima a quella della luce, si deve ricorrere alla formula relativistica (II.1.31) per l'energia,

$$E^2 = c^2\left(p^2 + m_0^2 c^2\right). \tag{2.5}$$

Si ha dunque

$$v_f = \frac{E}{p} = c\sqrt{1+\frac{m_0^2 c^2}{p^2}}. \tag{2.6}$$

D'altra parte, $\boldsymbol{p} = \gamma m_0 \boldsymbol{v}$ (cfr. eq. (II.1.27)) e quindi

$$v_f = \frac{c}{\beta} = \frac{c^2}{v} > c, \tag{2.7}$$

dove $\beta = v/c$.

[27] Cfr. n. 7 p. 98.

Il teorema dell'armonia di fase afferma che se inizialmente il fenomeno interno ondulatorio e l'onda che accompagna la particella hanno la stessa fase, questa armonia di fase perdurerà durante tutto il moto.

Infatti, si suppongano coincidenti e, per semplicità nulle, le fasi iniziali del fenomeno interno e dell'onda che accompagna la particella. All'istante t la particella ha percorso la distanza $x = vt$ dall'origine del sistema di riferimento O nel laboratorio. Il suo fenomeno interno è allora proporzionale a

$$\sin 2\pi\nu_1 t = \sin 2\pi\nu_1 \frac{x}{v};$$

nello stesso posto l'onda è descritta da

$$\sin 2\pi\nu\left(t - \frac{\beta}{c}x\right) = \sin 2\pi\nu\left(\frac{x}{v} - \frac{\beta}{c}x\right) = \sin 2\pi\nu\frac{x}{v}(1 - \beta^2).$$

D'altra parte, dalle (2.3) e (2.4) segue

$$\nu_1 = \nu(1 - \beta^2)$$

e quindi anche all'istante t si verifica l'armonia di fase.

Grazie a questo teorema, per de Broglie il moto della particella è inscindibilmente collegato con un moto di propagazione ondulatoria: il principio di Fermat dell'ottica geometrica determina il raggio dell'onda di fase, così come il principio di minima azione di Maupertuis della meccanica analitica individua la traiettoria effettivamente descritta dalla particella a energia costante.

Dall'analogia tra principio di Fermat e principio di minima azione di Maupertuis ne discendono secondo de Broglie altre due. Innanzi tutto esiste un'analogia tra la variazione di lunghezza d'onda λ dovuta alla variazione della velocità di fase v_f dell'onda in un mezzo e la variazione di quantità di moto $\boldsymbol{p}$ di una particella che attraversa un campo di forze. Nel primo caso v_f cambia con l'indice di rifrazione $n(\omega)$ del mezzo seguendo una legge di dispersione del tipo

$$v_f = \frac{c}{n(\omega)}. \tag{2.8}$$

Nel caso di una particella, la variazione di quantità di moto è provocata dal gradiente del potenziale:

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = -\boldsymbol{\nabla} V. \tag{2.9}$$

Una seconda analogia consiste nella possibilità di prevedere il cammino percorso dal raggio luminoso e dalla particella mediante un principio variazionale, in cui l'inverso della lunghezza d'onda e la quantità di moto giocano lo stesso ruolo. In ottica, il cammino percorso dal raggio luminoso, attraversando un mezzo ottico con indice di rifrazione $n(\omega)$ variabile, può essere stabilito in base al principio di Fermat (1.8). Tale principio può essere interpretato nel senso di imporre la stazionarietà del tempo di percorrenza T del cammino ottico:

$$\delta T = \delta \int_1^2 ds \frac{n(\omega)}{c} = \frac{1}{\nu}\delta \int_1^2 ds \frac{1}{\lambda} = 0. \tag{2.10}$$

A parte il fattore costante $1/\nu$, caratteristico per l'onda in esame, la (2.10) dice che il cammino percorso dall'onda in unità di lunghezza d'onda (variabile durante la propagazione dell'onda) deve essere stazionario. In meccanica, la traiettoria realmente percorsa da una particella è determinata dal principio di minima azione di Maupertuis (1.30), in cui la quantità di moto p sostituisce $1/\lambda$ nella (2.10).

Infine, l'identificazione della velocità di fase dell'onda di fase, ω/k, con la velocità di fase dell'onda di una particella, E/p, secondo la (2.6) stabilisce una proporzionalità tra l'energia E e la frequenza $\nu = \omega/2\pi$ e tra la quantità di moto p e il numero d'onda k. Il fattore di proporzionalità deve essere lo stesso che esiste tra l'azione W della particella e la fase ϕ dell'onda, cioè deve avere le dimensioni di un'azione. Tale fattore, indicato con *acca tagliata*, $\hbar$, è la costante di Planck h, divisa per 2π:

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} = 1.054\,571\,628(53) \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}. \tag{2.11}$$

Perciò si ha:

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k, \tag{2.12}$$

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}, \tag{2.13}$$

in accordo con le ipotesi di Planck-Einstein sui quanti di luce, verificate per esempio nell'effetto Compton.

De Broglie dimostra inoltre che l'equivalenza tra principio di Fermat e principio di Maupertuis vale anche nel caso di una dinamica relativistica. Infatti, il tetravettore energia-impulso $p^\mu \equiv (p_x, p_y, p_z, iE/c)$, che interviene nella descrizione relativistica di una particella, si trasforma per trasformazioni di Lorentz come il tetravettore di componenti (x, y, z, ict). Per la (2.13), al tetravettore p^μ corrisponde nella descrizione ondulatoria il tetravettore $\hbar k^\mu$: la sua componente temporale è uguale a $i\,h\nu/c$ e le sue componenti spaziali sono le componenti di un vettore $\hbar\boldsymbol{k}$ diretto come la direzione di propagazione dell'onda e di modulo h/λ:

$$p^\mu \equiv (\boldsymbol{p}, iE/c) = \hbar k^\mu \equiv \hbar(\boldsymbol{k}, i\omega/c). \tag{2.14}$$

L'analisi di tutte queste analogie permette a de Broglie di applicare la (2.13) non solo ai quanti di luce, ma anche agli elettroni, che fino ad allora erano considerati solo delle particelle: anche una particella di quantità di moto p ed energia E si muove in armonia di fase con un'onda di lunghezza $\lambda = h/p$ e frequenza $\nu = E/h$.

A questo punto, l'idea di de Broglie fu quella di estendere l'analogia, associando a una particella un'onda di pulsazione ω e vettore d'onda $\boldsymbol{k}$:

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)}. \tag{2.15}$$

La velocità di fase di questa onda risulterebbe espressa dal rapporto tra l'energia E e il modulo della quantità di moto p della particella,

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}. \tag{2.16}$$

L'analogia tra comportamento ondulatorio e dinamica di una particella impone dunque, anche per la particella,

$$p = \frac{h}{\lambda}, \tag{2.17}$$

dove λ viene detta *lunghezza d'onda di de Broglie* della particella.

È immediato riconoscere che, se si impone la (2.17) nella condizione di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld (II.5.1), si ottiene una condizione di sintonizzazione tra la lunghezza della traiettoria chiusa percorsa dall'elettrone nel suo moto periodico all'interno dell'atomo e la lunghezza d'onda dell'onda associata all'elettrone stesso: la lunghezza della traiettoria chiusa (*orbita*) deve essere un *multiplo intero* della lunghezza d'onda. Di conseguenza, risultano permessi solo precisi valori del numero d'onda k e le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld impongono semplicemente l'instaurarsi di onde stazionarie associate agli elettroni negli atomi.

Come ha fatto osservare Bohr, [28] grazie alle (2.12) e (2.13) nella fisica quantistica c'è sempre un legame del tipo

$$E\tau = p\lambda = h \tag{2.18}$$

tra l'energia E e la quantità di moto p da una parte e il periodo τ e la lunghezza d'onda λ dall'altra. Questa relazione esprime il dualismo onda-corpuscolo e ne evidenzia gli aspetti complementari. Se ci si concentra sul primo membro delle equazioni (2.12) e (2.13), si focalizza l'aspetto corpuscolare, mentre il secondo membro è associato al comportamento ondulatorio. Da questa osservazione prendono avvio le argomentazioni di Bohr per enunciare il *principio di complementarità* che governerebbe i fenomeni fisici: questi si presenterebbero sotto l'aspetto ondulatorio o corpuscolare a seconda del tipo di osservazione che viene privilegiata. Così, per esempio, se si osserva la diffrazione di un fascio di luce o di particelle attraverso una fenditura, se ne evidenziano gli aspetti ondulatori; invece nell'effetto Compton o nell'effetto fotoelettrico si mettono in risalto gli aspetti corpuscolari.

Esempio 2.2

La doppia natura particellare-ondulatoria delle cosiddette particelle è ormai ben stabilita dopo tanti anni di sperimentazione. Tuttavia, può essere interessante la dimostrazione diretta del comportamento ondulatorio che è stata ottenuta per la prima volta rivelando le frange di interferenza prodotte dal passaggio di un fascio di elettroni attraverso due fenditure, come avviene per le frange di interferenza che si ottengono nell'esperimento di Young con un fascio di luce. [29] Nell'esperimento gli elettroni emessi da un microscopio elettronico con una corrente di emissione molto bassa attraversano un biprisma che funziona come un dispositivo a due fenditure e vengono raccolti da una lastra sensibile alla posizione d'arrivo del singolo elettrone. Grazie alla bassa intensità di emissione è possibile raccogliere sulla lastra gli elettroni uno alla volta, accumulando

[28] Cfr. n. 18 p. 101.

[29] A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki: *Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern [Dimostrazione della formazione di frange di interferenza dovuta al passaggio di un singolo elettrone]*, American Journal of Physics **57** (1989) 117–120.

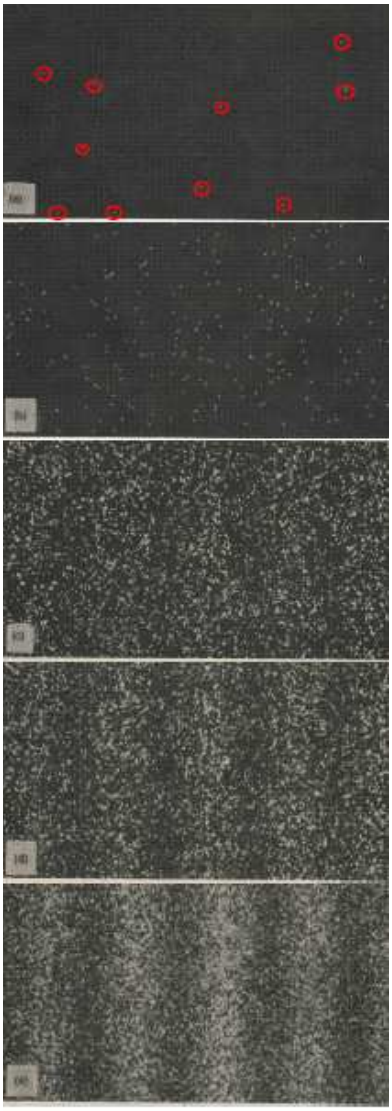

Fig. 2.1 Formazione delle frange di interferenza per l'arrivo di N elettroni (cfr. n. 29 p. 114). Dall'alto in basso: $N = 10$ (evidenziati dai cerchietti), $100, 3000, 20\,000, 70\,000$.

i risultati nel tempo. All'inizio le posizioni di arrivo degli elettroni sulla lastra appaiono disperse e casuali, ma di mano in mano che se ne accumula un gran numero si formano delle frange di interferenza simili a quelle prodotte dai fotoni di un fascio di luce (fig. 2.1).

Esperimenti di interferenza per il passaggio attraverso una doppia fenditura per mettere in evidenza gli aspetti ondulatori di altre particelle sono stati effettuati utilizzando atomi di neo [30] e molecole di fullerene C_{60}, [31] le cui dimensioni (massa $M \approx 1.2 \times 10^{-24}$ Kg e raggio $R \approx 3.5 \times 10^{-10}$ m) a priori non farebbero pensare a un loro comportamento quantistico.

Tuttavia è da osservare che la felice intuizione di de Broglie è scaturita da una situazione forzata: l'armonia pretesa dal teorema di de Broglie riguarda solo la fase dell'onda, in quanto la sua velocità di propagazione $v_f = c/\beta$ è superiore a quella della luce e quindi non può essere messa in relazione con la vera velocità del moto della particella. Se invece si considera un gruppo di onde con frequenze molto vicine tra di loro, che si propagano con velocità di fase molto prossime tra di loro, la loro velocità di gruppo,

$$\begin{aligned} v_g &= \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} \\ &= c^2 \frac{k}{\omega} = \frac{c^2}{v_f} \leq c, \end{aligned} \tag{2.19}$$

risulta non superiore a c e quindi può essere identificata con la velocità della particella.

Inoltre, è vero che, grazie alle (2.13) e alla definizione dell'indice di rifrazione $n = c/v_f = c/\nu\lambda$, il principio di Fermat (1.8) e il principio di Maupertuis (1.30) acquistano la stessa forma:

$$\delta \int_1^2 \frac{ds}{\lambda} = 0. \tag{2.20}$$

Tuttavia la (2.20) indica che la traiettoria descritta da una particella in un campo di forze non è la stessa compiuta dal raggio di luce: il cammino percorso dalla particella risulta quello con il minor numero di lunghezze d'onda, come per la luce, ma non quello corrispondente al minor tempo di percorrenza, perché la velocità di fase E/p della particella *non* coincide con la sua velocità di moto, mentre per la luce la velocità di propagazione di un'onda monocromatica è sempre uguale alla velocità di fase $v_f = \omega/k$.

III.3 L'equazione di Schrödinger

L'idea di de Broglie di associare un'onda alla particella sarebbe rimasta sterile se non si fosse riusciti a scrivere l'equazione d'onda corrispondente e a interpretarne le sue soluzioni.

---

[30] Fujio Shimizu, Kazuko Shimizu, Hiroshi Takuma: *Double-slit interference with ultracold metastable neon atoms [Interferenza dovuta alla doppia fenditura con atomi di neo ultrafreddi metastabili]*, Physical Review A **46** (1992) R17–R20.

[31] Markus Arndt, Olaf Nairz, Julian Vos-Andrae, Claudia Keller, Gerbrand van der Zouw, Anton Zeilinger: *Wave-particle duality of C_{60} molecules [Dualità onda-particella delle molecole di C_{60}]*, Nature **401** (1999) 680–682.

Si è già visto che l'uso di un'onda monocromatica del tipo (2.15), che si propaga con velocità maggiore di quella della luce, non è il più appropriato per descrivere una particella, che necessariamente viaggia con velocità non superiore a c. Sembra invece più conveniente associare alla particella un *pacchetto di onde* del tipo

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \int d\boldsymbol{k}\, A(\boldsymbol{k})\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{3.1}$$

e descrivere la velocità del suo moto ricorrendo alla velocità di gruppo.

Per stabilire l'equazione per il pacchetto di onde, basta applicare l'operatore di d'Alembert (I.3.31) alla (3.1), tenendo presente la (2.5). Si ottiene così:

$$\left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right]\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2}\Psi(\boldsymbol{r}, t), \tag{3.2}$$

che è l'*equazione di Klein-Gordon*. [32]

Essa appare come un'equazione di d'Alembert per la funzione Ψ, con un termine di sorgente che coinvolge la lunghezza d'onda Compton della particella in gioco. Per particelle con massa a riposo m_0 nulla, quali sono i fotoni, l'equazione di Klein-Gordon diventa una normale equazione di d'Alembert che descrive la propagazione di un'onda elettromagnetica.

Da un punto di vista formale, l'equazione (3.2) può essere ottenuta pensando di applicare l'espressione classica (2.5) alla funzione $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$, con l'intesa di operare le seguenti sostituzioni:

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \tag{3.3}$$

$$\boldsymbol{p} \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}. \tag{3.4}$$

In questo modo, all'energia e alla quantità di moto classiche vengono associati degli *operatori* derivativi che agiscono sulla funzione $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ producendo la (3.2).

Moltiplicando a sinistra la (3.2) per Ψ^* e la sua complessa coniugata per Ψ e sottraendo membro a membro le due equazioni così ottenute, risulta

$$\Psi^*\nabla^2\Psi - \Psi\nabla^2\Psi^* - \frac{1}{c^2}\left(\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} - \Psi\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial t^2}\right) = 0. \tag{3.5}$$

Questa equazione ha la struttura di un'equazione di continuità,

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0, \tag{3.6}$$

[32] L'equazione, che oggi è indicata coi nomi di Oskar Benjamin Klein (1894–1977) e Walter Gordon (1893–c.1940), fu proposta nel 1926 contemporaneamente e indipendentemente da molti autori, tra i quali lo stesso Schrödinger. Per una storia dell'equazione di Klein-Gordon si veda l'articolo di Helge Kragh: *Equation with many fathers. The Klein-Gordon equation in 1926 [Un'equazione con molti padri. L'equazione di Klein-Gordon nel 1926]*, American Journal of Physics **52** (1984) 1024–1033.

pur di definire una densità

$$\rho = \frac{i\hbar}{2m_0c^2}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right) \tag{3.7}$$

e una densità di corrente

$$\boldsymbol{j} = -\frac{i\hbar}{2m_0}(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi^*). \tag{3.8}$$

L'esistenza di un'equazione di continuità associata all'equazione d'onda (3.2) è un fatto interessante, ma pone problemi interpretativi. L'equazione di Klein-Gordon (3.2) è un'equazione differenziale del secondo ordine nel tempo e, per la sua risoluzione, richiede la conoscenza della Ψ e della sua derivata temporale $\partial\Psi/\partial t$ a un certo istante. Siccome Ψ e $\partial\Psi/\partial t$ possono essere assegnate ad arbitrio, la ρ della (3.7) non è definita positiva. Resta perciò problematica l'interpretazione della ρ e quindi della Ψ. In particolare è per esempio impossibile interpretare la ρ come la densità di materia o la densità di carica della particella allo studio. [33]

Queste difficoltà interpretative dell'equazione di Klein-Gordon sono legate al fatto che è un'equazione differenziale di secondo ordine nel tempo. Ciò è conseguenza dell'applicazione dell'operatore di d'Alembert e dell'uso dell'espressione relativistica (2.5) per l'energia, nella quale è inclusa anche la possibilità di energie negative per la particella libera:

$$E = -c\sqrt{p^2 + m_0^2c^2}. \tag{3.9}$$

Valori negativi per l'energia della particella in moto libero sono di difficile comprensione in fisica classica e acquistano significato solo in teoria quantistica dei campi.

Per eliminare la presenza di valori negativi dell'energia della particella descritta da un'equazione d'onda, conviene considerare piccole velocità e sviluppare la (3.9) in serie di potenze di p/m_0c,

$$E = m_0c^2\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2c^2}} \simeq m_0c^2 + \frac{1}{2m_0}p^2 - \frac{1}{8m_0^3c^2}p^4 + \ldots, \tag{3.10}$$

e definire una nuova pulsazione ω' in approssimazione non relativistica:

$$\omega \equiv \frac{E}{\hbar} = \frac{m_0c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2m_0} \equiv \frac{m_0c^2}{\hbar} + \omega'. \tag{3.11}$$

[33] Per tale ragione l'equazione di Klein-Gordon fu abbandonata e ripresa solo nel 1934 da Pauli e da Victor Frederick Weisskopf (1908–2002), che riuscirono a darne un'intepretazione corretta in uno schema di teoria quantistica dei campi e la affiancarono ad un'altra equazione d'onda relativistica proposta nel 1928 da Paul Adrien Maurice Dirac (1902–1984). L'equazione di Dirac descrive particelle (a spin $\frac{1}{2}$) come gli elettroni, mentre l'equazione di Klein-Gordon descrive particelle (prive di spin) come i mesoni π.
W. Pauli e V. Weisskopf: *Über die Quantisierung der skalaren relativistischen Wellengleichung [La quantizzazione dell'equazione d'onda scalare relativistica]*, Helvetica Physica Acta **7** (1934) 709–729.
P.A.M. Dirac: *The quantum theory of the electron [La teoria quantistica dell'elettrone]*, Proceedings of the Royal Society of London **A117** (1928) 610–624; *The quantum theory of the electron. Part II. [La teoria quantistica dell'elettrone. Parte II.]*, *ibid.* **A118** (1928) 351–361.

In tal modo il pacchetto di onde diventa

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r},t) &= \int d\boldsymbol{k} A(\boldsymbol{k})\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} = e^{-im_0c^2t/\hbar} \int d\boldsymbol{k} A(\boldsymbol{k})\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega' t)} \\ &\equiv e^{-im_0c^2t/\hbar}\ \Psi'(\boldsymbol{r},t).\end{aligned} \tag{3.12}$$

Nel pacchetto di onde $\Psi'(\boldsymbol{r},t)$ ogni onda interviene con la sua pulsazione ω', determinata dal valore non relativistico dell'energia:

$$\hbar\omega' = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \tag{3.13}$$

Applicando l'operatore di d'Alembert a $\Psi(\boldsymbol{r},t)$, si ottiene

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Psi(\boldsymbol{r},t) = e^{-im_0c^2t/\hbar}\left(\nabla^2 + \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2} + \frac{2im_0}{\hbar}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Psi'(\boldsymbol{r},t). \tag{3.14}$$

Identificando il secondo membro della (3.14) con il secondo membro dell'equazione di Klein-Gordon (3.2), risulta

$$\left(\nabla^2 + \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2} + \frac{2im_0}{\hbar}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Psi'(\boldsymbol{r},t) = \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\Psi'(\boldsymbol{r},t). \tag{3.15}$$

Nel derivare la Ψ' rispetto al tempo nella (3.15) si ricava ogni volta un fattore ω' che, nel limite non relativistico, è piccolo rispetto a $m_0c^2/\hbar$ (cfr. eq. (3.11)). Pertanto nella (3.15) si può trascurare il termine con la derivata seconda rispetto al tempo e ottenere

$$\left(\nabla^2 + \frac{2im_0}{\hbar}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi'(\boldsymbol{r},t) = 0. \tag{3.16}$$

Richiamando Ψ la Ψ' e m la massa a riposo m_0, si è soliti riscrivere la (3.16) nella forma:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\Psi(\boldsymbol{r},t) = 0. \tag{3.17}$$

La (3.17) è l'*equazione di Schrödinger* per la particella libera. [34] Essa può pensarsi ottenuta a partire dalla relazione non relativistica dell'energia,

$$E = \frac{p^2}{2m}, \tag{3.18}$$

applicata alla funzione Ψ, con l'intesa di sostituire la derivata temporale all'energia e il gradiente spaziale alla quantità di moto, secondo le stesse sostituzioni (3.3) e (3.4) che permettono di ricavare l'equazione di Klein-Gordon (3.2) a partire dalla relazione relativistica dell'energia.

[34] La derivazione dell'equazione di Schrödinger qui proposta non è quella originale di Schrödinger, bensì segue la via suggerita da W. Pauli nelle sue lezioni al Politecnico di Zurigo nell'anno accademico 1956–1957 (cfr. n. 10 p. 99).

Esercizio 3.1

Verificare che, con l'approssimazione non relativistica (3.18) per l'energia, l'onda piana (2.15) soddisfa l'equazione di Schrödinger (3.17) per la particella libera.

Estendendo l'analogia al caso in cui, oltre all'energia cinetica (3.18), ci sia anche un contributo di energia potenziale,

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}), \tag{3.19}$$

Schrödinger propose l'equazione:

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r}, t) = 0. \tag{3.20}$$

Nella (3.20), accanto alle sostituzioni (3.3) e (3.4), si è sostituito alla funzione $V(\boldsymbol{r})$ della (3.19) l'*operatore moltiplicativo* $V(\boldsymbol{r})$. [35]

Come l'equazione di d'Alembert e l'equazione di Klein-Gordon, anche l'equazione di Schrödinger è un'equazione lineare nella Ψ e nelle sue derivate. Pertanto vale il principio di sovrapposizione lineare per cui una qualsiasi combinazione lineare di due soluzioni è ancora una soluzione. In questo senso l'equazione di Schrödinger è un'equazione d'onda e contiene la possibilità di descrivere fenomeni d'interferenza tipici del comportamento ondulatorio. Però l'equazione di Schrödinger, sia per la particella libera, (3.17), sia per la particella sottoposta a forze conservative, (3.20), è un'equazione differenziale del primo ordine nel tempo. In ciò si differenzia dalle equazioni di d'Alembert e di Klein-Gordon: per la sua risoluzione non occorre assegnare il valore iniziale della derivata temporale della Ψ, ma basta conoscere a un certo istante le condizioni sulla Ψ al contorno del dominio spaziale.

Anche per l'equazione di Schrödinger è possibile individuare un'equazione di continuità. Se si suppone che il potenziale $V(\boldsymbol{r})$ sia reale,

$$V(\boldsymbol{r}) = V^*(\boldsymbol{r}), \tag{3.21}$$

moltiplicando a sinistra la (3.20) per Ψ^* e la sua complessa coniugata per Ψ e quindi sottraendo membro a membro le due equazioni così ottenute, risulta:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 + \frac{\hbar^2}{2m}(\Psi^*\nabla^2\Psi - \Psi\nabla^2\Psi^*) = 0. \tag{3.22}$$

[35] L'introduzione degli operatori in meccanica quantistica si deve al matematico americano di origine russa Norbert Wiener (1894–1964) che, contattato da Born per dare giustificazione matematica all'uso delle matrici a dimensioni infinite, lo invitò al MIT nell'autunno del 1925.
M. Born e N. Wiener: *A new formulation of the laws of quantization of periodic and aperiodic phenomena*, Journal of Mathematics and Physics (MIT) **5** (1925-1926) 84–98; *Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nicht periodische Vorgänge [Una nuova formulazione delle leggi di quantizzazione dei processi periodici e aperiodici]*, Zeitschrift für Physik **36** (1926) 174–187. Questo lavoro fu ricevuto dalla rivista tedesca il 5 gennaio 1926.

La (3.22) si può scrivere in forma di equazione di continuità,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j} = 0, \tag{3.23}$$

dove

$$\rho = |\Psi|^2, \tag{3.24}$$

$$\boldsymbol{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^* \boldsymbol{\nabla}\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi^*). \tag{3.25}$$

Esercizio 3.2

Quale modifica nella (3.23) comporterebbe l'ipotesi di un potenziale $V(\boldsymbol{r})$ complesso? Quale sarebbe il significato della parte immaginaria di $V(\boldsymbol{r})$?

Qualunque sia l'interpretazione da attribuire alla Ψ, l'esistenza di un'equazione di continuità che coinvolge la ρ, definita positiva, permette di individuare la classe di funzioni accettabili quali soluzioni dell'equazione di Schrödinger. Infatti integrando la (3.23) su tutto lo spazio $I\!R^3$ di definizione della Ψ, il contributo di flusso attraverso la superficie delimitante il volume si azzera. Perciò si ottiene

$$\frac{d}{dt}\int d\boldsymbol{r}|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 = 0, \tag{3.26}$$

cioè

$$\int d\boldsymbol{r}|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 = N, \tag{3.27}$$

dove N è una costante indipendente dal tempo, detta *costante di normalizzazione*, perché fissa la norma di Ψ. In seguito converrà scegliere

$$N = 1. \tag{3.28}$$

Le funzioni che soddisfano la (3.27) appartengono allo spazio delle funzioni a *quadrato sommabile* su $I\!R^3$. Tale spazio, indicato come $\mathcal{L}^2(I\!R^3)$, è uno spazio vettoriale (lineare) complesso, cioè tale che per ogni $\Psi_1, \Psi_2 \in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$ sia anche:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \in \mathcal{L}^2(I\!R^3), \tag{3.29}$$

con c_1, c_2 coefficienti complessi. Dunque le soluzioni accettabili per la (3.27),

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) \in \mathcal{L}^2(I\!R^3), \tag{3.30}$$

rispettano automaticamente il principio di sovrapposizione lineare.

Esercizio 3.3

Quali sono le dimensioni della funzione d'onda $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$?

Esercizio 3.4

In assenza di potenziale, anche un'onda piana monocromatica risolve l'equazione di Schrödinger (cfr. Esercizio 3.1). È una soluzione accettabile?

Invece l'onda piana monocromatica risulta

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \notin \mathcal{L}^2(I\!R^3), \tag{3.31}$$

perché l'integrale (3.27) esteso a tutto lo spazio diverge. Tuttavia non diverge un qualsiasi pacchetto di onde costruito con onde piane del tipo (3.31), anche se la sovrapposizione riguarda $\boldsymbol{k}$ compresi in un intervallo stretto $\Delta\boldsymbol{k}$. Mettendosi per semplicità in una dimensione e trascurando la parte temporale che non interviene nelle considerazioni, si verifica che il pacchetto

$$\int_k^{k+\Delta k} dk' e^{ik'x} = \frac{e^{i(k+\Delta k)x} - e^{ikx}}{ix} = 2e^{i(k+\frac{1}{2}\Delta k)x}\,\frac{\sin\frac{1}{2}\Delta kx}{x}, \tag{3.32}$$

è una funzione appartenente a $\mathcal{L}^2(I\!R^3)$ per qualunque Δk. Questa proprietà rende l'onda piana *localmente integrabile* così che una qualunque sovrapposizione lineare di onde piane risulta una funzione a quadrato sommabile. Essendo Δk arbitrario, si può pensare di renderlo piccolo, confrontabile con l'incertezza di natura sperimentale nel determinare la quantità di moto della particella, pur avendo sempre a che fare con un pacchetto di onde e quindi con una funzione appartenente a $\mathcal{L}^2(I\!R^3)$. In questo modo il pacchetto di onde (3.32) risulta concentrato strettamente intorno al valore prescelto di k e finisce per essere costituito in pratica da una sola onda piana, che quindi riacquista senso almeno in questo limite. Perciò, anche se l'onda piana non rappresenta uno stato fisicamente realizzabile e non appartiene a $\mathcal{L}^2(I\!R^3)$, resta pur sempre utile come ausilio di calcolo, potendosi intendere come il limite di un pacchetto di onde strettamente concentrato. L'uso di funzioni $\notin \mathcal{L}^2$ come le onde piane estende lo spazio di funzioni utilizzabili a uno spazio più ampio di $\mathcal{L}^2$, ma va ricordato che poi solo un'opportuna combinazione lineare di tali funzioni (pacchetto di onde) $\in \mathcal{L}^2$ può rappresentare una situazione accettabile.

Esercizio 3.5

Verificare che, nell'approssimazione non relativistica (3.18), la velocità di fase per l'onda piana (3.31) è la metà della velocità v di una particella libera.

Esercizio 3.6

Verificare che la velocità di gruppo di un pacchetto di onde piane coincide proprio con la velocità v della particella.

Incidentalmente, questo risultato ribadisce la necessità di ricorrere a pacchetti di onde $\in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$ per descrivere il moto di una particella.

Esercizio 3.7

Nell'ipotesi (3.21) verificare che anche $\Psi^*(\boldsymbol{r}, -t)$ è soluzione dell'equazione di Schrödinger (3.20). La funzione $\overline{\Psi}(\boldsymbol{r}, t) = \Psi^*(\boldsymbol{r}, -t)$ è ottenuta dalla funzione $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ per *inversione temporale*: $t \to -t$.

Esercizio 3.8

Nelle ipotesi dell'Esercizio precedente, confrontare l'equazione di continuità (3.22) per la $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ e quella per la $\overline{\Psi}(\boldsymbol{r}, t)$.

III.4 Limite classico dell'equazione di Schrödinger

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger vengono chiamate funzioni d'onda in quanto descrivono l'aspetto ondulatorio del moto di una particella. Prima di procedere all'interpretazione della funzione d'onda è utile approfondire i legami tra l'equazione di Schrödinger e la fisica classica. Si supponga di voler studiare il moto libero di una particella. Con analogia ottica si può porre

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{iS(\boldsymbol{r},t)/\hbar}, \tag{4.1}$$

dove $S(\boldsymbol{r}, t)$ ha le dimensioni di un'azione. Inserendo la (4.1) nell'equazione di Schrödinger libera (3.17), si ottiene

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla} S \cdot \boldsymbol{\nabla} S - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2 S. \tag{4.2}$$

Se la variazione spaziale di S è così piccola da permettere di trascurare il termine con il laplaciano, la (4.2) può identificarsi con un'equazione di Hamilton-Jacobi,

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\nabla} S, t) = 0, \tag{4.3}$$

dove nella hamiltoniana H della particella libera,

$$H = \frac{p^2}{2m}, \tag{4.4}$$

si è posto

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{\nabla} S. \tag{4.5}$$

Dato che l'energia E della particella è costante, si può scegliere per S una forma del tipo (1.25); perciò risulta anche

$$E = -\frac{\partial S}{\partial t}. \tag{4.6}$$

Le definizioni classiche (4.5) e (4.6) per la quantità di moto e l'energia trovano così corrispondenza nelle sostituzioni (3.3) e (3.4) che associano alla quantità di moto e all'energia i relativi operatori quantistici.

Esercizio 4.1

Volendo associare alla particella libera un'onda piana, qual è l'espressione esplicita di $S(\boldsymbol{r}, t)$?

La corrispondenza tra equazione di Schrödinger ed equazione classica di Hamilton-Jacobi permette di esprimere la soluzione dell'equazione di Schrödinger come un'onda la cui fase è data dall'azione classica misurata in unità $\hbar$. Ma ciò è possibile solo nel caso in cui S abbia una debole dipendenza spaziale. Per la (4.5) e alla luce dell'ipotesi di de Broglie (2.17), ciò significa che l'azione S deve variare lentamente su distanze confrontabili con $\lambda = h/p$. Altrimenti il termine col laplaciano nella (4.2) diventa importante nel distinguere la descrizione ondulatoria da quella della meccanica classica.

Esempio 4.1

Si consideri una particella di massa $m = 1$g in moto con la velocità di 1ms^{-1}. La lunghezza d'onda di de Broglie associata è

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{10^{-3}}\text{m} = 6.626 \times 10^{-31}\text{m},$$

che è sicuramente trascurabile rispetto alle distanze su cui varia l'associata azione classica. L'equazione di Hamilton-Jacobi (e quindi ogni risultato della meccanica classica) è giustamente applicabile allo studio del moto di tale particella.

Esempio 4.2

Si consideri ora un elettrone ($m = 9.1094 \times 10^{-31}$kg) di energia 1 eV (= 1.6022×10^{-19}J):

$$p = \sqrt{2mE} = (2 \times 9.1094 \times 10^{-31} \times 1.6022 \times 10^{-19})^{1/2}\text{m kg s}^{-1} = 5.403 \times 10^{-25}\text{m kg s}^{-1}.$$

L'associata lunghezza d'onda,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{5.403 \times 10^{-25}} = 1.226 \times 10^{-9}\text{m},$$

è confrontabile con le distanze che può percorrere un elettrone nella materia. In tal caso dunque la descrizione classica è inadeguata e occorre utilizzare l'equazione di Schrödinger.

Nel caso più generale, in presenza di un campo di forze conservativo, si possono cercare soluzioni dell'equazione (3.20) nella forma

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = A(\boldsymbol{r},t)\, e^{iS(\boldsymbol{r},t)/\hbar}, \tag{4.7}$$

dove sia l'azione S che l'ampiezza A dell'onda sono funzioni reali. Sostituendo la (4.7) nella (3.20) e separando parte reale da parte immaginaria, si ottiene

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{1}{2m}[A\nabla^2 S + 2\boldsymbol{\nabla} A \cdot \boldsymbol{\nabla} S], \tag{4.8}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\Big[\frac{(\boldsymbol{\nabla} S)^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 A}{A}\Big]. \tag{4.9}$$

Con la definizione

$$\rho(\boldsymbol{r},t) \equiv |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 = A^2(\boldsymbol{r},t), \tag{4.10}$$

la (4.8) si può riscrivere:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \Big(\rho \frac{\boldsymbol{\nabla} S}{m}\Big) = 0. \tag{4.11}$$

Ponendo

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{m}\boldsymbol{\nabla} S, \tag{4.12}$$

si riconosce nella (4.11) un'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = 0. \tag{4.13}$$

Ma questa equazione di continuità coincide con la (3.23), in quanto con l'assunzione (4.7) si ha proprio

$$\boldsymbol{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^* \boldsymbol{\nabla}\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi^*) = A^2(\boldsymbol{r},t)\frac{1}{m}\boldsymbol{\nabla} S = \rho\boldsymbol{v}. \tag{4.14}$$

La densità di corrente $\boldsymbol{j}$, che compare nell'equazione di continuità (3.23) associata all'equazione di Schrödinger, può essere vista quindi collegata con la velocità della particella attraverso il fattore di densità ρ che risolve l'equazione di continuità stessa.

Esercizio 4.2

Verificare che per la soluzione dell'equazione di Schrödinger ottenuta per inversione temporale nell'Esercizio 3.7 la densità di corrente $\boldsymbol{j}$ (4.14) cambia segno, in accordo con quanto succede alla velocità in meccanica classica quando si inverte il tempo.

Nella primitiva interpretazione di Schrödinger, la Ψ descriveva effettivamente la distribuzione di materia, per cui

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d\boldsymbol{r} \equiv \rho\, d\boldsymbol{r} \tag{4.15}$$

rappresenterebbe la quantità di materia appartenente alla particella in esame e contenuta nel volumetto $d\boldsymbol{r}$. Quanto più concentrato spazialmente è il pacchetto di onde, tanto meglio localizzata è la particella e più facilmente si recupera la descrizione classica in termini di traiettoria. L'equazione di continuità (3.23), o (4.13), garantirebbe la conservazione della massa della particella.

Tuttavia tale interpretazione idrodinamica incontra grosse difficoltà già a livello della stessa equazione di Schrödinger. Infatti, se questa fosse corretta, oltre al potenziale delle forze esterne dovrebbe comparire nell'equazione di Schrödinger anche un termine di retroazione tra le parti della particella la cui carica Q risulta distribuita nello spazio tridimensionale con densità $Q\rho$. Ma questo termine non c'è e non ci deve essere, altrimenti l'equazione di Schrödinger diventa non lineare e si distrugge l'accordo sui livelli d'energia calcolati per esempio per l'elettrone nell'atomo di idrogeno. [36] Perciò questo tipo di interpretazione va senz'altro escluso.

Se si conosce la ρ, la (4.9) permette la determinazione di S e quindi dell'intera Ψ:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\boldsymbol{\nabla} S)^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) - \frac{\hbar^2}{4m}\Big[\frac{\nabla^2\rho}{\rho} - \tfrac{1}{2}\frac{(\boldsymbol{\nabla}\rho)^2}{\rho^2}\Big] = 0. \tag{4.16}$$

Qualora si possa trascurare nella (4.16) il termine in $\hbar^2$, si riconosce che la funzione S soddisfa l'equazione classica di Hamilton-Jacobi per una particella sottoposta al potenziale V e dotata di quantità di moto $\boldsymbol{p}$, in accordo con la (4.5). Naturalmente la presenza di un potenziale modifica la forma (1.19) della funzione S tipica dell'onda piana; essendo però costante l'energia totale, la funzione S potrà sempre essere espressa da una forma del tipo (1.25). In ogni caso valgono sempre le corrispondenze tra le definizioni classiche (4.5) e (4.6) per la quantità di moto e l'energia e le sostituzioni (3.3) e (3.4) che associano alla quantità di moto e all'energia i relativi operatori.

Quando le variazioni spaziali seconde dell'ampiezza della funzione d'onda sono abbastanza grandi da compensare il piccolo valore di $\hbar$, il termine in $\hbar^2$ nella (4.16),

$$U(\boldsymbol{r}) \equiv -\frac{\hbar^2}{4m}\Big[\frac{\nabla^2\rho}{\rho} - \tfrac{1}{2}\frac{(\boldsymbol{\nabla}\rho)^2}{\rho^2}\Big] = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 A}{A}, \tag{4.17}$$

non può più essere trascurato: esso differenzia l'equazione di Schrödinger dall'equazione classica di Hamilton-Jacobi, assumendovi il ruolo di una sorta di *potenziale quantistico* che si somma al potenziale classico $V(\boldsymbol{r})$.

---

[36] Questa osservazione fu fatta subito da Erwin Madelung nel riderivare l'equazione di continuità associata all'equazione di Schrödinger e nel cercare di interpretarla in termini idrodinamici.
E. Madelung: *Quantentheorie in hydrodynamischer Form [Teoria quantistica in forma idrodinamica]*, Zeitschrift für Physik **40** (1927) 322–326, ricevuto dalla rivista il 26 ottobre 1926.
Per ulteriori dettagli sulle difficoltà di interpretazione della ρ in termini di densità di materia, cfr. S.-I. Tomonaga, *loc. cit.*, vol. II (n. 28 p. 12).

Esercizio 4.3

Quanto vale il potenziale quantistico (4.17) nel caso dell'onda piana?

La presenza di questo potenziale quantistico $U(\boldsymbol{r})$, unita alla relazione (4.12) che sembra potersi interpretare come la velocità della particella di massa m, suggerisce l'idea che si possa scrivere l'equazione di moto classica per la particella nella forma:

$$m\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} = -\boldsymbol{\nabla}\Big[V(\boldsymbol{r}) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 A}{A}\Big]. \tag{4.18}$$

Nella (4.18), oltre alla forza $\boldsymbol{f} = -\boldsymbol{\nabla}V(\boldsymbol{r})$, dovuta al potenziale esterno classico già presente nella legge di Newton, compare una forza quantistica, $-\boldsymbol{\nabla}U(\boldsymbol{r})$, determinata dalle variazioni spaziali dell'ampiezza della funzione d'onda.

Però anche questa idea [37] va scartata, perché l'uso della (4.18) e della (4.12), combinato con l'usuale interpretazione della funzione d'onda che soddisfa l'equazione di Schrödinger, non fornisce risultati diversi da quelli ottenibili in modo più diretto basandosi solo sull'equazione di Schrödinger. Perciò l'individuazione di un potenziale quantistico, responsabile di fluttuazioni imprevedibili della forza agente sulla particella, risulta sterile fintanto che non si riesca a definire situazioni che permettano una falsificazione di tale ipotesi in un confronto sperimentale con i risultati della meccanica quantistica.

Resta comunque il fatto che formalmente è possibile imporre nella (4.2) o nella (4.16) la condizione $\hbar \to 0$ e passare dalla descrizione ondulatoria, in termini di equazione di Schrödinger per la Ψ, a quella classica in termini di equazione di Hamilton-Jacobi per l'azione S. Ciò risulta lecito quando le variazioni di S sulle distanze caratteristiche del problema sono grandi rispetto a $\hbar$, in modo che il termine col gradiente di S nella (4.2) predomini su quello col laplaciano. Questa situazione è analoga a quella, discussa nel paragrafo III.1, che permette l'uso dell'equazione dell'iconale e dell'ottica geometrica per la propagazione dei raggi luminosi quando la lunghezza d'onda in gioco può considerarsi piccola. Invece quando l'azione diventa confrontabile con $\hbar$, come nel caso della radiazione di corpo nero, dell'effetto fotoelettrico e delle vibrazioni reticolari di un cristallo in prossimità dello zero assoluto, la descrizione classica viene meno e l'unico termine dipendente da $\hbar$ nella (4.2) o nella (4.16) non è più trascurabile, ma anzi acquista un ruolo significativo. [38]

---

[37] Originariamente, de Broglie aveva proposto la teoria dell'onda Ψ che *pilota* per così dire il moto della particella, la quale ne viene in pratica trascinata durante la propagazione dell'onda, con una velocità fornita dalla (4.12) e diretta perpendicolarmente alla superficie ad azione S costante. De Broglie chiamava la (4.12) la *formula della guida*.
L. de Broglie: *La mécanique ondulatoire et la structure atomique de la matière et du rayonnement [La meccanica quantistica e la struttura atomica della materia e della radiazione]*, Journal de physique **8** (1927) 225–241.
Per una discussione sull'interpretazione di de Broglie, basata sui suoi lavori tradotti in italiano, cfr. anche il libro di L. de Broglie, E. Schrödinger, W. Heisenberg: *Onde e particelle in armonia. Alle sorgenti della meccanica quantistica*, introduzione e cura di S. Boffi, Jaca Book, Milano, 1991.

[38] Il legame tra il valore dell'azione rispetto a $\hbar$ e la possibilità di recuperare la descrizione classica diventa più chiaro nella formulazione di Feynman della meccanica quantistica, cui si fa cenno nel paragrafo VII.5.

III.5 Interpretazione dell'equazione di Schrödinger

Riconosciuto l'ambito di validità dell'equazione di Schrödinger, sorge il problema del significato della funzione d'onda che ne è soluzione.

Il dualismo onda-corpuscolo, messo in evidenza dall'analogia tra ottica geometrica e meccanica della particella, non è solo una curiosità matematica. Il comportamento corpuscolare della luce, ipotizzato da Einstein nella sua spiegazione dell'effetto fotoelettrico, è stato rivelato dagli esperimenti di Compton sulla diffrazione dei raggi X; ciò suggerisce l'idea di una coesistenza delle onde luminose (che subiscono diffrazione e interferenza) e dei fotoni (quanti di luce che possono urtare gli elettroni di un atomo). Il comportamento ondulatorio delle particelle, intuito da de Broglie sulla base dell'analogia formale tra il principio di Fermat e il principio di Maupertuis, ha trovato inattesa conferma sperimentale attraverso l'interpretazione dei risultati di Davisson e Germer: anche gli elettroni possono subire la diffrazione. [39] Dunque la soluzione $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ dell'equazione di Schrödinger (3.20), mediante il suo modulo quadrato, deve essere in grado di spiegare l'intensità della radiazione diffratta di un fascio di elettroni, così come l'intensità della luce è data dal modulo quadrato della funzione associata all'onda luminosa.

Però nella descrizione ondulatoria della luce si considerano simultaneamente più particelle: l'effetto fotoelettrico ha messo in evidenza che l'intensità dell'onda di luce è proporzionale al numero di fotoni che interagiscono con la materia. Viene quindi naturale pensare che anche nella descrizione ondulatoria degli elettroni occorra considerare il moto non di un singolo elettrone, ma di tanti contemporaneamente. Allora la $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ non è una proprietà della singola particella, ma piuttosto risulta associata a un insieme di particelle.

Se ci si vuole ricondurre allo studio del comportamento di *una* particella dell'insieme, bisogna introdurre concetti statistici. [40] Le modulazioni spaziali di $|\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2$, corrispondenti alla maggiore o minore intensità della radiazione, possono essere riferite alla singola

---

[39] Clinton Joseph Davisson (1881–1958) e Lester Halbert Germer (1896–1971): *Diffraction of electrons by a crystal of nickel [Diffrazione di elettroni da parte di un cristallo di nichel]*, Physical Review **30** (1927) 705–740; George Paget Thomson e Andrew Reid: *Diffraction of cathode rays by a thin film [Diffrazione di raggi catodici da parte di un film sottile]*, Nature **119** (1927) 820.
Lo stesso de Broglie suggerì la possibilità che gli elettroni subissero diffrazione, ma la scoperta del comportamento ondulatorio degli elettroni è dovuta a un fortunato incidente verificatosi nel 1925 nel laboratorio di Davisson. Nel corso di studi sull'emissione secondaria di elettroni da parte di elettrodi metallici posti in un tubo a vuoto, per l'esplosione di una bottiglia di aria liquida si ruppe un tubo con elettrodo di nichel policristallino che, a contatto con l'aria, si ossidò. Il trattamento termico dell'elettrodo di nichel, resosi necessario per ripristinarne il grado di purezza originario, produsse una ricristallizzazione del metallo in grossi grani cristallini. La successiva esposizione dell'elettrodo al fascio di elettroni, fornì una distribuzione angolare degli elettroni secondari completamente diversa da prima dell'incidente. Le frange di diffrazione così prodotte furono capite e interpretate solo nel 1927 da Walter Elsasser (1904–1987), un allievo di Born e Franck a Göttingen, che da loro aveva ricevuto l'incarico di studiare i risultati di Davisson. Fu merito probabilmente dell'indagine di Elsasser che le idee di de Broglie trovarono credito nel mondo anglosassone e che alla fine lo portarono a ricevere il premio Nobel per la Fisica nel 1929.
È curioso notare che George Paget Thomson (1892–1975) ricevette il premio Nobel nel 1937 insieme con C.J. Davisson per avere dimostrato la natura ondulatoria dell'elettrone, quando il padre J.J. Thomson lo ebbe nel 1906 per averne dimostrato la natura corpuscolare.
W. Elsasser: *Bemerkungen zur Quantenmechanik freier Elektronen [Osservazioni sulla meccanica quantistica di elettroni liberi]*, Die Naturwissenschaften **13** (1925) 711.

[40] Confortato dalla conferma sperimentale del comportamento ondulatorio degli elettroni, Born propose l'interpre-

particella se si invoca la nozione di probabilità: $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d\boldsymbol{r}$ rappresenta la probabilità di trovare la particella nel volume $d\boldsymbol{r}$ all'istante t. In accordo con questa interpretazione si è convenuta la normalizzazione (3.28), in quanto deve esserci certezza di trovare la particella all'interno del volume complessivo permessole. In tal modo l'equazione di Schrödinger governa la variazione di probabilità nel tempo, non le vicende temporali di un particolare corpuscolo.

Nella descrizione ondulatoria si perde dunque la determinazione strettamente causale della meccanica classica, che è in grado di predire con esattezza il valore di una qualunque quantità osservabile associata a una specifica particella, qualora si conoscano a un certo istante la sua posizione e la sua quantità di moto. Nella meccanica ondulatoria, una volta preparato il sistema all'istante iniziale, assegnata cioè la $\Psi(\boldsymbol{r},0)$, l'equazione di Schrödinger fornisce, *in modo perfettamente deterministico*, la $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ ad ogni altro istante successivo. Però con la Ψ si possono soltanto formulare *previsioni* sul comportamento di una particella attraverso il calcolo della probabilità di trovarla in un certo posto. In particolare è possibile prevedere le posizioni delle frange di diffrazione provocate su una parete da un fascio di particelle che hanno attraversato la fenditura di uno schermo, ma non il preciso punto della parete colpito da una specifica particella (cfr. fig. 2.1). La meccanica quantistica dunque è essenzialmente una teoria statistica: essa descrive i processi fisici attraverso il *calcolo* del *valor medio* che una quantità fisica può assumere, quando viene misurata su un insieme di sistemi fisici identici, rinunciando alla previsione del valore preciso che questa quantità assume in un sistema particolare. [41]

Il concetto di probabilità preesiste alla meccanica quantistica che ne riprende la definizione *frequenzista* nel senso che si definisce probabilità di un certo evento la frequenza con cui esso si verifica quando si ripeta numerose volte lo stesso tipo di operazione. Ma il modo di calcolare la probabilità viene drasticamente modificato dalla meccanica quantistica, perché la *legge di composizione* delle probabilità è completamente diversa. Ciò può essere illustrato ricorrendo a un esperimento basato sullo schema dell'interferometro di Young.

Una sorgente emette elettroni, uno alla volta e tutti con la stessa energia, che vanno ad incidere su uno schermo nel quale sono praticate due fenditure, 1 e 2. Gli elettroni che hanno attraversato l'una o l'altra delle fenditure vengono raccolti e rivelati su una parete successiva. La registrazione del punto di arrivo sulla parete permette di conoscere, alla fine

---

tazione probabilistica dell'equazione di Schrödinger per trattare processi d'urto. L'esatto risultato di un singolo esperimento, secondo Born, è in linea di principio imprevedibile: con la Ψ si calcolano solo delle probabilità relative ai valori che possono acquistare le osservabili fisiche a seguito di una misurazione.
M. Born: *loc. cit.* (n. 18 p. 101).

[41] La descrizione della meccanica quantistica è profondamente diversa da quella della meccanica statistica classica, in cui l'aspetto statistico e il ricorso a valori medi sono collegati all'impossibilità *pratica* di seguire l'evoluzione deterministica del moto di tutte le particelle che costituiscono il sistema fisico in esame. L'insieme statistico quantistico riguarda repliche identiche dello *stesso* sistema fisico e quindi ha senso anche quando questo è costituito da una sola particella: l'insieme di particelle che si considera in meccanica quantistica in questo caso comprende particelle tutte con le stesse caratteristiche e con la stessa Ψ iniziale; purtuttavia, a seguito di una misura, ognuna di queste particelle può fornire a priori un risultato individuale *diverso*.

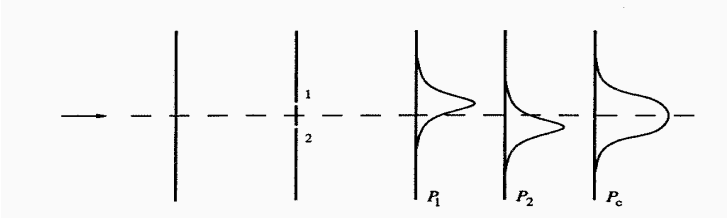

Fig. 5.1 L'esperimento di interferenza di Young con un fascio di particelle classiche: la probabilità totale è la somma delle probabilità relative ai due percorsi possibili.

dell'esperimento, come si sono distribuiti gli elettroni, senza sapere però attraverso quale fenditura i singoli elettroni siano passati (cfr. Esempio 2.2).

Dal punto di vista della fisica classica, ogni elettrone attraversa o la fenditura 1 o la fenditura 2 (fig. 5.1). Dato che la traiettoria di una particella classica è perfettamente definibile, si può calcolare la probabilità associata al percorso che comprende l'attraversamento di una delle due fenditure, indipendentemente dalla simultanea presenza dell'altra fenditura, sia essa aperta o chiusa. Non sapendo quale sia stata attraversata dai singoli elettroni, la fisica classica vede le due possibilità non correlate e calcola la probabilità $P_c(x)$ di rivelare gli elettroni nel punto x della parete finale come somma delle probabilità $P_1(x)$ e $P_2(x)$ relative ai due percorsi possibili attraverso 1 e 2, rispettivamente:

$$P_c(x) = P_1(x) + P_2(x). \tag{5.1}$$

In meccanica quantistica occorre riferirsi alla funzione d'onda $\Psi(x)$ che descrive l'ampiezza di probabilità di rivelare la posizione d'arrivo x degli elettroni sulla parete. L'associata probabilità quantistica è:

$$P_q(x) \equiv \rho(x) = |\Psi(x)|^2. \tag{5.2}$$

D'altra parte, a causa del comportamento ondulatorio degli elettroni, ci si aspetta per $P_q(x)$ una distribuzione simile a quella dell'intensità della luce nell'esperimento di Young (fig. 5.2). In realtà, grazie al principio di sovrapposizione lineare, la $\Psi(x)$ risulta la somma di due contributi,

$$\Psi(x) = \Psi_1(x) + \Psi_2(x), \tag{5.3}$$

ciascuno calcolabile come soluzione dell'equazione di Schrödinger che descrive il propagarsi degli elettroni dalla sorgente alla parete finale attraverso una particolare fenditura.

In meccanica quantistica dunque non si sommano le probabilità di eventi non correlati: grazie al principio di sovrapposizione lineare che regola l'equazione di Schrödinger, si sommano le *ampiezze* di probabilità. Di conseguenza, la probabilità quantistica diventa:

$$\begin{aligned} P_q(x) &= |\Psi_1(x) + \Psi_2(x)|^2 \\ &= |\Psi_1(x)|^2 + |\Psi_2(x)|^2 + \Psi_1^*(x)\Psi_2(x) + \Psi_1(x)\Psi_2^*(x) \\ &= P_1(x) + P_2(x) + \Psi_1^*(x)\Psi_2(x) + \Psi_1(x)\Psi_2^*(x). \end{aligned} \tag{5.4}$$

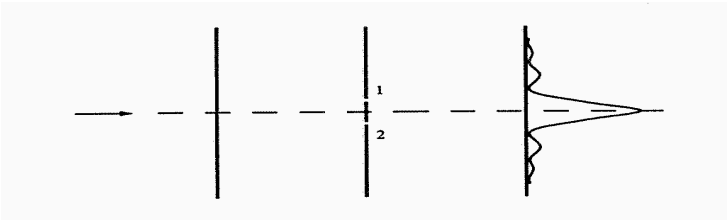

Fig. 5.2 L'interferenza di probabilità quantistica provoca le frange di interferenza nell'esperimento di Young.

A causa dei termini interferenziali, $\Psi_1^*(x)\Psi_2(x)$ e $\Psi_1(x)\Psi_2^*(x)$, la probabilità quantistica $P_q(x)$ differisce dalla probabilità classica $P_c(x)$; la differenza è provocata dall'instaurarsi di una interferenza di probabilità tra eventi non correlati, ma a priori ugualmente possibili: un'*interferenza di probabilità* tra alternative possibili.

Sono proprio i termini di interferenza a provocare le modulazioni di probabilità che riproducono le modulazioni di intensità delle frange di diffrazione delle onde di luce nell'interferometro di Young e degli elettroni raccolti sulla parete finale (fig. 5.2).

Le alternative si possono escludere, o chiudendo una delle due fenditure oppure intervenendo con uno strumento di osservazione che decida attraverso quale fenditura sia passata la particella. In tal caso l'osservazione impone la scelta tra le due possibilità alternative: la funzione Ψ_1 o la funzione Ψ_2, a seconda che si sia chiusa la fenditura 2 o la fenditura 1. Corrispondentemente, la probabilità quantistica in questo caso si identifica con la probabilità classica relativa alla traiettoria individuata con l'osservazione. L'osservazione ha fatto *precipitare* la funzione d'onda (5.3) in una delle due, Ψ_1 o Ψ_2, di cui a priori era sovrapposizione. In questo senso l'osservazione introduce un disturbo nell'evoluzione dell'onda che attraversa lo schermo con le fenditure, disturbo che distrugge l'interferenza di probabilità e che non è descrivibile dall'equazione di Schrödinger per la Ψ.

III.6 Teorema di Ehrenfest

L'equazione di Schrödinger rispetta anche il principio di corrispondenza tra descrizione classica e descrizione quantistica che fu un principio basilare nel guidare la ricerca della costruzione della nuova meccanica. Questo fatto può essere messo in luce attraverso il seguente teorema dimostrato da Ehrenfest. [42]

Si consideri per semplicità una sola dimensione spaziale; la funzione d'onda $\Psi(x,t)$ sia normalizzata:

$$\int dx|\Psi(x,t)|^2 = 1. \tag{6.1}$$

[42] Cfr. n. 19 p. 102.

Coerentemente con l'interpretazione di Copenhagen, il *valor medio* della posizione della particella lungo l'asse x si ottiene pesando la posizione x con la densità di probabilità di presenza $|\Psi(x,t)|^2$ della particella stessa:

$$\langle x \rangle = \int dx\, x\, |\Psi(x,t)|^2. \tag{6.2}$$

Questo valor medio può anche porsi nella forma di un *valore di aspettazione* dell'operatore moltiplicativo associato alla posizione lungo l'asse x:

$$\langle x \rangle \equiv \int dx\, \Psi^*(x,t)\, x\, \Psi(x,t). \tag{6.3}$$

Il *teorema di Ehrenfest* stabilisce:

$$m\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \langle p_x \rangle \equiv -i\hbar \int dx\, \Psi^*(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t), \tag{6.4}$$

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = \Big\langle -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \Big\rangle \equiv -\int dx\, \Psi^*(x,t)\frac{\partial V(x)}{\partial x}\Psi(x,t). \tag{6.5}$$

La (6.4) indica che il valor medio della quantità di moto lungo la direzione x si ottiene calcolando il valore di aspettazione dell'operatore $-i\hbar(\partial/\partial x)$ che, secondo la (3.4), corrisponde alla quantità di moto classica. La (6.5) definisce in modo simile il valor medio della forza, responsabile della variazione temporale del valor medio della quantità di moto. Col teorema di Ehrenfest si recuperano così, a livello di valori medi, definizioni e leggi della meccanica classica.

Per dimostrare la (6.4) si può utilizzare l'equazione di continuità per la ρ e integrare per parti:

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \int dx\, x\, \frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 = -\int dx\, x\, \frac{\partial}{\partial x} j = \int dx\, j.$$

Ma

$$\int dx\, j = -\frac{i\hbar}{2m}\int dx\Big(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi\frac{\partial \Psi^*}{\partial x}\Big) = 2\,\mathrm{Re}\,\Big[-\frac{i\hbar}{2m}\int dx \Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x}\Big]. \tag{6.6}$$

D'altra parte:

$$\begin{aligned} 2\,\mathrm{Im}\,\Big[-i\hbar\int dx\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x}\Big] &\equiv -i\hbar\int dx\Big(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi\frac{\partial \Psi^*}{\partial x}\Big) \\ &= -i\hbar\int dx\, \frac{\partial}{\partial x}|\Psi|^2 = -i\hbar\Big[|\Psi|^2\Big]_{-\infty}^{+\infty} = 0. \end{aligned}$$

Pertanto:

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = -\frac{i\hbar}{m}\int dx\, \Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x} \equiv \frac{1}{m}\langle p_x \rangle,$$

a dimostrazione della (6.4). Per la (6.6), $\langle p_x \rangle$ è, giustamente, una quantità reale.

Per dimostrare la (6.5) occorre calcolare:

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = -i\hbar \frac{d}{dt}\int dx\, \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -i\hbar \int dx\, \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\frac{\partial \Psi}{\partial x} - i\hbar \int dx\, \Psi^* \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$
$$= \int dx \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \Psi^* + \Psi^* V(x)\Big]\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \int dx\, \Psi^* \frac{\partial}{\partial x}\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \Psi + V(x)\Psi\Big),$$

dove si è utilizzata l'equazione di Schrödinger e la sua complessa coniugata per eliminare la derivata temporale della Ψ e della Ψ^*. [43] I termini con il laplaciano si compensano, come si può verificare per esempio integrando due volte per parti nel secondo integrale. Pertanto si ottiene

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = \int dx\, \Psi^* \Big[V(x)\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\Big(V(x)\Psi\Big)\Big] = -\int dx\, \Psi^* \frac{\partial V(x)}{\partial x}\Psi,$$

che dimostra la (6.5). Anche il valor medio della forza è una quantità reale.

III.7 Spazio degli impulsi e valor medio di un operatore

Il pacchetto di onde associato a una particella libera, in una sola dimensione e con opportuna normalizzazione, può scriversi nella forma:

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dk\, A(k)\, e^{i(kx-\omega t)}. \tag{7.1}$$

Secondo l'interpretazione proposta, la Ψ contiene tutta l'informazione necessaria per calcolare quantità come il valor medio della posizione e della quantità di moto mediante espressioni del tipo (6.3) e (6.4).

La (7.1) può essere considerata come lo sviluppo in serie di Fourier della funzione $\Psi(x,t)$. [44] Sorge il problema di interpretarne i coefficienti $A(k)$. Si consideri:

$$A(k,t) \equiv A(k)\, e^{-i\omega t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx\, \Psi(x,t)\, e^{-ikx}. \tag{7.2}$$

Se, come si suppone, la Ψ è normalizzata,

$$\int dx\, |\Psi(x,t)|^2 = 1, \tag{7.3}$$

[43] Si è anche supposto $V^*(x) = V(x)$.

[44] Per le trasformate di Fourier, cfr. il paragrafo A.3.

è anche

$$\int dk\,|A(k,t)|^2 = \int dk\,|A(k)|^2 = 1, \tag{7.4}$$

cioè $A(k,t)$ è pure una funzione a quadrato sommabile su $I\!R^3$ e normalizzata. Infatti:

$$\begin{aligned}\int dk\,|A(k,t)|^2 &= \frac{1}{2\pi}\int dk \int dx \int dx'\,\Psi^*(x,t)\Psi(x',t)\,e^{ik(x-x')}\\ &= \int dx \int dx'\,\Psi^*(x,t)\Psi(x',t)\delta(x-x')\\ &= \int dx\,|\Psi(x,t)|^2 = 1,\end{aligned} \tag{7.5}$$

dove si è utilizzata la rappresentazione di Fourier (A.25) per la delta di Dirac. [45]

Esiste una certa simmetria tra lo spazio delle posizioni x e la funzione $\Psi(x,t)$ da una parte e lo spazio degli impulsi k e la funzione (7.2) dall'altra. [46] Nello spazio x l'interpretazione di $|\Psi|^2$ come densità di probabilità di presenza della particella permette di attribuire alla (6.3) e alla (6.2) il significato di posizione media; analogamente nello spazio k l'espressione

$$\langle p\rangle \equiv \int dk\,p\,|A(k,t)|^2 = \hbar \int dk\,k\,|A(k,t)|^2 \tag{7.6}$$

può interpretarsi come valore medio della quantità di moto. Infatti il risultato (7.6) si può ricavare sostituendo la (7.1) nella definizione (6.4) e operando con la delta di Dirac come nella (7.5):

$$\begin{aligned}\langle p\rangle &= \int dx\,\Psi^*(x,t)(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dk\,A(k,t)\,e^{ikx}\\ &= \frac{\hbar}{2\pi}\int dx \int dk' \int dk\,A^*(k',t)A(k,t)\,k\,e^{i(k-k')x}\\ &= \hbar \int dk'\,A^*(k',t)\int dk\,A(k,t)\,k\,\delta(k-k')\\ &= \hbar \int dk\,k\,|A(k,t)|^2.\end{aligned}$$

Pertanto $|A(k,t)|^2 dk$ acquista il significato di probabilità che la particella abbia impulso compreso tra k e $k+dk$, ossia quantità di moto compresa tra p e $p+dp$.

---

[45] La definizione e le proprietà principali della delta di Dirac sono illustrate nel paragrafo A.2.

[46] Data la relazione $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ tra quantità di moto $\boldsymbol{p}$ e vettore d'onda $\boldsymbol{k}$, in meccanica quantistica ci si riferisce spesso a $\boldsymbol{k}$ come a una quantità di moto usando il vocabolo gergale di *impulso*. Qui e nel seguito viene adottata tale denominazione e quindi lo spazio k viene indicato come lo spazio degli impulsi.

Si calcoli ora la (6.3) sviluppando Ψ con la (7.1):

$$\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \int dx\, \Psi^*(x,t)\, x\, \Psi(x,t) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx\, \Psi^*(x,t)\, x \int dk\, A(k,t)\, e^{ikx} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \int dk\, \Psi^*(x,t) A(k,t) \Big(-i \frac{\partial}{\partial k}\Big) e^{ikx} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \int dk\, \Psi^*(x,t)\, i\, \frac{\partial A(k,t)}{\partial k} e^{ikx},
\end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio si è integrato per parti, con l'ipotesi che $A(k,t)$ si annulli ai limiti, in accordo col fatto che è una funzione a quadrato sommabile. Sostituendo anche Ψ^* si ottiene:

$$\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int dx \int dk \int dk'\, A^*(k',t)\, e^{-ik'x}\, i\, \frac{\partial A(k,t)}{\partial k} e^{ikx} \\
&= \int dk \int dk'\, A^*(k',t)\, i\, \frac{\partial A(k,t)}{\partial k}\, \delta(k-k') \qquad (7.7) \\
&= \int dk\, A^*(k,t)\, i\, \frac{\partial}{\partial k} A(k,t),
\end{aligned}$$

avendo utilizzato ancora la definizione (A.25) per la delta di Dirac.

Confrontando i risultati (6.3) e (6.4) con quelli (7.6) e (7.7), si osserva che nel calcolo del valore medio della posizione si è associato l'operatore moltiplicativo x nello spazio delle posizioni e l'operatore $i\hbar\partial/\partial p = i\partial/\partial k$ nello spazio degli impulsi, mentre per il valore medio della quantità di moto si è considerato l'operatore $-i\hbar\partial/\partial x$ nello spazio delle posizioni e l'operatore moltiplicativo $p = \hbar k$ nello spazio degli impulsi.

Si è così stabilito un legame tra osservabile fisica, operatore e valore medio, in base al quale la variabile dinamica classica associata all'osservabile fisica viene fatta corrispondere a un operatore nella descrizione quantistica (Tab. 1). Il valore medio di questo operatore, calcolato con la funzione d'onda che risolve l'equazione di Schrödinger produce un *numero reale* da confrontarsi con la misura della variabile dinamica.

La funzione d'onda che caratterizza lo stato del sistema può essere espressa ugualmente bene nello spazio delle posizioni o nello spazio degli impulsi. La struttura degli operatori dipende dallo spazio scelto per rappresentare la funzione d'onda, ma non ne dipende il loro valore medio che è l'unica quantità della teoria confrontabile con il dato sperimentale. Si sono così individuate due *rappresentazioni equivalenti* per lo stesso stato dinamico del sistema.

In particolare, nello spazio delle posizioni, alla variabile dinamica classica $Q(x)$ corrisponde l'operatore moltiplicativo $Q(x)$ che ha la stessa dipendenza funzionale da x; il suo valore medio è dato dalla relazione

$$\langle Q(x) \rangle = \int dx\, \Psi^*(x,t) Q(x) \Psi(x,t). \qquad (7.8)$$

Tab. 1 Corrispondenza tra variabili dinamiche classiche e operatori quantistici

variabile dinamica classica	operatore quantistico nello spazio delle posizioni	operatore quantistico nello spazio degli impulsi
x	x	$i\hbar\frac{\partial}{\partial p} = i\frac{\partial}{\partial k}$
p	$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$	$p = \hbar k$
x^n	x^n	$i^n\frac{\partial^n}{\partial k^n}$
p^n	$(-i\hbar)^n\frac{\partial^n}{\partial x^n}$	$(\hbar k)^n$
$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$	$-i\hbar\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\nabla}$	$i\hbar\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{k}$
$T = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Similmente, a una variabile dinamica classica $Q(p)$, funzione razionale intera di p, corrisponde l'operatore quantistico $Q(-i\hbar\partial/\partial x)$ con la stessa dipendenza funzionale dall'operatore di derivazione; il suo valore medio è dato dalla relazione

$$\langle Q(p)\rangle = \int dx\, \Psi^*(x,t)\, Q\Big(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Big)\Psi(x,t). \tag{7.9}$$

Viceversa, nello spazio degli impulsi, alla funzione razionale intera di x, $Q(x)$, corrisponde l'operatore $Q(i\partial/\partial k)$ e alla funzione $Q(p)$ l'operatore moltiplicativo $Q(\hbar k)$. I loro valori medi sono dati, rispettivamente, dalle relazioni

$$\langle Q(x)\rangle = \int dk\, A^*(k,t)\, Q\Big(i\frac{\partial}{\partial k}\Big)A(k,t), \tag{7.10}$$

$$\langle Q(p)\rangle = \int dk\, A^*(k,t)\, Q(\hbar k)A(k,t). \tag{7.11}$$

Queste considerazioni si estendono immediatamente al caso tridimensionale. Per esempio, nello spazio delle posizioni alle variabili dinamiche classiche di posizione (x, y, z) corrispondono gli operatori moltiplicativi (x, y, z) e alle componenti cartesiane della quantità di moto (p_x, p_y, p_z) corrispondono gli operatori di derivazione $(-i\hbar\partial/\partial x$, $-i\hbar\partial/\partial y$,

$-i\hbar\partial/\partial z$). Perciò, nello spazio delle posizioni, l'operatore di energia cinetica è proporzionale al laplaciano,

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \tag{7.12}$$

mentre nello spazio degli impulsi esso risulta un operatore moltiplicativo:

$$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{7.13}$$

Nella traduzione dal classico al quantistico occorre tuttavia prestare attenzione al sistema di coordinate prescelto. Infatti le corrispondenze

$$\boldsymbol{p} \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}, \qquad T \to -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{7.14}$$

hanno validità generale quando si usa lo spazio delle posizioni, ma le espressioni esplicite del gradiente, della divergenza e del laplaciano dipendono dal sistema di coordinate prescelto. Passando da coordinate cartesiane a coordinate curvilinee, cioè da una metrica

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{3}(dx^i)^2$$

a una metrica

$$ds^2 = \sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}du^i du^k,$$

la divergenza di un vettore $\boldsymbol{v}$ diventa:

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{v} = \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial v^i}{\partial x^i} \to \frac{1}{\sqrt{g}}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial u^i}(\sqrt{g}\,v^i), \tag{7.15}$$

dove $g = \det\{g_{ik}\}$. [47]

Di conseguenza il laplaciano diventa:

$$\nabla^2 = \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial {x^i}^2} \to \frac{1}{\sqrt{g}}\sum_{i,k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial u^i}\Big(\sqrt{g}\,g^{ik}\frac{\partial}{\partial u^k}\Big). \tag{7.16}$$

[47] Si ricorda al proposito la distinzione tra componenti *covarianti* e componenti *controvarianti*: definito $d\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{3}(\partial\boldsymbol{r}/\partial u^i)du^i$ in termini delle sue componenti controvarianti du^i nel sistema di riferimento $\{u^i\}$, le componenti covarianti sono $du_i = \sum_{k=1}^{3} g_{ki}du^k$. Il legame inverso, $du^i = \sum_{k=1}^{3} g^{ik}du_k$ coinvolge gli elementi reciproci g^{ik} del tensore metrico g_{ik}, cioè i quozienti tra il complemento algebrico dell'elemento g_{ik} e g.
Si veda, per esempio, Bruno Finzi e Maria Pastori: *Calcolo tensoriale e applicazioni*, Zanichelli, Bologna, 1949, cap. IV.

Esercizio 7.1

Verificare che in un sistema di riferimento ortogonale, individuato dai versori $\hat{\boldsymbol{z}}_i$ e con una metrica di forma ortogonale,

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{3} (h_i du^i)^2, \tag{7.17}$$

le espressioni del gradiente di una funzione f e della divergenza di un vettore $\boldsymbol{v}$ risultano:

$$\boldsymbol{\nabla} f = \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{h_i} \frac{\partial f}{\partial u^i} \hat{\boldsymbol{z}}_i, \tag{7.18}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left(\frac{\partial v^1 h_2 h_3}{\partial u^1} + \frac{\partial v^2 h_3 h_1}{\partial u^2} + \frac{\partial v^3 h_1 h_2}{\partial u^3} \right). \tag{7.19}$$

Esercizio 7.2

Tenendo presente che in coordinate polari è

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2\theta \, d\phi^2, \tag{7.20}$$

per cui $g = r^4 \sin^2\theta$, verificare l'espressione acquistata dall'operatore di energia cinetica in coordinate polari:

$$\begin{aligned} T &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \right\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \right\}. \end{aligned} \tag{7.21}$$

Allora, per esempio, la hamiltoniana classica di una particella,

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}), \tag{7.22}$$

si traduce con queste regole in un operatore quantistico, interpretando in termini operatoriali la quantità di moto $\boldsymbol{p}$ e la posizione $\boldsymbol{r}$. Se si usa lo spazio delle posizioni, risulta:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\boldsymbol{r}). \tag{7.23}$$

Se $V(\boldsymbol{r})$ è una funzione razionale intera di $\boldsymbol{r}$, nello spazio degli impulsi si ha:

$$H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(i\boldsymbol{\nabla}), \tag{7.24}$$

dove ∇ va inteso come il gradiente nello spazio degli impulsi.

In ogni caso l'equazione di Schrödinger (3.20) può scriversi in modo astratto:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right)\Psi = 0, \tag{7.25}$$

senza fare riferimento esplicito alla rappresentazione prescelta. Nella (7.25) H è l'operatore hamiltoniano, somma del contributo di energia cinetica e di energia potenziale, in cui la dipendenza funzionale classica dalle variabili posizione e quantità di moto è sostituita da un'identica dipendenza funzionale quantistica dagli operatori di posizione e impulso corrispondenti allo spazio in cui è definita la Ψ. Adottando lo spazio delle posizioni si ritrova l'espressione (3.20).

Esercizio 7.3

Per una particella libera, verificare che nello spazio degli impulsi la soluzione dell'equazione di Schrödinger è del tipo (7.2), cioè

$$A(k,t) = A(k)\, e^{-iEt/\hbar},$$

con

$$A(k) = \delta\left(k - \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right).$$

Capitolo IV

Il formalismo elementare della meccanica quantistica

Nel capitolo precedente si è stabilita l'equazione di Schrödinger per determinare la funzione d'onda associata al moto di una particella. Anche se la genesi storica di questa equazione è motivata dall'idea di de Broglie che questa sia un'onda *reale* che accompagna la particella nel suo moto, ci si accorge rapidamente che l'interpretazione corretta è quella che attribuisce a tale funzione d'onda solo il significato di ausilio matematico per calcolare un valore di aspettazione dell'osservabile fisica che si desidera misurare. Da un lato si stabilisce dunque, attraverso il teorema di Ehrenfest, un legame tra la descrizione classica e la nuova formulazione ondulatoria a livello di valori medi; d'altra parte, nella trattazione matematica alle variabili fisiche vengono associati degli operatori. Occorre allora approfondire questa associazione esaminando le proprietà elementari degli operatori, in modo da riconoscere quali siano gli operatori interessanti per la teoria quantistica.

Nella primitiva formulazione della cosiddetta meccanica delle matrici di Heisenberg, [1] per rappresentare quantità associate alle variabili dinamiche classiche si ricorreva a degli oggetti matematici con la proprietà di soddisfare un'algebra non commutativa. Tali oggetti furono subito identificati con le matrici dell'algebra lineare da Max Born, [2] il quale, dapprima con l'ausilio dell'allievo Pascual Jordan [3] e poi del matematico americano Norbert Wiener, [4] cercò di dare veste matematica più generale alla meccanica delle matrici ricorrendo agli operatori lineari.

Anche Paul Adrien Maurice Dirac (1902–1984), nello sviluppare indipendentemente la

---

[1] Cfr. n. 4 p. 98.

[2] Born si ricordò allora delle lezioni di Jakob Rosanes (1842–1922), da lui seguite nel 1901 quand'era studente universitario a Breslau, (Breslavia), l'odierna Wrocław (Polonia). Rosanes, che fu anche rettore dell'Università di Breslau negli anni 1903–1904, era un esperto di geometria algebrica e diede importanti contributi alla teoria degli invarianti.

[3] Cfr. n. 5 p. 98.
A Göttingen, prima di lavorare con Born e Heisenberg, Jordan era stato allievo di David Hilbert (1862–1943) e si era familiarizzato con le matrici a numero finito di dimensioni aiutando Richard Courant (1888–1972) nella redazione di alcune parti del primo volume del testo di metodi matematici che Courant stava scrivendo con lo stesso Hilbert. Tuttavia, le matrici necessarie a Born e Jordan hanno dimensionalità infinita e le loro proprietà non sono sempre un'ovvia estensione di quelle a numero finito di dimensioni (cfr. App. C).
R. Courant e D. Hilbert: *Methoden der mathematischen Physik*, Springer, Berlino, 1924, 2 voll.; trad. inglese della seconda edizione (1931): *Methods of Mathematical Physics*, Interscience, New York, 1953.

[4] Cfr. n. 35 p. 120.

sua formulazione della meccanica quantistica, si era reso conto della necessità di distinguere tra quelli che lui chiamava c-numeri, corrispondenti ai moltiplicatori $c$lassici, e i q-numeri della meccanica $q$uantistica, con proprietà di operatori. [5] La sua formulazione risulta oggi più elegante e semplice e verrà introdotta in un successivo capitolo (cap. VI). Essa è comunque equivalente all'approccio di Göttingen, così come equivalente apparve subito anche la meccanica ondulatoria di Schrödinger. [6]

In questo capitolo ci si limita a sviluppare il formalismo elementare della meccanica quantistica, esaminando gli operatori che intervengono in meccanica quantistica e studiando le soluzioni dell'equazione agli autovalori da essi soddisfatta. Si mostra quindi che il problema centrale di risolvere l'equazione di Schrödinger può essere ricondotto allo studio di un'equazione agli autovalori per l'operatore che corrisponde alla hamiltoniana del sistema.

La connessione tra variabile fisica e operatore e un esame delle proprietà algebriche degli operatori fanno scoprire una fondamentale differenza tra la descrizione classica e quella quantistica. Classicamente non esistono limitazioni di principio nell'ottenere valori precisi da misurazioni successive di diverse variabili dinamiche; anzi, misurazioni successive arricchiscono la conoscenza del sistema. Invece non tutte le osservabili fisiche risultano tra di loro compatibili se il sistema viene descritto in termini quantistici. Questo fatto è una conseguenza del principio di indeterminazione, scoperto nel 1927 da Heisenberg [7] attraverso un esame critico delle operazioni di misurazione delle variabili di posizione e di quantità di moto. Anche se le relazioni che esistono tra le indeterminazioni delle misure di osservabili incompatibili sono direttamente derivabili dal formalismo, le limitazioni imposte dal principio di indeterminazione sono un fatto della natura dei fenomeni fisici e scaturiscono dagli effetti sconvolgenti che il processo di misurazione può avere in certi casi sul sistema fisico allo studio: non si può più prescindere, come in fisica classica, dall'interazione perturbatrice introdotta sul sistema da parte dello strumento di osservazione. La descrizione quantistica, mediante un insieme di postulati coerenti nell'interpretare il formalismo sviluppato, permette di tenere conto di ciò, superando quelli che a prima vista potrebbero essere ritenuti aspetti paradossali della realtà percepita.

IV.1 Operatori quantistici

È stato riconosciuto che le funzioni fisicamente interessanti per la risoluzione dell'equazione

---

[5] P.A.M. Dirac: *Quantum Mechanics and a Preliminary Investigation of the Hydrogen Atom [Meccanica quantistica e uno studio preliminare dell'atomo di idrogeno]*, Proceedings of the Royal Society of London **A110** (1926) 561–579, ricevuto dalla rivista il 22 gennaio 1926.

[6] E. Schrödinger: *Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen [Relazione tra la meccanica quantistica di Heisenberg-Born-Jordan e la mia]*, Annalen der Physik **79** (1926) 734–756, ricevuto dalla rivista il 18 marzo 1926.

[7] W. Heisenberg: *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik [Il contenuto intuitivo della cinematica e della meccanica nella teoria quantistica]*, Zeitschrift für Physik **43** (1927) 172-198, ricevuto dalla rivista il 23 marzo 1927. Traduzione italiana nel testo a cura di Sigfrido Boffi: *Il principio di indeterminazione*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1991; edizione web (2005) disponibile al sito http://www.pv.infn.it/∼boffi/quaderni.html.

di Schrödinger per una particella sono le funzioni a valori complessi appartenenti a $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Tale spazio è uno spazio vettoriale (lineare) complesso, in accordo col principio di sovrapposizione lineare adottato nella descrizione ondulatoria. Identificando funzioni quasi-ovunque uguali, lo spazio $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ può essere strutturato in uno *spazio di Hilbert*, definendo il *prodotto interno* (o *prodotto scalare*) tra due classi di funzioni $f(\boldsymbol{r}), g(\boldsymbol{r}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$:

$$\langle f|g\rangle \equiv \int d\boldsymbol{r} f^*(\boldsymbol{r}) g(\boldsymbol{r}). \tag{1.1}$$

Il prodotto scalare (1.1) gode delle seguenti proprietà:

$$\langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle^*, \tag{1.2}$$

$$\langle f|ag_1 + bg_2\rangle = a\langle f|g_1\rangle + b\langle f|g_2\rangle, \tag{1.3}$$

$$\langle af_1 + bf_2|g\rangle = a^*\langle f_1|g\rangle + b^*\langle f_2|g\rangle, \tag{1.4}$$

essendo $f_1, f_2, g_1, g_2 \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ e a, b numeri complessi. Pertanto il prodotto scalare è lineare nella funzione di destra e antilineare nella funzione (complessa coniugata) di sinistra. Se

$$\langle f|g\rangle = 0, \tag{1.5}$$

si dice che f e g sono tra di loro *ortogonali*. Inoltre la *norma* di f è un numero reale non negativo:

$$\langle f|f\rangle \geq 0, \tag{1.6}$$

con il segno di uguale che vale se e solo se $f \equiv 0$.

Esercizio 1.1

Utilizzando le proprietà (1.2), (1.3) e (1.6), dimostrare la disuguaglianza

$$|\langle f|g\rangle| \leq \sqrt{\langle f|f\rangle}\sqrt{\langle g|g\rangle}, \tag{1.7}$$

dove il segno di uguale si verifica se e solo se f e g sono tra di loro proporzionali.

La (1.7) è nota come disuguaglianza di Schwarz. [8] Essa garantisce la convergenza dell'integrale (1.1) quando $f, g \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$.

Sulle funzioni f è necessario agire con *operatori*:

$$f' = Af. \tag{1.8}$$

[8] La disuguaglianza è legata al nome del matematico tedesco Hermann Amandus Schwarz (1843–1921) che ha dato numerosi e importanti contributi all'analisi complessa.

In generale, oltre alla sua espressione esplicita, [9] la completa definizione dell'operatore A richiede anche la definizione del *dominio* $\mathcal{D}(A)$ delle funzioni f su cui A opera. L'insieme di funzioni, $\mathcal{R}(A)$, tale che a ogni sua funzione f' corrisponda almeno una funzione $f \in \mathcal{D}(A)$, è detto *rango* o *immagine* di A: $\mathcal{R}(A)$ è un sottoinsieme del codominio di A e in generale non coincide con $\mathcal{D}(A)$.

Nel seguito il dominio $\mathcal{D}(H)$ dell'operatore hamiltoniano H verrà indicato con $\mathcal{H}$ e avranno interesse operatori A con dominio $\mathcal{D}(A)$ denso [10] in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Dato che la hamiltoniana contiene l'energia cinetica, che nello spazio delle posizioni è rappresentata da un laplaciano, gli elementi dello spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ sono funzioni $f \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ tali da potersi anche derivare due volte (eventualmente nel senso delle distribuzioni, cfr. Appendice A). Inoltre sarà opportuno che gli elementi di $\mathcal{R}(H)$ siano ancora in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Tuttavia, con opportune cautele si renderà necessario utilizzare anche operatori con un dominio più ampio.

Per salvaguardare il principio di sovrapposizione lineare occorre considerare *operatori lineari*:

$$A(af_1 + bf_2) = aAf_1 + bAf_2. \tag{1.9}$$

Si possono ricordare alcune definizioni riferite a operatori lineari:[11]

1) *operatore aggiunto* $A^\dagger$ (o *coniugato hermitiano*) di A:

$$\langle A^\dagger f|g\rangle = \langle f|Ag\rangle, \quad \forall g \in \mathcal{D}(A). \tag{1.10}$$

Il dominio $\mathcal{D}(A^\dagger)$ di $A^\dagger$ è implicitamente definito come l'insieme di funzioni f in corrispondenza delle quali è univocamente determinata la funzione $A^\dagger f$ che soddisfa la (1.10).

2) *operatore hermitiano*: [12]

$$\langle Af|g\rangle = \langle f|Ag\rangle, \quad \forall f, g \in \mathcal{D}(A). \tag{1.11}$$

Se A è hermitiano e $\mathcal{D}(A)$ è denso in $\mathcal{H}$, A è detto *simmetrico*. In tal caso $A^\dagger$ costituisce un'*estensione* di A: infatti la (1.11) implica che le funzioni $\in \mathcal{D}(A)$ appartengano anche a $\mathcal{D}(A^\dagger)$ ($\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(A^\dagger)$) e in generale $\mathcal{D}(A) \neq \mathcal{D}(A^\dagger)$.

3) *operatore autoaggiunto*:

$$A^\dagger = A, \quad \mathcal{D}(A^\dagger) = \mathcal{D}(A). \tag{1.12}$$

---

[9] A può essere, per esempio, di tipo moltiplicativo (per un numero o una funzione), derivativo oppure integrale.

[10] Un insieme $I \subset X$ è detto *denso* in X se l'intersezione di tutti gli insiemi chiusi contenenti I è uguale a X. Ne segue che I è denso in X se e solo se f ortogonale a I per $f \in X$ implica $f = 0$.

[11] Frigyes Riesz e Béla Sz.-Nagy: *Leçons d'analyse functionnelle*, Académie des Sciences de Hongrie, 1955; Gauthier-Villars, Parigi, 1965 [traduzione inglese della seconda edizione francese a cura di Leo F. Boron: *Functional Analysis*, Frederick Ungar Publ. Co., New York, 1955].
Guido Fano: *Metodi matematici della meccanica quantistica*, Zanichelli, Bologna, 1967.

[12] Il nome deriva dal matematico francese Charles Hermite (1822–1901) che utilizzò tali operatori nello studio delle forme quadratiche.

Nel caso di spazi a numero *finito* di dimensioni non c'è distinzione tra operatori hermitiani e operatori autoaggiunti. D'altra parte, in generale per un A simmetrico esiste sempre un'estensione chiusa ($A^\dagger$), ma non è detto che questa estensione sia un operatore autoaggiunto. [13]

4) *operatore essenzialmente autoaggiunto*:

$$(A^\dagger)^\dagger = A^\dagger, \quad \mathcal{D}(A^{\dagger\dagger}) = \mathcal{D}(A^\dagger). \tag{1.13}$$

Se l'applicazione dell'operatore A provoca la moltiplicazione per un numero complesso a, risultano:

$$A = a, \qquad A^\dagger = a^*. \tag{1.14}$$

In questo caso il coniugato hermitiano $A^\dagger$ dell'operatore A è semplicemente ottenuto prendendo il complesso coniugato di A. L'operazione di coniugazione hermitiana è dunque un'estensione agli operatori della complessa coniugazione sui numeri.

Per gli sviluppi successivi, quando si abbia a che fare con operatori autoaggiunti ($A = A^\dagger$), può essere utile introdurre la seguente notazione:

$$\langle f|A|g\rangle = \langle Af|g\rangle = \langle f|Ag\rangle, \quad \text{per } A = A^\dagger. \tag{1.15}$$

In questo caso il valore medio dell'operatore A,

$$\langle A\rangle \equiv \langle f|A|f\rangle, \tag{1.16}$$

risulta reale. Infatti, ricorrendo alle proprietà (1.2), (1.11) e (1.12), si verifica che è

$$\langle A\rangle^* \equiv \langle f|A|f\rangle^* = \langle f|Af\rangle^* = \langle Af|f\rangle = \langle f|Af\rangle = \langle f|A|f\rangle \equiv \langle A\rangle. \tag{1.17}$$

Perciò gli operatori autoaggiunti sono una generalizzazione dei numeri reali.

La misura di un'osservabile è sempre un numero reale; se si vogliono associare degli operatori alle variabili dinamiche, la (1.17) suggerisce che si debbano scegliere operatori autoaggiunti. Si vedrà al paragrafo IV.2 che la (1.17) è solo una conseguenza di proprietà generali che rendono gli operatori autoaggiunti particolarmente adatti ad essere associati alle variabili fisiche osservabili. [14]

---

[13] Spesso nel linguaggio gergale dei fisici *hermitiano* e *autoaggiunto* vengono considerati impropriamente sinonimi.

[14] Non esiste però una corrispondenza biunivoca tra osservabili fisiche e operatori autoaggiunti, perché si possono inventare operatori autoaggiunti cui non corrispondono osservabili fisiche. Per una discussione su questo punto si veda per esempio il testo di Bernard d'Espagnat (n. 1921): *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, Addison Wesley, Redwood City, Cal., seconda edizione, 1976 (rist. 1989), cap. 7 [traduzione italiana di Eugenio Galzenati: *I fondamenti concettuali della meccanica quantistica*, Bibliopolis, Napoli, 1980].

Esempio 1.1

Si può verificare che l'operatore di posizione è autoaggiunto. Mettendosi in una sola dimensione spaziale per semplicità, la condizione

$$x^\dagger = x \tag{1.18}$$

segue dalle relazioni di definizione (1.11) e (1.12). Infatti, $\forall f, g \in \mathcal{D}(x)$, si ha:

$$\int dx\, f^*(x)\, x\, g(x) = \int dx\, [x f(x)]^*\, g(x). \tag{1.19}$$

Inoltre è immediato verificare che è $\mathcal{D}(x) = \mathcal{D}(x^\dagger)$.

Esempio 1.2

L'operatore di derivazione rispetto a x non è autoaggiunto. Infatti, $\forall f, g \in \mathcal{D}(d/dx)$, risulta

$$\int dx f^*(x) \frac{dg(x)}{dx} = -\int dx \frac{df^*(x)}{dx} g(x) = \int dx \left(\frac{-df(x)}{dx}\right)^* g(x) \tag{1.20}$$

e quindi

$$\left(\frac{d}{dx}\right)^\dagger = -\frac{d}{dx}, \tag{1.21}$$

cioè l'operatore di derivazione è antihermitiano.

Esempio 1.3

L'operatore associato alla variabile classica quantità di moto (cfr. Tab. III.1) risulta un operatore autoaggiunto. Mettendosi sempre in una sola dimensione spaziale per semplicità, la condizione

$$p^\dagger = p \tag{1.22}$$

segue ancora dalle definizioni (1.11) e (1.12). Infatti, $\forall f, g \in \mathcal{D}(p)$, si ha:

$$\int dx f^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) g(x) = i\hbar \int dx \frac{df^*(x)}{dx} g(x) = \int dx \left(-i\hbar \frac{df(x)}{dx}\right)^* g(x). \tag{1.23}$$

Nel primo passaggio il contributo dei limiti nell'integrazione per parti si azzera grazie al fatto che f e g sono $\in \mathcal{D}(p)$ e quindi svaniscono all'infinito. Inoltre è anche $\mathcal{D}(p) = \mathcal{D}(p^\dagger)$.

Esercizio 1.2

L'operatore di posizione nello spazio degli impulsi (cfr. Tab. III.1) è un operatore autoaggiunto?

Si definisce prodotto C di due operatori A e B,

$$C = AB, \tag{1.24}$$

l'applicazione successiva dei due operatori:

$$Cf = A(Bf), \tag{1.25}$$

con $f \in \mathcal{D}(B)$ e $Bf \in \mathcal{D}(A)$. Risulta $\mathcal{D}(C) \subseteq \mathcal{D}(B)$. L'operatore coniugato hermitiano di C è

$$C^\dagger = B^\dagger A^\dagger. \tag{1.26}$$

Infatti, siccome $f \in \mathcal{D}(B)$ e $Bf \in \mathcal{D}(A)$, per $g \in \mathcal{D}(A^\dagger)$ e $A^\dagger g \in \mathcal{D}(B^\dagger)$ si può scrivere

$$\langle C^\dagger g|f\rangle \equiv \langle B^\dagger A^\dagger g|f\rangle = \langle A^\dagger g|Bf\rangle = \langle g|ABf\rangle,$$

cioè

$$\langle C^\dagger g|f\rangle = \langle g|Cf\rangle.$$

Ciò implica in generale $C^\dagger \neq C$, in quanto:

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \neq AB. \tag{1.27}$$

Questa conclusione vale anche quando A e B sono operatori autoaggiunti. In questo caso, per ottenere $C^\dagger = C$, cioè

$$(AB)^\dagger = AB. \tag{1.28}$$

occorre che sia anche

$$AB - BA = 0. \tag{1.29}$$

Si dice allora che A e B *commutano* e si scrive:

$$[A, B] = 0, \tag{1.30}$$

dove si è introdotto il simbolo di *commutatore* $[\ldots, \ldots]$ per indicare il primo membro della (1.29).

Esercizio 1.3

Controllare se l'operatore xp è un operatore autoaggiunto.

Esercizio 1.4

Costruire l'operatore autoaggiunto corrispondente alla variabile dinamica classica xp.

Esercizio 1.5

Definito l'operatore di momento angolare,

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}, \tag{1.31}$$

di componenti cartesiane

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x, \tag{1.32}$$

controllare se è un operatore autoaggiunto.

Esercizio 1.6

Costruire l'operatore autoaggiunto corrispondente alla variabile dinamica classica individuata dal vettore di Laplace-Runge-Lenz $\boldsymbol{R} = (1/m)\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L} - (e^2/r)\boldsymbol{r}$ (cfr. Esercizio I.1.15).

È importante riconoscere che non sempre si verifica la proprietà (1.30) per due operatori autoaggiunti. Infatti se si considerano l'operatore di posizione x e l'operatore di quantità di moto p, per ogni $\Psi(x) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ e derivabile, si ottiene:

$$(xp - px)\Psi(x) = x\Big(-i\hbar\frac{d}{dx}\Big)\Psi(x) - \Big(-i\hbar\frac{d}{dx}\Big)x\,\Psi(x) = i\hbar\Psi(x).$$

Pertanto risulta

$$[x, p] = i\hbar. \tag{1.33}$$

Il commutatore (1.33) di x con p è il c-numero $i\hbar$.

È da rilevare che il commutatore non dipende dalla rappresentazione della funzione d'onda scelta. Se, invece di considerare funzioni $\Psi(x)$ per valutare l'effetto del commutatore $[x, p]$ nello spazio delle posizioni, si utilizzano funzioni $A(k)$ (sempre $\in \mathcal{L}^2$ e derivabili) nello spazio degli impulsi come nel paragrafo III.7, si ottiene infatti:

$$[x, p]A(k) = i\frac{d}{dk}\hbar k A(k) - \hbar k\, i\frac{d}{dk}A(k) = i\hbar A(k).$$

Altre proprietà del commutatore di operatori lineari sono le seguenti:

$$\begin{aligned} [a, A] &= 0, \\ [aA + bB, C] &= a[A, C] + b[B, C], \\ [AB, C] &= A[B, C] + [A, C]B, \end{aligned} \tag{1.34}$$

dove a, b sono numeri complessi. Queste proprietà per i commutatori sono le stesse proprietà formali (I.1.13) delle parentesi di Poisson, così come la (1.33) è l'analoga della terza delle (I.1.15). [15]

Se $[A, B] = c$-numero, vale anche la relazione

$$[F(A), B] = \frac{dF(A)}{dA}[A, B], \tag{1.35}$$

e, in particolare,

$$[A^n, B] = n\,A^{n-1}[A, B]. \tag{1.36}$$

Infine si può verificare la seguente identità:

$$[[A, B], C] + [[B, C], A] + [[C, A], B] = 0 \tag{1.37}$$

che è l'analoga dell'identità di Jacobi (I.1.14).

[15] Il commutatore a livello di matrici fu introdotto in meccanica quantistica da M. Born e P. Jordan (cfr. n. 5 p. 98).
L'approccio algebrico agli operatori e il legame tra commutatori e parentesi di Poisson fu introdotto da P.A.M. Dirac: *The fundamental equations of quantum mechanics [Le equazioni fondamentali della meccanica quantistica]*, Proceedings of the Royal Society of London **A109** (1925) 642–653.

Esercizio 1.7

Valutare i commutatori tra gli operatori di posizione in tre dimensioni spaziali x, y, z.

Esercizio 1.8

Valutare i commutatori tra gli operatori di quantità di moto in tre dimensioni spaziali p_x, p_y, p_z.

Esercizio 1.9

Valutare i commutatori tra gli operatori di posizione x, y, z e gli operatori di quantità di moto p_x, p_y, p_z.

Esercizio 1.10

Data la hamiltoniana $H = H^\dagger = p^2/(2m) + V(\boldsymbol{r})$, verificare i seguenti risultati:

$$[H, x] = -\frac{i\hbar}{m} p_x, \tag{1.38}$$

$$[H, p_x] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}, \tag{1.39}$$

Esercizio 1.11

Verificare i seguenti risultati per le componenti dell'operatore di momento angolare:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k, \tag{1.40}$$

dove ϵ_{ijk} è il tensore totalmente antisimmetrico, eq. (I.1.18).

Esercizio 1.12

Definito il quadrato del momento angolare,

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, \tag{1.41}$$

verificare il risultato:

$$[L^2, L_i] = 0. \tag{1.42}$$

Esercizio 1.13

Verificare le seguenti regole di commutazione:

$$\begin{aligned}[x_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}x_k,\\ [p_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}p_k\end{aligned} \tag{1.43}$$

tra le componenti di $\boldsymbol{r}$ e $\boldsymbol{p}$ e le componenti di $\boldsymbol{L}$.

Esercizio 1.14

Definito l'operatore corrispondente al vettore di Laplace-Runge-Lenz,

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L} - \boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) - \frac{e^2}{r}\boldsymbol{r}, \tag{1.44}$$

verificare le seguenti regole di commutazione:

$$\begin{aligned}[L_i, R_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}R_k,\\ [R_i, R_j] &= -\frac{2H}{m}i\hbar\epsilon_{ijk}L_k,\end{aligned} \tag{1.45}$$

dove

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}.$$

Esercizio 1.15

Dimostrare l'identità

$$e^A B\, e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2!}[A, [A, B]] + \frac{1}{3!}[A, [A, [A, B]]] + \dots, \tag{1.46}$$

dove l'operatore e^A, quando A è continuo, va inteso nel senso di uno sviluppo in serie,

$$e^A = \mathbb{1} + A + \frac{1}{2!}A^2 + \frac{1}{3!}A^3 + \dots, \tag{1.47}$$

dove $\mathbb{1}$ è l'operatore identità.

[Suggerimento: si faccia uno sviluppo in serie di Taylor dell'operatore $f(\lambda) = e^{\lambda A} B\, e^{-\lambda A}$ intorno a $f(0) = B$ e si ponga alla fine $\lambda = 1$.]

IV.2 Equazione agli autovalori

Si definisce equazione agli autovalori l'equazione:

$$Au = \alpha u. \tag{2.1}$$

Essa determina una o più funzioni u, diverse da zero e $\in \mathcal{D}(A)$, che, per l'applicazione dell'operatore A, risultano semplicemente moltiplicate per un numero, indicato genericamente con α. Si dice che la funzione u è l'*autofunzione propria* di A appartenente all'*autovalore proprio* α.

Per un operatore simmetrico A (e quindi in particolare per un operatore autoaggiunto, $A = A^\dagger$) gli autovalori α sono *reali* e due funzioni u e u' che soddisfano la (2.1) per autovalori diversi, $\alpha \neq \alpha'$, risultano tra di loro *ortogonali*:

$$\langle u|u'\rangle = 0. \tag{2.2}$$

Infatti, per definizione di operatore simmetrico e dalle ipotesi

$$Au = \alpha u, \qquad Au' = \alpha' u',$$

segue

$$0 = \langle u'|Au\rangle - \langle Au'|u\rangle = \alpha\langle u'|u\rangle - \alpha'^*\langle u'|u\rangle = (\alpha - \alpha'^*)\langle u'|u\rangle,$$

cioè si deve avere $\alpha = \alpha^*$, se $u = u'$, oppure la (2.2), se $\alpha \neq \alpha'$.

Se per un particolare autovalore α la (2.1) è soddisfatta da una unica autofunzione u, si dice che l'autovalore α è *semplice*. Può succedere però che per un certo α la (2.1) sia soddisfatta da più funzioni $u \in \mathcal{D}(A)$. In tal caso si dice che α è *molteplice* o *degenere*: se le autofunzioni proprie linearmente indipendenti sono r, questo è l'ordine di degenerazione dell'autovalore α e l'insieme di tutte le autofunzioni di A appartenenti allo stesso autovalore α costituisce un sottospazio $\mathcal{D}_\alpha$ a r dimensioni. Inoltre, per la (2.2) ogni sottospazio $\mathcal{D}_\alpha$ è ortogonale ad ogni sottospazio $\mathcal{D}_{\alpha'}$ con $\alpha \neq \alpha'$.

Per uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ *separabile* [16] l'insieme di sottospazi $\mathcal{H}_\alpha$ mutuamente ortogonali è al più *numerabile*. Ciò significa che l'insieme degli autovalori propri di A è in tal caso numerabile e può essere contrassegnato con indici interi:

$$\{\alpha_n\} = \{\alpha_1, \alpha_2, \ldots\}. \tag{2.3}$$

L'insieme degli autovalori (2.3) costituisce lo spettro *puntuale* (o *discreto*) dell'operatore A. Lo spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ risulta la *somma diretta* dei sottospazi $\mathcal{H}_\alpha$: $\mathcal{H} = \sum_\alpha \oplus \mathcal{H}_\alpha$.

---

[16] Si dice separabile lo spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ per il quale si può trovare una successione di funzioni $\{f_n^{(\epsilon)}\}$ tale che le sfere di centro $f_n^{(\epsilon)}$ e raggio ϵ ricoprano $\mathcal{H}$.

Corrispondentemente, le autofunzioni $u_n(\boldsymbol{r})$ costituiscono un insieme numerabile di funzioni in $\mathcal{H}$, che può essere *ortonormalizzato* secondo la relazione

$$\langle u_m | u_n \rangle \equiv \int d\boldsymbol{r}\, u_m^*(\boldsymbol{r}) u_n(\boldsymbol{r}) = \delta_{nm}. \tag{2.4}$$

La normalizzazione ($n = m$) è sempre possibile per funzioni $u_n \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ e l'ortogonalità ($n \neq m$) è garantita nel caso $\alpha_n \neq \alpha_m$. Nel caso di degenerazione ($\alpha_n = \alpha_m$) tutte le funzioni appartenenti al sottospazio degenere sono autofunzioni proprie dell'operatore A, ma non sono in generale ortogonali tra di loro. Però si può sempre ricorrere a un opportuno insieme di r autofunzioni appartenenti al sottospazio degenere, linearmente indipendenti e ortogonali tra di loro come nella (2.4), in modo che ogni altra funzione del sottospazio possa essere espressa come combinazione lineare dell'insieme prescelto.

L'insieme di tutte le autofunzioni proprie dell'operatore A è *completo*, nel senso che una qualsiasi $f \in \mathcal{H}$ può essere costruita come combinazione lineare delle u_n,

$$f(\boldsymbol{r}) = \sum_n c_n u_n(\boldsymbol{r}), \tag{2.5}$$

con c_n coefficienti complessi. [17] L'insieme $\{u_n\}$ pertanto costituisce una *base* in $\mathcal{H}$ su cui sviluppare una qualsiasi $f \in \mathcal{H}$, esattamente allo stesso modo in cui i versori di base di un sistema di riferimento ortogonale cartesiano sono utilizzati in uno spazio vettoriale a numero finito di dimensioni per esprimere un qualunque altro vettore. Grazie alla (2.4), i coefficienti c_n si possono esplicitare:

$$\langle u_m | f \rangle = \sum_n c_n \langle u_m | u_n \rangle = c_m. \tag{2.6}$$

In analogia ancora col caso di uno spazio a numero finito di dimensioni, i coefficienti c_n si possono dunque interpretare come le componenti di f secondo gli elementi u_n della base in $\mathcal{H}$. Inoltre la normalizzazione di f impone

$$1 = \langle f | f \rangle = \sum_n |c_n|^2. \tag{2.7}$$

Esercizio 2.1

Date due funzioni u e v normalizzate, ma non ortogonali tra di loro, costruire, a partire dalla u, la funzione f ortogonale a v.

[17] La completezza è diretta conseguenza del fatto che lo spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ è separabile.

Esercizio 2.2

Date due autofunzioni proprie v_1 e v_2, normalizzate, ma non ortogonali tra di loro e appartenenti allo stesso autovalore α doppiamente degenere dell'operatore A, costruire le due autofunzioni proprie u_1 e u_2, linearmente indipendenti e tra di loro ortogonali.

Se $f, g \in \mathcal{H}$, con f data dalla (2.5) e g da una analoga relazione con coefficienti b_n, grazie alla (2.4) il prodotto scalare tra f e g risulta

$$\langle f|g\rangle = \sum_n \sum_m c_n^* b_m \langle u_n|u_m\rangle = \sum_n c_n^* b_n. \tag{2.8}$$

La (2.8) giustifica l'uso della denominazione di prodotto scalare tra due funzioni $\in \mathcal{H}$ per analogia con la definizione del prodotto scalare tra due vettori in uno spazio a numero finito di dimensioni.

La condizione, perché valga la (2.5) o, equivalentemente, perché l'insieme $\{u_n\}$ costituisca una base in $\mathcal{H}$, si chiama proprietà di *chiusura* per l'insieme $\{u_n\}$ e si scrive:

$$\sum_n u_n(\boldsymbol{r}) u_n^*(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \tag{2.9}$$

Infatti è identicamente

$$f(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') f(\boldsymbol{r}'). \tag{2.10}$$

D'altra parte, per la (2.6), il secondo membro della (2.5) diventa

$$\sum_n c_n u_n(\boldsymbol{r}) = \sum_n \left[\int d\boldsymbol{r}' u_n^*(\boldsymbol{r}') f(\boldsymbol{r}')\right] u_n(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' \left[\sum_n u_n(\boldsymbol{r}) u_n^*(\boldsymbol{r}')\right] f(\boldsymbol{r}'). \tag{2.11}$$

Dal confronto tra (2.10) e (2.11) segue la (2.9).

Esercizio 2.3

Per una funzione $f(\boldsymbol{r})$ sviluppata secondo la (2.5) verificare la relazione

$$\int d\boldsymbol{r}' u_n(\boldsymbol{r}) u_n^*(\boldsymbol{r}') f(\boldsymbol{r}') = c_n u_n(\boldsymbol{r}).$$

Esercizio 2.4

Qual è il significato dell'applicazione dell'operatore (integrale)

$$P_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = u_n(\boldsymbol{r}) u_n^*(\boldsymbol{r}') \tag{2.12}$$

alla funzione $f(\boldsymbol{r})$ nell'Esercizio precedente?

Esercizio 2.5

Qual è il significato dell'applicazione dell'operatore (integrale)

$$\sum_n P_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \sum_n u_n(\boldsymbol{r}) u_n^*(\boldsymbol{r}') \tag{2.13}$$

alla funzione $f(\boldsymbol{r})$?

Esercizio 2.6

Date due funzioni normalizzate $u(\boldsymbol{r})$ e $v(\boldsymbol{r})$, verificare che la funzione

$$f(\boldsymbol{r}) = u(\boldsymbol{r}) - \int d\boldsymbol{r}\, P(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, u(\boldsymbol{r}')$$

con $P(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = v(\boldsymbol{r}) v^*(\boldsymbol{r}')$ è ortogonale a $v(\boldsymbol{r})$.

Ortonormalizzazione (2.4), completezza (2.5) e chiusura (2.9) sono caratteristiche fondamentali dell'insieme di autofunzioni proprie di un qualsiasi operatore simmetrico che abbia solo uno spettro discreto.

È importante riconoscere che l'equazione agli autovalori (2.1) può essere soddisfatta anche per funzioni $\notin \mathcal{H}$. In tal caso si parla di *autofunzioni improprie* e *autovalori impropri*. Tali autofunzioni appartengono a uno spazio più ampio di $\mathcal{H}$, in cui però $\mathcal{H}$ è denso secondo un'appropriata topologia. [18] Gli autovalori impropri costituiscono uno spettro *continuo*, variano cioè entro un intervallo continuo di numeri reali. Pertanto le corrispondenti autofunzioni (improprie) $u_\alpha(\boldsymbol{r})$ possono essere caratterizzate da un indice continuo α che ricorda il corrispondente autovalore.

Anche se non appartengono a $\mathcal{H}$, le autofunzioni improprie permettono di costruire funzioni che vi appartengono, come nel caso delle onde piane che si possono combinare in un pacchetto di onde. In presenza di spettro puramente continuo, le autofunzioni improprie costituiscono un insieme completo su cui sviluppare una qualsiasi $f \in \mathcal{H}$:

$$f(\boldsymbol{r}) = \int d\alpha\, c(\alpha) u_\alpha(\boldsymbol{r}), \tag{2.14}$$

dove i coefficienti di sviluppo $c(\alpha)$ sono in generale complessi e dipendono dall'indice continuo α. La condizione di ortonormalizzazione è ora

$$\int d\boldsymbol{r}\, u_\alpha^*(\boldsymbol{r}) u_{\alpha'}(\boldsymbol{r}) = \delta(\alpha - \alpha'), \tag{2.15}$$

[18] Se $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, tale spazio più ampio può essere identificato con lo spazio delle distribuzioni temperate (cfr. paragrafo A.1). Però per una larga classe di operatori differenziali le autofunzioni improprie si riducono a funzioni ordinarie: si vedano i successivi Esempi 2.5 e 2.6.

che garantisce per i coefficienti $c(\alpha)$ un'ovvia estensione della (2.6),

$$c(\alpha) = \langle u_\alpha | f \rangle = \int d\boldsymbol{r}\, u_\alpha^*(\boldsymbol{r}) f(\boldsymbol{r}), \tag{2.16}$$

e della (2.7):

$$1 = \langle f | f \rangle = \int d\alpha |c(\alpha)|^2. \tag{2.17}$$

Infine la relazione di chiusura (2.9) diventa in questo caso:

$$\int d\alpha\, u_\alpha^*(\boldsymbol{r}) u_\alpha(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \tag{2.18}$$

In generale però lo spettro può contenere sia una parte di spettro discreto, sia una parte di spettro continuo. Di conseguenza, l'insieme completo delle autofunzioni contiene sia autofunzioni proprie, sia autofunzioni improprie. Con ovvia estensione dai casi precedenti, l'ortonormalizzazione deve riguardare tutte le autofunzioni, proprie ed improprie:

$$\begin{aligned} &\int d\boldsymbol{r}\, u_m^*(\boldsymbol{r}) u_n(\boldsymbol{r}) = \delta_{nm}, \\ &\int d\boldsymbol{r}\, u_{\alpha'}^*(\boldsymbol{r}) u_\alpha(\boldsymbol{r}) = \delta(\alpha - \alpha'), \\ &\int d\boldsymbol{r}\, u_\alpha^*(\boldsymbol{r}) u_n(\boldsymbol{r}) = 0. \end{aligned} \tag{2.19}$$

La completezza implica che lo sviluppo per ogni $f \in \mathcal{H}$ sia fatto coinvolgendo sia le autofunzioni proprie, sia quelle improprie:

$$f(\boldsymbol{r}) = \sum_n c_n u_n(\boldsymbol{r}) + \int d\alpha\, c(\alpha) u_\alpha(\boldsymbol{r}), \tag{2.20}$$

con

$$1 = \langle f | f \rangle = \sum_n |c_n|^2 + \int d\alpha |c(\alpha)|^2. \tag{2.21}$$

I coefficienti complessi sono dati dalle relazioni

$$\begin{aligned} c_n &= \langle u_n | f \rangle = \int d\boldsymbol{r}\, u_n^*(\boldsymbol{r}) f(\boldsymbol{r}), \\ c(\alpha) &= \langle u_\alpha | f \rangle = \int d\boldsymbol{r}\, u_\alpha^*(\boldsymbol{r}) f(\boldsymbol{r}). \end{aligned} \tag{2.22}$$

Infine la proprietà di chiusura risulta

$$\sum_n u_n(\boldsymbol{r}) u_n^*(\boldsymbol{r}') + \int d\alpha\, u_\alpha^*(\boldsymbol{r}) u_\alpha(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \tag{2.23}$$

Esempio 2.1

L'operatore

$$L_z = xp_y - yp_x, \tag{2.24}$$

corrispondente alla componente del momento angolare lungo l'asse z, nello spazio delle posizioni diventa

$$L_z = -i\hbar\Big(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\Big). \tag{2.25}$$

L'equazione agli autovalori per L_z assume una forma più semplice se si passa a coordinate polari sferiche:

$$\begin{cases} x = r\cos\phi\sin\theta, \\ y = r\sin\phi\sin\theta, \\ z = r\cos\theta. \end{cases} \tag{2.26}$$

Infatti le derivazioni rispetto a x, y, e z diventano

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} = \cos\phi\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \dfrac{1}{r}\dfrac{\sin\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\phi}, \\ \dfrac{\partial}{\partial y} = \sin\phi\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\sin\phi\cos\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\cos\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\phi}, \\ \dfrac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\dfrac{\partial}{\partial r} - \dfrac{1}{r}\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}. \end{cases} \tag{2.27}$$

Allora l'operatore L_z opera solo sulla variabile ϕ,

$$L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}, \tag{2.28}$$

e le sue autofunzioni vengono a dipendere solo dall'angolo ϕ. L'equazione agli autovalori per L_z,

$$L_z\Psi = \alpha\Psi, \tag{2.29}$$

diventa

$$-i\hbar\frac{d\Psi}{d\phi} = \alpha\Psi, \tag{2.30}$$

la cui soluzione è del tipo

$$\Psi = c\,e^{i\alpha\phi/\hbar}. \tag{2.31}$$

Non tutti i valori di α però sono fisicamente accettabili, in quanto si deve imporre alla (2.30) la condizione al contorno:

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi), \tag{2.32}$$

che corrisponde all'indistinguibilità del sistema rispetto a una rotazione completa intorno all'asse z. Questa condizione implica nella (2.31)

$$\alpha = \hbar m, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots. \tag{2.33}$$

L'insieme dei numeri interi $\{m\}$ pertanto costituisce (in unità $\hbar$) lo spettro discreto dell'operatore L_z e le corrispondenti autofunzioni (2.31) possono essere normalizzate:

$$\int_0^{2\pi} d\phi\, |\Psi(\phi)|^2 = |c|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1. \tag{2.34}$$

Il valore della costante di normalizzazione è dunque

$$c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \tag{2.35}$$

Il procedimento seguito nell'Esempio 2.1 è tipico. L'equazione agli autovalori (eq. (2.29)) viene risolta in una certa rappresentazione, per esempio nello spazio delle posizioni, in cui dare forma analitica esplicita all'operatore e all'autofunzione (eq. (2.30)); in questo modo l'equazione agli autovalori diventa in generale un'equazione differenziale che esige, per la sua soluzione, delle condizioni al contorno; la condizione al contorno (eq. (2.32)) determina la discretizzazione dello spettro degli autovalori propri e quindi l'appartenenza delle autofunzioni proprie allo spazio $\mathcal{L}^2(I\!R^3)$. Perciò infine si può normalizzare l'autofunzione e fissare la costante di normalizzazione (eq. (2.35)). [19]

Esercizio 2.7

Verificare le espressioni:

$$L_x = i\hbar\Big(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\Big), \tag{2.36}$$

$$L_y = i\hbar\Big(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\Big). \tag{2.37}$$

Esercizio 2.8

Verificare che l'operatore corrispondente al modulo quadrato del momento angolare,

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, \tag{2.38}$$

in coordinate polari sferiche ha l'espressione seguente

$$L^2 = -\hbar^2\Big\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big\}, \tag{2.39}$$

con $0 \le \theta \le \pi,\ 0 \le \phi \le 2\pi$.

[19] Per un breve riassunto riguardante la teoria delle equazioni differenziali si veda l'Appendice B.

Esempio 2.2

L'equazione agli autovalori per l'operatore corrispondente al modulo quadrato del momento angolare (2.38) è bene studiata in analisi. [20]. Le autofunzioni di L^2 solitamente vengono indicate $Y(\theta, \phi)$ e gli autovalori sono della forma $\hbar^2 l(l+1)$, con $l = 0, 1, 2, \ldots$. Pertanto è

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{2.40}$$

dove l'indice l affisso alle autofunzioni serve a distinguerle in base all'autovalore corrispondente e m rappresenta un ulteriore numero intero che può assumere i seguenti valori:

$$|m| \leq l, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots. \tag{2.41}$$

Le autofunzioni $Y_{lm}(\theta, \phi)$ vengono chiamate *armoniche sferiche* e sono un esempio di autofunzioni degeneri: per ogni l ce ne sono $2l + 1$ tra di loro indipendenti e corrispondenti ai $2l + 1$ valori possibili di m.

Esplicitamente risulta

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \tag{2.42}$$

dove, per $m \geq 0$, è

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} \sin^m \theta \frac{\partial^m}{(\partial \cos\theta)^m} P_l(\cos\theta). \tag{2.43}$$

Nella (2.43) le funzioni $P_l(x)$ sono i *polinomi di Legendre*,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} \left[(x^2 - 1)^l \right], \tag{2.44}$$

le cui espressioni esplicite per $l \leq 4$ sono riportate in Tab. 1. Per valori di m negativi si ricorre alla relazione

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-)^m Y^*_{lm}(\theta, \phi). \tag{2.45}$$

Tab. 1 Polinomi di Legendre per $l \leq 4$.

$P_0(x) = 1$
$P_1(x) = x$
$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
$P_3(x) = \frac{1}{2}x(5x^2 - 3)$
$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$

[20] Si veda ad es. il testo di E.T. Whittaker e G.N. Watson: *A Course of Modern Analysis*, The University Press, Cambridge, 1902, e successive edizioni (la quarta, del 1927, è stata più volte ristampata).

Le armoniche sferiche sono un insieme completo ortonormale:

$$\int_{-1}^{1} d(\cos\theta) \int_{0}^{2\pi} d\phi \, Y_{lm}^{*}(\theta,\phi) Y_{l'm'}(\theta,\phi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{2.46}$$

Inoltre valgono i seguenti casi particolari:

$$Y_{l0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta), \tag{2.47}$$

$$Y_{lm}(0,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0}, \tag{2.48}$$

$$Y_{lm}(\pi-\theta,\phi+\pi) = (-)^l Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{2.49}$$

In quest'ultima relazione, il primo membro è ottenuto applicando l'operatore di parità P, che ha l'effetto di invertire simultaneamente tutti e tre gli assi coordinati del sistema di riferimento cartesiano, mandando θ in $\pi-\theta$ e ϕ in $\phi+\pi$:

$$PY_{lm}(\theta,\phi) = Y_{lm}(\pi-\theta,\phi+\pi). \tag{2.50}$$

Pertanto la (2.49) indica che le armoniche sferiche per l pari sono funzioni pari, per l dispari sono funzioni dispari; quindi, oltre ad essere autofunzioni di L^2, sono anche autofunzioni di P appartenenti all'autovalore $(-)^l$:

$$PY_{lm}(\theta,\phi) = (-)^l Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{2.51}$$

Le armoniche sferiche sono inoltre autofunzioni di L_z,

$$L_z Y_{lm}(\theta,\phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta,\phi), \tag{2.52}$$

come si può facilmente verificare ricordando la loro definizione (2.42) e la (2.28).

L'espressione esplicita delle armoniche sferiche in coordinate polari sferiche e in coordinate cartesiane è riportata in Tab. 2 per $l \leq 3$.

Esercizio 2.9

Utilizzando la Tab. 2 verificare che per $l = 1, 2, 3$ vale la relazione

$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}(\theta_1,\phi_1) Y_{lm}^{*}(\theta_2,\phi_2) = P_l(\cos\theta_{12}), \tag{2.53}$$

dove $\theta_{12} = \theta_1 - \theta_2$. Tale relazione non è accidentale: si può dimostrare valida in generale per qualsiasi l (cfr. Esercizio VI.6.1).

Tab. 2 Armoniche sferiche $Y_{lm}(\theta,\phi)$ per $l \leq 3$.

$Y_{00}(\theta,\phi)$	$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$,
$Y_{10}(\theta,\phi)$	$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{1}{r}z$,
$Y_{1,\pm1}(\theta,\phi)$	$= \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$	$= \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{1}{r}(x \pm iy)$,
$Y_{20}(\theta,\phi)$	$= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$	$= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{1}{r^2}(3z^2 - r^2)$,
$Y_{2,\pm1}(\theta,\phi)$	$= \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$	$= \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{1}{r^2}z(x \pm iy)$,
$Y_{2,\pm2}(\theta,\phi)$	$= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$	$= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{1}{r^2}(x \pm iy)^2$,
$Y_{30}(\theta,\phi)$	$= \sqrt{\frac{7}{16\pi}}(5\cos^2\theta - 3)\cos\theta$	$= \sqrt{\frac{7}{16\pi}}\frac{1}{r^3}z(5z^2 - 3r^2)$,
$Y_{3,\pm1}(\theta,\phi)$	$= \mp\sqrt{\frac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta e^{\pm i\phi}$	$= \mp\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\frac{1}{r^3}(x \pm iy)(5z^2 - r^2)$,
$Y_{3,\pm2}(\theta,\phi)$	$= \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\phi}$	$= \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\frac{1}{r^3}z(x \pm iy)^2$,
$Y_{3,\pm3}(\theta,\phi)$	$= \mp\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{\pm 3i\phi}$	$= \mp\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\frac{1}{r^3}(x \pm iy)^3$.

Esercizio 2.10

Per un corpo rigido in rotazione con velocità angolare ω e momento d'inerzia I il momento angolare classico ha modulo $L = I\omega$ e la hamiltoniana classica è

$$H = \tfrac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}. \tag{2.54}$$

Risolvere l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana quantistica corrispondente.

Esempio 2.3

Si consideri l'equazione agli autovalori per la quantità di moto,

$$p\,\Psi = \hbar k\Psi, \tag{2.55}$$

cercandone le soluzioni nell'insieme delle funzioni $\Psi(x)$ continue e derivabili nell'intervallo finito $-a \leq x \leq a$:

$$-i\hbar\frac{d\Psi}{dx} = \hbar k\Psi, \quad |x| \leq a. \tag{2.56}$$

Ovviamente funzioni del tipo

$$\Psi(x) = c\, e^{ikx} \tag{2.57}$$

risolvono la (2.56). Però qui si vuole che p sia un operatore autoaggiunto,

$$\left\langle -i\hbar\frac{df}{dx}\middle| g\right\rangle = \left\langle f\middle| -i\hbar\frac{dg}{dx}\right\rangle. \tag{2.58}$$

Con ragionamenti analoghi a quelli nell'Esempio 1.3 si devono ora limitare gli integrali nella (2.58) a $|x| \leq a$:

$$\begin{aligned}\left\langle f\middle| -i\hbar\frac{dg}{dx}\right\rangle &= -i\hbar\int_{-a}^{a} dx f^*(x)\frac{dg}{dx}\\ &= -i\hbar\Big[f^*(x)g(x)\Big]_{-a}^{a} + \int_{-a}^{a} dx\left(-i\hbar\frac{df}{dx}\right)^* g(x)\\ &= -i\hbar\Big[f^*(x)g(x)\Big]_{-a}^{a} + \left\langle -i\hbar\frac{df}{dx}\middle| g\right\rangle.\end{aligned}$$

Per eliminare il contributo dei limiti nell'integrazione per parti e far coincidere il dominio di p col dominio di $p^\dagger$, si deve imporre la condizione di periodicità:

$$\Psi(a) = \Psi(-a). \tag{2.59}$$

La più particolare condizione,

$$\Psi(a) = \Psi(-a) = 0, \tag{2.60}$$

a priori ipotizzabile per garantire l'eliminazione di un contributo dei limiti, non pone nessuna condizione sulle funzioni del dominio di $p^\dagger$: perciò è $\mathcal{D}(p) \subseteq \mathcal{D}(p^\dagger)$. D'altre parte funzioni del tipo (2.57) non soddisfano la (2.60), che va quindi scartata.

Invece per la (2.59) deve essere

$$\sin ka = 0,$$

cioè

$$k \to k_n = n\frac{\pi}{a}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots. \tag{2.61}$$

La costante c nella (2.57) viene fissata per normalizzazione della $\Psi(x)$:

$$c = \frac{1}{\sqrt{2a}}. \tag{2.62}$$

Questo caso è sostanzialmente analogo a quello trattato nell'Esempio 2.1: la (2.56) con la condizione (2.59) equivale alla (2.30) con la (2.32), così come lo spettro discreto (2.61) corrisponde a quello in (2.33). La condizione al contorno in ogni caso garantisce l'autoaggiuntezza dell'operatore e ne discretizza lo spettro.

Esempio 2.4

Una particella libera è confinata a muoversi in una dimensione tra pareti rigide di altezza infinita poste in $x = -a$ e $x = a$. Essa può essere descritta con la seguente hamiltoniana:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x), \tag{2.63}$$

con

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| \leq a, \\ +\infty, & |x| > a. \end{cases} \tag{2.64}$$

L'equazione agli autovalori per H,

$$H\, u = E\, u, \tag{2.65}$$

può essere risolta considerando funzioni $u = u(x)$, continue insieme con le loro derivate prime e seconde in $(-a, a)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dx^2} = E\, u(x), \quad |x| \leq a. \tag{2.66}$$

Le soluzioni dell'equazione agli autovalori (2.66) si ottengono in forma esplicita secondo la teoria delle equazioni differenziali lineari a coefficienti costanti:

$$u(x) = c_1 e^{\alpha x} + c_2 e^{-\alpha x}, \tag{2.67}$$

dove si è posto

$$\alpha^2 \equiv -\frac{2mE}{\hbar^2} \equiv -k^2. \tag{2.68}$$

Naturalmente si vuole che H sia autoaggiunta, cioè per ogni $f, g \in \mathcal{D}(H)$ deve essere

$$\left\langle -\frac{d^2 f}{dx^2} \middle| g \right\rangle = \left\langle f \middle| -\frac{d^2 g}{dx^2} \right\rangle. \tag{2.69}$$

Ciò significa

$$\begin{aligned}
\left\langle f \middle| -\frac{d^2 g}{dx^2} \right\rangle &\equiv -\int_{-a}^{a} dx\, f^* \frac{d^2 g}{dx^2} \\
&= -\left[f^* \frac{dg}{dx} \right]_{-a}^{a} + \int_{-a}^{a} dx \frac{df^*}{dx}\frac{dg}{dx} \\
&= -\left[f^* \frac{dg}{dx} \right]_{-a}^{a} + \left[\frac{df^*}{dx} g \right]_{-a}^{a} - \int_{-a}^{a} dx \frac{d^2 f^*}{dx^2} g \\
&= -\left[f^* \frac{dg}{dx} \right]_{-a}^{a} + \left[\frac{df^*}{dx} g \right]_{-a}^{a} + \left\langle -\frac{d^2 f}{dx^2} \middle| g \right\rangle.
\end{aligned}$$

Perché valga la (2.69) si possono a priori seguire due vie: la prima, ispirata dall'Esempio 2.3, consiste nell'imporre una condizione di periodicità sia sulla funzione (f o g), sia sulla sua derivata,

in modo da annullare il contributo dei limiti nell'integrazione per parti. In questo caso la (2.66) andrebbe corredata con le condizioni:

$$u(a) = u(-a), \qquad \left.\frac{du}{dx}\right|_{x=a} = \left.\frac{du}{dx}\right|_{x=-a}. \tag{2.70}$$

Alternativamente si può restringere il dominio di H, imponendo le condizioni:

$$u(a) = u(-a) = 0. \tag{2.71}$$

Se si utilizzano le condizioni al contorno (2.70) si riconosce subito che non si realizzano soluzioni né per $E < 0$, né per $E > 0$, in quanto si dovrebbe avere contemporaneamente $c_1 = c_2$ e $c_1 = -c_2$.

Se si utilizzano le condizioni (2.71) per le soluzioni della (2.66) nella forma (2.67), ancora non si realizzano le condizioni di solubilità per $E < 0$, perché risulta $c_1 = c_2 = 0$. E questo risultato è previsto anche dalla fisica classica. Per $E > 0$ la (2.67) diventa

$$u(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}. \tag{2.72}$$

Sostituendo la (2.72) nelle condizioni (2.71), si trova:

$$e^{ika}\left(c_1 + c_2\, e^{-2ika}\right) = 0, \qquad e^{-ika}\left(c_1 + c_2\, e^{2ika}\right) = 0,$$

cioè

$$\sin 2ka = 0, \tag{2.73}$$

$$c_1 + c_2 \cos 2ka = 0. \tag{2.74}$$

La (2.73) viene soddisfatta per

$$k \to k_n = n\,\frac{\pi}{2a}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots. \tag{2.75}$$

I valori (2.75) riflettono la condizione che gli estremi $|x| = a$ siano punti di nodo per la funzione d'onda, corrispondenti all'ipotesi iniziale che in $|x| = a$ vi siano pareti rigide che fanno rimbalzare la particella all'interno dell'intervallo $(-a, a)$. Lo spettro degli autovalori di energia risulta dunque discreto:

$$E \to E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad n = 1, 2, \ldots. \tag{2.76}$$

Corrispondentemente, in conseguenza della (2.75) i coefficienti c_1 e c_2 nella (2.74) risultano legati dalla relazione

$$c_1 = (-)^{n+1} c_2. \tag{2.77}$$

Senza perdita di generalità la costante c_2 si può scegliere reale. Essa viene fissata, a meno del segno, dalla condizione di normalizzazione

$$\int_{-a}^{a} dx |u(x)|^2 = 4ac_2^2 = 1. \tag{2.78}$$

Il segno di c_2 resta arbitrario, ma è inessenziale. Invece il segno relativo tra c_1 e c_2 nella (2.77), dipendente da n, trasforma la (2.72) in una funzione coseno (seno) per n dispari (pari), corrispondente a una funzione pari (dispari) per lo scambio $x \to -x$. Le soluzioni sono dunque anche autofunzioni dell'operatore di parità P che scambia x in $-x$.

Esercizio 2.11

Perché manca la soluzione per $n = 0$ nell'equazione (2.76) dell'Esempio 2.4?

Esercizio 2.12

Si confronti il risultato (2.76) con quello dell'Esercizio II.5.4.

Esercizio 2.13

Utilizzando il teorema di Ehrenfest, determinare il potenziale che classicamente darebbe origine allo stesso tipo di moto che risulta dall'Esempio 2.4.

Esercizio 2.14

Verificare che se la buca di potenziale dell'Esempio 2.4 è definita dalla condizione

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L, \\ +\infty, & x < 0, x > L, \end{cases} \tag{2.79}$$

con $L = 2a$, lo spettro di autovalori (2.76) resta inalterato, mentre le autofunzioni risultano

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \tag{2.80}$$

con $k_n = n\,\pi/L$, $n = 1, 2, \ldots$.

Esempio 2.5

Si riconsideri l'equazione (2.56) estendendo la libertà di moto su tutto l'asse x:

$$-i\hbar \frac{d\Psi}{dx} = \hbar k \Psi. \tag{2.81}$$

Non ci sono condizioni da imporre alla Ψ, che deve comunque essere del tipo (2.57) con x compreso in $(-\infty, +\infty)$. In tal caso però le autofunzioni non sono a quadrato sommabile e quindi sono autofunzioni improprie. Il numero d'onda k che le caratterizza, non essendo più condizionato, può variare in modo continuo in $(-\infty, +\infty)$. Questo è un esempio di spettro continuo associato a funzioni $\notin \mathcal{L}^2(I\!R)$.

D'altra parte, per la (III.3.32), le autofunzioni della (2.81) sono localmente integrabili e quindi con esse si possono costruire pacchetti di onde $\in \mathcal{L}^2(I\!R)$.

Esempio 2.6

La hamiltoniana della particella libera di muoversi lungo tutto l'asse x è

$$H = \frac{p^2}{2m}, \tag{2.82}$$

e la relativa equazione agli autovalori è

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dx^2} = E\,u. \tag{2.83}$$

Le soluzioni $u = u(x)$, continue e derivabili fino alla derivata seconda per x in $(-\infty, +\infty)$, sono della forma

$$u(x) = c_1 e^{ikx} \pm c_2 e^{-ikx}, \tag{2.84}$$

con

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \tag{2.85}$$

Non essendoci condizioni al contorno, non risultano limitazioni per k, che è una variabile reale continua. Di conseguenza, le funzioni (2.84) sono autofunzioni improprie ($\notin \mathcal{L}^2(I\!R)$) e quindi $\notin \mathcal{H}$.

Le due autofunzioni (2.84) appartengono allo stesso autovalore di energia E, ma corrispondono anche a due combinazioni lineari diverse delle autofunzioni improprie, $\exp(\pm ikx)$, appartenenti agli autovalori $\pm k$ dell'operatore quantità di moto dell'Esempio 2.5.

Funzioni non a quadrato sommabile, che siano autofunzioni improprie di un operatore autoaggiunto, come le autofunzioni $\exp(\pm ikx)$ dell'operatore quantità di moto, ripropongono problemi interpretativi, perché il loro modulo quadrato non può essere assimilato a una densità di probabilità di presenza. La difficoltà può essere superata considerando la densità di corrente, che per una funzione del tipo

$$u(x) = c\, e^{ikx}, \tag{2.86}$$

risulta:

$$j = -\frac{i\hbar}{2m}\left[u^*(x)\frac{du}{dx} - \frac{du^*}{dx}u(x)\right] = |c|^2\frac{\hbar k}{m}. \tag{2.87}$$

Se si assume che j descriva il flusso di particelle lungo l'asse x con velocità $v = p/m = \hbar k/m$, allora la (2.87) deve interpretarsi come il numero di particelle incidenti lungo l'asse x che passano nell'unità di tempo per il punto x. Perciò $\rho = |c|^2$ rappresenta il numero di particelle per unità di lunghezza dell'asse x. In tre dimensioni si avrebbe

$$\rho = |c|^2 = \text{densità di particelle}. \tag{2.88}$$

Questo tipo di interpretazione è dovuto a Born [21] ed è utile nello studio dei processi d'urto (cap. XII), in cui occorre considerare flussi di particelle incidenti ed emergenti rispetto a un bersaglio. In tal caso può essere comodo usare funzioni $\notin \mathcal{L}^2$, come per esempio le onde piane, anche se la teoria può essere sviluppata utilizzando esclusivamente funzioni $\in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$, costruite con pacchetti di onde, e conservando le stesse convenzioni interpretative finora proposte. L'interpretazione di Born, associando una densità di particelle al modulo quadrato della funzione d'onda impropria e un flusso di particelle alla densità di corrente, consente l'uso equivalente di funzioni $\notin \mathcal{L}^2(I\!R^3)$, come quelle in (2.86) che, per altro, sono localmente integrabili.

[21] Cfr. n. 18 p. 101.

IV.3 Soluzione generale dell'equazione di Schrödinger

Il problema di determinare la funzione d'onda che risolve l'equazione di Schrödinger si semplifica nel caso in cui la hamiltoniana non dipende dal tempo. In questo caso infatti si può cercare la soluzione dell'equazione

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{3.1}$$

nella forma detta a *variabili separate*, in cui la parte temporale della Ψ viene fattorizzata. Nello spazio delle posizioni, si pone:

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = u(\boldsymbol{r})T(t). \tag{3.2}$$

Sostituendo la (3.2) nella (3.1) e dividendo per Ψ, si ottiene

$$i\hbar\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{1}{u}Hu(\boldsymbol{r}) \equiv E. \tag{3.3}$$

Nella (3.3) si è riconosciuto che ogni membro dell'equazione è funzione di una sola variabile ($\boldsymbol{r}$ oppure t) e quindi deve essere una costante, che si è chiamata E. La (3.3) si può perciò separare nelle due equazioni:

$$i\hbar\frac{dT}{dt} = E\,T(t), \tag{3.4}$$

$$Hu(\boldsymbol{r}) = E\,u(\boldsymbol{r}). \tag{3.5}$$

La (3.4) si risolve subito:

$$T(t) = c\,e^{-iEt/\hbar}, \tag{3.6}$$

dove c è una costante di integrazione.

La (3.5) è l'equazione agli autovalori per l'operatore hamiltoniano H. Siccome H per ipotesi non dipende dal tempo, la (3.5) è pure indicata come *equazione di Schrödinger degli stati stazionari*. La conoscenza delle sue soluzioni $u(\boldsymbol{r})$ permette infatti di riscrivere la (3.2) nella forma

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = c\,u(\boldsymbol{r})\,e^{-iEt/\hbar}, \tag{3.7}$$

dove la costante c viene fissata per normalizzazione della Ψ, e la corrispondente densità di probabilità,

$$|\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 = |c|^2|u(\boldsymbol{r})|^2, \tag{3.8}$$

risulta indipendente dal tempo.

L'equazione agli autovalori (3.5) acquista dunque un ruolo centrale nella ricerca delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger.

Scelto lo spazio delle posizioni e nell'ipotesi che il potenziale sia una funzione solo di $\boldsymbol{r}$, $V(\boldsymbol{r})$, l'equazione di Schrödinger degli stati stazionari (3.5) risulta un'equazione differenziale lineare del secondo ordine nelle derivate spaziali:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right] u(\boldsymbol{r}) = E\, u(\boldsymbol{r}). \tag{3.9}$$

Se inoltre $V(\boldsymbol{r})$ è una funzione regolare ovunque, l'equazione (3.9) è risolubile con funzioni che siano continue con le loro derivate fino alla derivata seconda, cioè funzioni $u(\boldsymbol{r}) \in \mathcal{C}^2(\mathbb{R}^3)$. Il requisito di funzioni $u(\boldsymbol{r}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ impone una restrizione sullo spettro di valori di E, che diventa uno spettro discreto. La condizione di appartenenza a $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ si traduce infatti in opportune condizioni al contorno che determinano gli autovalori E, come negli esempi del paragrafo IV.2. Se per esempio $\boldsymbol{r}$ percorre tutto lo spazio $\mathbb{R}^3$, tali condizioni sono fissate dal corretto andamento asintotico della $u(\boldsymbol{r})$ per $r \to \infty$.

Se invece $V(\boldsymbol{r})$ presenta singolarità o discontinuità, occorre studiare caso per caso. Si può comunque considerare un potenziale della forma

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_i \frac{a_i}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i|} + W(\boldsymbol{r}), \tag{3.10}$$

dove a_i sono costanti reali e $W(\boldsymbol{r})$ è una funzione continua di $\boldsymbol{r}$, limitata inferiormente, con al più delle superfici di discontinuità finita e con un comportamento all'infinito con divergenza non superiore a quella di un polinomio. Si può dimostrare [22] che in tal caso la hamiltoniana H risulta un operatore essenzialmente autoaggiunto sul dominio delle funzioni a quadrato sommabile e $\in \mathcal{C}^2(\mathbb{R}^3)$.

La (3.10) è sufficientemente generale per comprendere i casi di interesse pratico che verranno considerati in seguito.

La strategia per risolvere allora la (3.9) con la (3.10) è la seguente:

a) al di fuori delle singolarità, le soluzioni vanno cercate $\in \mathcal{C}^2(\mathbb{R}^3)$;
b) sulle superfici di discontinuità si impone la continuità della funzione e della sua derivata normale alla superficie;
c) nei punti di singolarità si richiede che la funzione non diverga.

In tal modo si ottengono soluzioni della (3.9) che sono almeno localmente integrabili e si garantisce il rispetto dell'equazione di continuità per la funzione d'onda. Imponendo l'appartenenza a $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ si ottiene anche lo spettro degli autovalori, che risulta discreto.

Non sempre questa strategia può essere seguita fino in fondo: può succedere che lo spettro discreto sia un insieme vuoto e che ci siano solo valori di E che soddisfano la (3.9) appartenendo ad autofunzioni improprie, oppure che accanto ad autovalori discreti E_n si presentino anche autovalori continui E.

---

[22] Tosio Kato: *Fundamental Properties of Hamiltonian Operators of Schrödinger type [Proprietà fondamentali di operatori hamiltoniani del tipo di Schrödinger]*, Transactions of the American Mathematical Society **70** (1951) 195–211; *Perturbation Theory for Linear Operators*, Springer, Berlino, 1966, §V.5.

La conoscenza delle autofunzioni della hamiltoniana permette di esprimere in forma esplicita la soluzione particolare dell'equazione di Schrödinger nella forma a variabili separate, data dalla (3.7). Ogni funzione spaziale $u(\boldsymbol{r})$ va moltiplicata per la parte dipendente dal tempo, $T(t) = \exp(-iEt/\hbar)$, costruita con il corrispondente autovalore di energia E. D'altra parte l'equazione di Schrödinger è un'equazione lineare, per la quale vale il principio di sovrapposizione lineare. Ne segue che anche una combinazione lineare di soluzioni particolari è ancora soluzione. Perciò, supponendo di essere in presenza di spettro della hamiltoniana sia discreto, sia continuo, la più generale funzione Ψ che risolve l'equazione di Schrödinger (3.1) è del tipo

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_n c_n u_n(\boldsymbol{r})\, e^{-iE_n t/\hbar} + \int dE\, c(E) u_E(\boldsymbol{r})\, e^{-iEt/\hbar}, \tag{3.11}$$

con le funzioni u_n e u_E normalizzate in accordo con le (2.19). I coefficienti c_n e $c(E)$ della sovrapposizione costituiscono il peso con cui i vari autostati della hamiltoniana intervengono nella formazione dello stato all'istante t, ciascuno pesato ancora con il fattore di fase temporale regolato dall'autovalore corrispondente.

IV.4 Stati stazionari e stati quasi-stazionari

La soluzione particolare (3.7) rappresenta uno stato del sistema con una ben definita energia E e il valore di aspettazione della hamiltoniana H sulla (3.7) fornisce un valore medio dell'energia che coincide esattamente con l'autovalore E corrispondente: se il sistema si trova nello stato (3.7), si ha la *certezza* di trovare E come risultato della misura di energia. Questa certezza di ottenere un preciso valore per la misura di un'osservabile si verifica ogni volta che il sistema si trova in un autostato dell'operatore associato all'osservabile stessa: lo spettro degli autovalori di questo operatore costituisce l'insieme di valori che si possono presentare come risultato di una misurazione di quell'osservabile. Da questo punto di vista la meccanica quantistica impone una limitazione ai valori che possono assumere le quantità fisiche: anche se nella descrizione classica la quantità fisica in esame ammette una continuità di valori, l'operatore autoaggiunto associato possiede solo un insieme di autovalori discreto, con la conseguenza di permettere solo questi valori discreti come risultato di una misurazione. Tipico esempio di questa situazione è l'energia di un oscillatore armonico di frequenza ν, che risulta quantizzata con valori multipli del quanto elementare $h\nu$, come postulato da Planck nella sua spiegazione della radiazione di corpo nero (cfr. paragrafo V.4.).

L'evoluzione temporale della (3.7) è semplicemente determinata dal fattore di fase dipendente dal tempo e non modifica il valore di aspettazione iniziale di H: lo stato descritto dalla (3.7) è uno *stato stazionario*, che rimane autostato di H con una energia definita dall'autovalore E corrispondente.

Nel caso della soluzione generale (3.11) il sistema *non* si trova in un autostato particolare della hamiltoniana all'istante t e quindi *non* corrisponde a un suo preciso autovalore.

La (3.11) costituisce piuttosto un pacchetto di onde che si modifica nel tempo a causa dei fattori di fase che pesano diversamente i vari autostati di H che concorrono alla formazione del pacchetto di onde. Però, come conseguenza del fatto che H è stata assunta indipendente dal tempo, il suo valore di aspettazione sullo stato (3.11) non dipende dal tempo:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle \equiv \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \int d\boldsymbol{r}\, \Psi^*(\boldsymbol{r}, t)\; H\; \Psi(\boldsymbol{r}, t) \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n + \int dE |c(E)|^2 E. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Il risultato più probabile di una misurazione di energia è dunque una media di tutti i valori di energia possibili, forniti dagli autovalori: la media è pesata con le rispettive probabilità con cui i vari autostati intervengono nella costruzione dello stato Ψ nella (3.11). Acquistano così significato fisico i coefficienti c_n e $c(E)$ dello sviluppo (3.11). Precisamente, $|c_n|^2$ e $|c(E)|^2 dE$ forniscono la probabilità di trovare il sistema in uno stato di energia E_n e, rispettivamente, di energia compresa tra E e $E + dE$.

Esercizio 4.1

Quale condizione sui coefficienti c_n e $c(E)$ va imposta affinché la (3.11) sia normalizzata?

Esercizio 4.2

Come si modifica l'espressione (4.1) se la $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ non è normalizzata?

Si supponga per semplicità che la hamiltoniana abbia solo lo spettro continuo. Allora la (3.11) all'istante $t = 0$ risulta

$$\Psi(\boldsymbol{r}, 0) = \int dE\, c(E)\; u_E(\boldsymbol{r}), \tag{4.2}$$

con

$$\int d\boldsymbol{r}\, u^*_{E'}(\boldsymbol{r}) u_E(\boldsymbol{r}) = \delta(E - E'). \tag{4.3}$$

Inoltre i coefficienti $c(E)$ siano tali che $|c(E)|^2$ abbia un profilo lorentziano in energia,

$$|c(E)|^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\epsilon}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\epsilon^2}, \tag{4.4}$$

dove ϵ rappresenta la larghezza a mezza altezza della lorentziana centrata in E_0, determinando quindi la dispersione in energia intorno al valore E_0 (fig. 4.1). Così come è scritta, la lorentziana è opportunamente normalizzata:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE |c(E)|^2 = 1. \tag{4.5}$$

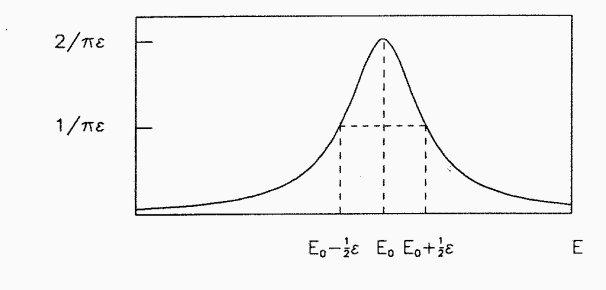

Fig. 4.1 Profilo lorentziano.

Infatti, continuando analiticamente $|c(E)|^2$ nel piano E complesso, la (4.5) può essere riscritta

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} dE|c(E)|^2 &= \frac{\epsilon}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\frac{1}{(E-E_0-i\frac{1}{2}\epsilon)(E-E_0+i\frac{1}{2}\epsilon)}\\ &= \frac{\epsilon}{2\pi}\oint dE\frac{1}{(E-E_0-i\frac{1}{2}\epsilon)(E-E_0+i\frac{1}{2}\epsilon)},\end{aligned}$$

dove il cammino di integrazione lungo l'asse reale di E è chiuso con una semicirconferenza di raggio infinito nel semipiano $\mathrm{Im}\, E < 0$, lungo il quale l'integrando non contribuisce. Al circuito, percorso in senso orario, si può applicare il teorema di Cauchy:

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{+\infty} dE|c(E)|^2\\ &\quad= \frac{\epsilon}{2\pi}(-1)\,2\pi i \lim_{E\to E_0-i\epsilon/2}\left(E-E_0+i\tfrac{1}{2}\epsilon\right)\frac{1}{(E-E_0-i\frac{1}{2}\epsilon)(E-E_0+i\frac{1}{2}\epsilon)}\\ &\quad= \frac{\epsilon}{2\pi}(-1)\,2\pi i\frac{1}{-i\epsilon} = 1.\end{aligned}$$

Con la (4.4) dunque la (4.2) risulta normalizzata.

Esercizio 4.3

Calcolare il valore di aspettazione $\langle H\rangle$ della hamiltoniana H sullo stato (4.2) con il profilo (4.4).

All'istante t il pacchetto di onde (4.2) è evoluto secondo l'equazione di Schrödinger e ha acquistato la forma seguente:

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = \int dE\, c(E)u_E(\boldsymbol{r})\, e^{-iEt/\hbar}. \tag{4.6}$$

Il fattore di fase, dipendente dal tempo, altera i pesi con cui le varie autofunzioni $u_E(\boldsymbol{r})$ intervengono sotto il segno di integrale. Perciò l'evoluzione temporale ha modificato la

Ψ *ruotandola* nello spazio $\mathcal{H}$. Rispetto a $\Psi(\boldsymbol{r},0)$, la $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ ha una componente data dal prodotto scalare tra $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ e $\Psi(\boldsymbol{r},0)$. Tale componente, nello schema interpretativo della meccanica quantistica, è un'ampiezza di probabilità. La quantità

$$W(t) = \left| \int d\boldsymbol{r}\, \Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},0) \right|^2 \tag{4.7}$$

rappresenta la probabilità che all'istante t lo stato del sistema sia ancora descritto da $\Psi(\boldsymbol{r},0)$. Esplicitamente si ha

$$\begin{aligned} W(t) &= \left| \int dE |c(E)|^2 e^{iEt/\hbar} \right|^2 \\ &= e^{-\epsilon t/\hbar}, \end{aligned} \tag{4.8}$$

dove nell'ultimo passaggio si è ancora utilizzato il teorema di Cauchy. Per la (4.8) la probabilità di ritrovare lo stato iniziale decresce nel tempo; pertanto lo stato iniziale non è uno stato stazionario. Il suo *tempo di vita medio* è definito da

$$T = \frac{\hbar}{\epsilon}, \tag{4.9}$$

dato dal tempo occorrente per ridurre a $1/e$ la probabilità $W(t)$: quanto minore è ϵ, tanto maggiore risulta T e viceversa.

Se $\epsilon \ll E_0$, cioè il pacchetto di onde (4.6) è molto concentrato intorno al valore centrale di energia E_0, lo stato (4.6) può scriversi nella forma approssimata

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) \simeq \Psi(\boldsymbol{r},0)\, e^{-iE_0 t/\hbar}\, e^{-\epsilon t/2\hbar}, \tag{4.10}$$

che ancora rispetta la (4.8). Si può interpretare la (4.10) come uno stato stazionario modificato dal fattore esponenziale in ϵ che ne rende finita, anche se molto lunga, la vita media. Equivalentemente, si può pensare a uno stato stazionario con energia complessa $E = E_0 - i\frac{1}{2}\epsilon$. Lo stato (4.10) viene detto *stato quasi-stazionario*.

Esercizio 4.4

Giustificare la (4.10).

IV.5 Riduzione del pacchetto di onde

Quando l'energia del sistema non è definita perché il suo stato è costituito da un pacchetto di onde e non da un singolo autostato della hamiltoniana, esiste la possibilità di una certa dispersione dei valori di energia intorno a quello più probabile come esito di una misurazione. In analogia con quanto fatto in meccanica statistica (cfr. Esempio I.2.4, eq. (I.2.76)), le

fluttuazioni di energia intorno al valore più probabile sono misurate dallo scarto quadratico medio definito dalla relazione:

$$(\Delta H)^2 = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle,$$

cioè

$$(\Delta H)^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2. \tag{5.1}$$

Se lo stato del sistema è in un autostato di H,

$$\langle H \rangle = E, \qquad \langle H^2 \rangle = E^2.$$

Allora non ci sono fluttuazioni, $\Delta H = 0$. Se invece il sistema si trova in uno stato di tipo (3.11), $\langle H^2 \rangle \neq \langle H \rangle^2$ e ΔH dà un'indicazione della *dispersione* dei valori di energia che intervengono nella sovrapposizione (3.11).

Esercizio 5.1

La condizione di assenza di dispersione d'energia, $\Delta H = 0$, si può mettere sotto la forma

$$\langle \Psi | \Psi \rangle \langle H\Psi | H\Psi \rangle = \left[\langle \Psi | H\Psi \rangle \right]^2,$$

dove $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Utilizzando la disuguaglianza di Schwarz (1.7), verificare che la condizione $\Delta H = 0$ equivale a imporre: $H|\Psi\rangle = E\,|\Psi\rangle$.

Esercizio 5.2

Valutare esplicitamente ΔH per uno stato di tipo (3.11).

Esercizio 5.3

Se nella (4.2) E varia in $(-\infty, +\infty)$, è possibile calcolare lo scarto quadratico medio $(\Delta H)^2$?

Di fronte a un sistema quantistico, in assenza di ulteriori informazioni si può solo ipotizzare che lo stato del sistema sia del tipo (3.11). Perciò si è costretti a parlare in termini probabilistici invocando il valore di aspettazione dell'energia e lo scarto quadratico medio. Tuttavia, quando si compie davvero una misurazione sul sistema, a meno degli errori intrinseci strumentali dell'apparato sperimentale, è possibile in linea di principio ottenere valori precisi delle osservabili che si misurano. Una volta trovato allora un certo valore di energia, E, la teoria fin qui sviluppata suggerisce che il sistema si debba trovare nel corrispondente autostato della hamiltoniana appartenente all'autovalore E. Questo significa che, per effetto dell'interazione tra sistema e apparato di osservazione, la conoscenza del sistema da parte dell'osservatore ha subito una brusca transizione: prima della misurazione lo stato del sistema è del tipo (3.11) e si può solo inferire una certa probabilità di trovare un

dato valore di energia, mentre dopo la misurazione il valore E trovato indica con certezza in quale autostato della hamiltoniana è disposto il sistema.

Il processo di osservazione ha l'effetto *improvviso e irreversibile* di far precipitare la Ψ, originariamente costruita come una sovrapposizione di stati nella forma (3.11), nella particolare autofunzione corrispondente all'autovalore misurato: questo processo, è indicato come la *riduzione* del pacchetto di onde provocata dalla misurazione. In realtà, durante la misurazione, c'è stata un'interazione tra sistema e apparato di osservazione; ma questa interazione non è descritta (e non è neppure descrivibile) mediante l'equazione di Schrödinger, che invece riguarda esclusivamente l'evoluzione temporale del sistema lasciato a se stesso. La definizione dell'energia in seguito alla misurazione ha semplicemente permesso di decidere quale sia lo stato del sistema che successivamente evolverà nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger. Perciò la misurazione ha *preparato* lo stato iniziale del sistema: siccome questo è un autostato della hamiltoniana con energia E, una nuova misura dell'energia non può che identificarsi con il valore E già misurato, senza più ridurre lo stato che all'istante t sarà evoluto nella forma (3.7).

Quanto illustrato nel caso della hamiltoniana può essere esteso a una qualunque altra osservabile, pur di ricondursi a uno sviluppo della Ψ sulla base delle autofunzioni dell'operatore corrispondente. Si supponga che la misura della variabile dinamica associata all'operatore A sia uguale a un suo autovalore a_α semplice. Allora la riduzione della Ψ comporta che immediatamente dopo la misurazione lo stato del sistema sia descritto dalla corrispondente autofunzione v_α. Qualora però l'autovalore a_α sia degenere, si può solo dire che lo stato del sistema dopo la misurazione si trova nel sottospazio delle autofunzioni degeneri appartenenti all'autovalore a_α. Perciò in generale la riduzione del pacchetto di onde iniziale Ψ ha l'effetto di *proiettare* la Ψ nel sottospazio appartenente all'autovalore misurato.

È impossibile prevedere quale sarà la proiezione corrispondente a una certa misurazione, perché la perturbazione introdotta dall'apparato sperimentale dipende in linea di principio dal risultato della misurazione e non può essere nota con certezza prima di avere effettuato la misurazione. L'origine di questo problema sta nella descrizione separata del sistema e dell'apparato sperimentale: l'equazione di Schrödinger governa il sistema quantistico, mentre le leggi della fisica classica governano l'apparato macroscopico di osservazione. L'interazione tra sistema e apparato, essenziale nel corso del processo di osservazione, solleva problemi delicati del meccanismo dettagliato della misurazione che esulano da una trattazione elementare e che non sono del tutto risolti. [23] Qui pertanto la riduzione del pacchetto di onde per effetto di una misurazione deve essere accettata come un *postulato* della teoria. [24] Occorre però tenere presente che la teoria, fondata sull'interpretazione della funzione d'onda come ausilio matematico per il calcolo di valori

[23] Per una raccolta di scritti relativi ai problemi della misurazione in una teoria quantistica, si veda il testo edito da John Archibald Wheeler e Wojcieck Hubert Zurek: *Quantum Theory and Measurement*, Princeton University Press, Princeton, N.J., 1983.

[24] Per una discussione sugli aspetti paradossali dell'interpretazione e sulle conseguenze introdotte nella considerazione dei fenomeni fisici da parte della teoria quantistica si rimanda al paragrafo IV.12.

di aspettazione da confrontare con le misure delle osservabili, è perfettamente coerente: il problema non è quello di soddisfare la pretesa di sapere in anticipo il preciso valore di un'osservabile del particolare sistema allo studio. Piuttosto, la teoria è in grado di predire la probabilità di trovare una certa misura, qualora si ripeta la misurazione di quell'osservabile su numerose repliche identiche dello stesso sistema, tutte preparate nello stesso modo all'istante iniziale. Una volta che il sistema è stato osservato, se ne conosce lo stato e l'equazione di Schrödinger ne dà l'evoluzione temporale in modo deterministico fino a una successiva misurazione.

Esempio 5.1

Questo esempio illustra le conseguenze di osservazioni ripetute sull'evoluzione temporale del sistema. Siano dati gli autostati della hamiltoniana e per semplicità li si suppongano discreti e non degeneri:

$$Hu_n = E_n u_n. \tag{5.2}$$

Nello stesso spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ anche l'operatore (autoaggiunto) A associato a una variabile dinamica del sistema possieda uno spettro discreto e non degenere:

$$Av_\alpha = a_\alpha v_\alpha. \tag{5.3}$$

Sia l'insieme $\{u_n\}$ che l'insieme $\{v_\alpha\}$, in generale distinti, sono per ipotesi insiemi completi ortonormali nello spazio $\mathcal{H}$:

$$\langle u_n|u_m\rangle = \delta_{nm}, \quad \langle v_\alpha|v_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}. \tag{5.4}$$

Perciò in generale si può esprimere un autostato u_m di H sulla base completa $\{v_\alpha\}$ di A:

$$u_m = \sum_\alpha c_\alpha v_\alpha, \tag{5.5}$$

dove i coefficienti c_α si ottengono facendo il prodotto scalare della (5.5) con v_α e sfruttando le relazioni di ortonormalità (5.4):

$$c_\alpha = \langle v_\alpha|u_m\rangle. \tag{5.6}$$

Il sistema si trovi all'istante $t = 0$ nello stato u_m. Il valore di aspettazione di A su questo stato è

$$\langle A\rangle \equiv \langle u_m|A|u_m\rangle = \sum_{\alpha\alpha'} c^*_{\alpha'}\langle v_{\alpha'}|A|v_\alpha\rangle c_\alpha,$$

cioè

$$\langle A\rangle = \sum_\alpha |c_\alpha|^2 a_\alpha. \tag{5.7}$$

Questo risultato è in accordo col fatto che inizialmente il sistema è descritto dal pacchetto di onde (5.5) che non è un autostato di A: così si può solo parlare di valore medio della variabile dinamica associata ad A, con una probabilità di trovare il valore a_α uguale a $|c_\alpha|^2$.

Si supponga di avere trovato all'istante t_0 il valore a_β. Allora il sistema, che per $0 \leq t < t_0$ era descritto da uno stato del tipo

$$e^{-iE_m t/\hbar} u_m = e^{-iE_m t/\hbar} \sum_\alpha c_\alpha v_\alpha \quad (0 \leq t < t_0), \tag{5.8}$$

viene precipitato all'istante t_0 nello stato v_β. Questo è il nuovo stato che deve evolvere per $t > t_0$ secondo l'equazione di Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\, \psi, \tag{5.9}$$

e di cui rappresenta la condizione iniziale: $\psi = v_\beta$ per $t = t_0$. Per risolvere la (5.9) conviene tenere presente che sia lo stato ψ, sia lo stato v_β possono essere espressi in termini di autofunzioni di H. In particolare,

$$v_\beta = \sum_n b_n u_n, \tag{5.10}$$

dove i coefficienti b_n si possono ottenere, in modo simile al caso della (5.6), moltiplicando scalarmente con u_n:

$$b_n = \langle u_n | v_\beta \rangle. \tag{5.11}$$

Per quanto riguarda la ψ, dato che H non dipende esplicitamente dal tempo, si può adottare lo stesso metodo della separazione delle variabili che ha permesso la soluzione della (3.1). Tenendo conto della condizione iniziale per $t = t_0$, si ottiene così:

$$\psi = \sum_n b_n\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} u_n. \tag{5.12}$$

L'evoluzione temporale, introducendo i fattori di fase dipendenti dai vari autovalori di energia nello sviluppo (5.12), ha trasformato lo stato iniziale v_β del sistema in uno stato che non è più in generale autostato di A. L'ampiezza di probabilità di trovare all'istante t lo stato ψ ancora diretto come v_β è rappresentata dal prodotto scalare

$$\langle v_\beta | \psi \rangle = \sum_n |b_n|^2 e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}. \tag{5.13}$$

Perciò la probabilità di trovare ancora l'autovalore a_β per A all'istante t risulta uguale a $|\langle v_\beta | \psi \rangle|^2$. Corrispondentemente, il valore di aspettazione di A all'istante t è

$$\langle A \rangle \equiv \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_{nn'} b^*_{n'} \langle u_{n'} | A | u_n \rangle b_n\, e^{-i(E_n - E_{n'})(t-t_0)/\hbar}. \tag{5.14}$$

Esercizio 5.4

Ripercorrere le linee dell'Esempio 5.1 nel caso di $A = H$, verificando l'affermazione che la seconda misurazione di energia produce lo stesso autovalore prodotto dalla prima.

Esercizio 5.5

Che cosa succede al valore di aspettazione $\langle A \rangle$ all'istante $t = 0$ e all'istante $t > t_0$ se A e H nell'Esempio 5.1 hanno lo stesso insieme di autostati?

IV.6 Il principio di indeterminazione

La discussione, fatta nel paragrafo precedente, sulla riduzione del pacchetto di onde per effetto di una misurazione, aiuta a comprendere l'incompatibilità che può esistere tra le misurazioni successive di due diverse osservabili A e B. La prima misurazione prepara il sistema in un autostato di A. Quando però si procede a misurare B, in generale non ci si può aspettare che lo stato del sistema sia anche autostato di B: perciò la seconda misurazione può modificare sostanzialmente lo stato del sistema, proiettandolo in un autostato di B. In questo modo l'informazione su A, ottenuta con la prima misurazione, va completamente distrutta a causa della seconda. Contrariamente a quanto avviene in fisica classica, dove successive osservazioni arricchiscono sempre la conoscenza del sistema, in meccanica quantistica si incontrano dei limiti all'informazione ottenibile sul sistema. Questi limiti, che per ora sembrano legati al postulato della riduzione del pacchetto di onde per effetto di una misurazione, sono in realtà dei limiti di principio, legati alla natura stessa del processo di osservazione e al tipo di descrizione matematica mediante funzioni d'onda, resosi necessario per aderire alla fenomenologia della fisica quantistica. Questi limiti costituiscono il *principio di indeterminazione*.

Per un'introduzione intuitiva al principio di indeterminazione si consideri una particella vincolata a muoversi lungo l'asse x all'interno dell'intervallo $(0, L)$. La corrispondente funzione d'onda deve essere un pacchetto di onde costruito in modo da avere

$$\Psi(x,t) \begin{cases} \neq 0, & 0 \leq x \leq L, \\ = 0, & x < 0, x > L. \end{cases} \tag{6.1}$$

Con questa funzione d'onda si ha la certezza di trovare la particella in $(0, L)$; però, prima dell'osservazione, la sua localizzazione è affetta da una dispersione di valori di posizione uguale a

$$\Delta x = L. \tag{6.2}$$

La (6.1) si può pensare come un pacchetto di onde costruito mediante la sovrapposizione di onde piane, e^{ikx}, autofunzioni dell'operatore quantità di moto come nell'Esempio 2.3. Per poter limitare Ψ secondo la (6.1), le varie onde del pacchetto devono interferire costruttivamente nell'intervallo $(0, L)$ e distruttivamente all'esterno. Per permettere l'annullamento di Ψ agli estremi dell'intervallo $(0, L)$ occorre dunque che, accanto a un'onda di lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi/k$, compaia nel pacchetto anche un'altra onda con lunghezza d'onda $\lambda' = 2\pi/k'$, tale da interferire con la precedente in modo distruttivo in $x = 0$ e $x = L$.

Siccome il numero n di lunghezze d'onda λ che cadono nell'intervallo Δx è (cfr. eq. (2.61))

$$n = \frac{\Delta x}{\lambda} = \frac{k}{2\pi}\Delta x, \tag{6.3}$$

la condizione si realizza se nello stesso intervallo Δx cadono almeno $n + 1$ lunghezze d'onda λ', cioè

$$n + 1 \lesssim \frac{\Delta x}{\lambda'} = \frac{k'}{2\pi}\Delta x. \tag{6.4}$$

Da (6.3) e (6.4) segue

$$\Delta x \, \Delta k \gtrsim 2\pi, \tag{6.5}$$

dove

$$\Delta k = k' - k. \tag{6.6}$$

La (6.5) indica che, nel pacchetto di onde piane che costruisce la (6.1), alla dispersione Δx per la posizione deve accompagnarsi un'analoga dispersione di valori di k. Con $p_x = \hbar k$, ciò implica una dispersione per la quantità di moto lungo x:

$$\Delta x \, \Delta p_x \gtrsim h. \tag{6.7}$$

Questa relazione è una forma approssimata e intuitiva del principio di indeterminazione di Heisenberg: accanto all'indeterminazione finita Δx nella localizzazione della particella, esiste sempre anche una dispersione nei valori di k che intervengono nella costruzione del pacchetto di onde (6.1), quando lo si pensi come sviluppo di Fourier del tipo (III.7.1) nello spazio degli impulsi. Di conseguenza il pacchetto di onde (6.1) risulta una sovrapposizione di onde piane e non può essere un autostato della quantità di moto. Perciò una misura di quantità di moto è a priori affetta da un'indeterminazione Δp_x legata, attraverso la (6.7), all'indeterminazione Δx della posizione.

Se si usasse una singola onda piana monocromatica, k risulterebbe perfettamente definito, ma si avrebbe $|\Psi|^2 = 1$, costante su tutto lo spazio, con la conseguenza che $\Delta x \to \infty$ per $\Delta k \to 0$. Viceversa, se si restringe $\Delta x \to 0$, occorre un numero via via crescente di onde piane per comporre un pacchetto sempre più concentrato spazialmente, col risultato che $\Delta k \to \infty$. È dunque impossibile realizzare una funzione d'onda che permetta di ottenere contemporaneamente un'informazione assolutamente precisa sulla posizione e sul vettore d'onda (o sulla quantità di moto), in contrasto con i postulati della meccanica classica.

L'impossibilità di conoscere simultaneamente con estrema precisione ($\Delta x = \Delta p_x = 0$) il valore di posizione e quantità di moto è intrinseca al formalismo, ma è in accordo con i risultati dell'analisi approfondita dei metodi di misura di queste osservabili che fu alla base della scoperta di Heisenberg. Infatti, se si osserva per esempio un elettrone con un microscopio illuminandolo con luce monocromatica di lunghezza d'onda λ, la posizione P dell'elettrone è nota dalla rilevazione del fotone che rimbalza per effetto Compton dopo aver urtato l'elettrone (fig. 6.1). Se 2α è l'angolo sotto il quale l'elettrone vede la lente del

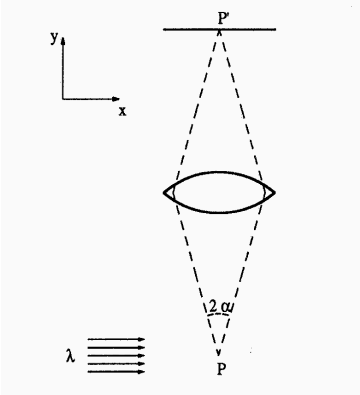

Fig. 6.1 Localizzazione di un elettrone col microscopio.

microscopio, il potere risolutivo di questo permette di definire la posizione dell'elettrone con un'accuratezza uguale a

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin\alpha}. \tag{6.8}$$

D'altra parte, a causa dell'apertura finita del microscopio, il fotone di rinculo vi entra con una direzione indefinita all'interno dell'angolo α. Perciò la sua quantità di moto, di modulo $p = h\nu/c = h/\lambda$, resta indeterminata nella direzione x, trasversa a quella di osservazione, della quantità

$$\Delta p_x \sim p\sin\alpha = \frac{h}{\lambda}\sin\alpha. \tag{6.9}$$

Per la conservazione della quantità di moto, questa indeterminazione è anche l'indeterminazione della quantità di moto dell'elettrone che ha interagito col fotone. Combinando allora la (6.8) con la (6.9), si verifica di restare nei limiti imposti dalla (6.7).

Non è pensabile di violare la (6.7) migliorando la definizione della posizione, con una riduzione per esempio della lunghezza d'onda della radiazione per migliorare il potere risolutivo del microscopio, perché parimente si finisce per aumentare l'indeterminazione della quantità di moto.

È chiaro che in questo modo perde significato il concetto classico di traiettoria di una particella: accertata a un determinato istante la posizione della particella, la conseguente indeterminazione della sua quantità di moto impedisce di conoscere la sua posizione immediatamente successiva.

Questa difficoltà è connaturata con il comportamento ondulatorio ed è coerente con risultati già noti in ottica. Si considerino infatti elettroni, tutti con la stessa quantità di moto diretta lungo l'asse z, che subiscono diffrazione attraversando una fenditura quadrata di lato L, disposta parallelamente al piano (x, y) (fig. 6.2). Secondo l'ottica, il primo minimo di diffrazione rilevabile su uno schermo successivo si presenta a un angolo α rispetto alla

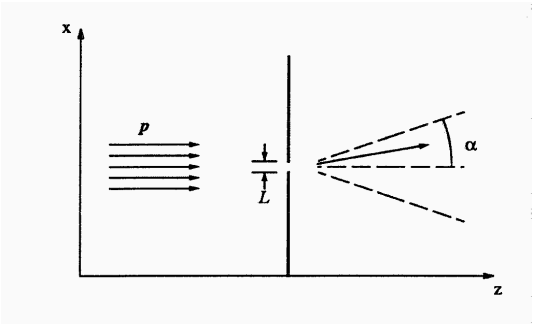

Fig. 6.2 Diffrazione di elettroni da parte di una fenditura e principio di indeterminazione.

direzione dell'asse z, dato dalla relazione:

$$\sin\alpha \sim \frac{\lambda}{L}. \tag{6.10}$$

D'altra parte gli elettroni, descritti da onde piane monocromatiche prima della fenditura ($p = p_z$), hanno una quantità di moto definita con estrema precisione,

$$\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = 0, \tag{6.11}$$

ma non sono affatto localizzati:

$$\Delta x, \Delta y, \Delta z \to \infty. \tag{6.12}$$

Il passaggio attraverso la fenditura rappresenta un'osservazione dell'elettrone, che permette di delimitarne la posizione nel piano (x, y):

$$\Delta x = \Delta y = L, \quad \Delta z \to \infty. \tag{6.13}$$

La diffrazione provocata dalla fenditura indica che gli elettroni acquistano una componente della quantità di moto trasversale al loro moto, con una indeterminazione stimabile uguale a

$$\Delta p_x = \Delta p_y \sim p\sin\alpha = \frac{h}{\lambda}\sin\alpha, \tag{6.14}$$

mentre si continua ad avere $\Delta p_z = 0$. Per la la (6.10) questo risultato è in accordo con quanto previsto in una dimensione dalla (6.7), cioè

$$\Delta p_x = \Delta p_y \sim \frac{h}{L}, \quad \Delta p_z = 0. \tag{6.15}$$

La presenza della costante h nella (6.7) definisce l'ammontare dell'azione caratteristica per la quale diventano apprezzabili le conseguenze del principio di indeterminazione: per

osservare un sistema occorre entrare in interazione con esso mediante lo strumento che misura i valori delle grandezze che lo caratterizzano. Perciò diventa importante valutare l'entità della perturbazione introdotta dall'osservatore sul sistema. Se la perturbazione è trascurabile, siamo nella situazione consueta della meccanica classica: il processo di misurazione arricchisce la conoscenza che si ha del sistema, migliora la definizione del complesso di parametri (per esempio posizione e velocità delle particelle) che intervengono nelle equazioni del moto e aiuta a determinare in modo causale l'evoluzione futura. Ma su un sistema "piccolo" la perturbazione associata a uno strumento di misura macroscopico può risultare determinante nel processo di formazione del fenomeno osservato: anche se in linea di principio si può sempre immaginare di diminuire l'effetto della perturbazione, questo non è mai rigorosamente nullo. Le esperienze eseguite per determinare una grandezza fisica rendono allora illusoria la conoscenza di altre grandezze acquisita precedentemente, perché le alterazioni introdotte dall'osservazione sono incontrollabili. Nella teoria, Heisenberg ha mostrato che questa limitazione di principio è collegata al valore minimo dell'azione, cioè al valore della costante di Planck h: fintanto che l'indagine sperimentale non è in grado di apprezzare valori d'azione confrontabili con h, l'efficacia delle relazioni di indeterminazione è nulla. Perciò il principio di indeterminazione risulta legato alla stessa costante universale che caratterizza i fenomeni quantistici. [25]

In una forma matematicamente corretta, il principio di indeterminazione per le osservabili di posizione e di quantità di moto si traduce nelle seguenti relazioni:

$$\begin{cases} \Delta x\, \Delta p_x \gtrsim \frac{1}{2}\hbar, \\ \Delta y\, \Delta p_y \gtrsim \frac{1}{2}\hbar, \\ \Delta z\, \Delta p_z \gtrsim \frac{1}{2}\hbar. \end{cases} \tag{6.16}$$

A questo risultato si arriva riconoscendo che le relazioni di indeterminazione sono una conseguenza del fatto che gli operatori di posizione e di quantità di moto *non commutano* tra di loro. Siano A e B due operatori autoaggiunti che non commutano. Si definiscano $\langle A\rangle$ e $\langle B\rangle$ i valori medi di A e B sullo stato Ψ del sistema e gli scarti quadratici medi da tali valori:

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &\equiv \langle (A - \langle A\rangle)^2\rangle, \\ (\Delta B)^2 &\equiv \langle (B - \langle B\rangle)^2\rangle. \end{aligned} \tag{6.17}$$

[25] L'impossibilità di definire una traiettoria della particella è solo il sintomo di una più ampia limitazione nella descrizione dei fenomeni fisici, che in ultima analisi è collegata con la rinuncia al determinismo classico. Per superare questa difficoltà si sono succeduti vari tentativi, da un lato alla ricerca di situazioni che invalidassero i limiti imposti dal principio di indeterminazione, dall'altro con il ricorso a una descrizione basata su *variabili nascoste* nella meccanica quantistica, ma in grado di recuperare il determinismo a un livello più microscopico.
Una situazione apparentemente capace di aggirare il principio di indeterminazione fu proposta da Einstein, Podolski e Rosen (cfr. n. 16 p. 101 e paragrafo IV.12) e all'idea delle variabili nascoste si è già accennato nell'introduzione del capitolo III. Questi tentativi però non hanno avuto finora successo, in quanto tutti gli esperimenti proposti per falsificare la meccanica quantistica non hanno avuto esito favorevole.

Allora vale il seguente *teorema*: [26]

$$\Delta A \, \Delta B \geq \tfrac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|. \tag{6.18}$$

Infatti, definiti gli operatori che misurano lo scarto dal valor medio di A e B,

$$a = A - \langle A \rangle, \qquad b = B - \langle B \rangle, \tag{6.19}$$

e costruita la funzione

$$\Phi = (a + ib\lambda)\Psi, \tag{6.20}$$

dove λ è un numero reale e Ψ è normalizzata a 1, si ha

$$0 \leq \int dx \, \Phi^* \Phi = (\Delta A)^2 + \lambda^2 (\Delta B)^2 + i\lambda \langle [A, B] \rangle \equiv F(\lambda). \tag{6.21}$$

Siccome

$$\langle [A, B] \rangle^* = -\langle [A, B] \rangle \tag{6.22}$$

è una quantità puramente immaginaria, si può porre

$$\langle [A, B] \rangle \equiv i \langle C \rangle, \tag{6.23}$$

con $\langle C \rangle$ reale, e riconoscere che la funzione $F(\lambda)$ è reale. Affinché sia soddisfatta la disuguaglianza (6.21) per qualsiasi λ, occorre che il discriminante del trinomio di secondo grado $F(\lambda)$ non sia positivo:

$$(\langle C \rangle)^2 - 4(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \leq 0. \tag{6.24}$$

Con ciò resta dimostrata la (6.18).

Esercizio 6.1

Si ritrovi la prima delle (6.16) ponendo nella (6.18) $A = x$ e $B = p_x$.

Esercizio 6.2

Verificare che per le componenti dell'operatore momento angolare vale la relazione

$$\Delta L_i \Delta L_j \geq \tfrac{1}{2} \hbar |\epsilon_{ijk} \langle L_k \rangle|, \tag{6.25}$$

mentre per il modulo quadrato del momento angolare si ha:

$$\Delta L^2 \Delta L_i = 0. \tag{6.26}$$

[26] H.P. Robertson: *The uncertainty principle [Il principio di indeterminazione]*, Physical Review **34** (1929) 163–164.

Esercizio 6.3

Con riferimento alla (6.25), è possibile trovare situazioni in cui tutte e tre le componenti del momento angolare possono essere determinate contemporaneamente? Se sì, perché? [27]

Esempio 6.1

Si consideri una particella confinata all'interno di una buca di potenziale di dimensioni lineari d. L'indeterminazione della sua posizione è dunque $\Delta x = d$ e l'indeterminazione Δp della sua quantità di moto deve essere almeno dell'ordine di $\hbar/d$. Allora, *anche se il valor medio della sua quantità di moto è zero*, l'energia cinetica media della particella risulta almeno dell'ordine di

$$\overline{T} = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2md^2}. \tag{6.27}$$

IV.7 Pacchetto di minima indeterminazione

Ha interesse costruire il pacchetto di onde corrispondente alla situazione in cui si realizza la condizione di minima indeterminazione. [28] Nel caso che gli operatori A e B nella (6.18) siano, rispettivamente, gli operatori di posizione x e di quantità di moto $p = \hbar k$, per lo stato in questione deve essere:

$$\Delta x\, \Delta k = \tfrac{1}{2}. \tag{7.1}$$

La condizione di minima indeterminazione si realizza quando la funzione $F(\lambda)$ definita nella (6.21) raggiunge il suo minimo. Ciò avviene per

$$\lambda = \lambda_{min} = -\frac{i}{2}\frac{\langle [A, B]\rangle}{(\Delta B)^2}. \tag{7.2}$$

Lo stato di minima indeterminazione è allora descritto da una Ψ che soddisfa la (6.21) con $\lambda = \lambda_{min}$, cioè

$$(a + ib\lambda_{min})\Psi = 0. \tag{7.3}$$

Si assumano

$$\langle A\rangle = \langle x\rangle = 0, \quad \langle B\rangle = \langle p\rangle = \hbar k_0 \tag{7.4}$$

[27] Edward Uhler Condon (1902–1974) aveva sollevato l'obiezione che non sempre si verifica l'impossibilità di misurare con estrema precisione due osservabili associate a operatori non commutanti. Il teorema dimostrato da Howard Percy Robertson (1903–1961) chiarisce che le eccezioni di Condon sono dovute alla particolare funzione d'onda che interviene nel calcolo delle indeterminazioni: se lo stato del sistema coincide con un autostato di L_z appartenente all'autovalore 0, in quello stato si ha $(\Delta L_x)(\Delta L_y) = 0$.
E. U. Condon: *Remarks on uncertainty relations [Osservazioni sulle relazioni di indeterminazione]*, Science **69** (1929) 573-574.

[28] E.H. Kennard: *Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen [Meccanica quantistica di tipi semplici di moto]*, Zeitschrift für Physik **44** (1927) 326–352.

e quindi

$$a = x, \qquad b = p - \hbar k_0. \tag{7.5}$$

Perciò dalla (7.2), con la (7.1), risulta

$$\lambda_{min} = -\frac{i}{2}\frac{\langle [x,p]\rangle}{(\Delta p)^2} = \frac{\hbar}{2(\Delta p)^2} = \frac{2}{\hbar}(\Delta x)^2. \tag{7.6}$$

Nello spazio delle posizioni la (7.3) diventa un'equazione differenziale per la $\Psi(x)$ ($\Psi(x) \equiv \Psi(x, t = 0)$):

$$\left[x + \frac{2i}{\hbar}(\Delta x)^2\left(-i\hbar\frac{d}{dx} - \hbar k_0\right)\right]\Psi(x) = 0, \tag{7.7}$$

che ha per soluzione

$$\Psi(x) = c\exp\left[-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2} + ik_0 x\right]. \tag{7.8}$$

La costante c si determina per normalizzazione della Ψ:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx|\Psi(x)|^2 = 1. \tag{7.9}$$

Utilizzando l'integrale di Poisson,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \tag{7.10}$$

si ottiene

$$c = [\sqrt{2\pi}(\Delta x)]^{-\frac{1}{2}}. \tag{7.11}$$

La funzione d'onda (7.8) corrisponde effettivamente all'ipotesi (7.4) di una particella con quantità di moto media uguale a $\hbar k_0$ e con posizione media nell'origine. La densità di probabilità che ne risulta,

$$\rho(x) \equiv |\Psi(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\Delta x)}\exp\left[-\frac{x^2}{2(\Delta x)^2}\right], \tag{7.12}$$

è infatti di tipo gaussiano centrata in $x = 0$ e con larghezza Δx.

Esercizio 7.1

Utilizzando la funzione (7.8) si verifichino le relazioni

$$\langle x\rangle = 0, \qquad \langle (x - \langle x\rangle)^2\rangle = (\Delta x)^2,$$

in accordo con le premesse (7.4).

La $\rho(x)$ data dalla (7.12) è del tipo di funzioni che permettono di definire la delta di Dirac (cfr. eq. (A.26)). Pertanto è

$$\lim_{\Delta x \to 0} \rho = \delta(x). \tag{7.13}$$

Ciò corrisponde alla situazione di una particella perfettamente localizzata in $x = 0$ con $\Delta x = 0$.

Esercizio 7.2

Che cosa succede alla (7.8) e quanto vale Δk, se $\Delta x \to \infty$?

Si consideri ora la situazione nello spazio degli impulsi, prendendo la trasformata di Fourier della (7.8):

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \Psi(x)\, e^{-ikx}.$$

Utilizzando la (7.1), la (7.11) e l'integrale derivato da quello di Poisson (7.10),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-ax^2+ibx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\, e^{-b^2/4a}, \tag{7.14}$$

si ottiene

$$A(k) = \frac{1}{[\sqrt{2\pi}(\Delta k)]^{1/2}} \exp\Big[-\frac{(k-k_0)^2}{4(\Delta k)^2}\Big]. \tag{7.15}$$

Il pacchetto di minima indeterminazione ha dunque forma gaussiana anche nello spazio degli impulsi: esso risulta centrato in k_0, come nelle ipotesi (7.4).

Esercizio 7.3

Verificare che il pacchetto di onde (7.15) è normalizzato:

$$\int dk |A(k)|^2 = 1.$$

Esercizio 7.4

Per il pacchetto di onde (7.15) verificare che sussistono le relazioni seguenti:

$$\langle k \rangle = k_0, \qquad \langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle = (\Delta k)^2.$$

Esercizio 7.5

Se $\Delta k \to 0$ nella (7.15), che espressione acquista la Ψ? Confrontare il risultato con quello dell'Esercizio 7.2.

La relazione di indeterminazione (7.1) viene modificata durante l'evoluzione temporale del pacchetto di onde. Se la (7.8) è la funzione d'onda di una particella *libera* all'istante $t = 0$,

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk A(k)\, e^{ikx}, \tag{7.16}$$

a un istante t successivo si ha

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk A(k,t)\, e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk A(k)\, e^{i(kx-\omega t)},$$

dove $\omega = \hbar k^2/2m$ (cfr. eq. (III.7.1)). Utilizzando la (7.15) per $A(k)$ e con la sostituzione $k \to k - k_0$, si ha

$$\Psi(x,t) = c\sqrt{\alpha(t)}\exp\Big[-\alpha(t)(\Delta k)^2\Big(x - \frac{\hbar k_0}{m}t\Big)^2\Big]e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}, \tag{7.17}$$

dove $\omega_0 = \hbar k_0^2/2m$ e

$$\alpha(t) = \Big[1 + i\frac{2\hbar(\Delta k)^2}{m}t\Big]^{-1}. \tag{7.18}$$

La (7.17) è un'onda piana monocromatica, di vettore d'onda k_0, con un'ampiezza gaussiana nella variabile $x - (\hbar k_0/m)t$.

La densità di probabilità di presenza della particella all'istante t è

$$\rho(x,t) \equiv |\Psi(x,t)|^2 = c^2|\alpha(t)|\exp\Big[-[\alpha(t) + \alpha^*(t)](\Delta k)^2\Big(x - \frac{\hbar k_0}{m}t\Big)^2\Big]. \tag{7.19}$$

La $\rho(x,t)$ è ancora una distribuzione gaussiana in x, ma è centrata intorno al valore di x raggiunto nel tempo t dalla particella che si muove dall'origine con velocità $v_0 = \hbar k_0/m$.

Esercizio 7.6

Verificare che all'istante t risulta

$$\langle x\rangle_t = \frac{\hbar k_0}{m}t. \tag{7.20}$$

Esercizio 7.7

Qual è il significato fisico della (7.20)?

Lo scarto quadratico medio per la variabile di posizione all'istante t risulta:

$$(\Delta x)_t^2 \equiv \langle (x - \langle x\rangle_t)^2\rangle = \langle x^2\rangle_t - \langle x\rangle_t^2 = \frac{1}{4(\Delta k)^2}\Big[1 + \Big(\frac{2\hbar(\Delta k)^2}{m}\Big)^2 t^2\Big]. \tag{7.21}$$

Lo scarto quadratico medio aumenta nel tempo, indicando un allargamento del pacchetto di onde, con conseguente diminuzione della precisione con cui risulta determinata la posizione della particella. Anche se si è partiti all'istante $t = 0$ con il pacchetto di minima indeterminazione (7.1), il termine dipendente dal tempo nella (7.21) impone all'istante t:

$$\Delta x\,\Delta k \geq \tfrac{1}{2}. \tag{7.22}$$

Naturalmente lo sparpagliamento del pacchetto diventa sensibile per tempi

$$t \gtrsim \frac{m}{2\hbar(\Delta k)^2}.$$

In tali condizioni la (7.21) diventa

$$(\Delta x)_t \simeq \frac{\hbar \Delta k}{m} t. \tag{7.23}$$

D'altra parte in una descrizione classica non si avverte lo sparpagliamento del pacchetto, perché $(\Delta x)_t$ resta piccolo rispetto allo spostamento del baricentro del pacchetto:

$$(\Delta x)_t \ll \frac{\hbar k_0}{m} t.$$

Per la (7.23) ciò implica anche una buona definizione dell'impulso:

$$(\Delta k) \ll k_0. \tag{7.24}$$

Combinando allora la (7.22) e la (7.24), perché valga una descrizione classica si deve avere

$$(\Delta x)_t \geq \frac{1}{2\Delta k} \gg \frac{1}{2k_0} \equiv \frac{1}{4\pi} \lambda_0, \tag{7.25}$$

dove λ_0 è la lunghezza d'onda di de Broglie associata al moto del pacchetto (o della particella). Questo risultato mette in evidenza ancora una volta il ruolo della lunghezza d'onda di de Broglie della particella: fintanto che questa rimane piccola rispetto all'indeterminazione di posizione, non si è sensibili agli effetti quantistici e si può procedere tranquillamente secondo la fisica classica. Si impone invece la descrizione quantistica quando si riesce ad apprezzare uno sparpagliamento del pacchetto di onde confrontabile con la lunghezza d'onda di de Broglie, come succede in fisica atomica e nucleare.

IV.8 Relazione di indeterminazione per energia e tempo

La relazione di indeterminazione valida per posizione e quantità di moto, a livello di funzione d'onda, è una proprietà degli sviluppi di Fourier. Una funzione periodica, per esempio della variabile x, viene sviluppata in serie di funzioni della variabile coniugata k; più essa è concentrata nello spazio delle posizioni, più numerosi sono i valori di k che entrano nello sviluppo di Fourier, e viceversa. Nello stabilire la relazione di indeterminazione era inteso finora che le due variabili coniugate fossero associate a operatori che non commutano e quindi a osservabili fisiche incompatibili dal punto di vista di una loro precisa misurazione. Però la proprietà matematica è di tipo generale e riguarda qualunque tipo di funzione sviluppabile in serie di Fourier. Perciò, anche se in meccanica quantistica, come in fisica classica, il tempo t viene assunto quale parametro di evoluzione, senza essere associato ad alcuna osservabile, si può lo stesso stabilire una sorta di principio di indeterminazione anche per la variabile tempo, t, e la sua coniugata, ω, che rappresenta una frequenza.

Sia dunque data una funzione periodica del tempo $\Psi(t)$ e la si sviluppi in serie di Fourier:

$$\Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d\omega A(\omega)\, e^{-i\omega t}. \tag{8.1}$$

Come per la (III.7.4), se è

$$\int dt |\Psi(t)|^2 = 1, \tag{8.2}$$

è anche

$$\int d\omega |A(\omega)|^2 = 1. \tag{8.3}$$

Si consideri ad esempio il caso di un segnale costante di durata limitata (fig. 8.1):

$$\Psi(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{t_0}}, & -\frac{1}{2}t_0 \leq t \leq \frac{1}{2}t_0, \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \tag{8.4}$$

Si ottiene:

$$A(\omega) = \sqrt{\frac{t_0}{2\pi}} \frac{\sin \frac{1}{2}\omega t_0}{\frac{1}{2}\omega t_0}. \tag{8.5}$$

La distribuzione in frequenze del segnale è dunque concentrata, con un picco pronunciato intorno al valore $\omega = 0$. Siccome deve valere sempre la normalizzazione (8.3), al variare di t_0 varia la larghezza del picco di $A(\omega)$ all'origine e di conseguenza anche la sua altezza. La larghezza, $\Delta\omega$, può essere stimata dalla posizione degli zeri di $A(\omega)$ più vicini all'origine:

$$\Delta\omega = 4\pi/t_0. \tag{8.6}$$

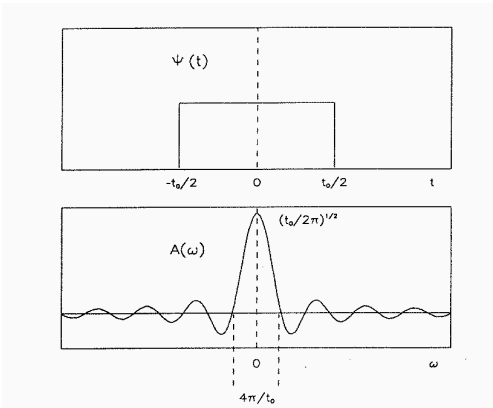

Fig. 8.1 Segnale costante di durata limitata e suo spettro di frequenze.

Essa diventa tanto più ampia quanto più breve risulta il segnale, e viceversa. Indicando con $\Delta t = t_0$ la durata del segnale, si ha dunque

$$\Delta\omega\Delta t = 4\pi. \tag{8.7}$$

Questo risultato è in accordo con le relazioni di indeterminazione che prevedono in generale

$$\Delta\omega\,\Delta t \gtrsim \tfrac{1}{2}. \tag{8.8}$$

Esercizio 8.1

Verificare che per un segnale gaussiano nel tempo, del tipo

$$\Psi(t) = \frac{1}{[\sqrt{2\pi}(\Delta t)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{4(\Delta t)^2}\right], \tag{8.9}$$

la trasformata di Fourier risulta

$$A(\omega) = \frac{1}{[\sqrt{2\pi}(\Delta\omega)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{\omega^2}{4(\Delta\omega)^2} + i\omega t_0\right], \tag{8.10}$$

dove

$$\Delta\omega\Delta t = \tfrac{1}{2}. \tag{8.11}$$

Esercizio 8.2

Verificare che per il segnale gaussiano dell'Esercizio precedente si può definire la durata Δt del segnale in termini di scarto quadratico medio,

$$(\Delta t)^2 = \int dt\ \big(t - \langle t\rangle\big)^2\,|\Psi(t)|^2. \tag{8.12}$$

Analogamente, verificare che la larghezza di banda $\Delta\omega$ del segnale in ω risulta

$$(\Delta\omega)^2 = \int d\omega\ \big(\omega - \langle\omega\rangle\big)^2\,|A(\omega)|^2. \tag{8.13}$$

Se si trasforma la (8.8) nella descrizione ondulatoria, in cui l'energia di una particella (o di un'onda) è definita dalla relazione

$$E = \hbar\omega, \tag{8.14}$$

si ha

$$\Delta E\,\Delta t \gtrsim \tfrac{1}{2}\hbar. \tag{8.15}$$

La (8.15) rappresenta la relazione di indeterminazione per energia e tempo, la cui interpretazione deriva dalle proprietà degli sviluppi di Fourier: un pacchetto di onde deve avere una durata infinita ($\Delta t \to \infty$) per rappresentare una particella con energia E ben definita ($\Delta E = 0$). Altrimenti un treno di onde di durata finita Δt implica necessariamente una sovrapposizione di ω. Ciò significa che se lo stato di un sistema quantistico ha vita limitata Δt, esso non è uno stato stazionario con una precisa energia, ma possiede una probabilità $P = 1/\Delta t$ di decadere, legata all'indeterminazione ΔE della sua energia:

$$P \sim \frac{2\Delta E}{\hbar}. \tag{8.16}$$

Di conseguenza, lo spettro di frequenze associato alla (8.1) ha una larghezza di riga data da $\Delta\omega$, in accordo con la (8.8).

In altre parole, il tempo di osservazione di un evento quantistico ne precisa la definizione energetica: se l'evento si riferisce a un sistema stabile, la definizione energetica è in linea di principio possibile con un tempo di osservazione illimitato; se il sistema è instabile, la limitazione (8.15) è di natura intrinseca ed ineliminabile. Lo stato quasi-stazionario (4.10) soddisfa la (8.15), in base alla (4.9), con $\Delta t = T$ e $\Delta E = \frac{1}{2}\epsilon$.

IV.9 Commutabilità e compatibilità

In alcuni esempi del paragrafo 2 le autofunzioni di un operatore autoaggiunto risultano essere autofunzioni anche di un altro operatore autoaggiunto che commuta con il primo. Ciò avviene per esempio con le funzioni (2.42), le armoniche sferiche autofunzioni di L^2, ma anche di L_z. Questa proprietà non si verifica solo per le autofunzioni proprie, ma anche per autofunzioni improprie come nel caso (2.84) dell'insieme di autofunzioni di p^2 che sono combinazioni lineari di autofunzioni improprie di p.

In realtà vale il seguente *teorema*: condizione necessaria e sufficiente perché due operatori autoaggiunti A e B definiti in $\mathcal{H}$ abbiano un insieme completo di autofunzioni simultaneo è che sia

$$[A, B] = 0. \tag{9.1}$$

Infatti la condizione è necessaria. Siano

$$Au_n = a_n u_n, \qquad Bu_n = b_n u_n.$$

Allora è anche

$$(AB - BA)u_n = 0.$$

Quindi anche per ogni $f \in \mathcal{H}$, che si può pensare come combinazione lineare delle u_n, risulta

$$(AB - BA)f = 0, \qquad \forall f \in \mathcal{H},$$

da cui l'asserto.

La (9.1) è anche sufficiente. Si consideri dapprima il caso di spettro semplice. Allora se

$$Au_n = a_n u_n,$$

è anche

$$A(Bu_n) = B(Au_n) = Ba_n u_n = a_n(Bu_n),$$

cioè Bu_n è autofunzione di A appartenente allo stesso autovalore a_n; dato che lo spettro è semplice, Bu_n deve essere proporzionale a u_n,

$$Bu_n = b_n u_n,$$

come dovevasi.

Nel caso di degenerazione, a_n è un autovalore con degenerazione di ordine r. Ancora si ottiene

$$A(Bu_n) = a_n(Bu_n).$$

Ora però Bu_n non è proporzionale a u_n, bensì appartiene al sottospazio $\mathcal{H}_n$ a r dimensioni, sotteso dalle r autofunzioni u_n di A appartenenti allo stesso autovalore a_n. Pertanto è possibile esprimere Bu_n sulla base di tali autofunzioni:

$$Bu_n = \sum_{m=1}^{r} c_{nm} u_m.$$

D'altra parte, per ogni $f = \sum_{n=1}^{r} d_n u_n \in \mathcal{H}_n$, è

$$Bf = B\sum_{n=1}^{r} d_n u_n = \sum_{n=1}^{r} d_n(Bu_n),$$

cioè

$$Bf = \sum_{n=1}^{r}\sum_{m=1}^{r} d_n c_{nm} u_m. \tag{9.2}$$

La funzione f è autofunzione di A in quanto per costruzione è combinazione lineare di autofunzioni appartenenti allo stesso autovalore di A; essa diventa anche autofunzione di B se nella (9.2) si riesce a porre:

$$\sum_{n=1}^{r} d_n c_{nm} = b d_m.$$

Questa condizione si soddisfa diagonalizzando la matrice dei coefficienti c_{nm}. A tale scopo la condizione di solubilità risulta

$$\det|c_{nm} - b\delta_{nm}| = 0,$$

che fornisce r radici per l'incognita b. In corrispondenza di ognuna delle radici b_n i coefficienti $d_m^{(n)}$ ($n = 1, 2, \ldots, r$) permettono di definire

$$v_n = \sum_{m=1}^{r} d_m^{(n)} u_m.$$

Le r soluzioni v_n sono autofunzioni di B,

$$Bv_n = b_n \sum_{m=1}^{r} d_m^{(n)} u_m = b_n v_n,$$

e anche autofunzioni di A,

$$Av_n = \sum_{m=1}^{r} d_m^{(n)} A u_m = \sum_{m=1}^{r} d_m^{(n)} a_n u_m = a_n \sum_{m=1}^{r} d_m^{(n)} u_m = a_n v_n,$$

in quanto per ipotesi le u_n nel sottospazio $\mathcal{H}_n$ appartengono tutte allo stesso autovalore a_n. Con ciò resta dimostrato il teorema.

Se un sistema si trova in un autostato simultaneo di due operatori autoaggiunti, le misure delle corrispondenti variabili dinamiche forniscono i corrispondenti autovalori. Le due variabili dinamiche sono perciò *compatibili*, nel senso che possono essere misurate con estrema precisione, simultaneamente o in rapida successione una dopo l'altra, senza produrre disturbo allo stato del sistema che continua a coincidere con un autostato simultaneo dei due operatori associati alle variabili in questione. Il teorema ora dimostrato completa il quadro offerto dal principio di indeterminazione relativo a due osservabili che invece *non* commutano e che quindi *non* sono compatibili ai fini di una misurazione precisa per entrambe.

Il presente teorema sottolinea anche la necessità di individuare l'*insieme completo di operatori che commutano* $(A, B, C, \ldots)$, in quanto esiste un solo autostato simultaneo di questo insieme di operatori che appartiene agli autovalori corrispondenti $(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)$ e ne viene completamente specificato. In particolare, gli autostati di H sono anche autostati degli operatori che commutano con H e che quindi sono costanti del moto. Una misurazione precisa effettuata su un insieme completo di osservabili che commutano rappresenta l'*osservazione massima* possibile sul sistema, perché fornisce il massimo di informazione che si possa ottenere simultaneamente sul sistema: ne definisce lo stato dinamico cui corrisponde la caratterizzazione della sua funzione d'onda a un certo istante. Se l'insieme completo di operatori che commutano comprende la hamiltoniana, questa situazione è analoga a quanto succede in meccanica classica per un sistema integrabile (cfr. eq. (I.1.49)).

IV.10 Valori medi ed equazioni del moto

Data l'equazione di Schrödinger nella forma (III.7.25), in cui l'operatore hamiltoniano è da considerarsi autoaggiunto,

$$H = H^\dagger, \tag{10.1}$$

e data una variabile dinamica classica cui viene associato un operatore A pure autoaggiunto,

$$A = A^\dagger, \tag{10.2}$$

si definisce valore medio (o valore di aspettazione di A) su Ψ la quantità

$$\langle A\rangle \equiv \langle\Psi|A|\Psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\,\Psi^*(\boldsymbol{r},t)A\;\Psi(\boldsymbol{r},t). \tag{10.3}$$

Anche senza dipendenza esplicita dal tempo da parte di A, la (10.3) dipende dal tempo attraverso la Ψ. Pertanto si può calcolare la variazione temporale del valore medio $\langle A\rangle$, utilizzando l'equazione di Schrödinger:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle A\rangle &= \int d\boldsymbol{r}\,\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}A\Psi + \int d\boldsymbol{r}\,\Psi^*\frac{\partial A}{\partial t}\Psi + \int d\boldsymbol{r}\,\Psi^* A\frac{\partial\Psi}{\partial t}\\ &= -\frac{1}{i\hbar}\int d\boldsymbol{r}\,(H\Psi)^* A\Psi + \int d\boldsymbol{r}\,\Psi^*\frac{\partial A}{\partial t}\Psi + \frac{1}{i\hbar}\int d\boldsymbol{r}\,\Psi^* A(H\Psi),\end{aligned}$$

dove l'operatore $\partial A/\partial t$ è definito eseguendo la derivazione rispetto al parametro t eventualmente presente nell'espressione analitica di A. In definitiva si ha

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle - \frac{i}{\hbar}\langle[A,H]\rangle. \tag{10.4}$$

Questo risultato generalizza il teorema di Ehrenfest del paragrafo III.6.

Esercizio 10.1

Utilizzando i risultati dell'Esercizio 1.10 ritrovare dalla (10.4) gli enunciati del teorema di Ehrenfest.

Se A non dipende esplicitamente dal tempo, si ottiene:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle[A,H]\rangle. \tag{10.5}$$

Se inoltre A commuta con la hamiltoniana,

$$[A,H] = 0, \tag{10.6}$$

ne deriva

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = 0, \tag{10.7}$$

cioè la variabile dinamica cui è associato l'operatore A è una costante del moto.

Il risultato (10.4) può essere utilizzato per definire l'operatore dA/dt mediante la relazione:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \int d\boldsymbol{r}\, \Psi^* \frac{dA}{dt}\Psi. \tag{10.8}$$

Dal confronto tra (10.4) e (10.8) segue

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}[A, H]. \tag{10.9}$$

Questa relazione ha la stessa struttura dell'equazione di moto classica (I.1.19) pur di far corrispondere la parentesi di Poisson classica al commutatore quantistico:

$$\{A, H\} \longleftrightarrow -\frac{i}{\hbar}[A, H]. \tag{10.10}$$

La corrispondenza tra parentesi di Poisson per le variabili dinamiche classiche e commutatori per gli operatori autoaggiunti quantistici è un aspetto del principio di corrispondenza che ha ispirato tutta la costruzione della meccanica ondulatoria. In questo approccio si desiderava conservare la struttura formale della meccanica analitica e delle sue equazioni di moto, reinterpretando le variabili dinamiche classiche come operatori che dovevano soddisfare la (10.9). La (10.9) e la (10.4) erano state proposte nel 1925 da Born, Heisenberg e Jordan [29] in un approccio apparentemente diverso (la cosiddetta *meccanica delle matrici*). Fu lo stesso Schrödinger a riconoscere, [30] tramite la (10.4), l'equivalenza della (10.9) con l'approccio proposto con la sua equazione. [31]

Esempio 10.1

Il *teorema del viriale* in meccanica classica stabilisce una relazione generale tra il valor medio dell'energia cinetica e quello dell'energia potenziale:

$$2\langle T\rangle = \langle|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\nabla}V(\boldsymbol{r})|\rangle. \tag{10.11}$$

Esso si dimostra calcolando la *media temporale* della quantità $d(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})/dt$, che per moti periodici si azzera.

---

[29] Cfr. n. 5 e n. 6 p. 98.

[30] Cfr. n. 6 p. 142.

[31] In un intervista il 17 ottobre 1962 registrata in *Archive for the history of quantum mechanics*, M. Born confessa: "esprimemmo l'energia come d/dt e scrivemmo la regola di commutazione per energia e tempo applicando l'operatore $t\, d/dt - d/dt\, t$ a una funzione di t; era assolutamente lo stesso che per gli operatori q e p. Ma non lo vedemmo. E non potrò mai perdonarmi: se lo avessimo fatto, avremmo avuto immediatamente l'intera meccanica ondulatoria dalla meccanica quantistica alcuni mesi prima di Schrödinger".

Il teorema del viriale vale anche in meccanica quantistica e può essere dimostrato calcolando il *valore di aspettazione* dell'operatore $d(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})/dt$,

$$\left\langle \left| \frac{d}{dt}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p} \right| \right\rangle = \frac{d}{dt}\langle|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}|\rangle,$$

che si azzera su autostati della hamiltoniana. Infatti, se si usano autostati della hamiltoniana, si ha

$$\langle\Psi|[\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p},H]|\Psi\rangle = (E-E)\langle\Psi|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}|\Psi\rangle = 0,$$

per cui

$$\frac{d}{dt}\langle|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}|\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle|[\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p},H]|\rangle = 0.$$

D'altra parte

$$[\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p},H] = 2i\hbar T - i\hbar\left[\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\nabla}V(\boldsymbol{r}\right],$$

per cui risulta dimostrata la (10.11).

Esercizio 10.2

Nella dimostrazione del teorema del viriale quantistico fa differenza partire dall'operatore $\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}$ o dall'operatore $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}$?

Esercizio 10.3

Verificare che anche in meccanica quantistica vale la relazione

$$2\langle T\rangle = \langle|n\,V|\rangle, \tag{10.12}$$

valida per un potenziale a simmetria sferica del tipo $V(r) = r^n$.

IV.11 Riassunto dei postulati

1. Ad ogni sistema fisico è associato un opportuno spazio di Hilbert $\mathcal{H}$. Ogni stato del sistema è rappresentato da un elemento $\Psi \in \mathcal{H}$, con $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$, che contiene tutte le informazioni sul sistema.
2. Ad ogni grandezza fisica osservabile è associato un opportuno operatore autoaggiunto A nello spazio $\mathcal{H}$. Per osservabili aventi analogo classico, funzioni cioè della posizione $\boldsymbol{r}$ e della quantità di moto $\boldsymbol{p}$ (oltre che eventualmente del tempo t), la regola per la costruzione dell'operatore A nella rappresentazione delle posizioni è:

$$A(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t) \to A(\boldsymbol{r},-i\hbar\boldsymbol{\nabla};t).$$

3. L'evoluzione temporale di Ψ è governata dall'equazione di Schrödinger:
$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi,$$
dove H è l'operatore hamiltoniano.
4. L'insieme degli autovalori $\{\alpha\}$ dell'operatore autoaggiunto A costituisce l'insieme dei possibili risultati di una misurazione dell'osservabile del sistema associata ad A. Per effetto della misurazione, lo stato del sistema viene precipitato nel particolare autostato u_α di A appartenente all'autovalore α misurato.
5. Prima di ogni misurazione, lo stato del sistema è esprimibile solo come combinazione lineare degli autostati di A. Nel caso generale in cui A possiede uno spettro sia discreto, sia continuo, si ha
$$\Psi = \sum_n c_n(t)u_n + \int d\alpha\, c(\alpha,t)u_\alpha,$$
con
$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_n |c_n(t)|^2 + \int d\alpha |c(\alpha,t)|^2 = 1.$$
La probabilità che un'osservazione di A all'istante t fornisca il valore α_n o un valore compreso tra α e $\alpha + d\alpha$ è, rispettivamente,
$$|c_n(t)|^2 = |\langle u_n|\Psi\rangle|^2, \qquad |c(\alpha,t)|^2 d\alpha = |\langle u_\alpha|\Psi\rangle|^2 d\alpha.$$

IV.12 Alcuni commenti: da Laplace a Heisenberg

Il superamento della crisi della fisica classica mediante lo sviluppo della meccanica quantistica ha introdotto nel rapporto tra l'osservatore e la realtà fisica un ribaltamento di prospettiva che comporta, in ultima analisi, la sostituzione di uno statuto scientifico nuovo a quello ormai fatto proprio dal senso comune dopo oltre tre secoli di lavoro scientifico da Galilei e Newton in poi. Il metodo scientifico da loro proposto si basa sulla descrizione matematica dei fenomeni naturali e presuppone tre ingredienti: la *realtà* che offre i dati empirici da studiare, i *principi della teoria* che descrive e interpreta i dati, il *riscontro sperimentale* che stabilisce la corrispondenza tra risultati della teoria e le osservazioni della realtà. A fondamento dello statuto della fisica classica si collocano i tre principi della dinamica che possono essere qui ricordati nel loro bel latino originale usato nel 1687 da Newton nei suoi *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* e il cui significato profondo va ben al di là del loro utilizzo tecnico per studiare il moto dei corpi materiali.[32]

[32] Primo principio. *Ogni corpo persevera nel suo stato di quiete o di moto rettilineo uniforme a meno che sia costretto a mutare il suo stato da parte di forze impresse dall'esterno.*
Secondo principio. *La variazione del moto è proporzionale alla forza motrice impressa e avviene secondo la direzione lungo la quale quella forza è impressa.*
Terzo principio. *La reazione è sempre uguale e contraria all'azione: ossia le azioni reciproche tra due corpi sono sempre uguali e dirette in senso opposto.*

Lex I. *Corpus omne perseverare in statu suo quiescendi vel movendi uniformiter in directum, nisi quatenus illud a viribus impressis cogitur statum suum mutare.*

Lex II. *Mutationem motus proportionalem esse vi motrici impressae et fieri secundum lineam rectam qua vis illa imprimitur.*

Lex III. *Actioni contrariam semper et aequalem esse reactionem: sive corporum duorum actiones in se mutuo semper esse aequales et in partes contrarias dirigi.*

Con la prima legge, all'interno dell'insieme di tutti i possibili sistemi di riferimento, per la descrizione cinematica si definiscono e si privilegiano quelli inerziali. In tal modo resta invariata la descrizione fatta da un osservatore inerziale qualsiasi (per esempio uno fermo rispetto alle cosiddette stelle fisse o solidale con la radiazione di fondo dell'universo) e uno che si muove di moto rettilineo e uniforme rispetto al precedente. Ciò è garanzia di *oggettività* delle leggi fisiche, cioè della loro validità indipendentemente dal soggetto osservatore il cui ruolo diventa quello di un semplice spettatore.

La seconda legge stabilisce un legame tra la causa che genera il cambiamento e l'effetto che si ottiene sul moto dei corpi. Essa richiama la *causa efficiens* di aristotelica memoria affermando un principio di causalità che regola i fenomeni. In tal modo i fenomeni, a priori misteriosi, caotici e forse anche magici, vengono ordinati in base a una pura connessione di cause ed effetti, premessa per una spiegazione razionale. Nelle leggi che governano l'evoluzione temporale di un sistema fisico la situazione iniziale determina univocamente il comportamento futuro e si stabilisce quindi il *determinismo* delle leggi della fisica.

La terza legge sull'azione reciproca tra due corpi consente di ridurre la dinamica di un sistema complesso, costituito da molte particelle, agli effetti elementari delle loro mutue interazioni. Essa quindi favorisce quella pratica scientifica, nota come *riduzionismo*, per la quale le proprietà globali sono univocamente determinate dalle interazioni tra i componenti elementari.

Lo statuto della fisica classica dunque comporta *oggettività*, *determinismo* e *riduzionismo* e si è affermato come il paradigma per ogni disciplina scientifica fino ai nostri giorni, con indubbio successo, ma anche con le esasperazioni dello scientismo.

Va osservato che le leggi del moto sono anche invarianti se si inverte il senso di scorrimento del tempo. Ciò significa che, secondo queste leggi, l'evoluzione nel tempo di un sistema dinamico viene ripercorsa esattamente a ritroso, se nelle equazioni che governano il moto formalmente si inverte il senso di scorrimento del tempo. Questo artificio matematico, unito alle proprietà sopra ricordate, consentiva a Laplace la celebre affermazione citata all'inizio del Capitolo I.

Però dalla fenomenologia d'inizio Novecento emerge il dualismo onda-particella, consistente nel comportamento corpuscolare della luce e in generale della cosiddetta radiazione, quale descritta dalle equazioni di Maxwell, e nel comportamento duale ondulatorio delle cosiddette particelle, quali descritte dalla meccanica di Galilei e Newton.

Quando si parla di comportamento corpuscolare si intende possibile la descrizione in termini di posizione e quantità di moto, cioè di quelle due quantità fisiche osservabili che forniscono l'informazione massimale per la particella, determinandone in modo esaustivo lo stato, e che, note a un certo istante, lo sono anche a un qualunque altro istante se si

conoscono le forze che agiscono sulla particella stessa. Il comportamento corpuscolare della radiazione, che si manifesta in trasferimenti di energia quantizzata, improvvisi e localizzati in modo impredicibile, ha dato origine all'idea di fotone, il quanto di luce che si comporta come una particella con energia e quantità di moto determinati dalla frequenza e dalla lunghezza d'onda della radiazione.

Il comportamento ondulatorio caratterizza la propagazione di radiazione, cioè di onde elettromagnetiche e quindi anche della luce, ed è messo in evidenza da fenomeni di diffrazione e interferenza. In particolare, l'esperimento della doppia fenditura, eseguito da Young all'inizio dell'Ottocento, si è rivelato decisivo nell'indicare un comportamento ondulatorio della luce. In questo caso infatti la luce attraversa uno schermo in cui sono praticate due sottili fenditure opportunamente distanziate. L'intensità della luce raccolta su di uno schermo successivo si presenta modulata da picchi di massimo e di minimo alternati che raffigurano le frange di interferenza. Le frange osservate sullo schermo finale si spiegano solo con il passaggio simultaneo dell'onda attraverso le due fenditure e con l'interferenza generata dalla sovrapposizione delle ampiezze delle due onde che si ricombinano emergendo dalla doppia fenditura.

Attribuire un comportamento ondulatorio alle particelle significa assumere che, in un esperimento con le due fenditure, anche la distribuzione della posizione di arrivo delle particelle sullo schermo finale risulta modulata come le frange di interferenza. Tale comportamento, dapprima ipotizzato da de Broglie, si è poi manifestato davvero in esperimenti di diffrazione e di interferenza condotti con elettroni e atomi.[33]

Questo dualismo onda-particella è responsabile di due nuovi principi su cui si basa la nuova teoria.

Per la corretta descrizione della propagazione ondulatoria risulta essenziale il fatto che le equazioni di Maxwell coinvolgano in modo lineare le ampiezze dei campi elettrico e magnetico associati alla radiazione, mentre l'intensità della radiazione è legata in qualche modo al quadrato dell'ampiezza. Quando si compongono due ampiezze di campo che soddisfano le equazioni di Maxwell, si ottiene una nuova ampiezza che pure soddisfa le stesse equazioni. Ma la composizione può avvenire in concordanza o in opposizione di fase, col risultato che l'intensità risultante presenta, rispettivamente, un massimo o un minimo.

Questa virtù matematica riflette quanto succede con la composizione delle onde nell'esperimento delle doppia fenditura ed è una caratteristica fondamentale del comportamento ondulatorio. Perciò deve essere assunta come principio nella costruzione della meccanica quantistica, il "nuovo elettromagnetismo" auspicato da de Broglie per la descrizione del comportamento ondulatorio delle particelle. Il principio è detto *principio di sovrapposizione lineare*.

Conseguenza immediata del principio di sovrapposizione lineare è il fatto che lo stato di un sistema fisico può essere sempre pensato come risultante dalla combinazione di stati diversi, situazioni alternative, ma potenziali, nel senso che anche se appaiono tra di loro antagoniste (secondo la fisica classica) sono tutte realizzabili separatamente. Questo è

[33] A. Tonomura *et al.*: *loc. cit.* (n. 29 p. 114); F. Shimizu *et al.*: *loc. cit.* (n. 30 p. 116).

appunto quanto succede per l'elettrone che attraversa lo schermo con le due fenditure e che viene raccolto sullo schermo finale: il suo stato può essere pensato risultare dalla composizione dei due stati alternativi corrispondenti al passaggio attraverso l'una o l'altra fenditura. Nel formalismo, lo stato di una particella, o più in generale di un qualunque sistema fisico descritto con l'appropriato spazio di Hilbert, può essere sempre sviluppato come sovrapposizione di un insieme completo di stati che costituisce base nello spazio di Hilbert.

Un'altra conseguenza del duplice aspetto ondulatorio e particellare degli oggetti della fisica atomica è il *principio di indeterminazione*, scoperto da Heisenberg nel 1927 attraverso un'acuta analisi del formalismo quantistico, ma anche, e soprattutto, del modo con cui si stabiliscono i valori delle osservabili in una misurazione.

Riconducendosi all'analisi di quanto si osserva ed esaminando in particolare le tecniche possibili per misurare la posizione e la quantità di moto di una particella, Heisenberg scopre che la scelta del dispositivo utilizzato nella misurazione ne seleziona il comportamento corpuscolare o, in alternativa, quello ondulatorio, e quindi determina anche il tipo di informazione che si ottiene dall'esperimento: la precisione nella misura di posizione dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione con cui si illumina la particella e ciò rende la sua quantità di moto affetta da un'indeterminazione tanto maggiore quanto maggiore è la precisione della misura di posizione. Viceversa, in un esperimento atto a misurare la quantità di moto, la precisione della misura va a scapito della determinazione della posizione.

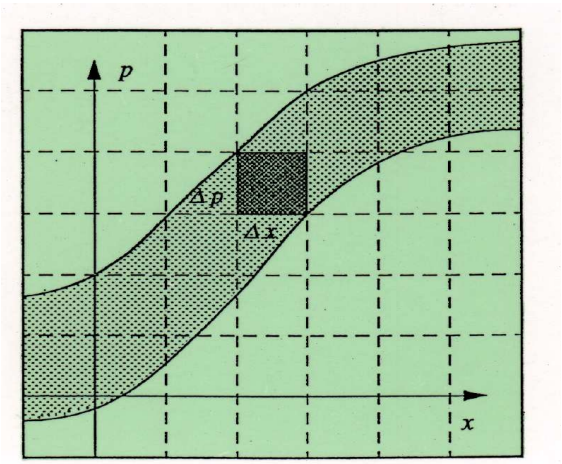

Fig. 12.1 A causa del principio di indeterminazione, in meccanica quantistica non è possibile conoscere esattamente l'atto di moto a un certo istante e il concetto di traiettoria nello spazio delle fasi perde di significato.

Misurazioni successive di posizione e quantità di moto non arricchiscono l'informazione sul moto della particella, come avviene in ambito classico; piuttosto, la successiva

determinazione della quantità di moto distrugge la conoscenza della posizione che si era accertata prima e, viceversa, la precisa determinazione della posizione esclude la determinazione della quantità di moto. In questo senso, posizione e quantità di moto sono variabili coniugate e risultano incompatibili ai fini della loro simultanea determinazione. Dai risultati della misurazione è quindi impossibile inferire l'atto di moto istantaneo della particella e fare predizioni sul suo atto di moto e sulla sua traiettoria (fig. 12.1). Nel formalismo della meccanica quantistica ciò è conseguenza del fatto che a variabili incompatibili corrispondono operatori che non commutano.

Il principio di indeterminazione stabilisce una difficoltà che non è frutto di ignoranza o di inadeguatezza dei dispositivi sperimentali usati nella misurazione; stabilisce piuttosto una difficoltà di principio, in quanto per ogni coppia di variabili coniugate il prodotto delle loro indeterminazioni non può essere inferiore a un fissato valore fornito dalle relazioni di indeterminazione scritte da Heisenberg. Questo valore è certamente molto piccolo e trascurabilissimo su scala quotidiana, in quanto coinvolge la costante di Planck che rappresenta un'azione non apprezzabile nel mondo macroscopico proprio della fisica classica. Tuttavia, quando le variazioni d'azione diventano confrontabili con la costante di Planck, il principio di indeterminazione non può essere ignorato e l'informazione massimale della fisica classica non è più raggiungibile in linea di principio: ci si deve limitare a calcolare la probabilità che una misurazione di posizione o di quantità di moto dia un certo valore, rimanendo impredicibile e non osservabile la traiettoria che la particella percorre tra due misurazioni successive: "nella formulazione precisa del principio di causalità: se conosciamo in modo preciso il presente, possiamo prevedere il futuro, non è falsa la conclusione, bensì la premessa. In linea di principio noi non possiamo conoscere il presente in tutti i suoi dettagli". [34]

"Mediante la meccanica quantistica viene stabilita definitivamente la non validità del principio di causalità." Così Heisenberg conclude l'analisi che gli ha permesso di scoprire le relazioni di indeterminazione. In realtà ogni aspetto dello statuto delle scienze viene ribaltato perché ad ognuno vengono a mancare le premesse che lo sostengono.

Se cade il principio di causalità e viene meno il determinismo della fisica classica, il singolo evento diventa impredicibile. Ciò comporta che non ha più senso parlare di valore di un'osservabile come di una proprietà oggettiva del sistema fin quando non la si è accertata con una misurazione. In realtà, ogni osservabile ha una dispersione di valori possibili prima dell'osservazione, e l'informazione massimale sul sistema è limitata alla determinazione dei valori di tutte e sole le osservabili compatibili secondo il principio di indeterminazione, di quelle osservabili cioè che sono associate all'insieme completo di operatori che commutano.

Nella definizione dello stato di una particella occorre decidere se si vuole ragionare in termini di posizione o di quantità di moto. In generale nella preparazione di un sistema occorre scegliere se si privilegia l'aspetto corpuscolare o quello ondulatorio. I due aspetti sono complementari e si escludono reciprocamente a seconda della scelta operata dall'osservatore. Il ruolo dell'osservatore diventa allora determinante nel definire il

[34] W. Heisenberg: *loc. cit.* (n. 7 p. 142).

fenomeno, cioè il comportamento apparente del sistema in esame e ciò che rappresenta l'oggetto della fisica quantistica.

Allora, alla luce del principio di indeterminazione e del comportamento duale delle onde-particelle viene meno anche la divisione concettuale tra osservatore e osservato, tipica di tutta l'analisi scientifica da Galilei in poi. Il fenomeno, cioè quanto ci appare, non è semplicemente la manifestazione ai nostri sensi di una realtà oggettiva, assoluta, indipendente dall'osservatore. È piuttosto l'incontro tra osservato e osservatore, è il risultato di una decisione autonoma dello sperimentatore che con il suo apparato di misura ha scelto di evidenziare uno degli aspetti col quale si può presentare l'osservato. Nella discussione di una realtà oggettiva, che esiste indipendentemente da chi ne fa esperienza, viene a mancare la premessa di un fenomeno indipendente dal soggetto che ne ha conoscenza.

Bohr parlava di *complementarità* degli aspetti ondulatorio e corpuscolare, [35] nel senso che uno esclude l'altro, ma entrambi sono necessari per comprendere il comportamento degli oggetti quantistici. Secondo il senso comune la particella è qualcosa di localizzato, qui ora, mentre l'onda è distribuita in modo continuo su tutto lo spazio e ogni sua parte è connessa, in un intreccio non locale, a tutto il resto dell'onda durante la sua propagazione. Ciò comporta effetti *non locali*, effetti cioè che non si possono descrivere prendendo in considerazione solo la porzione di spazio in esame, ma che possono essere influenzati da quanto avviene lontano. Questi effetti sono responsabili, per esempio, delle frange di interferenza nell'esperimento della doppia fenditura e sono diretta conseguenza del principio di sovrapposizione lineare che caratterizza il comportamento ondulatorio.

Se dunque vale una complementarità di descrizione degli oggetti quantistici, viene a mancare la premessa di fenomeni interpretabili localmente, che è alla base dell'approccio riduzionista allo studio della natura, e riaffiora piuttosto una visione olistica della realtà, nel senso che la realtà va piuttosto considerata nel suo insieme.

La misurazione ha un altro effetto straordinario. Si pensi per esempio di voler misurare la posizione. Prima della misurazione ogni posizione è possibile per lo stato del sistema in virtù del principio di sovrapposizione. A misurazione avvenuta e trovato un particolare valore di posizione, la sovrapposizione viene soppressa e lo stato del sistema risulta uno solo, quello corrispondente al valore di posizione trovato. Come chiarito da von Neumann, la misurazione proietta lo stato del sistema in quello corrispondente al valore dell'osservabile misurata. Questa proiezione è un atto irreversibile, imprevedibile nel suo esito finale e non descrivibile con l'equazione di Schrödinger che governa l'evoluzione temporale in meccanica quantistica. Inoltre, se prima della misurazione di posizione lo stato del sistema ha quantità di moto definita, dopo la determinazione della posizione se ne è perduta l'informazione. La misurazione determina il valore dell'osservabile misurata, ma contemporaneamente distrugge la precedente eventuale conoscenza che si aveva dell'osservabile coniugata. "Perciò ogni osservazione è una scelta all'interno di una completezza di possibilità, con restrizione di possibilità future". [36]

---

[35] N. Bohr: *loc. cit.* (n. 18 p. 101).

[36] W. Heisenberg: *loc. cit.* (n. 7 p. 142).

Tutte queste difficoltà, che sono di principio, contrappongono infine l'indeterminismo al determinismo della fisica classica, il ruolo attivo dell'osservatore alla pretesa di oggettività della realtà studiata dalla fisica classica, la partecipazione di tutta la realtà con effetti non locali al riduzionismo ipotizzato dalla fisica classica. Nella formazione del fenomeno come incontro tra osservatore e osservato si stabilisce poi un processo irreversibile che esclude la possibilità di risalire a ritroso lo scorrere del tempo ripercorrendo la storia passata in senso inverso.

Lo statuto della fisica classica risulta quindi minato alle fondamenta e totalmente ribaltato.

"Noi consideriamo la meccanica quantistica una teoria completa per la quale le ipotesi fisiche fondamentali non sono più suscettibili di modifica". Così Bohr e Heisenberg concludevano il loro intervento congiunto alla V Conferenza Solvay del 1927 a Bruxelles. [37]

Come è noto, Einstein era riluttante ad accettare l'interpretazione probabilistica introdotta dalla meccanica quantistica. Nel 1935 con Podolski e Rosen propose una situazione, nota poi come paradosso EPR dalle iniziali dei tre autori, [38] apparentemente in grado di aggirare il principio di indeterminazione.

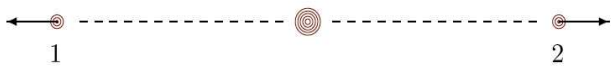

Fig. 12.2 Secondo il paradosso EPR, dalla misura della posizione della particella 1 e dalla successiva misura della sua quantità di moto si potrebbe inferire la posizione e la quantità di moto della particella 2, in violazione del principio di indeterminazione.

Posto che nella descrizione quantistica di una particella non è possibile conoscerne con estrema precisione simultaneamente la posizione e la quantità di moto, l'idea di Einstein, Podolsky e Rosen è di dedurne la conoscenza dalle misure di posizione e quantità di moto su un'altra particella. Si supponga infatti che le due particelle interagiscano tra di loro inizialmente e quindi si allontanino senza più interagire né tra di loro né con il resto dell'universo (fig. 12.2). Secondo le regole della meccanica quantistica si possono misurare con precisione quantità di moto totale e distanza relativa delle due particelle interagenti; misurando a un istante successivo la quantità di moto di una particella, si può determinare quella dell'altra dalla conservazione della quantità di moto totale. Si può anche misurare la posizione della stessa particella di cui si è misurata la quantità di moto: così facendo se ne altera la quantità di moto, ma non si altera la quantità di moto dell'altra particella lontana, della quale ora si può invece conoscere anche la posizione, a partire dalla sua quantità di moto e dalla separazione iniziale delle due particelle. In questo modo sembrerebbe possibile definire simultaneamente posizione e quantità di moto di una particella violando il principio di indeterminazione. Oppure si deve ammettere un'azione istantanea a distanza

[37] Cfr. n. 11 p. 100.

[38] Cfr. n. 16 p. 101.

che determina i parametri della seconda particella in conseguenza delle misure fatte sulla prima: "ogni elemento della realtà fisica deve avere una controparte nella teoria fisica ... Se, senza in alcun modo disturbare il sistema, possiamo predire con certezza (cioè con probabilità uguale a uno) il valore di una quantità fisica, deve esistere un elemento di realtà fisica corrispondente a questa quantità fisica" – sostengono gli autori del paradosso EPR. Dunque "partendo dall'ipotesi che la funzione d'onda dia una descrizione completa della realtà fisica, siamo arrivati alla conclusione che due quantità fisiche, rappresentate da operatori che non commutano, possono avere realtà simultaneamente". O cade il principio di indeterminazione o la meccanica quantistica non è una teoria completa. [39]

Il paradosso EPR vuole aggirare le conseguenze del principio di indeterminazione e dimostrare che la meccanica quantistica non può essere considerata una teoria completa. Esso si basa su tre ipotesi. La prima riguarda il *realismo*: la regolarità dei fenomeni osservati è provocata da qualche realtà fisica la cui esistenza è indipendente dall'osservatore. Ogni osservabile avrebbe davvero un ben determinato valore in ogni stato del sistema fisico e ogni indeterminazione è dovuta solo alla nostra conoscenza approssimata. Pertanto sarebbe sempre possibile misurare, almeno in linea di principio, un'osservabile in modo che il valore registrato corrisponda esattamente al suo valore reale. Come tale, il valore di ogni osservabile del sistema sarebbe una proprietà reale del sistema che deve potersi ritrovare all'interno della teoria se questa è completa.

La seconda ipotesi riguarda l'*induzione*: l'inferenza induttiva è un tipo di ragionamento valido, applicabile liberamente in modo da trarre conclusioni legittime da osservazioni coerenti. Questa ipotesi viene appunto utilizzata nell'inferire i valori di posizione e quantità di moto della seconda particella a partire dalla conoscenza dei corrispondenti valori della prima mediante le leggi di conservazione valide in fisica sia classica che quantistica.

La terza ipotesi va sotto il nome di *separabilità* o di *località*: le proprietà di un sistema non possono essere influenzate da una misurazione eseguita su un altro sistema non interagente con esso.

Queste tre ipotesi sembrano molto ragionevoli dal punto di vista della fisica classica. Ma, come si è visto, nel formalismo della meccanica quantistica due osservabili coniugate sono incompatibili e quindi non possono avere realtà simultanea. Il valore di un'osservabile può solo essere accertato con una misurazione e non acquisito con un processo di inferenza. Inoltre, per sistemi compositi, le cui parti siano state in interazione nel passato, la meccanica quantistica prevede che una misura fatta su una parte fornisca informazioni anche sull'altra, anche quando entrambe queste parti siano spazialmente ben separate e non più interagenti. Questa correlazione, di tipo quantistico, è dovuta all'intreccio di stati reso possibile dal principio di sovrapposizione lineare e può divenire paradossale se si vogliono attribuire proprietà oggettive al particolare sistema fisico. L'intreccio viene sciolto dalla misurazione di

[39] L'accusa di incompletezza della meccanica quantistica formulata da Einstein, Podolski e Rosen fu immediatamente rigettata da Bohr proprio alla luce del suo principio di complementarità.
N. Bohr: *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete? [Può considerarsi completa la descrizione della realtà fisica fatta dalla meccanica quantistica?]*, Physical Review **48** (1935) 696–702.

un'osservabile, con effetti non locali di una parte sull'altra che contraddicono la separabilità.

D'altra parte, rinunciando all'ipotesi di realismo o di separabilità, si è costretti ad accettare l'aspetto probabilistico della meccanica quantistica, abbandonando il determinismo classico, a meno di immaginare che esistano altre variabili che caratterizzano lo stato del sistema e che evolvono in modo deterministico. Queste variabili dovrebbero situarsi a un livello più profondo di osservazione rimanendo quindi *nascoste* in meccanica quantistica e permettendone un completamento che recuperi la causalità classica. Si porrebbe in tal caso un problema di completezza della teoria quantistica.

L'idea dell'esistenza di variabili nascoste, già proposta da de Broglie e respinta da von Neumann, [40] fu ripresa nel 1951 da Bohm, il quale, pur ammettendo che la tradizionale interpretazione della meccanica quantistica sia coerente, non voleva escludere la possibilità di altre interpretazioni ugualmente coerenti, in grado di recuperare in linea di principio una descrizione causale di tutti i processi. [41] Il problema delle variabili nascoste ha trovato soluzione definitiva nelle disuguaglianze proposte nel 1964 da Bell. [42] Il teorema di Bell pone un limite alla possibilità di correlare eventi distanti spazialmente, mentre la meccanica quantistica prevede al contrario che questo limite si possa superare in certe circostanze. Il teorema di Bell dunque si presta a possibile verifica sperimentale, ma i complessi esperimenti di interferometria con fotoni finora ultimati hanno sempre dato risultati in contrasto con le disuguaglianze di Bell e in accordo invece con l'interpretazione tradizionale della meccanica quantistica. [43]

Sempre nel 1935 Schrödinger, insoddisfatto del postulato di von Neumann della proiezione come effetto della misurazione, aveva proposto un'altra situazione paradossale, legata al principio di sovrapposizione lineare, immaginando un gatto racchiuso in una scatola: [44] "si possono anche costruire casi del tutto burleschi. Si rinchiuda un gatto in una scatola d'acciaio insieme con la seguente macchina infernale (che occorre proteggere dalla possibilità d'essere afferrata direttamente dal gatto): in un contatore di Geiger si trova una minuscola porzione di sostanza radioattiva, così poca che nel corso di un'ora forse uno dei suoi atomi si disintegra, ma anche in modo parimente verisimile nessuno; se ciò succede, allora il contatore lo segnala e aziona il relais di un martelletto che rompe una fiala con del cianuro. Dopo avere lasciato indisturbato questo intero sistema per un'ora, si direbbe che il gatto è ancora vivo se nel frattempo nessun atomo si è disintegrato. La prima disintegrazione

---

[40] J. von Neumann: *loc. cit.* (n. 12 p. 100).

[41] D. Bohm: *loc. cit.* (n. 13 p. 100).

[42] J. Bell: *loc. cit.* (n. 15 p. 100).
Per una riformulazione delle disuguaglianze di Bell, si veda l'articolo di Eugene Paul Wigner (1902–1995): *On Hidden Variables and Quantum Mechanical Probabilities [Variabili nascoste e probabilità in meccanica quantistica]*, American Journal of Physics **38** (1970) 1005–1009.

[43] A. Aspect *et al.*: *loc. cit.*; P.G. Kwiat *et al.*: *loc. cit.* (n. 17 p. 101).

[44] E. Schrödinger: *Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik [La situazione attuale della meccanica quantistica]*, Die Naturwissenschaften **23** (1935) 807–812, 823–828, 844–849; l'esempio citato è a p. 812.
Per una divertente discussione su questo e altri simili aspetti paradossali della fisica quantistica, si veda il libro di John Gribbon: *In Search of Schrödinger's Cat. The Startling Word of Quantum Physics Explained*, Wildwood House, Londra, 1984.

atomica lo avrebbe avvelenato. La funzione Ψ dell'intero sistema porta ad affermare che in essa il gatto vivo e il gatto morto non sono stati puri, ma miscelati con uguale peso." Lo stato del sistema gatto-atomo risulta una sovrapposizione di due stati: quello in cui il gatto è vivo e l'atomo è integro e quello in cui il gatto è morto perché l'atomo si è disintegrato. È solo aprendo la scatola che si può decidere il destino del gatto "riducendo" la sua funzione d'onda: la consapevolezza dell'osservatore determina la realtà del gatto.

L'esempio del gatto di Schrödinger rimanda all'analisi del processo di misurazione: il gatto, oggetto macroscopico, con un comportamento descrivibile in termini classici, è simbolo di uno strumento di misura che, con la sua sopravvivenza o con la sua morte, segnala se c'è stata la disintegrazione dell'atomo. In meccanica quantistica la misurazione è sempre un accoppiamento tra un sistema quantistico e un apparato che obbedisce alle leggi della fisica classica. Nell'originale interpretazione di Copenhagen questa distinzione è fondamentale, ma è anche insoddisfacente, perché, se è una teoria completa, la meccanica quantistica deve essere in grado di recuperare anche il comportamento macroscopico dell'apparato e spiegare l'intero processo di misura considerando insieme il sistema e l'apparato, cioè appunto l'atomo e il gatto simultaneamente con il loro esito finale, senza l'intervento di chi apre la scatola.

L'aspetto paradossale messo in luce da Schrödinger consiste nel fatto che il destino del gatto non può essere deciso dalla volontà dell'osservatore che apre la scatola, ma deve essere deciso prima dalla possibile disintegrazione dell'atomo. Tecnicamente, l'aspetto paradossale deriva dall'intreccio (*entanglement*) che si genera nel sistema atomo-gatto in virtù del principio di sovrapposizione lineare: secondo la fisica classica lo stato di un sistema è ben definito dall'informazione massimale che lega in modo univoco le proprietà dei due sottoinsiemi, mentre in meccanica quantistica risulta possibile la sovrapposizione di situazioni antagoniste come quella cui è soggetto il sistema atomo-gatto o come l'alternativa rappresentata dalla doppia fenditura nell'esperimento di Young.

Varie proposte sono state avanzate in letteratura per risolvere il problema della misurazione quantistica e in generale la transizione dal dominio quantistico a quello classico, ma nessuna finora si è rivelata completamente soddisfacente da un punto di vista puramente formale. Tuttavia, negli ultimi 15–20 anni si è aperta la possibilità di condurre raffinati esperimenti in grado di realizzare situazioni simili a quelle previste dal paradosso EPR e dal gatto di Schrödinger. [45] Si può così passare da un esperimento ideale (*Gedankenexperiment*) a un esperimento reale. La transizione quantistico-classico avviene in concomitanza della perdita di coerenza di fase tra le alternative rese possibili dal principio di sovrapposizione lineare. Questo meccanismo, noto col nome di *decoerenza*, rompe l'intreccio (*entanglement*) tra gli stati che descrivono le due parti componenti dell'intero sistema e spiega perché alla fine l'apparato di misura registri in modo univoco un risultato. [46]

---

[45] Una rassegna è stata presentata durante un simposio tenutosi nel giugno 1997 a Gimo (Svezia): *Modern Studies of Basic Quantum Concepts and Phenomena*, Proceedings of Nobel Symposium 104, ed. E.B. Karlsson e E. Brändas, Physica Scripta **T76** (1998) 1-232.

[46] Il concetto di decoerenza cominciò a svilupparsi negli anni '80 del XX secolo e fu portato all'attenzione del grande pubblico scientifico da Wojciech Hubert Zurek nel 1991 in un articolo che è stato recentemente aggiornato.

L'interferometria con fotoni, elettroni, neutroni e atomi, gli esperimenti con singoli atomi intrappolati e in cavità, i circuiti mesoscopici con elettroni permettono di studiare la coerenza quantistica e la sua scomparsa (decoerenza). Oggi è sempre più chiaro che "macroscopico" non necessariamente si identifica con "classico": una distinzione tra comportamento microscopico quantistico e comportamento macroscopico classico perde di significato, mentre diventa possibile l'osservazione dettagliata della transizione da un comportamento quantistico a un comportamento classico al crescere della complessità del sistema.

Ogni volta che un sistema quantistico semplice entra in interazione con il resto del mondo (spesso indicato con "ambiente") i suoi componenti si aggrovigliano con le particelle e i campi dell'ambiente: ciò tende a ridurre molto rapidamente l'iniziale aggrovigliamento interno del sistema originale eliminando le figure di interferenza che altrimenti si verificherebbero. Questa interazione con l'ambiente è assimilabile a una continua misurazione sul sistema, con conseguente riduzione del suo stato, e quindi rappresenta un processo irreversibile che produce entropia mentre fa acquisire all'ambiente informazione sul sistema. È interessante il risultato che la decoerenza avviene con la stessa legge con cui si verifica la produzione di entropia nella formula di Kolmogorov-Sinai, per cui l'emergenza della classicità nella dinamica caotica mediante decoerenza finisce per avere la stessa origine del verso del tempo. [47]

D'altra parte esistono interessanti possibilità di utilizzo delle proprietà di entanglement, se si riesce a mantenere abbastanza a lungo la situazione di stati intrecciati. La coerenza quantistica macroscopica è stata ben messa in evidenza per esempio con i fenomeni di superfluidità, superconduttività e condensazione di Bose-Einstein. Le prospettive riguardano la computazione quantistica (che permetterebbe un calcolo parallelo con riduzione di un processo esponenziale nel tempo a un processo polinomiale), il teletrasporto quantistico (che renderebbe possibile la ricostruzione dell'informazione a distanza), la crittografia quantistica (che permette la codificazione di messaggi sicuri con l'avvertimento nel caso sia stata tentata una decifrazione da parte di terzi).

Alla luce di questi studi si può dunque ribaltare il problema: non è la fisica quantistica in contrasto col determinismo della fisica classica, ma è piuttosto il determinismo apparente della fisica classica che deriva da un processo di decoerenza degli stati quantistici, provocato dalla complessità del sistema che con i suoi molti gradi di libertà finisce per offrire un

---

W.H. Zurek: *Decoherence and the Transition from Quantum to Classical [Decoerenza e transizione dal quantistico al classico]*, Physics Today **44** (10) (1991) 36-44; *Decoherence and the transition from Quantum to Classical — Revisited*, arXiv.org: quant-ph/0306072.

[47] W.H. Zurek: *Decoherence, chaos, quantum-classical correspondence, and the algorithmic arrow of time [Decoerenza, caos, corrispondenza quantistico-classico e la freccia algoritmica del tempo]*, Physica Scripta **T76** (1998) 186-198.
Un altro aspetto, legato alla decoerenza e messo in luce recentemente da Zurek, è la possibilità di spiegare, sotto opportune ipotesi, l'emergere del concetto di probabilità in meccanica quantistica dall'invarianza assistita dall'ambiente (envariance), una simmetria goduta dagli stati entangled, e di derivare la regola di Born che lega la probabilità di trovare la particella al modulo quadrato della sua funzione d'onda.
W.H. Zurek: *Probabilities from entanglement, Born's rule* $p_k = |\psi_k|^2$ *from envariance [Probabilità dall'entanglement, regola di Born* $p_k = |\psi_k|^2$ *dall'envarianza]*, Physical Review A **71** (2005) 052105.

comportamento classico.

L'esame dei principi della meccanica quantistica che sono alla base della sua interpretazione e la confutazione delle obiezioni che sono state sollevate per aggirarli mostrano che tutto sommato Bohr aveva ragione e che "per tutti gli scopi pratici" l'interpretazione di Copenhagen è corretta. [48]

Il quadro che emerge da questa analisi mostra una realtà molto diversa da quella propria del senso comune alimentato dalla fisica classica.

La realtà che soggiace ai fenomeni osservabili con l'occhio della scienza presenta un insieme di potenzialità che, secondo la fisica quantistica, non possono essere esplorate tutte simultaneamente e che si attuano piuttosto di volta in volta solo nel rapporto con l'osservatore quando si viene a formare il fenomeno. La realtà della quale possiamo parlare non è mai la realtà in sé, ma è una realtà dovuta alla nostra presa di coscienza o perfino, in molti casi, da noi configurata: una *realtà percepita*. Tuttavia, esiste a livello profondo un intreccio non locale che rende ogni parte correlata con le altre: un'interdipendenza delle parti tra di loro e con il tutto che si oppone in modo radicale ad ogni tentativo riduzionista e che rimanda a una visione olistica della realtà di cui la scienza sa esplorare solo alcuni aspetti. Per la scienza infatti comprendere la natura implica stabilire le connessioni (leggi) tra fenomeni diversi e riconoscere un certo ordine che regola un gruppo di fenomeni riconducendoli a un unico principio. Ma, come s'è visto, il fenomeno non è rappresentazione completa di una realtà oggettiva, è più propriamente l'incontro tra osservato e osservatore. L'essere della fisica viene definito mediante le leggi che lo governano e non esiste alcuna realtà oggettiva al di fuori degli enunciati che derivano dalle leggi che regolano le nostre osservazioni e i dati empirici; o, meglio, non ha senso porsi il problema di descrivere una realtà oggettiva, altra da chi la osserva. C'è realtà oggettiva solo perché e in quanto c'è legalità: "lo scopo principale della fisica non è di fornire dei modelli, bensì di formulare delle leggi che governino i fenomeni e la cui applicazione porti alla scoperta dei nuovi fenomeni. Se poi esiste un modello, tanto meglio; ma l'esistenza o no di questo è problema di secondaria importanza". [49]

---

[48] Non tutti i problemi sono davvero risolti, anche se la sensazione è di essere sulla buona strada. C'è chi, come Roland Omnès, sostiene che sia possibile costruire l'interpretazione della meccanica quantistica su base logica a partire dai suoi principi ed esprimendo tutte le proprietà dei fenomeni in termini dei concetti matematici che entrano nella teoria. Altri invece, come lo era John Bell, è portato a esasperare le ambiguità e a limitare la validità delle conclusioni all'ambito operativo: "l'ordinaria meccanica quantistica (per quanto ne so) va giusto bene per tutti gli scopi pratici".
R. Omnès: *The Interpretation of Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, N.J., 1994.
J. Bell: *Against 'measurement' [Contro la 'misurazione']*, Physics World (1990) 33-40, riprodotto in *Sixty-Two Years of Uncertainty. Historical, Philosophical, and Physical Inquiries into the Foundations of Quantum Mechanics*, ed. Arthur I. Miller, Plenum Press, New York, 1989.

[49] P.A.M. Dirac: *I principi della meccanica quantistica*, Boringhieri, Torino, 1959; trad. it. della 4.a ed. di Pier Luigi Casalini e Vittorio Silvestrini, cap. 1, p. 14.

Capitolo V

Alcuni sistemi semplici

In questo capitolo vengono presi in considerazioni alcuni sistemi semplici per i quali è possibile seguire fino in fondo la strategia proposta nel paragrafo IV.3 per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger. Naturalmente per la maggior parte si tratta di casi ideali, cui si possono ricondurre i casi concreti con opportune semplificazioni. Vengono dapprima studiati alcuni esempi di problemi monodimensionali, sia con spettro discreto che con spettro continuo della hamiltoniana. Successivamente vengono discussi anche problemi tridimensionali, con particolare riferimento al moto in un campo di forze centrali. In ogni caso la ricerca delle autofunzioni e degli autovalori della hamiltoniana comporta tecniche di risoluzione di un'equazione differenziale che sono richiamate nell'Appendice B. Gli esempi proposti, oltre a permettere una familiarizzazione con queste tecniche, forniscono lo spunto per sottolineare alcuni effetti fisici strettamente collegati con la descrizione quantistica.

V.1 Salto di potenziale: coefficienti di riflessione e di trasmissione

Si consideri un fascio di particelle di energia E che si muove parallelamente all'asse x. Nella regione $x < 0$ le particelle sono libere, mentre per $x > 0$ esiste un potenziale costante: $V(x) = V_0$ (fig. 1.1). L'equazione agli autovalori per la hamiltoniana, corrispondente all'equazione di Schrödinger degli stati stazionari, risulta perciò:

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2u}{dx^2} = E\,u(x), & x < 0, \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2u}{dx^2} + V_0 u(x) = E\,u(x), & x > 0. \end{cases} \tag{1.1}$$

Secondo la strategia proposta nel paragrafo IV.3, occorre cercare soluzioni $u(x) \in \mathcal{C}^2(\mathbb{R})$, imponendo la continuità della funzione e della sua derivata nel punto $x = 0$ in cui il potenziale presenta una discontinuità.

Si riconosce subito che queste condizioni impediscono soluzioni per $E < 0$, cioè per

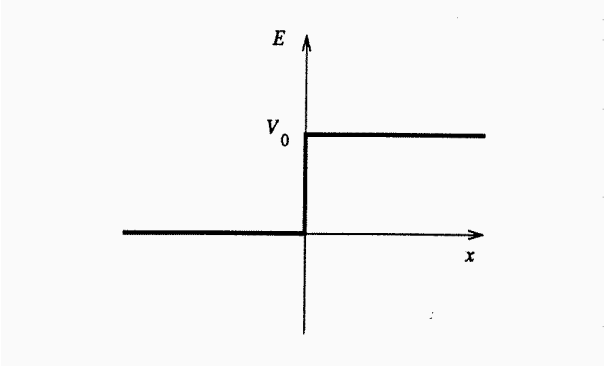

Fig. 1.1 Salto di potenziale.

energie inferiori al minimo dell'energia potenziale. Infatti, riscrivendo la (1.1) nella forma

$$\begin{cases} \dfrac{d^2u}{dx^2} - \mu^2 u(x) = 0, & x < 0, \\ \dfrac{d^2u}{dx^2} - \mu'^2 u(x) = 0, & x > 0, \end{cases} \tag{1.2}$$

dove

$$\mu^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}, \qquad \mu'^2 = \frac{2m(V_0 + |E|)}{\hbar^2}, \tag{1.3}$$

dalla teoria delle equazioni differenziali ordinarie, lineari e a coefficienti costanti si ottiene:

$$u(x) = \begin{cases} a_1\, e^{-\mu x} + a_2\, e^{+\mu x}, & x < 0, \\ b_1\, e^{-\mu' x} + b_2\, e^{+\mu' x}, & x > 0\,. \end{cases} \tag{1.4}$$

Se si vuole che la funzione non diverga per $|x| \to \infty$, si deve imporre $a_1 = b_2 = 0$. Inoltre la continuità della funzione e della sua derivata in $x = 0$ implica simultaneamente $a_2 = b_1$ e $\mu a_2 = -\mu' b_1$. Perciò non si possono ammettere soluzioni per energie inferiori al minimo dell'energia potenziale. Questo risultato, in accordo con la teoria classica, è di validità generale, indipendente dalla forma del potenziale.

Per $E > 0$ conviene distinguere i due casi: $E > V_0$ e $E < V_0$.

Per $E > V_0$ la (1.1) diventa

$$\begin{cases} \dfrac{d^2u}{dx^2} + k^2 u(x) = 0, & x < 0, \\ \dfrac{d^2u}{dx^2} + k'^2 u(x) = 0, & x > 0, \end{cases} \tag{1.5}$$

dove

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \qquad k'^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}. \tag{1.6}$$

Ricorrendo ancora alla teoria delle equazioni differenziali ordinarie, lineari e a coefficienti costanti, si ottiene una soluzione del tipo

$$u(x) = \begin{cases} A\,e^{+ikx} + B\,e^{-ikx}, & x < 0, \\ C\,e^{+ik'x} + D\,e^{-ik'x}, & x > 0. \end{cases} \tag{1.7}$$

Il fascio di particelle incidenti corrisponde a un flusso di particelle, j_i, che si muovono lungo l'asse x con velocità $v = \hbar k/m$. Ciò comporta che il contributo al flusso portato dall'onda piana incidente, e^{ikx}, per $x < 0$ sia uguale a $\hbar k/m$. Perciò, siccome risulta

$$j_i = -\frac{i\hbar}{2m}\Big(A^*\,e^{-ikx}\frac{d}{dx}A\,e^{ikx} - A\,e^{ikx}\frac{d}{dx}A^*\,e^{-ikx}\Big) = \frac{\hbar k}{m}|A|^2, \tag{1.8}$$

si deve porre $A = 1$. Inoltre, se si vuole avere solo un contributo di onde progressive per $x > 0$, si deve anche imporre $D = 0$. Quindi la soluzione (1.7) diventa

$$u(x) = \begin{cases} e^{+ikx} + B\,e^{-ikx}, & x < 0\,, \\ C\,e^{ik'x}, & x > 0\,. \end{cases} \tag{1.9}$$

I coefficienti B e C sono fissati dalla condizione di continuità della $u(x)$ e della sua derivata in $x = 0$,

$$1 + B = C, \qquad k(1 - B) = k'C, \tag{1.10}$$

cioè

$$B = \frac{k - k'}{k + k'}, \qquad C = \frac{2k}{k + k'}. \tag{1.11}$$

Classicamente, nella condizione $E > V_0$, il fascio di particelle proseguirebbe lungo l'asse x indisturbato dalla presenza della barriera di potenziale. Invece nel caso quantistico la barriera di potenziale provoca una *riflessione*. Il flusso riflesso è

$$j_r = -\frac{\hbar k}{m}|B|^2, \tag{1.12}$$

in cui $|B|^2$ rappresenta la densità di particelle riflesse con la stessa velocità $v = \hbar k/m$ di quelle incidenti. Se si definisce il *coefficiente di riflessione* R come la frazione di particelle che vengono riflesse elasticamente dalla barriera di potenziale, cioè come il rapporto tra il modulo del flusso riflesso j_r e quello incidente j_i, risulta

$$R = |B|^2. \tag{1.13}$$

Similmente si può calcolare il flusso di particelle che hanno oltrepassato la barriera di potenziale, cioè il flusso trasmesso,

$$j_t = \frac{\hbar k'}{m}|C|^2. \tag{1.14}$$

Il *coefficiente di trasmissione* T è definito dal rapporto tra il flusso trasmesso j_t e quello incidente j_i:

$$T = |C|^2 \frac{k'}{k}. \tag{1.15}$$

Sostituendo i valori di B e di C si verifica la relazione

$$R + T = 1, \tag{1.16}$$

che è una diretta conseguenza dell'equazione di continuità, rispettata imponendo le condizioni (1.10) alla soluzione in $x = 0$.

Per $E < V_0$ la (1.1) può scriversi

$$\begin{cases} \dfrac{d^2u}{dx^2} + k^2 u(x) = 0, & x < 0, \\ \dfrac{d^2u}{dx^2} - \kappa^2 u(x) = 0, & x > 0, \end{cases} \tag{1.17}$$

dove

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \qquad \kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}. \tag{1.18}$$

La soluzione generale è del tipo

$$u(x) = \begin{cases} A\, e^{+ikx} + B\, e^{-ikx}, & x < 0, \\ C\, e^{\kappa x} + D\, e^{-\kappa x}, & x > 0. \end{cases} \tag{1.19}$$

D'altra parte, per un flusso unitario di particelle incidenti lungo l'asse x si deve ancora imporre $A = 1$. Inoltre, per evitare che la soluzione diverga per $x \to \infty$, si deve anche porre $C = 0$. Perciò la soluzione diventa

$$u(x) = \begin{cases} e^{+ikx} + B\, e^{-ikx}, & x < 0, \\ D\, e^{-\kappa x}, & x > 0, \end{cases} \tag{1.20}$$

con i coefficienti B e D che vengono fissati dalla condizione di continuità della $u(x)$ e della sua derivata:

$$B = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, \qquad D = \frac{2k}{k + i\kappa}. \tag{1.21}$$

In questo caso, $|B| = 1$ e quindi il flusso riflesso coincide con quello incidente, come nel caso classico, in cui per $E < V_0$ le particelle urtano elasticamente la barriera di potenziale in $x = 0$ e rimbalzano. Invece, contrariamente al caso classico, in meccanica quantistica esiste una probabilità non nulla di trovare particelle in $x > 0$. Tale probabilità decresce esponenzialmente con il cammino percorso nella regione in cui $V(x) \neq 0$ e dipende dal coefficiente D. Siccome $|D|^2 = 4E/V_0$, solo nel limite $V_0 \to \infty$ si ritrova la situazione classica corrispondente a $D = 0$ (fig. 1.2).

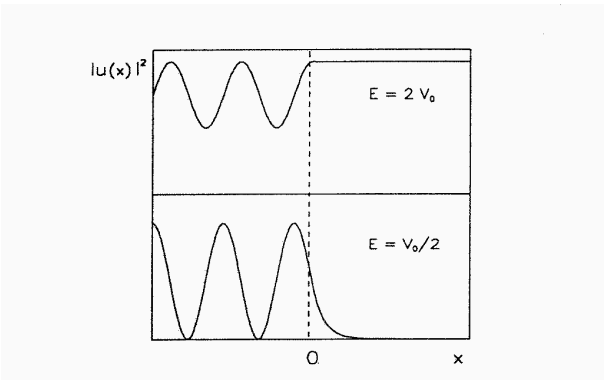

Fig. 1.2 Distribuzione di probabilità per le particelle incidenti lungo l'asse x in presenza di un salto di potenziale V_0 in $x = 0$.

Esercizio 1.1

Interpretare alla luce del principio di indeterminazione il risultato $D \neq 0$ nella (1.21).

V.2 Barriera di potenziale simmetrica

Un fascio di particelle di energia E incide su di una barriera di potenziale $V(x)$, efficace nella sola regione $-a \leq x \leq a$ dell'asse reale x. Il fascio proviene da una sorgente molto lontana e si muove nello stesso verso dell'asse x. Si suppone che il potenziale sia una funzione pari di x:

$$V(x) = V(-x). \tag{2.1}$$

Si vogliono determinare le ampiezze dell'onda riflessa e dell'onda diffusa in avanti per effetto del potenziale.

La condizione (2.1) ha l'importante conseguenza che la hamiltoniana H commuta con l'operatore di parità P,

$$[H, P] = 0, \tag{2.2}$$

per cui ad ogni energia E ci sono due soluzioni dell'equazione di Schrödinger, una a parità positiva,

$$u_+(x) = u_+(-x), \tag{2.3}$$

e una a parità negativa,

$$u_-(x) = -u_-(-x). \tag{2.4}$$

Le due soluzioni sono linearmente indipendenti; la soluzione generale è una combinazione lineare delle due.

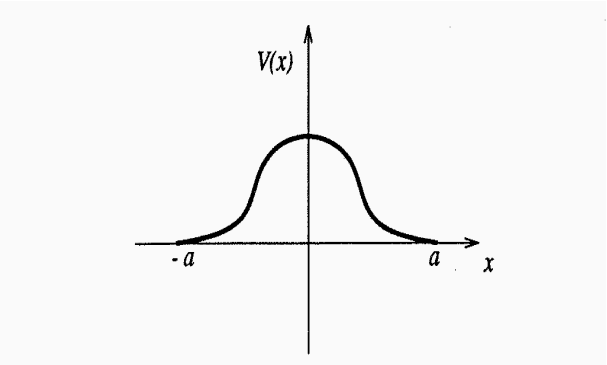

Fig. 2.1 Barriera di potenziale simmetrica.

Per risolvere l'equazione di Schrödinger conviene considerare separatamente le tre regioni (fig. 2.1),

$$\begin{aligned} \text{I}: &\quad x < -a, \\ \text{II}: &\quad -a < x < a, \\ \text{III}: &\quad x > a, \end{aligned}$$

all'interno delle quali l'equazione è regolare e la soluzione rientra nella classe delle funzioni $\in \mathcal{C}^2(I\!R)$. Imponendo la continuità della funzione e della sua derivata nei punti di discontinuità del potenziale, si raccordano le soluzioni nelle tre regioni e si soddisfa l'equazione di continuità per la soluzione completa su tutto l'intervallo di definizione della x.

Le funzioni $u_\pm$ che risolvono il problema nella regione II sono ricavabili esplicitamente solo dopo che sia reso esplicito $V(x)$. Nella regione I e nella regione III la soluzione è di tipo onda piana: occorre però tenere presente che, per le condizioni del problema, nella regione I è possibile sia l'onda progressiva incidente (che qui si assume di ampiezza unitaria), sia l'onda regressiva riflessa; invece nella regione III c'è solo l'onda progressiva trasmessa. Pertanto la soluzione più generale ha la seguente struttura:

$$u(x) = \begin{cases} e^{ikx} + B\, e^{-ikx}, & -\infty < x < -a, \\ c_1 u_+(x) + c_2 u_-(x), & -a < x < a, \\ D\, e^{ikx}, & a < x < +\infty. \end{cases} \tag{2.5}$$

Si definiscano le derivate logaritmiche in $x = a$:

$$L_\pm = a u'_\pm(a)/u_\pm(a), \tag{2.6}$$

dove in generale

$$u'_+(x) = -u'_+(-x), \qquad u'_-(x) = u'_-(-x). \tag{2.7}$$

Le derivate (2.6) sono adimensionali e non dipendono dalla normalizzazione di $u_\pm$.

La continuità della funzione e della sua derivata in $x = \pm a$ impone le quattro seguenti relazioni:

$$\begin{cases} e^{-ika} + Be^{ika} = c_1 u_+(a) - c_2 u_-(a), \\ ik\Big(e^{-ika} - Be^{ika}\Big) = -c_1 u'_+(a) + c_2 u'_-(a), \\ De^{ika} = c_1 u_+(a) + c_2 u_-(a), \\ ikDe^{ika} = c_1 u'_+(a) + c_2 u'_-(a). \end{cases} \tag{2.8}$$

La soluzione del sistema (2.8) permette di ricavare i quattro coefficienti c_1, c_2, B e D. Qui basta determinare i coefficienti B e D. Sottraendo membro a membro la quarta equazione dalla seconda, si trova $2c_1 u'_+(a)$; sommando membro a membro la prima e la terza di queste equazioni, si ricava $2c_1 u_+(a)$. Facendone poi il rapporto, risulta

$$L_+ = ika\frac{-e^{-ika} + (B+D)e^{ika}}{e^{-ika} + (B+D)e^{ika}}. \tag{2.9}$$

In modo simile, invertendo somma e differenza, si ha

$$L_- = ika\frac{e^{-ika} + (D-B)e^{ika}}{-e^{-ika} + (D-B)e^{ika}}. \tag{2.10}$$

Le (2.9) e (2.10) permettono di ricavare i coefficienti B e D in funzione delle derivate logaritmiche $L_\pm$:

$$B = -\tfrac{1}{2}e^{-2ika}\Big[\frac{L_+ + ika}{L_+ - ika} + \frac{L_- + ika}{L_- - ika}\Big], \tag{2.11}$$

$$D = -\tfrac{1}{2}e^{-2ika}\Big[\frac{L_+ + ika}{L_+ - ika} - \frac{L_- + ika}{L_- - ika}\Big]. \tag{2.12}$$

I moduli quadrati di B e D rappresentano il flusso riflesso e trasmesso, rispettivamente. Si ha

$$R \equiv |B|^2 = \frac{(L_+L_- + k^2a^2)^2}{(L_+L_- + k^2a^2)^2 + k^2a^2(L_+ - L_-)^2}, \tag{2.13}$$

$$T \equiv |D|^2 = \frac{k^2a^2(L_+ - L_-)^2}{(L_+L_- + k^2a^2)^2 + k^2a^2(L_+ - L_-)^2}. \tag{2.14}$$

Esercizio 2.1

Verificare che i coefficienti di riflessione e di trasmissione delle (2.13) e (2.14) soddisfano la relazione

$$R + T = 1, \tag{2.15}$$

in accordo col fatto che R rappresenta la frazione di fascio riflesso e T la frazione di fascio trasmesso.

La conoscenza esplicita di R e T è possibile specificando $V(x)$ e quindi $L_\pm$. Si assuma, per esempio,

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{per } |x| \leq a, \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \tag{2.16}$$

Sia inoltre

$$\frac{2m}{\hbar^2} V_0 = k_0^2. \tag{2.17}$$

Allora, nella regione II all'interno della barriera di potenziale, l'equazione di Schrödinger risulta

$$\frac{d^2u}{dx^2} + (k^2 - k_0^2)u = 0, \tag{2.18}$$

dove

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \tag{2.19}$$

A seconda che sia $k < k_0$ oppure $k > k_0$ ci sono dunque soluzioni diverse.

Si consideri dapprima $k < k_0$, cioè

$$E < V_0. \tag{2.20}$$

Posto

$$\kappa^2 = k_0^2 - k^2 > 0, \tag{2.21}$$

l'equazione di Schrödinger,

$$\frac{d^2u}{dx^2} - \kappa^2 u = 0, \tag{2.22}$$

ammette soluzioni pari,

$$u_+(x) = \cosh \kappa x, \tag{2.23}$$

e soluzioni dispari,

$$u_-(x) = \sinh \kappa x. \tag{2.24}$$

Di conseguenza:

$$L_+ = \kappa a \tanh \kappa a, \qquad L_- = \kappa a \coth \kappa a,$$

$$L_+ L_- = (\kappa a)^2, \qquad L_+ - L_- = -\frac{2\kappa a}{\sinh 2\kappa a}.$$

Perciò il coefficiente di trasmissione T della (2.14) diventa

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_0^2}{2k\kappa}\right)^2 \sinh^2 2\kappa a}, \tag{2.25}$$

mentre è $R = 1 - T$. Questo risultato contrasta con quanto avviene in meccanica classica, dove per $E < V_0$ si avrebbe $T = 0$. In meccanica quantistica invece si ottiene $T = 0$ solo nel limite $\kappa a \to \infty$. Per $\kappa a \gg 1$ la (2.25) si può approssimare

$$T \simeq 16 \frac{E}{V_0} e^{-G}, \tag{2.26}$$

dove il coefficiente G dello smorzamento esponenziale è dato da

$$G \equiv 4\kappa a = 4a\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}, \tag{2.27}$$

e a una fissata energia E risulta tanto maggiore quanto più alta e più larga è la barriera di potenziale. Il fatto che in generale il fascio di particelle sia in grado di trapassare la barriera è di natura quantistica: esso è noto come *effetto tunnel* e trova la sua origine matematica nella condizione di continuità della funzione e della sua derivata. [1]

Esercizio 2.2

Per un potenziale $V = V(x)$, nell'equazione (2.22) risulta

$$\kappa^2 = \kappa^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]. \tag{2.28}$$

Mostrare che in questo caso il coefficiente G dello smorzamento esponenziale del coefficiente di trasmissione risulta dal difetto di energia, integrato sul cammino percorso dalle particelle nell'attraversare la barriera di potenziale: [2]

$$G = 2\int_{-a}^{a} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]}. \tag{2.29}$$

[1] Una conferma clamorosa dell'effetto tunnel fu l'ottimo accordo ottenuto da George Gamow (1904–1968) con le leggi del decadimento radioattivo dei nuclei atomici per emissione di particelle α: le particelle α, supposte preesistenti all'interno del nucleo, emergono per effetto tunnel attraversando la barriera di potenziale che classicamente le tratterrebbe all'interno del nucleo e che deriva dal bilancio tra la forte attrazione di origine nucleare e la repulsione coulombiana tra le cariche dei protoni.
G. Gamow: *Zur Quantentheorie des Atomkernes [Teoria quantistica del nucleo atomico]*, Zeitschrift für Physik **51** (1928) 204–212.

[2] Questo è quanto viene fatto nell'*approssimazione di Wentzel-Kramers-Brillouin* (WKB) per stimare lo smorzamento del fascio trasmesso, provocato dal potenziale $V(x)$.
Gregor Wentzel (1898–1978): *Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik [Una generalizzazione delle condizioni quantiche per le traiettorie della meccanica ondulatoria]*, Zeitschrift für Physik **38** (1926) 518–529.
Léon Nicolas Brillouin (1889–1979): *La mécanique ondulatoire de Schrödinger; une méthode générale de résolution par approximations successives [La meccanica ondulatoria di Schrödinger; un metodo generale di risoluzione per approssimazioni successive]*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Parigi) **183** (1926) 24–26.
Hendrik Antoon Kramers (1894–1952): *Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung [Meccanica ondulatoria e quantizzazione secondo numeri seminteri]*, Zeitschrift für Physik **39** (1926) 828–840.

Esercizio 2.3

Scrivere l'espressione della funzione d'onda per il fascio trasmesso in approssimazione WKB.

Si consideri ora il caso $k > k_0$, cioè

$$E > V_0. \tag{2.30}$$

Posto

$$K^2 = k^2 - k_0^2 = -\kappa^2 > 0, \tag{2.31}$$

l'equazione di Schrödinger,

$$\frac{d^2u}{dx^2} + K^2 u = 0, \tag{2.32}$$

ammette soluzioni pari,

$$u_+(x) = \cos Kx, \tag{2.33}$$

e soluzioni dispari,

$$u_-(x) = \sin Kx. \tag{2.34}$$

Pertanto si ottiene ora

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_0^2}{2kK}\right)^2 \sin^2 2Ka}. \tag{2.35}$$

Il coefficiente di trasmissione non è uno, come ci si aspetterebbe classicamente. Il massimo $T = 1$ viene raggiunto solo per $2Ka = n\pi$ ($n = 1, 2, \ldots$), cioè quando la lunghezza d'onda delle particelle è sintonizzata alla larghezza della barriera. Tra un massimo di T e il successivo si presenta un minimo in prossimità di $2Ka = (n + \frac{1}{2})\pi$, la cui altezza è tanto più vicina al valore 1 quanto minore nella (2.35) è il fattore

$$\left(\frac{k_0^2}{2kK}\right)^2 = \frac{V_0^2}{4E}\frac{1}{E - V_0},$$

cioè quanto maggiore è l'energia in eccesso sulla barriera. In fig. 2.2 è riportato il caso per $2k_0a = 3\pi$.

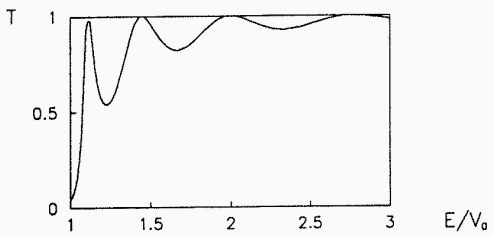

Fig. 2.2 Coefficiente di trasmissione T in funzione di E/V_0.

Si osservi che le due soluzioni (2.25) e (2.35), ottenute rispettivamente per $E < V_0$ e $E > V_0$, si raccordano con continuità per $E = V_0$. In questo caso, $T = 1/(1 + k_0^2 a^2)$, $R = k_0^2 a^2/(1 + k_0^2 a^2)$.

V.3 Buca di potenziale rettangolare

Si consideri la buca di potenziale:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x| < a, \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \tag{3.1}$$

Ha interesse studiare le soluzioni per $E < 0$, in quanto per $E > 0$ ci si riconduce facilmente al caso del paragrafo precedente. Le soluzioni per $E < 0$ rappresentano classicamente stati legati nella buca di potenziale; in meccanica quantistica devono essere descritti da funzioni $\in \mathcal{L}^2(I\!R)$. Scegliendo

$$\frac{2mV_0}{\hbar^2} = k_0^2, \tag{3.2}$$

$$-\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2, \tag{3.3}$$

$$k_0^2 - k^2 = K^2, \tag{3.4}$$

si ottiene l'equazione di Schrödinger:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2u}{dx^2} + K^2 u = 0, & |x| < a, \\ \dfrac{d^2u}{dx^2} - k^2 u = 0, & |x| > a. \end{cases} \tag{3.5}$$

Per $|x| < a$ le soluzioni sono del tipo $\cos Kx$ e $\sin Kx$, a seconda della parità. Per $|x| > a$ si hanno soluzioni del tipo $e^{\pm kx}$; ma per $x < -a$ è accettabile solo e^{kx} e per $x > a$ solo e^{-kx}. Utilizzando la continuità della funzione in $x = \pm a$ si ricavano le soluzioni pari,

$$u_+(x) = \begin{cases} A_+ \cos Kx, & 0 \le x \le a, \\ A_+ \cos Ka\, e^{k(a-x)}, & x > a, \end{cases} \tag{3.6}$$

e le soluzioni dispari,

$$u_-(x) = \begin{cases} A_- \sin Kx, & 0 \le x \le a, \\ A_- \sin Ka\, e^{k(a-x)}, & x > a. \end{cases} \tag{3.7}$$

I coefficienti $A_\pm$ si ottengono imponendo la normalizzazione delle funzioni:

$$A_+^{-2} = \frac{1}{K}[Ka + \sin Ka \cos Ka] + \frac{1}{k}\cos^2 Ka, \tag{3.8}$$

$$A_-^{-2} = \frac{1}{K}[Ka - \sin Ka \cos Ka] + \frac{1}{k}\sin^2 Ka. \tag{3.9}$$

La continuità della derivata in $x = a$ aggiunge un'altra condizione. Per la funzione pari deve essere

$$-K \sin Ka = -k \cos Ka,$$

cioè

$$\tan Ka = \frac{k}{K}, \tag{3.10}$$

e per la funzione dispari

$$K \cos Ka = -k \sin Ka,$$

cioè

$$\cot Ka = -\frac{k}{K}. \tag{3.11}$$

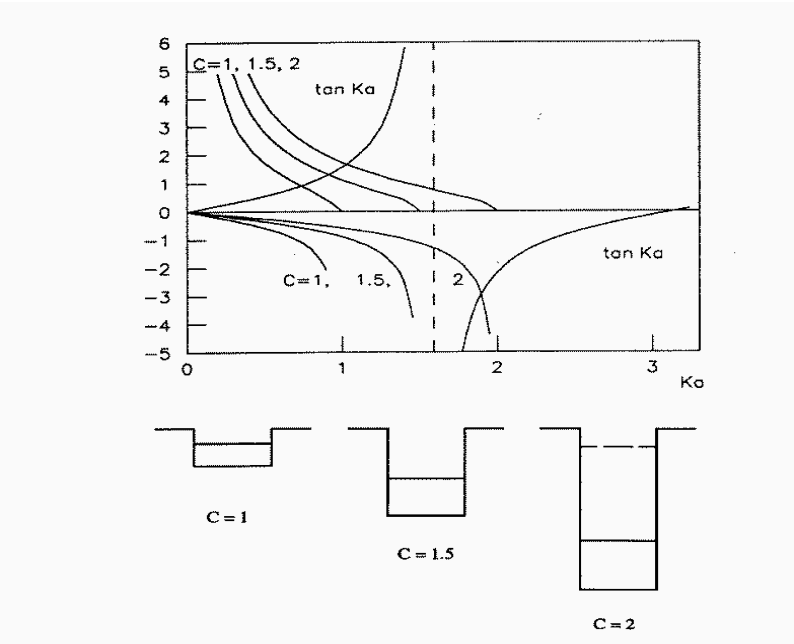

Fig. 3.1 Soluzione grafica per gli autovalori d'energia in una buca di potenziale rettangolare in funzione del parametro $C = k_0 a$ legato alla profondità della buca.

Le condizioni (3.10) e (3.11) determinano i valori di energia accettabili nel risolvere l'equazione (3.5), cioè gli autovalori della hamiltoniana. Posto

$$k_0 a = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}\, a \equiv C, \tag{3.12}$$

le (3.10) e (3.11) si scrivono, rispettivamente:

$$\tan Ka = \frac{\sqrt{C^2 - (Ka)^2}}{Ka}, \tag{3.13}$$

$$\tan Ka = -\frac{Ka}{\sqrt{C^2 - (Ka)^2}}. \tag{3.14}$$

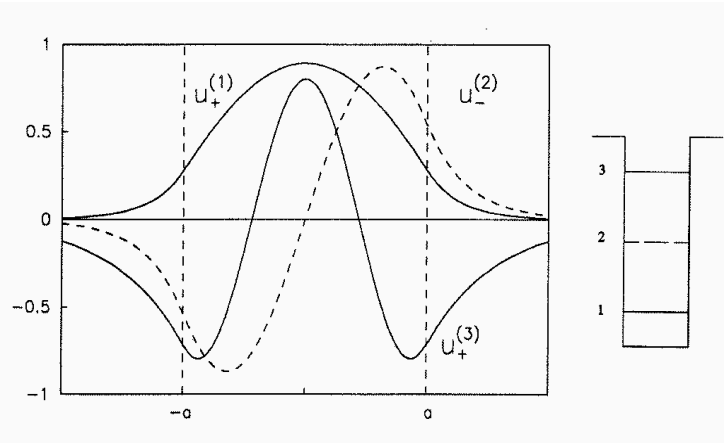

Fig. 3.2 Autofunzioni della buca di potenziale rettangolare per $C = k_0 a = 4$.

Fissato il potenziale, e quindi C, le (3.13) e (3.14) forniscono i valori di Ka e quindi dell'energia:

$$E = V_0\Big[\Big(\frac{Ka}{C}\Big)^2 - 1\Big]. \tag{3.15}$$

La soluzione può essere ottenuta per via grafica cercando le intersezioni tra la tangente al primo membro delle (3.13) e (3.14) e la funzione al secondo membro. L'intersezione in qualche caso non è possibile, in dipendenza del parametro C: per esempio, come risulta dalla fig. 3.1, occorre avere $C = 2$ perché compaia la prima soluzione a parità dispari. Al crescere della profondità della buca, aumenta il numero di soluzioni possibili, con un'alternanza di soluzioni pari e soluzioni dispari al crescere dell'energia. Con l'energia aumenta anche il numero di *nodi* della funzione d'onda, cioè degli zeri, e quindi aumentano le oscillazioni all'interno della buca (fig. 3.2), in accordo con teoremi generali della matematica delle equazioni agli autovalori. [3]

[3] La relazione tra nodi delle autofunzioni e corrispondenti autovalori è discussa al paragrafo VI.6 del testo di R. Courant e D. Hilbert: *Methoden der mathematischen Physik*, J. Springer, Berlino, 1931, vol. 1, pp. 392–397 (trad. inglese: *Methods of Mathematical Physics*, Interscience Publ. Inc., New York, 1953, vol. 1, pp. 451–455).

Si osservi che la continuità della funzione e della sua derivata in $x = a$ ha la conseguenza di permettere una probabilità di presenza della particella non nulla per $|x| > a$ (fig. 3.2). Ciò è in accordo col principio di indeterminazione, in quanto localizzare la particella entro la regione $|x| \leq a$ impone che la quantità di moto abbia un'indeterminazione e, viceversa, se la quantità di moto è definita con estrema precisione, non ha senso pensare al rimbalzo della particella per urto elastico contro la parete della buca di potenziale posta esattamente in $x = \pm a$.

V.4 Oscillatore armonico lineare

Un esempio monodimensionale importante è quello dell'oscillatore armonico lineare, che classicamente comporta il moto della particella di massa m e quantità di moto p intorno all'origine dell'asse x, lungo il quale è vincolata a muoversi con oscillazioni di frequenza $\nu = \omega/2\pi$. La hamiltoniana dell'oscillatore armonico lineare è

$$H = \frac{p^2}{2m} + \tfrac{1}{2} m\omega^2 x^2. \tag{4.1}$$

Per risolvere l'equazione agli autovalori per H si introduca la variabile adimensionale

$$\xi = \alpha x \tag{4.2}$$

in modo che l'equazione agli autovalori per H diventi:

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2)\right] u(\xi) = 0, \tag{4.3}$$

dove si sono posti

$$\alpha^4 = \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}, \tag{4.4}$$

$$\epsilon = \frac{2mE}{\alpha^2 \hbar^2} = \frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{4.5}$$

La (4.2) è un'equazione differenziale, regolare per tutti i valori di ξ al finito; essa però presenta un punto di singolarità essenziale [4] per $\xi \to \pm\infty$, nel quale occorre regolarizzare la soluzione $u(\xi)$, se la si vuole $\in \mathcal{L}^2(I\!R)$ in accordo con i requisiti quantistici. Delle due possibili soluzioni per $\xi \to \pm\infty$, cioè $u(\xi) \sim e^{\pm\xi^2/2}$, occorre dunque scegliere

$$u(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}, \qquad \xi \to \pm\infty. \tag{4.6}$$

[4] Per la definizione di singolarità essenziale, si veda all'Appendice B.

A questo punto la soluzione per ξ finiti si può ricavare in termini di uno sviluppo in serie di potenze,

$$u(\xi) = H(\xi)\, e^{-\xi^2/2}, \tag{4.7}$$

$$H(\xi) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r \xi^r. \tag{4.8}$$

Sostituendo la (4.7) nella (4.3), si ottiene l'equazione per $H(\xi)$:

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\epsilon - 1)H(\xi) = 0. \tag{4.9}$$

Utilizzando lo sviluppo (4.8) e uguagliando i coefficienti delle potenze uguali di ξ, si ricava una relazione di ricorrenza per i coefficienti a_r:

$$(r+2)(r+1)a_{r+2} = (2r+1-\epsilon)a_r \qquad (r = 0, 1, 2, \ldots). \tag{4.10}$$

Si vede dunque che, come prevedibile, ci sono due tipi di soluzione, pari o dispari, a seconda che si assegni arbitrariamente a_0 oppure a_1: i coefficienti a_r, con r rispettivamente pari o dispari, seguono poi dalla (4.10).

Per evitare che lo sviluppo in serie (4.8) abbia un comportamento di tipo e^{ξ^2}, che fa divergere la $u(\xi)$ per $\xi \to \pm\infty$, occorre interrompere la relazione di ricorrenza (4.10) per un certo valore di r, $r = n$, in modo che la serie si tronchi a un polinomio di grado n. Ciò è possibile se nella (4.10) risulta

$$\epsilon = 2n + 1. \tag{4.11}$$

Per la (4.5) questa è una condizione sull'energia E (fig. 4.1):

$$E \equiv E_n = \hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}). \tag{4.12}$$

La condizione $u \in \mathcal{L}^2(I\!R)$ impone dunque la discretizzazione dello spettro di H, con autovalori E_n dati dalla (4.12). Le corrispondenti autofunzioni sono

$$u_n(\xi) = N_n H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2}, \tag{4.13}$$

dove N_n è un fattore di normalizzazione.

Esercizio 4.1

Si confronti il risultato (4.12) con quello dell'Esercizio II.5.2, eq. (II.5.2).

Le funzioni $H_n(\xi)$ che compaiono nella (4.13) sono i *polinomi di Hermite*,[5] definiti dalla relazione

$$H_n(\xi) = (-)^n\, e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \tag{4.14}$$

[5] I polinomi prendono il nome dal citato matematico Hermite (n. 12 p. 144) che, oltre alla teoria degli invarianti e delle forma quadratiche, ha dato importanti contributi alla teoria dei numeri e dei polinomi ortogonali.

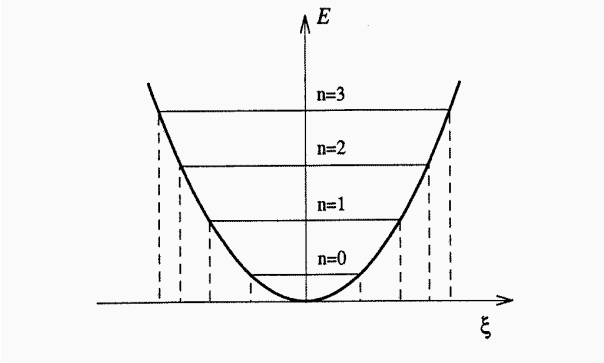

Fig. 4.1 Lo spettro dell'oscillatore armonico lineare.

Tab. 1 Polinomi di Hermite di grado più basso.

$H_0(x) = 1$
$H_1(x) = 2x$
$H_2(x) = 4x^2 - 2$
$H_3(x) = 8x^3 - 12x$
$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$

Esplicitamente si ha

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n\,(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2} + \frac{n\,(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} + \dots \qquad (4.15)$$

I polinomi di Hermite di grado più basso sono riportati in Tab. 1.

Corrispondentemente si ottengono le funzioni dei primi livelli dello spettro energetico dell'oscillatore armonico lineare quali riportati in fig. 4.2. Si osservino l'alternanza di autofunzioni pari e dispari e il numero di nodi della funzione d'onda, individuato dal valore di n.

I polinomi di Hermite soddisfano due utili relazioni,

$$H'_n = 2n\,H_{n-1}, \qquad (4.16)$$

$$H_{n+1} = 2\xi H_n - 2n\,H_{n-1}, \qquad (4.17)$$

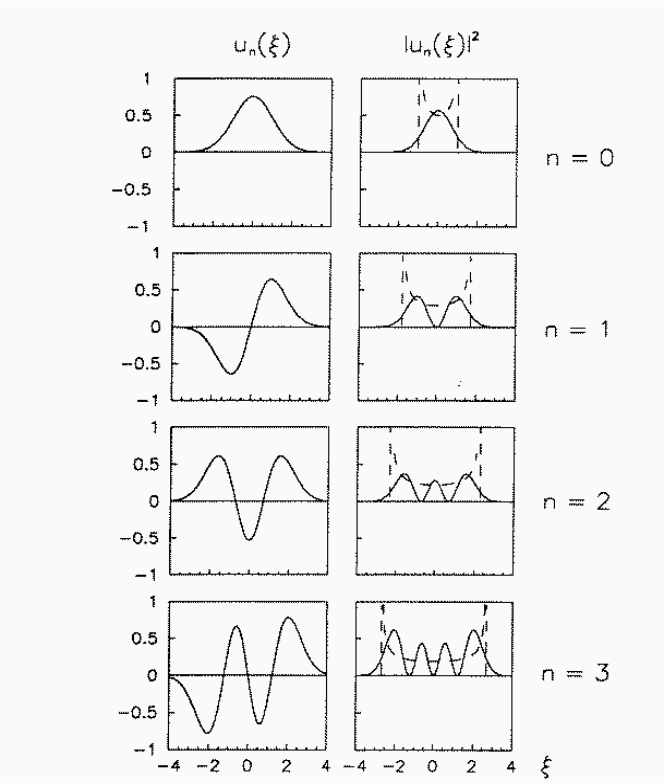

Fig. 4.2 Le prime quattro autofunzioni dell'oscillatore armonico lineare: in tratteggio l'andamento della distribuzione di probabilità classica.

mediante le quali si può verificare il seguente risultato:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, e^{-\xi^2} H_m(\xi) H_n(\xi) = \sqrt{\pi}\, 2^n n! \delta_{nm}. \tag{4.18}$$

Grazie alla (4.18) si ottiene la normalizzazione N_n delle autofunzioni (4.13), cioè

$$N_n = \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\, 2^n n!}\right]^{1/2} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2}. \tag{4.19}$$

Nella (4.12) n assume i valori $n = 0, 1, 2, \ldots$ e quindi l'autovalore nullo per l'energia non è consentito. L'autovalore più basso $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ viene indicato come *energia di punto zero*. Ad esso corrisponde un'autofunzione che, per la (4.13), ha un andamento gaussiano: pertanto, in accordo con le considerazioni fatte al paragrafo IV.7, lo stato

fondamentale descrive una situazione di minima indeterminazione. L'indeterminazione Δx della posizione della particella nel suo stato fondamentale è uguale a: $\Delta x = \Delta\xi/\alpha = 1/(\sqrt{2}\alpha)$. Pertanto l'indeterminazione della quantità di moto è $\Delta p = \hbar/(2\Delta x) = \hbar\alpha/\sqrt{2}$, cui corrisponde un'energia cinetica media $\langle T\rangle = (\Delta p)^2/(2m) = \frac{1}{4}\hbar\omega$. Per il teorema del viriale applicato all'oscillatore armonico lineare (cfr. Esercizio IV.10.3), deve essere $\langle T\rangle = \langle V\rangle$ e quindi l'energia media nello stato fondamentale è proprio uguale all'energia di punto zero: $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Ciò spiega il motivo per cui non è possibile l'autovalore nullo, cui corrisponderebbe la particella ferma nell'origine ($\Delta x = \Delta p = 0$).

Nella fig. 4.2 è anche riportata la densità di probabilità di presenza $|u_n|^2$, confrontata con la linea tratteggiata che indica la distribuzione di probabilità classica $P_c(x)$. La probabilità classica di trovare la particella nell'elemento dx è proporzionale al tempo che la particella spende nell'elemento dx, cioè $dt = dx/v$. Perciò

$$P_c(x)dx \sim \frac{dx}{v} = \frac{1}{\omega}\frac{dx}{\sqrt{x_{max}^2 - x^2}}, \tag{4.20}$$

dove x_{max}^2 è il punto di massima elongazione, che viene fissato dall'energia totale:

$$\xi_{max}^2 = \alpha^2 x_{max}^2 = \alpha^2\frac{2E}{m\omega^2} = \frac{2E}{\hbar\omega} = \epsilon. \tag{4.21}$$

Tale probabilità viene sempre meglio approssimata dalla soluzione quantistica al crescere del numero quantico n (fig. 4.3), cioè quando, al crescere dell'energia di eccitazione, la spaziatura dei livelli diventa sempre meno apprezzabile rispetto all'ammontare degli autovalori. In tal caso la discretizzazione dei livelli energetici introdotta dalla descrizione quantistica finisce per diventare trascurabile di fronte ai grandi valori di energia coinvolti e quindi lo spettro tende ad approssimare la situazione classica di valori continui di energia. Questa è appunto la situazione prevista dal principio di corrispondenza.

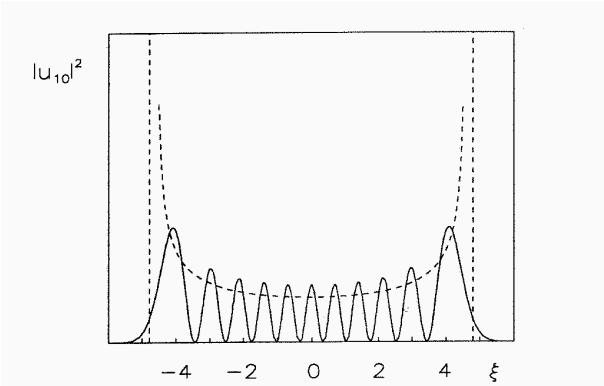

Fig. 4.3 Distribuzione di probabilità classica e quantistica per lo stato $n = 10$ dell'oscillatore armonico lineare.

Esercizio 4.2

Si scriva l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana dell'oscillatore armonico lineare nella rappresentazione degli impulsi e se ne trovino le soluzioni.

Esercizio 4.3

Mostrare che l'energia di un oscillatore armonico lineare, dotato di carica elettrica Q e sottoposto a un campo elettrico uniforme $\boldsymbol{E}$ diretto come l'asse x, è:

$$E = \hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}) - \frac{Q^2|\boldsymbol{E}|^2}{2m\omega^2}.$$

[Suggerimento: nel risolvere l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana $H = p^2/(2m) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + Q|\boldsymbol{E}|x$, si esegua il seguente cambiamento di variabile: $x \to x - Q|\boldsymbol{E}|/(m\omega^2)$.]

V.5 Moto in campo di forze centrali

Lo studio del moto di una particella nello spazio a tre dimensioni è in generale complicato dal fatto che nella hamiltoniana quantistica l'energia cinetica è tradotta da un operatore che nello spazio delle posizioni contiene il laplaciano. Di conseguenza, l'equazione agli autovalori diventa un'equazione differenziale alle derivate parziali (di secondo ordine) nelle variabili x, y, z. Molti problemi fisici però implicano un potenziale dipendente solo dalla distanza r da un punto fisso, corrispondente a un campo di forze centrali. In tal caso la hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \tag{5.1}$$

commuta con L^2, L_z e P:

$$[H, L^2] = [H, L_z] = [H, P] = 0. \tag{5.2}$$

Ciò si può riconoscere facilmente se si riscrive in coordinate polari il laplaciano associato a p^2 (cfr. Esercizio III.7.2, eq. (III.7.21)):

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}.\end{aligned} \tag{5.3}$$

Nella parentesi graffa della (5.3) compare l'operatore L^2, come espresso nell'equazione (IV.2.39), per cui

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2}L^2. \tag{5.4}$$

Pertanto la hamiltoniana (5.1) può riscriversi

$$H = T_r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r), \tag{5.5}$$

dove l'operatore

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{5.6}$$

può interpretarsi come l'operatore di energia cinetica per il moto radiale.

Dato che le autofunzioni di H devono essere anche simultaneamente autofunzioni di L^2, L_z e P, conviene cercare le soluzioni dell'equazione agli autovalori per H,

$$Hu(\boldsymbol{r}) = Eu(\boldsymbol{r}), \tag{5.7}$$

in coordinate polari e nella forma a *variabili separate*,

$$u(\boldsymbol{r}) = f(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{5.8}$$

con la parte angolare data dalle armoniche sferiche come nella (IV.2.40), autofunzioni di L^2, L_z e P. Infatti, tenendo conto della (5.1), la parte angolare della hamiltoniana è dovuta solo alla presenza di L^2 che compare nel laplaciano (5.4). Sostituendo quindi la (5.8) nella (5.7), facendo agire L^2 sull'armonica sferica e dividendo per $Y_{lm}(\theta, \phi)$, si ottiene

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)\right\}f(r) = Ef(r), \tag{5.9}$$

cioè

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}f(r) = 0. \tag{5.10}$$

La (5.10) è l'equazione per la parte radiale $f(r)$ dell'autofunzione (5.8) e non può essere risolta senza conoscere $V(r)$: si osservi però già fin d'ora che $f(r)$ dovrà dipendere dal numero quantico l che interviene nella (5.10) attraverso il termine che conserva la memoria della parte angolare del laplaciano (secondo addendo nella (5.5)); tale termine viene spesso indicato come *termine centrifugo*, perché classicamente costituisce il contributo di energia centrifuga quando r rappresenta la distanza relativa in un problema a due corpi.

Talvolta può essere conveniente eliminare la derivata prima nella (5.10). Ciò si realizza con la seguente sostituzione di funzione

$$rf(r) = R(r). \tag{5.11}$$

Infatti si ottiene

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r) = 0. \tag{5.12}$$

La (5.12) ha l'aspetto di un'equazione agli autovalori per la hamiltoniana di un sistema monodimensionale, pur di considerare un potenziale efficace $V'(r)$, ottenuto aggiungendo al potenziale originale $V(r)$ il termine centrifugo,

$$V'(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}. \tag{5.13}$$

Per risolvere la (5.12) occorre tenere però presente che $f(0)$ deve essere regolare e quindi, per la (5.11), occorre che sia:

$$R(0) = 0. \tag{5.14}$$

V.6 Moto libero in tre dimensioni

Una semplice, ma significativa applicazione delle considerazioni del paragrafo precedente è data dal caso in cui $V(r) = 0$, cioè il moto avvenga liberamente in tre dimensioni con valore di l fissato. Posto, al solito,

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \geq 0 \tag{6.1}$$

e introdotta la variabile adimensionale

$$\rho = kr, \tag{6.2}$$

l'equazione (5.10) per la $f(\rho)$ diventa

$$\left\{\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\right\} f(\rho) = 0, \tag{6.3}$$

che è riconoscibile come equazione di Bessel. [6] Ci sono due tipi di soluzione della (6.3), a seconda del comportamento regolare o non nell'origine. Le funzioni di Bessel sferiche,

$$j_l(\rho) = (-)^l \rho^l \left(\frac{d}{\rho d\rho}\right)^l \frac{\sin\rho}{\rho}, \tag{6.4}$$

hanno comportamento regolare; le funzioni di Neumann sferiche,

$$\eta_l(\rho) = (-)^{l+1} \rho^l \left(\frac{d}{\rho d\rho}\right)^l \frac{\cos\rho}{\rho}, \tag{6.5}$$

sono irregolari nell'origine.

[6] Cfr. Esempio B.2.

Per la (5.14) qui si vuole una $f(\rho)$ regolare nell'origine, per cui la soluzione particolare della (6.3) è una funzione di Bessel sferica $j_l(\rho)$, cui corrisponde un'autofunzione in tre dimensioni, ottenuta secondo la (5.8) moltiplicando $j_l(\rho)$ per la corrispondente armonica sferica $Y_{lm}(\theta, \phi)$:

$$u_{lm}(\boldsymbol{r}) = j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \phi). \tag{6.6}$$

Per ogni valore preassegnato del numero quantico orbitale l, che determina l'autovalore del quadrato del momento angolare, L^2, esistono dunque $2l + 1$ autofunzioni caratterizzate dal numero quantico azimutale m associato alla terza componente del momento angolare, L_z. Tenendo anche presente la proprietà (IV.2.51) delle armoniche sferiche, si vede che le funzioni (6.6) hanno parità pari o dispari a seconda del valore di l.

Il caso particolare della particella libera potrebbe essere studiato facilmente anche in coordinate cartesiane. Allora la soluzione si potrebbe ottenere immediatamente per separazione delle variabili x, y, z, con il risultato:

$$u(\boldsymbol{r}) = u(x, y, z) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{6.7}$$

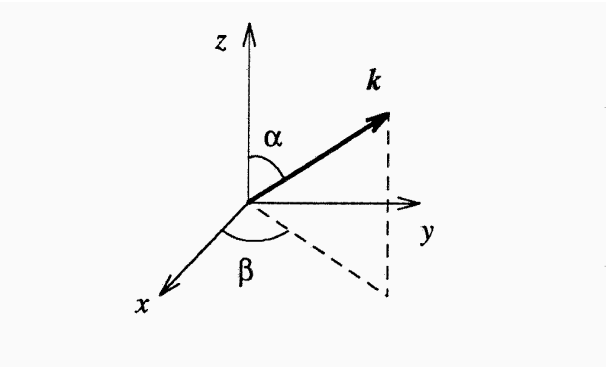

Fig. 6.1

In questo caso però la soluzione *non* è anche autofunzione di L^2, L_z, P: è piuttosto una combinazione lineare delle soluzioni u_{lm} trovate in coordinate polari. Infatti per l'onda piana $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ vale in generale il seguente sviluppo: [7]

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \phi)Y^*_{lm}(\alpha, \beta), \tag{6.8}$$

[7] Lo sviluppo dell'onda piana in termini di armoniche sferiche è dovuto a Lord Rayleigh che lo dimostrò al § 334 del suo libro.
J.W. Strutt (Baron Rayleigh): *The Theory of Sound*, MacMillan, Londra, vol. I, 1877, vol. II, 1878; ed. americana, Dover Publ., New York, 1945.

dove α, β sono gli angoli polari del vettore $\boldsymbol{k}$ (fig. 6.1). Si vede dunque che l'onda piana è una combinazione lineare di soluzioni del moto libero, $j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \phi)$, a fissato valore del momento angolare L^2 e della sua terza componente L_z.

La soluzione in coordinate cartesiane è facile da ottenersi, ma non tiene conto delle proprietà di simmetria (5.2) del problema.

V.7 Oscillatore armonico tridimensionale

Il potenziale $V(r)$ sia quello dovuto a una molla elastica in tre dimensioni:

$$V(r) = \tfrac{1}{2} m\omega^2 r^2. \tag{7.1}$$

Se si introduce la variabile adimensionale

$$\xi = \frac{r}{b}, \tag{7.2}$$

l'equazione (5.12) si riscrive:

$$\Big[\frac{d^2}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2) - \frac{l(l+1)}{\xi^2}\Big] R(\xi) = 0, \tag{7.3}$$

dove si sono posti

$$b^2 = \frac{\hbar}{m\omega}, \tag{7.4}$$

$$\epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{7.5}$$

L'equazione (7.3) ha un punto singolare (essenziale) per $\xi \to +\infty$ e un punto di singolarità fuchsiana [8] per $\xi \to 0$. Nel primo caso la soluzione si comporta per grandi ξ come $e^{\pm\xi^2/2}$, ma per avere una funzione $\in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$ occorre scegliere:

$$R(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}, \quad \xi \to +\infty. \tag{7.6}$$

Per $\xi \to 0$ si può porre

$$R(\xi) \sim \xi^\gamma, \quad \xi \to 0 \tag{7.7}$$

e, sostituendo nella (7.3), si ottiene l'equazione determinante (cfr. eq. (B.17):

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l+1),$$

cioè

$$\gamma = \begin{cases} l+1, \\ -l. \end{cases} \tag{7.8}$$

[8] Per la definizione di singolarità fuchsiana, si veda all'Appendice B.

Per garantire la regolarità della funzione d'onda all'origine, secondo le (5.14), occorre scegliere la soluzione $\gamma = l + 1$. Pertanto nei punti regolari della (7.3) la soluzione va cercata nella forma

$$R(\xi) = e^{-\xi^2/2}\xi^{l+1}W(\xi), \tag{7.9}$$

o anche, ponendo

$$z = \xi^2, \tag{7.10}$$

$$2s = l + 1, \tag{7.11}$$

nella forma

$$R(z) = e^{-z/2}z^s W(z). \tag{7.12}$$

Con queste posizioni la (7.3) diventa un'equazione regolare per $W(z)$:

$$\left[z\frac{d^2}{dz^2} + (c - z)\frac{d}{dz} - a\right]W(z) = 0, \tag{7.13}$$

dove

$$a = -\left(\tfrac{1}{4}\epsilon - s - \tfrac{1}{4}\right), \tag{7.14}$$

$$c = 2s + \tfrac{1}{2}. \tag{7.15}$$

Procedendo mediante uno sviluppo in serie di potenze per la funzione $W(z)$,

$$W(z) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r z^r, \tag{7.16}$$

la (7.13) fornisce una relazione di ricorrenza per i coefficienti a_r dello sviluppo in serie:

$$(r + 1)(r + c)a_{r+1} = (r + a)a_r. \tag{7.17}$$

Se non si tronca la serie (7.16), $W(z)$ diventa del tipo e^z, con conseguente divergenza all'infinito nella (7.9). D'altra parte per troncare la serie basta interrrompere la relazione di ricorrenza (7.17): ciò si realizza per

$$a = -n \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{7.18}$$

Questa è una condizione per gli autovalori di energia:

$$\tfrac{1}{4}\epsilon - s - \tfrac{1}{4} = n\,,$$

cioè

$$E = \hbar\omega\left(N + \tfrac{3}{2}\right), \tag{7.19}$$

con

$$N = 2n + l. \tag{7.20}$$

In corrispondenza del numero N sono possibili varie combinazioni per la coppia costituita dal *numero quantico radiale* n e dal *numero quantico orbitale* l: esiste dunque degenerazione nei livelli dello spettro, secondo la Tab. 2, in cui sono riportati i numeri quantici (n, l) che descrivono i primi livelli. A questa degenerazione si deve aggiungere quella proveniente dai $2l + 1$ valori del *numero quantico azimutale* (o *magnetico*) m, una volta fissato il valore del numero quantico orbitale l. In Tab. 2 le lettere che indicano i primi quattro valori di l sono le iniziali delle denominazioni inglesi di alcune serie di righe dello spettro dei metalli alcalini, che ragioni storiche inducono a conservare anche nel caso dell'oscillatore armonico ($s = 0 =$ s*harp*, $p = 1 =$ p*rincipal*, $d = 2 =$ d*iffuse*, $f = 3 =$ f*undamental*). Per $l > 4$ si prosegue con le successive lettere dell'alfabeto ($g = 4, h = 5, \ldots$).

Tab. 2 Numeri quantici dei primi livelli dell'oscillatore armonico tridimensionale.

N	$(n\,l)$
0	$0s$
1	$0p$
2	$1s, 0d$
3	$1p, 0f$
4	$2s, 1d, 0g$
5	$2p, 1f, 0h$

Per la costruzione delle autofunzioni si può procedere con la relazione di ricorrenza (7.17) a partire da un arbitrario a_0 che viene successivamente fissato con la normalizzazione. Alternativamente si può riconoscere, sulla base della teoria generale delle equazioni differenziali ordinarie, che l'equazione (7.13) è del tipo (B.59) che ha per soluzione la funzione ipergeometrica confluente (B.61):

$$F(z) \equiv F(a, c; z) = 1 + \frac{a}{c}\frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c\,(c+1)}\frac{z^2}{2!} + \ldots \quad (a < 0). \tag{7.21}$$

Se $a = -n$ con n intero non negativo, la serie (7.21) si tronca a un polinomio,

$$F(-n, c; z) = 1 - \frac{n}{c}z + \frac{n\,(n-1)}{c\,(c+1)}\frac{z^2}{2!} + \ldots + (-)^n \frac{(c-1)!}{(c+n-1)!}z^n, \tag{7.22}$$

che può anche riscriversi

$$F(-n, c; z) = \Gamma(c)n! \sum_{s=0}^{n} (-)^s z^s \left[s!\Gamma(c+s)(n-s)!\right]^{-1}. \tag{7.23}$$

Tab. 3 Funzioni d'onda radiali $(n\,l) \equiv f_{nl}(r)$ dell'oscillatore armonico tridimensionale.

$$f_{nl} = [2\,n!\Gamma(n+l+\tfrac{3}{2})b^{-3}]^{1/2}\left(\frac{r}{b}\right)^{l}\sum_{s=0}^{n}(-)^{s}\left(\frac{r^2}{b^2}\right)^{s}[s!\Gamma(l+s+\tfrac{3}{2})(n-s)!]^{-1}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0s = 2\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0p = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{5}{2}}r\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0d = \frac{4}{\sqrt{15}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{7}{2}}r^2\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$0f = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{105}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{9}{2}}r^3\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$1s = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{3}{2}}\left(3-2\frac{r^2}{b^2}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$1p = \frac{2}{\sqrt{15}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{5}{2}}r\left(5-2\frac{r^2}{b^2}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$1d = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{105}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{7}{2}}r^2\left(7-2\frac{r^2}{b^2}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$2s = \frac{2\sqrt{10}}{\sqrt{3}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{3}{2}}\left(\frac{3}{4}-\frac{r^2}{b^2}+\frac{1}{5}\frac{r^4}{b^4}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$2p = \frac{\sqrt{35}}{\sqrt{3}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{5}{2}}r\left(1-\frac{4}{5}\frac{r^2}{b^2}+\frac{4}{35}\frac{r^4}{b^4}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$2d = \frac{\sqrt{42}}{\sqrt{5}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{7}{2}}r^2\left(1-\frac{4}{7}\frac{r^2}{b^2}+\frac{4}{63}\frac{r^4}{b^4}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$3s = \frac{\sqrt{35}}{2}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{3}{2}}\left(1-2\frac{r^2}{b^2}+\frac{4}{5}\frac{r^4}{b^4}-\frac{8}{105}\frac{r^6}{b^6}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$3p = \sqrt{\frac{35}{2}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{5}{2}}r\left(1-\frac{6}{5}\frac{r^2}{b^2}+\frac{12}{35}\frac{r^4}{b^4}-\frac{8}{315}\frac{r^6}{b^6}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

$$3d = \frac{\sqrt{77}}{\sqrt{5}}\pi^{-\frac{1}{4}}b^{-\frac{7}{2}}r^2\left(1-\frac{6}{7}\frac{r^2}{b^2}+\frac{4}{21}\frac{r^4}{b^4}-\frac{8}{693}\frac{r^6}{b^6}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{r^2}{b^2}\right)$$

Nella (7.23) si è introdotta la funzione speciale $\Gamma(c)$ che generalizza il fattoriale al caso di argomento non intero e le cui proprietà più utili qui sono date dalle (B.50)–(B.52).

Facendo uso della funzione ipergeometrica confluente (7.21) e pretendendo che le autofunzioni siano a quadrato sommabile, occorre troncare la serie in accordo con la (7.18). Ciò significa che la soluzione della (7.13) si deve assumere nella forma (7.23), cioè

$$W(z) = F(-n, l+\tfrac{3}{2}; z). \tag{7.24}$$

Pertanto la (7.9) diventa

$$R(\xi) \equiv R_{nl}(\xi) = N_{nl}\xi^{l+1}e^{-\xi^2/2}L_n^{l+1/2}(\xi^2), \tag{7.25}$$

dove si è definito il *polinomio di Laguerre* [9]

$$L_n^{\alpha}(x) = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!\Gamma(\alpha+1)}F(-n, \alpha+1; x). \tag{7.26}$$

Il polinomio di Laguerre può essere ottenuto anche dalla relazione:

$$L_n^{\alpha}(x) = \frac{e^x x^{-\alpha}}{n!}\frac{d^n}{dx^n}\left(e^{-x}x^{n+\alpha}\right). \tag{7.27}$$

Nella (7.25) il coefficiente N_{nl} è il coefficiente di normalizzazione per l'intera funzione radiale $f_{nl}(r) = R_{nl}(r)/r$:

$$N_{nl} = \left[\frac{2n!}{b^3\Gamma(n+l+\frac{3}{2})}\right]^{1/2}. \tag{7.28}$$

Per la sua determinazione viene in aiuto l'integrale

$$\int_0^{\infty} dx\, x^{2(k+1)}e^{-\alpha x^2} = \tfrac{1}{2}\Gamma(k+\tfrac{3}{2})\,\alpha^{-k-3/2}, \tag{7.29}$$

il cui uso ripetuto è necessario nell'integrale di normalizzazione.

Nella Tab. 3 sono date esplicitamente le prime autofunzioni radiali. Il numero quantico radiale n individua il numero degli zeri (esclusa l'origine), in quanto n è l'esponente massimo del polinomio in z cui è stata ridotta la funzione ipergeometrica confluente.

V.8 Atomo idrogenoide

Si consideri il potenziale $V(r)$ uguale a quello originato per attrazione coulombiana di una carica elettrica $-e$ da parte di una carica elettrica Ze posta nell'origine del sistema di riferimento: [10]

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{8.1}$$

Se si introduce la variabile adimensionale

$$\rho = \frac{r}{a}, \tag{8.2}$$

[9] Il matematico francese Edmond Nicolas Laguerre (1834–1886) viene ricordato soprattutto per l'introduzione dei polinomi che portano il suo nome.

[10] Si adottano le unità di misura del sistema di Gauss (cfr. Tab. D.1 e Tab. D.2), per cui è $e^2/\hbar c \simeq 1/137$.

l'equazione (5.12) diventa:

$$\Big[\frac{d^2}{d\rho^2} + 2\epsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\Big] R(\rho) = 0, \tag{8.3}$$

dove si sono posti

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}, \tag{8.4}$$

$$E_0 = \frac{e^2}{a}, \tag{8.5}$$

$$\epsilon = \frac{E}{E_0}. \tag{8.6}$$

La risoluzione della (8.3) dipende dal segno di ϵ. Infatti nel caso del potenziale coulombiano (8.1) si possono avere stati legati per $\epsilon < 0$ e stati non legati per $\epsilon > 0$. Corrispondentemente, le autofunzioni appartenenti ad autovalori negativi di energia sono autofunzioni proprie $\in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$, mentre quelle appartenenti ad autovalori positivi sono autofunzioni improprie.

Si consideri dunque dapprima il caso

$$\epsilon < 0 \tag{8.7}$$

e si ponga

$$\beta^2 = -2\epsilon > 0. \tag{8.8}$$

Per $\rho \to \infty$ la (8.3) possiede un punto di singolarità essenziale, nel quale il comportamento della funzione $R(\rho)$ è del tipo $e^{\pm\beta\rho}$. Però solo l'andamento asintotico

$$R(\rho) \sim e^{-\beta\rho}, \quad \rho \to +\infty, \tag{8.9}$$

è accettabile, se si vuole una soluzione che sia $\in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$.

La (8.3) ha nell'origine un punto di singolarità fuchsiana come quello che si è incontrato per l'oscillatore armonico tridimensionale. Dunque occorre avere

$$R(\rho) \sim \rho^\gamma, \quad \rho \to 0, \tag{8.10}$$

con γ che, da un punto di vista matematico, può assumere i valori (7.8). Anche qui però si vuole soddisfare la (5.14) e quindi si può accettare solo il valore $\gamma = l + 1$. Pertanto la soluzione della (8.3) per $\epsilon < 0$ va cercata nella forma

$$R(\rho) = e^{-\beta\rho}\rho^{l+1}L(\rho), \tag{8.11}$$

dove la funzione $L(\rho)$ soddisfa l'equazione

$$L''(\rho) + 2\Big(\frac{l+1}{\rho} - \beta\Big)L'(\rho) - 2\frac{\beta(l+1) - Z}{\rho}L(\rho) = 0, \tag{8.12}$$

che si ottiene dalla (8.3) sostituendovi la (8.11). Nella (8.12) occorre escludere $\rho = 0$ e il punto all'infinito, in quanto la funzione $L(\rho)$ va cercata nei punti in cui la (8.3) è regolare. Dunque, ponendo

$$x = 2\beta\rho, \tag{8.13}$$

la (8.12) si riscrive:

$$\left[x\frac{d^2}{dx^2} + (2l + 2 - x)\frac{d}{dx} - \left(l + 1 - \frac{Z}{\beta}\right)\right] L(x) = 0. \tag{8.14}$$

La (8.14) è dello stesso tipo della (B.59) e ammette come soluzione la funzione ipergeometrica confluente (B.61). Affinché l'autofunzione sia $\in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$ occorre troncare la serie imponendo la condizione

$$l + 1 - \frac{Z}{\beta} = -n_r, \tag{8.15}$$

dove n_r, *numero quantico radiale*, è un intero non negativo. La (8.15) è la condizione che determina anche gli autovalori di energia per $\epsilon < 0$:

$$\epsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}, \tag{8.16}$$

cioè

$$E = -Z^2\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \tag{8.17}$$

dove

$$n = n_r + l + 1 \tag{8.18}$$

è il *numero quantico principale*. Il livello fondamentale si ha per $n = 1$ ($n_r = l = 0$) e i livelli eccitati successivi si ottengono al crescere di n, con addensamento dei valori di energia verso il valore di energia nullo. Siccome $n = 1, 2, \ldots$ e $n_r = 0, 1, 2, \ldots$, risulta:

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1. \tag{8.19}$$

Inoltre $|m| \leq l$. Pertanto, scelto n, il livello corrispondente è degenere, escluso lo stato fondamentale. L'ordine di degenerazione è dato da

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l + 1) = n^2. \tag{8.20}$$

Se ci si riferisce all'atomo di idrogeno ($Z = 1$), la (8.17) diventa

$$E = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2}, \tag{8.21}$$

Tab. 4 Funzioni d'onda radiali dell'atomo di idrogeno.

$(n\,l) \equiv f_{nl}(\rho), \quad \rho = r/a$	
$1s = 2e^{-\rho}$	$= 2a^{-3/2}e^{-r/a}$
$2s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{1}{2}\rho\right)e^{-\rho/2}$	$= \frac{1}{\sqrt{2}}a^{-3/2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{r}{a}\right)e^{-r/2a}$
$2p = \frac{1}{2\sqrt{6}}\,\rho\, e^{-\rho/2}$	$= \frac{1}{2\sqrt{6}}a^{-5/2}\, r\, e^{-r/2a}$
$3s = \frac{2}{3\sqrt{3}}\left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right)e^{-\rho/3}$	$= \frac{2}{3\sqrt{3}}a^{-3/2}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{r}{a} + \frac{2}{27}\frac{r^2}{a^2}\right)e^{-r/3a}$
$3p = \frac{8}{27\sqrt{6}}\,\rho\left(1 - \frac{1}{6}\rho\right)e^{-\rho/3}$	$= \frac{8}{27\sqrt{6}}a^{-5/2}\, r\left(1 - \frac{1}{6}\frac{r}{a}\right)e^{-r/3a}$
$3d = \frac{4}{81\sqrt{30}}\,\rho^2 e^{-\rho/3}$	$= \frac{4}{81\sqrt{30}}a^{-7/2}\, r^2 e^{-r/3a}$
$4s = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{3}{4}\rho + \frac{1}{8}\rho^2 - \frac{1}{192}\rho^3\right)e^{-\rho/4}$	$= \frac{1}{4}a^{-3/2}\left(1 - \frac{3}{4}\frac{r}{a} + \frac{1}{8}\frac{r^2}{a^2} - \frac{1}{192}\frac{r^3}{a^3}\right)e^{-r/4a}$
$4p = \frac{5}{16\sqrt{15}}\,\rho\left(1 - \frac{1}{4}\rho + \frac{1}{80}\rho^2\right)e^{-\rho/4}$	$= \frac{5}{16\sqrt{15}}a^{-5/2}\, r\left(1 - \frac{1}{4}\frac{r}{a} + \frac{1}{80}\frac{r^2}{a^2}\right)e^{-r/4a}$
$4d = \frac{1}{64\sqrt{5}}\,\rho^2\left(1 - \frac{1}{12}\rho\right)e^{-\rho/4}$	$= \frac{1}{64\sqrt{5}}a^{-7/2}\, r^2\left(1 - \frac{1}{12}\frac{r}{a}\right)e^{-r/4a}$
$4f = \frac{1}{768\sqrt{35}}\,\rho^3 e^{-\rho/4}$	$= \frac{1}{768\sqrt{35}}a^{-9/2}\, r^3\, e^{-r/4a}$

dove si è utilizzata la distanza a definita nella (8.4): essa dà una misura della distanza media tra elettrone e protone nell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale e coincide con il *raggio di Bohr*,

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529\,177\,208(59) \times 10^{-10}\ \text{m}. \tag{8.22}$$

La quantità

$$\tfrac{1}{2}E_0 = \frac{me^4}{2\hbar^2} = hcR_\infty = 13.605\,691\,93(34)\ \text{eV} \tag{8.23}$$

è, a meno del segno, il valore dell'energia dello stato fondamentale: è cioè l'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno e viene detta *energia di Rydberg* perché coinvolge la costante di Rydberg (cfr. eq. (II.5.18)),

$$R_\infty = \frac{E_0}{2hc} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}. \tag{8.24}$$

Esercizio 8.1

Inserendo i valori numerici delle costanti che compaiono nella (8.24), verificare il valore della costante di Rydberg (II.4.2).

La forma dello spettro discreto (8.21) coincide con la (II.4.7), da cui segue immediatamente la formula di Balmer (II.4.1). Infatti si ha:

$$\hbar\omega \equiv E_1 - E_2 = hcR_\infty\Big(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\Big). \tag{8.25}$$

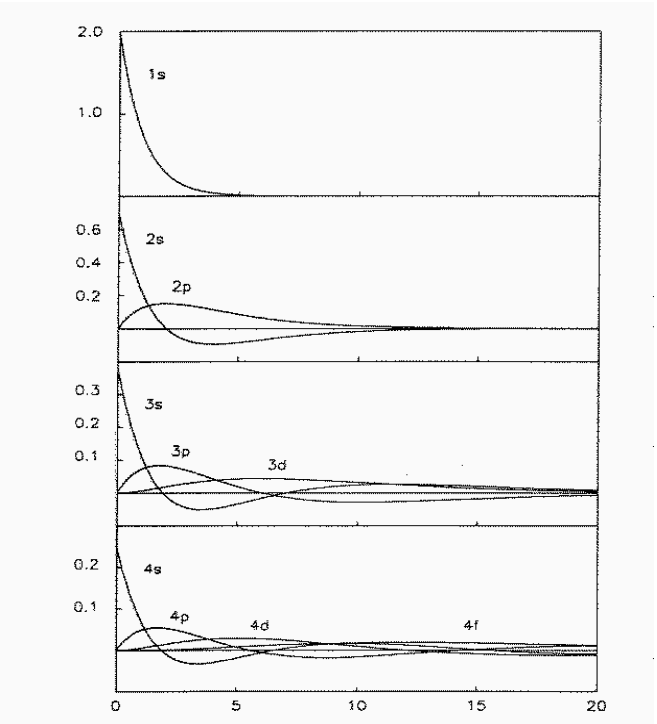

Fig. 8.1 Funzioni d'onda radiali $f_{nl}(r)$ per alcuni stati dell'atomo di idrogeno in funzione di r/a.

Per quanto riguarda le autofunzioni proprie, la loro parte radiale $f(r) = R(r)/r$ è ottenibile dalla (8.11) in termini di ipergeometrica confluente,

$$f_{nl}(\rho) = N_{nl}\Big(\frac{2Z\rho}{n}\Big)^l F(-n+l+1, 2l+2; 2Z\rho/n)\, e^{-Z\rho/n}, \tag{8.26}$$

dove il coefficiente di normalizzazione risulta

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!}\left[\frac{(n+l)!}{2n\,(n-l-1)!}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{n}\right)^{3/2}. \tag{8.27}$$

Come per l'oscillatore armonico lineare, anche qui il numero quantico radiale n_r, che per la (8.15) tronca la serie ipergeometrica confluente a un polinomio di grado n_r in ρ, determina il numero di nodi dell'autofunzione radiale (esclusa l'origine).

Le prime autofunzioni radiali per l'atomo di idrogeno ($Z = 1$) (fig. 8.1) sono date in Tab. 4 per le coppie di numeri quantici $(n\,l)$. Le funzioni per l'atomo idrogenoide ($Z \neq 1$) si ottengono da queste con la sostituzione $\rho \to Z\rho$.

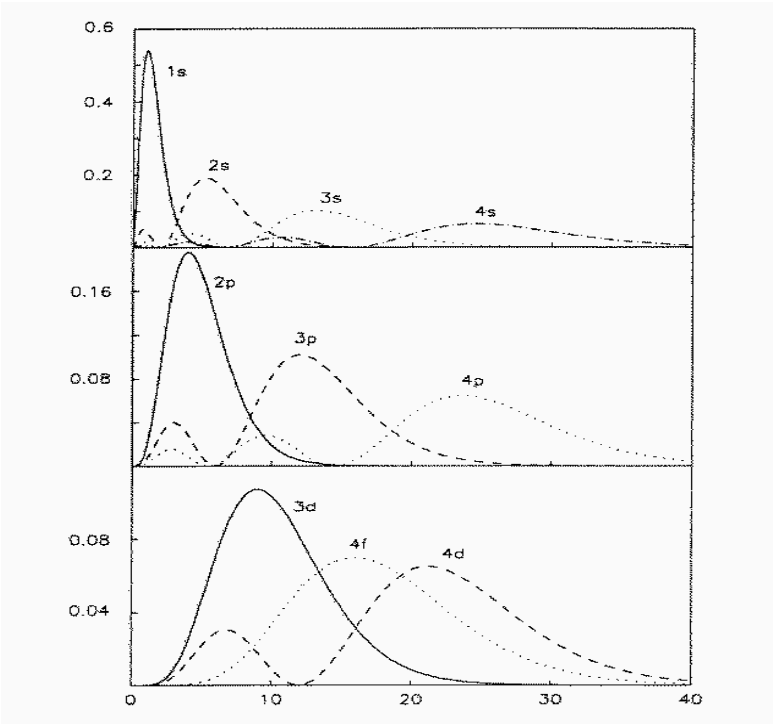

Fig. 8.2 Distribuzione radiale di probabilità, $P_{nl}(r) = r^2|f_{nl}(r)|^2$, per l'elettrone in alcuni stati dell'atomo d'idrogeno in funzione di r/a.

Si ottiene la distribuzione radiale di probabilità facendo il modulo quadrato della $f_{nl}(r)$,

$$P_{nl}(r) = r^2|f_{nl}(r)|^2.$$

Essa rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone dell'orbitale $(n\,l)$ a distanza r dal centro del nucleo atomico. In fig. 8.2, relativa all'atomo di idrogeno, si osserva che l'andamento di questa densità di probabilità in parte giustifica l'idea di orbita descritta dall'elettrone nel suo moto intorno al nucleo, come ipotizzata nel modello di Bohr: i massimi associati alla distribuzione relativa ai vari livelli energetici individuano la distanza media più probabile, uguale all'incirca al raggio della corrispondente orbita di Bohr.

Per ottenere la distribuzione di probabilità nello spazio tridimensionale, si deve coinvolgere anche la parte angolare dell'autofunzione. La configurazione nello spazio di questa probabilità fornisce una rappresentazione pittorica della nuvola elettronica che circonda l'atomo e fornisce utili indicazioni sulla possibilità di stabilire legami covalenti tra atomi diversi. [11] Nel calcolo esplicito è conveniente utilizzare le autofunzioni reali, ottenute come combinazione lineare delle autofunzioni $f_{nl}Y_{lm} \equiv u_{nlm}$, cioè u_{nl0} e

$$u^{(1)}_{nlm} = \frac{i}{\sqrt{2}}[u_{nl|m|} + u_{nl-|m|}], \qquad u^{(2)}_{nlm} = -\frac{1}{\sqrt{2}}[u_{nl|m|} - u_{nl-|m|}].$$

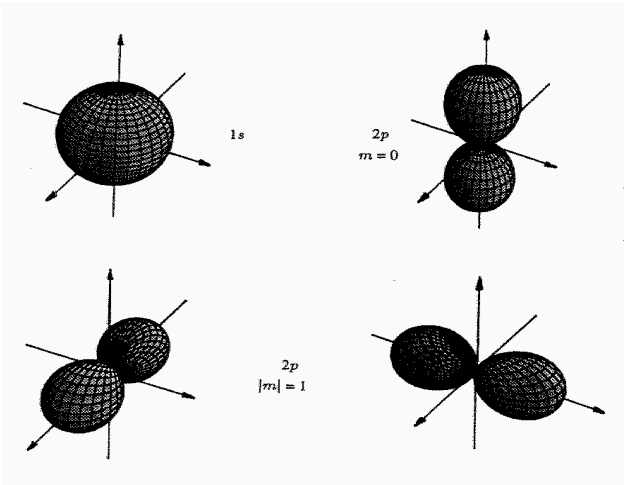

Fig. 8.3 Distribuzione spaziale di probabilità per gli stati $1s$ e $2p$ dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

Nelle fig. 8.3 e 8.4 sono riportate le distribuzioni spaziali, a fissato ρ, relative agli orbitali $1s$, $2p$ e $3d$.

Si consideri ora il caso

$$\epsilon > 0 \tag{8.28}$$

[11] H.E. White: *Pictorial Representations of the Electron Cloud for Hydrogen-Like Atoms [Rappresentazioni pittoriche della nuvola elettronica per atomi di tipo idrogenoide]*, Physical Review **37** (1931) 1416–1424.

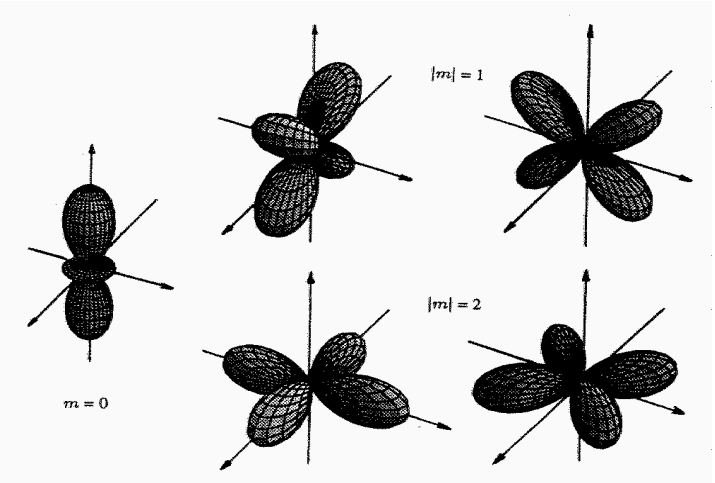

Fig. 8.4 Distribuzione spaziale di probabilità per gli stati $3d$ dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

e si ponga

$$k^2 = 2\epsilon > 0. \tag{8.29}$$

In questo caso, per $\rho \to \infty$ nella (8.3), il comportamento della $R(\rho)$ è del tipo

$$R(\rho) \sim Ae^{ik\rho} + Be^{-ik\rho}, \quad \rho \to \infty, \tag{8.30}$$

con A e B coefficienti complessi. L'andamento oscillatorio della (8.30) dimostra che ora si ha a che fare con autofunzioni improprie $\notin \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$.

Per $\rho \to 0$ l'andamento è ancora del tipo (8.10) con $\gamma = l + 1$. Perciò le soluzioni si possono cercare nei punti regolari mediante uno sviluppo in serie,

$$R(\rho) = e^{\pm ik\rho}\rho^{l+1}\sum_{s=0}^{\infty} a_s\rho^s, \tag{8.31}$$

che, inserito nella (8.3), fornisce una relazione di ricorrenza per i coefficienti:

$$[(s+l+2)(s+l+1) - l(l+1)]a_{s+1} = 2[ik(s+l+1) - Z]a_s. \tag{8.32}$$

La presenza dell'unità immaginaria nella (8.32) non permette di troncare la serie ipergeometrica confluente che compare nell'autofunzione impropria (8.31). Per grandi s si ha

$$a_{s+1} \sim \frac{2ik}{s+l+2}a_s \sim \frac{(2ik)^{s+1}}{(s+l+2)!}a_0. \tag{8.33}$$

Perciò la serie ipergeometrica confluente converge sempre e la (8.31) diventa

$$R(\rho) = e^{\pm ik\rho}\rho^{l+1}F(l+1\pm Z/ik, 2l+2; \mp 2ik\rho). \tag{8.34}$$

Non esiste alcuna limitazione sul valore di k: di conseguenza ogni valore positivo di energia è accettabile e lo spettro in questa regione è continuo, in accordo col fatto che le autofunzioni corrispondenti sono improprie. Si noti che queste soluzioni sono sovrapposizione di onde progressive ($e^{+ik\rho}$) e regressive ($e^{-ik\rho}$), distorte però rispetto all'onda piana, in virtù del fatto che c'è il potenziale coulombiano che diffonde l'elettrone non legato.

Esercizio 8.2

Utilizzando le funzioni dell'atomo idrogenoide, valutare l'integrale

$$\langle r^k\rangle \equiv \int dr\, r^{2+k}|f_{nl}(r)|^2, \tag{8.35}$$

verificando i seguenti risultati:

$$k=1: \qquad \langle r\rangle = \frac{a}{2Z}[3n^2 - l(l+1)], \tag{8.36}$$

$$k=2: \qquad \langle r^2\rangle = \frac{a^2n^2}{2Z^2}[5n^2+1-3l(l+1)], \tag{8.37}$$

$$k=-1: \qquad \left\langle \frac{1}{r}\right\rangle = \frac{Z}{an^2}, \tag{8.38}$$

$$k=-2: \qquad \left\langle \frac{1}{r^2}\right\rangle = \frac{Z^2}{a^2n^3(l+\frac{1}{2})}, \tag{8.39}$$

$$k=-3: \quad \left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle = \left(\frac{Z^3}{a^3}\right)\left[l(l+1)(l+\tfrac{1}{2})n^3\right]^{-1}. \tag{8.40}$$

Esercizio 8.3

Calcolare il valor medio dell'energia potenziale nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Utilizzando il teorema del viriale calcolare quindi il valor medio dell'energia cinetica.

Esercizio 8.4

Valutare le modifiche da apportare allo spettro dell'atomo di idrogeno se si considera l'atomo muonico corrispondente, nel quale cioè l'elettrone è sostituito da un mesone μ^-, la cui carica è uguale a quella dell'elettrone, ma la cui massa è 207 volte maggiore.

Capitolo VI

Rappresentazioni

"La nuova meccanica quantistica consiste di uno schema di equazioni che sono strettamente analoghe alle equazioni della meccanica classica, con la differenza fondamentale che le variabili dinamiche non obbediscono alla legge commutativa della moltiplicazione, ma soddisfano piuttosto le ben note condizioni quantiche. Ne segue che le variabili dinamiche non si possono supporre numeri ordinari (c-numeri), ma le si possono chiamare numeri di tipo speciale (q-numeri). La teoria mostra che questi q-numeri possono essere in generale rappresentati da matrici i cui elementi sono c-numeri (funzioni di un parametro temporale).

"Quando si sono fatti i calcoli con i q-numeri e si sono ottenute tutte le matrici che si vogliono, sorge il problema di come ottenere i risultati fisici dalla teoria, cioè come ottenere dalla teoria i c-numeri da confrontare con i valori sperimentali."

Così Paul Adrien Maurice Dirac (1902–1984) inizia il suo sesto lavoro sulla proposta di una nuova meccanica. [1]

---

[1] Stimolato dall'articolo di Heisenberg (n. 4 p. 98), Dirac nel suo primo lavoro dimostra la corrispondenza tra le parentesi di Poisson classiche e i commutatori quantistici. A questo segue uno studio dello spettro dell'idrogeno, una generalizzazione quantistica delle variabili d'angolo e d'azione classiche e un primo tentativo di tenere conto di effetti relativistici con applicazione all'effetto Compton. La comparsa dei lavori di Schrödinger, con l'importanza assegnata all'equazione agli autovalori della hamiltoniana, gli suggerisce la formulazione generale del suo approccio algebrico agli operatori quantistici in un quinto lavoro, in cui anche sviluppa il metodo delle perturbazioni dipendenti dal tempo (cfr. cap. XI) e stabilisce la connessione tra simmetria della funzione d'onda e statistica delle particelle (cfr. cap. X). Infine, in questo sesto lavoro nel giro di un anno, avvia la nuova formulazione astratta che permette di chiarire l'interpretazione fisica della meccanica quantistica.
P.A.M. Dirac:
The fundamental equations of quantum mechanics [Le equazioni fondamentali della meccanica quantistica], Proceedings of the Royal Society of London **A 109** (1925) 642–653, ricevuto dalla rivista il 7 novembre 1925;
Quantum mechanics and a preliminary investigation of the hydrogen atom [Meccanica quantistica e un'indagine preliminare dell'atomo di idrogeno], Proceedings of the Royal Society of London **A 110** (1926) 561–579, ricevuto dalla rivista il 22 gennaio 1926;
The elimination of the nodes in quantum mechanics [L'eliminazione dei nodi in meccanica quantistica], Proceedings of the Royal Society of London **A 111** (1926) 281–305, ricevuto dalla rivista il 27 marzo 1926;
Relativity quantum mechanics with an application to Compton scattering [Meccanica quantistica relativistica con un'applicazione alla diffusione Compton], Proceedings of the Royal Society of London **A 111** (1926) 405–423, ricevuto dalla rivista il 29 aprile 1926;
On the theory of quantum mechanics [Sulla teoria della meccanica quantistica], Proceedings of the Royal Society of London **A 112** (1926) 661–677, ricevuto dalla rivista il 26 agosto 1926;
The physical interpretation of the quantum mechanics [L'interpretazione fisica della meccanica quantistica], Proceedings of the Royal Society of London **A 113** (1927) 621–641, ricevuto dalla rivista il 2 dicembre 1926.

I q-numeri di Dirac sono le matrici di Heisenberg o, equivalentemente, gli operatori autoaggiunti $q$uantistici associati alle variabili dinamiche $c$lassiche. Secondo quanto discusso nel capitolo IV, un operatore A soddisfa un'equazione di moto, la (IV.10.9),

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}[A, H],$$

che ha la stessa struttura formale dell'equazione di moto della variabile dinamica associata, pur di assumere la corrispondenza (IV.10.10) tra commutatore di due operatori e parentesi di Poisson tra le due corrispondenti variabili dinamiche classiche:

$$\{A, H\} \to -\frac{i}{\hbar}[A, H].$$

Mediante il risultato (IV.10.4),

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle - \frac{i}{\hbar}\langle [A, H]\rangle,$$

che generalizza il teorema di Ehrenfest e che coinvolge i valori di aspettazione degli operatori calcolati con la funzione d'onda che risolve l'equazione di Schrödinger, si stabilisce l'evoluzione temporale di quelli che Dirac chiama c-numeri e che in definitiva sono le quantità direttamente confrontabili con i dati sperimentali. Su questo risultato riposa anche la dimostrazione di Schrödinger che la sua formulazione mediante l'equazione d'onda è equivalente a quella della meccanica delle matrici.

Da un punto di vista pratico però il problema che si pone Dirac è quello di evitare la risoluzione dell'equazione di Schrödinger, necessaria se si richiede la funzione d'onda con cui si calcolano i c-numeri: l'idea è quella di ricorrere a qualche metodo algebrico che aggiri le difficoltà matematiche connesse con la risoluzione di un'equazione differenziale (alle derivate parziali), quale almeno si presenta inevitabilmente l'equazione di Schrödinger. Il metodo algebrico in realtà è quello già implicitamente suggerito dall'approccio della meccanica delle matrici: gli operatori quantistici associati alle variabili dinamiche vengono rappresentati da matrici. Occorre però definire meglio i termini di questo tipo di rappresentazione matematica. Dirac lo fa attraverso quella che chiama la teoria delle trasformazioni. [2] In questo modo si tratta di trovare la rappresentazione in cui la matrice risulta diagonale: i suoi elementi diagonali costituiscono gli autovalori dell'operatore rappresentato dalla matrice stessa.

La formulazione di Dirac si fonda sull'intuizione che gli elementi di matrice si possano visualizzare come una generalizzazione del prodotto scalare tra vettori in opportuni spazi

[2] Anche Jordan indipendentemente sviluppò un analogo metodo per risolvere il problema agli autovalori.
P. Jordan: *Über eine neue Begründung der Quantenmechanik [Una nuova fondazione della meccanica quantistica]*, Zeitschrift für Physik **40** (1927) 809–838, ricevuto dalla rivista il 18 dicembre 1926; *Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. II. [Una nuova fondazione della meccanica quantistica. II.]*, Zeitschrift für Physik **44** (1927) 1–25, ricevuto dalla rivista il 3 giugno 1927.

astratti e che la diagonalizzazione della matrice si ottenga essenzialmente tramite la giusta scelta dei versori del sistema di riferimento in questi spazi: tali versori risultano così autovettori dell'operatore associato alla matrice diagonale. Lo stato del sistema viene perciò rappresentato da un vettore nello spazio di Hilbert astratto ed evolve nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger. [3]

Con la notazione di Dirac la formulazione della meccanica quantistica acquista una veste elegante e di immediata comprensione, chiarendo il parallelismo tra descrizione classica e descrizione quantistica.

La fisica classica tratta il problema del moto in termini di una traiettoria descritta da un punto rappresentativo del sistema: il punto si muove nello spazio delle fasi sotteso dalle variabili canoniche e dai loro momenti coniugati. Le successive posizioni assunte da tale punto sono determinate dalle equazioni del moto in una delle varie forme equivalenti (di Lagrange, di Hamilton o in termini di parentesi di Poisson). La conoscenza istante per istante delle coordinate di tale punto permette di conoscere anche il valore numerico assunto da una qualsiasi variabile dinamica, che in generale è funzione di tali coordinate.

Quantisticamente il sistema viene descritto da un vettore che si muove in un opportuno spazio di Hilbert astratto, soggetto all'evoluzione temporale fissata secondo l'equazione di Schrödinger. Le variabili dinamiche sono associate a operatori che agiscono in questo spazio di Hilbert e sono rappresentati da matrici (in generale a numero infinito di dimensioni). Rappresentazioni equivalenti sono possibili, come classicamente è possibile eseguire trasformazioni canoniche che lasciano inalterate le parentesi di Poisson tra le variabili dinamiche. La scelta della rappresentazione è dettata di volta in volta da ragioni di opportunità, in relazione alle osservabili che si vogliono misurare: i valori ottenibili da una misurazione sono infatti solo gli autovalori dell'operatore associato all'osservabile e sono identificati dalla diagonalizzazione della corrispondente matrice.

In questo capitolo, dopo una discussione della nozione di funzionale lineare, che è alla base della formulazione di Dirac, viene presentata una teoria elementare delle rappresentazioni. Essa viene illustrata con alcuni esempi significativi, in parte già familiari e in parte nuovi e di notevole interesse dal punto di vista fisico. Lo scopo è quello di aiutare a comprendere una formulazione astratta e di vederne l'equivalenza con la teoria così come è stata finora sviluppata: ne scaturisce così una possibile descrizione dei fenomeni fisici indipendente dalla rappresentazione che si sceglie nel caso specifico per la soluzione pratica del problema. Vengono successivamente introdotte le trasformazioni unitarie per passare

---

[3] Il primo vero tentativo di dare fondamento matematico alla meccanica quantistica è dovuto a David Hilbert (1862–1943), Johann (John) von Neumann (1903–1957) e Lothar Wolfgang Nordheim (1899–1985) che, lavorando a Göttingen nell'atmosfera della scuola di Max Born, conoscevano perfettamente i problemi matematici e interpretativi posti dalla nascente meccanica quantistica.
D. Hilbert, J. von Neumann e L. Nordheim: *Über die Grundlagen der Quantenmechanik [Sui fondamenti della meccanica quantistica]*, Mathematische Annalen **98** (1927) 1–30.
La nozione di spazio di Hilbert astratto fu introdotta da von Neumann che, a partire da una conferenza tenuta a Göttingen il 20 maggio 1927 [*Mathematische Begründung der Quantenmechanik [Fondazione matematica della meccanica quantistica]*, Göttingen Nachrichten (1927) 1–57], riuscì a chiarire la struttura matematica della meccanica quantistica in un testo fondamentale ancora oggi (cfr. n. 12 p. 100).

da una rappresentazione a un'altra equivalente: viene posto l'accento sul fatto che in generale le trasformazioni unitarie riflettono proprietà di simmetria del sistema e, come caso particolare, sono discussi gli operatori di rotazione. [4] Il capitolo si chiude con un paragrafo dedicato a un caso particolare di simmetria non descritta da un operatore unitario: l'inversione temporale.

VI.1 Formulazione di Dirac

Nella descrizione quantistica di un sistema fisico un ruolo centrale è attribuito al concetto di *stato* del sistema, che, secondo i postulati riassunti al paragrafo IV.11, è rappresentato da un elemento dello spazio di Hilbert. La teoria può essere sviluppata in modo più generale di quanto proposto nel capitolo IV, in cui si è utilizzato uno spazio vettoriale (lineare) complesso costituito dalle funzioni $\Psi(x)$ a quadrato sommabile. In realtà è conveniente ricorrere a uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ *astratto*, in cui i vettori, chiamati "ket" da Dirac e indicati con la notazione $|a\rangle$, soddisfano comunque il principio di sovrapposizione lineare che deve essere garantito in meccanica quantistica. Dunque, per ogni $|a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{H}$, anche

$$|r\rangle = c_1|a\rangle + c_2|b\rangle \in \mathcal{H}. \tag{1.1}$$

Le lettere a, b, r servono a indicare collettivamente tutti i numeri quantici necessari a specificare lo stato corrispondente; i numeri c_1, c_2 sono in generale numeri complessi, in quanto $\mathcal{H}$ è uno spazio vettoriale complesso.

La formulazione di Dirac è basata sulle nozioni di *funzionale lineare* e di *spazio duale*. Si consideri per il momento uno spazio vettoriale lineare $\mathcal{H}$ a numero finito n di dimensioni. Si definisce funzionale lineare su $\mathcal{H}$ una corrispondenza lineare che associa a ogni $|a\rangle \in \mathcal{H}$ un numero complesso $\phi(a)$. Pertanto se

$$\forall\, |a\rangle \in \mathcal{H} \Rightarrow \phi(a),$$

risulta anche

$$|r\rangle = c_1|a\rangle + c_2|b\rangle \Rightarrow \phi(r) = c_1\phi(a) + c_2\phi(b).$$

Vale il seguente *teorema*: a un qualunque funzionale lineare su $\mathcal{H}$ corrisponde un unico $|b\rangle \in \mathcal{H}$ tale che $\forall |a\rangle \in \mathcal{H}$ il numero complesso $\phi(a)$ rappresenti il prodotto scalare $\langle b|a\rangle$.

---

[4] La connessione tra proprietà di simmetria e leggi di conservazione era già nota nell'ambito della meccanica classica: basta ricordare il teorema di Amalie Emilie (Emmy) Noether (1882–1935) sull'esistenza di una corrente conservata ogni qualvolta la lagrangiana risulti invariante per una trasformazione di coordinate. Il teorema di Noether si trasferisce inalterato in una qualsiasi teoria di campo, sia essa classica o quantistica. Tuttavia l'esplorazione delle implicazioni delle proprietà di simmetria sulla descrizione quantistica di un sistema è principalmente dovuta a Eugene Paul Wigner (1902–1994) che applicò la teoria dei gruppi a problemi di fisica in un testo fondamentale, edito in tedesco nel 1931 e successivamente tradotto in inglese.
E.P. Wigner: *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1931. Traduzione inglese di J.J. Griffin: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press, New York, 1959.

Infatti se $\{|e_i\rangle\}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ è una base in $\mathcal{H}$, risulta

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{n} a_i |e_i\rangle.$$

Dato inoltre che si ha a che fare con funzionali lineari, vale la relazione

$$\phi(a) = \sum_{i=1}^{n} a_i \phi(e_i),$$

che, se si pone

$$b_i^* = \phi(e_i),$$

può riscriversi

$$\phi(a) = \sum_{i=1}^{n} b_i^* a_i \equiv \langle b|a\rangle.$$

Con ciò risulta definito univocamente il vettore

$$|b\rangle = \sum_{i=1}^{n} \phi^*(e_i)|e_i\rangle.$$

Da questo teorema seguono alcune considerazioni. Innanzi tutto il teorema implica che i funzionali lineari $\phi(a)$ su $\mathcal{H}$ siano in corrispondenza biunivoca con i vettori $|b\rangle \in \mathcal{H}$. Essi formano uno spazio vettoriale lineare $\mathcal{H}'$ di dimensione n, che si chiama *spazio duale* di $\mathcal{H}$. Con Dirac si indichino gli elementi di $\mathcal{H}'$ con la notazione $\langle a|$ e li si chiamino "bra". Le relazioni

$$b_i^* = \phi(e_i) \equiv \langle b|e_i\rangle, \qquad b_i = \phi^*(e_i),$$

mostrano che la corrispondenza biunivoca tra $\mathcal{H}$ e il suo duale $\mathcal{H}'$ è *antilineare*. Quindi valgono le seguenti proprietà:

a) al ket $|a\rangle \in \mathcal{H}$ corrisponde il bra $\langle a| \in \mathcal{H}'$ e viceversa;

b) se $\langle a|, \langle b| \in \mathcal{H}'$, il bra $\langle r| = c_1^* \langle a| + c_2^* \langle b| \in \mathcal{H}'$ corrisponde al ket $|r\rangle = c_1|a\rangle + c_2|b\rangle \in \mathcal{H}$;

c) $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$;

d) $\langle a|a\rangle \geq 0$, dove il segno di uguaglianza vale se e solo se $|a\rangle \equiv 0$. Quindi $\langle a|a\rangle$ è la *norma* del vettore $|a\rangle$.

In conclusione, il simbolo $\langle b|a\rangle$ ha proprio tutte le proprietà del prodotto scalare di due elementi $|a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{H}$, in perfetta analogia con le proprietà (IV.1.2)–(IV.1.6) del prodotto scalare (IV.1.1) tra due funzioni $f, g \in \mathcal{L}^2$. Per come è stata scritta, la parentesi $\langle b|a\rangle$, che in gergo viene denominata col vocabolo inglese "bracket" (= *parentesi*), viene materialmente

spezzata nel prodotto tra il bra $\langle b|$ e il ket $|a\rangle$. Questo giustifica i nomi inventati da Dirac per i bra e i ket. [5]

Dal teorema sul funzionale lineare inoltre segue che, una volta scelta la base $\{|e_i\rangle\}$, il vettore $|b\rangle$ viene univocamente definito se si conoscono i coefficienti $b_i = \phi^*(e_i) \equiv \langle e_i|b\rangle$. In analogia con gli ordinari vettori della geometria euclidea tridimensionale, tali coefficienti rappresentano le componenti del vettore $|b\rangle$ secondo i versori di base $\{|e_i\rangle\}$. In generale, dunque, si costruisce la *rappresentazione* di un vettore dello spazio di Hilbert astratto $\mathcal{H}$ scegliendo una base in tale spazio e costruendo l'insieme dei prodotti scalari tra il vettore e i vari elementi della base.

A livello quantistico interessano in generale spazi di Hilbert $\mathcal{H}$ a numero infinito di dimensioni. Le considerazioni precedenti sono tutte valide, purché si considerino *funzionali lineari continui*. [6]

Si osservi inoltre che, per gli stessi motivi di interpretazione che hanno imposto l'uso di funzioni $\in \mathcal{L}^2$, nello spazio $\mathcal{H}$ interessano vettori a norma finita. Conviene dunque utilizzare vettori normalizzati, cioè $\langle a|a\rangle = 1$: in tal caso resta indeterminata una fase, in quanto il vettore $e^{i\alpha}|a\rangle$, con α reale, descrive lo stesso stato fisico. La teoria è allora sviluppata a meno di un arbitrario fattore di fase di modulo uno e comune a tutti i vettori, ma ciò è senza conseguenze.

Nello spazio $\mathcal{H}$ ha interesse l'azione degli operatori e in particolare degli operatori lineari, cioè operatori F tali che sia

$$F\left(c_1|a\rangle + c_2|b\rangle\right) = c_1 F|a\rangle + c_2 F|b\rangle. \tag{1.2}$$

Per applicazione di un operatore F al ket $|a\rangle$ si ottiene il ket $|a'\rangle$:

$$|a'\rangle = F|a\rangle \equiv |Fa\rangle. \tag{1.3}$$

Per la corrispondenza tra $\mathcal{H}$ e del suo duale $\mathcal{H}'$, ai ket $|a\rangle$ e $|a'\rangle$ devono corrispondere biunivocamente i bra $\langle a|$ e $\langle a'|$. Per stabilire come si ottiene $\langle a'|$ da $\langle a|$ basta tenere presente che l'espressione $\langle b|Fa\rangle$ è lineare in $|a\rangle$ e quindi deve esistere un bra $\langle b|$ tale che $\langle b|Fa\rangle = \langle b'|a\rangle$. Cioè si deve avere

$$\langle b|Fa\rangle = \langle F^\dagger b|a\rangle, \tag{1.4}$$

[5] P.A.M. Dirac: *A new notation for quantum mechanics [Una nuova notazione per la meccanica quantistica]*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 35 (1939) 416–418.
P.A.M. Dirac: *The principles of quantum mechanics*, Oxford, The Clarendon Press, 1930 e successive edizioni, la quarta delle quali è tradotta in italiano [*I principi della meccanica quantistica*, Paolo Boringhieri, Torino, 1959].

[6] È questo il contenuto del teorema di rappresentazione dei funzionali lineari continui, noto anche come teorema di Riesz-Fréchet. Il teorema fu annunciato nel 1907 simultaneamente e indipendentemente da Frigyes (Frédéric) Riesz (1880–1956) e da René Maurice Fréchet (1878–1973). Riesz riprese più volte l'argomento producendo diverse dimostrazioni fino a quella riportata a p. 61 del testo di F. Riesz e B.Sz.-Nagy: *Leçons d'analyse functionnelle*, *loc. cit.*, n. 11 p. 144.
F. Riesz: *Sur une espèce de géométrie analytique des systèmes de fonctions summable [Su una specie di geometria analitica dei sistemi di funzioni sommabili]*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **144** (1907) 1409–1411.
M. Fréchet: *Sur les ensembles de fonctions et les opérations linéaires [Sugli insiemi di funzioni e le operazioni lineari]*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **144** (1907) 1414–1416.

$$|b'\rangle \equiv |F^\dagger b\rangle = F^\dagger |b\rangle. \tag{1.5}$$

Allora dalla corrispondenza tra $|a\rangle$ e $\langle a|$ segue la corrispondenza tra $|a'\rangle$ della (1.3) e

$$\langle a'| = \langle F^\dagger a| = \langle a|F. \tag{1.6}$$

Al variare di $|a\rangle \in \mathcal{D}(F)$ il prodotto scalare (1.4) definisce l'operatore $F^\dagger$ aggiunto di F, insieme col suo dominio $\mathcal{D}(F^\dagger)$ costituito da tutti i $|b\rangle$ per cui la (1.4) è verificata. Dalla (1.3) e dalla (1.6) segue che F può agire a destra (cioè in $\mathcal{H}$) oppure a sinistra (cioè in $\mathcal{H}'$) tramite il suo aggiunto $F^\dagger$.

Allo stesso tempo la (1.4) indica che per il prodotto scalare $\langle b|Fa\rangle$ si può utilizzare la seguente notazione:

$$\begin{aligned} \langle b|Fa\rangle &= \langle b|\left(F|a\rangle\right) = \langle F^\dagger b|a\rangle = \left(\langle b|F\right)|a\rangle \\ &\equiv \langle b|F|a\rangle, \end{aligned} \tag{1.7}$$

con la proprietà generale

$$\langle a|F|b\rangle^* = \langle b|F^\dagger|a\rangle. \tag{1.8}$$

Se

$$F^\dagger = F, \tag{1.9}$$

e quindi

$$\langle b|Fa\rangle = \langle Fb|a\rangle, \tag{1.10}$$

l'operatore F è un operatore autoaggiunto.

Anche dell'operatore F si può costruire una *rappresentazione*. Scelta la base $\{|e_i\rangle\}$ nello spazio di Hilbert $\mathcal{H}$, i prodotti scalari $\langle e_i|F|e_j\rangle$, al variare di $|e_i\rangle$ e $|e_j\rangle$, forniscono la rappresentazione dell'operatore F in forma di *matrice* [7] i cui elementi F_{ij}, ordinati per righe secondo $|e_i\rangle$ e per colonne secondo $|e_j\rangle$, sono dati appunto da $\langle e_i|F|e_j\rangle$.

Si possono estendere agli spazi astratti $\mathcal{H}$ e $\mathcal{H}'$ tutte le proprietà già note per gli spazi di Hilbert associati a funzioni $\in \mathcal{L}^2$. In particolare si può studiare l'equazione agli autovalori per un operatore A sia in $\mathcal{H}$, sia in $\mathcal{H}'$:

$$A|n\rangle = \alpha_n|n\rangle, \qquad \langle m|A = \alpha'_m\langle m|. \tag{1.11}$$

Se $A = A^\dagger$, l'equazione agli autovalori gode delle seguenti proprietà:

a) i due spettri di autovalori $\{\alpha_n\}, \{\alpha'_m\}$ coincidono;
b) tutti gli autovalori sono reali;
c) $\langle n\,|$ è il coniugato di $|n\rangle$;
d) l'insieme degli autovettori è completo e può essere ortonormalizzato, cioè

$$\langle m|n\rangle = \delta_{nm}. \tag{1.12}$$

[7] Per un breve cenno sulle proprietà delle matrici e alcuni elementi di calcolo matriciale, si veda l'Appendice C.

Allora, $\forall |f\rangle \in \mathcal{H}$, si ha

$$|f\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \tag{1.13}$$

con i coefficienti,

$$c_n = \langle n\,|f\rangle, \tag{1.14}$$

che rappresentano le proiezioni di $|f\rangle$ secondo i vettori di base $|n\rangle$.

Se si applica l'operatore

$$P_n = |n\rangle\langle n\,| \tag{1.15}$$

al ket $|f\rangle$,

$$P_n|f\rangle = |n\rangle\langle n\,|f\rangle = c_n|n\rangle, \tag{1.16}$$

si trova che P_n ha l'effetto di proiettare $|f\rangle$ nella direzione $|n\rangle$: perciò l'operatore P_n è detto *operatore di proiezione*. Si verifica subito che P_n possiede le seguenti proprietà:

$$P_n^2 = P_n, \tag{1.17}$$

$$P_n^\dagger = P_n, \tag{1.18}$$

cioè il proiettore P_n, oltre a essere un operatore lineare, è *idempotente* e *autoaggiunto*. [8]

Se $\{|n\rangle\}$ è l'insieme dei vettori di base, risulta

$$\sum_n P_n = \sum_n |n\rangle\langle n\,| = \mathbb{1}, \tag{1.19}$$

come si può subito verificare applicando la (1.19) a un qualsiasi $|f\rangle \in \mathcal{H}$. La (1.19) esprime in altro modo la relazione di completezza per i vettori di base: essa indica la proprietà di *chiusura* della base $\{|n\rangle\}$ e permette di visualizzare, nello spazio di Hilbert assegnato, l'operatore identità $\mathbb{1}$ decomposto nella somma di tutti i proiettori lungo i vari vettori di base. Si dice che la (1.19) rappresenta la *spettralizzazione* (o la *risoluzione*) dell'identità.

Esercizio 1.1

Dati due ket $|u\rangle$ e $|v\rangle$ normalizzati, ma non ortogonali tra di loro, costruire, a partire dal ket $|u\rangle$, il ket $|f\rangle$ ortogonale a $|v\rangle$ (cfr. Esercizio IV.2.1).

Mediante l'uso dei proiettori è possibile esplicitare l'azione di un operatore F su uno stato $|a\rangle$. Infatti, scelta una base completa ortonormalizzata $\{|n\rangle\} \in \mathcal{H}$ (per esempio supponendo di conoscere le soluzioni dell'equazione agli autovalori (1.11) per l'operatore A), lo stato $|b\rangle$ che si ottiene per l'azione di F su $|a\rangle$ può scriversi

$$|b\rangle = F|a\rangle = \sum_n F|n\rangle\langle n\,|a\rangle = \sum_n F|n\rangle a_n, \tag{1.20}$$

[8] Più in generale, un operatore lineare simmetrico e idempotente è un proiettore.

dove si è fatto uso dell'operatore identità, risolto secondo la (1.19). Del vettore $|b\rangle$ si può dare il rappresentativo proiettandolo sugli stati di base, cioè moltiplicandolo scalarmente per $\langle m|$:

$$b_m = \langle m|b\rangle = \sum_n \langle m|F|n\rangle\langle n\,|a\rangle = \sum_n F_{mn}a_n. \tag{1.21}$$

Si riconosce nella (1.21) il prodotto matriciale tra la matrice F_{mn} che rappresenta l'operatore F e la matrice (colonna) dei coefficienti a_n che rappresenta il vettore $|a\rangle$: il risultato costituisce una matrice (colonna) che rappresenta il vettore risultante $|b\rangle$.

Nella notazione di Dirac appare più evidente la possibilità di risolvere l'equazione agli autovalori ricorrendo alla diagonalizzazione della matrice che rappresenta l'operatore in questione. Infatti, una volta scelta la base completa ortonormalizzata $\{|n\rangle\} \in \mathcal{H}$, se si inserisce l'operatore identità, risolto secondo la (1.19), nell'equazione

$$A|f\rangle = \alpha|f\rangle, \tag{1.22}$$

si ottiene

$$\sum_n (A-\alpha)|n\rangle\langle n\,|f\rangle = 0. \tag{1.23}$$

Moltiplicando scalarmente per $\langle m|$ e utilizzando la (1.12), si ha

$$\sum_n \Big[\langle m|A|n\rangle - \alpha\,\delta_{nm}\Big]\langle n\,|f\rangle = 0. \tag{1.24}$$

La (1.24) è un sistema di equazioni algebriche omogenee nelle incognite $\langle n\,|f\rangle \equiv c_n$, la cui condizione di solubilità implica:

$$\det|\langle m|A|n\rangle - \alpha\,\delta_{nm}| = 0. \tag{1.25}$$

La (1.25) è la condizione perché la matrice $\langle m|A|n\rangle$ sia diagonale, ma è anche un polinomio in α che si deve azzerare. Per ogni α che soddisfa la (1.25) si ha un autovalore di A che, inserito nella (1.24), permette di ricavare i coefficienti c_n e quindi l'autovettore $|f\rangle = |\alpha\rangle$ corrispondente.

Esercizio 1.2

Se $\{|\alpha\rangle\}$ è l'insieme completo di autostati dell'operatore A con corrispondenti autovalori $\{\alpha\}$, verificare la seguente spettralizzazione dell'operatore A:

$$A = \sum_\alpha |\alpha\rangle\,\alpha\,\langle\alpha|. \tag{1.26}$$

[Suggerimento: si applichi l'operatore A a un generico stato $|f\rangle = \sum_\alpha c_\alpha|\alpha\rangle$.]

In generale lo spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ ha un numero infinito di dimensioni: ciò comporta quindi che le matrici che rappresentano gli operatori siano matrici a numero infinito di righe e di colonne. Perciò il procedimento di diagonalizzazione è applicabile solo in linea di principio se $\mathcal{H}$ ha un numero infinito di dimensioni. In pratica il procedimento è tuttavia ancora utile se esiste qualche criterio per troncare la matrice $\langle m|A|n\rangle$ a un numero finito di righe e colonne.

In presenza di spettro continuo, gli autovettori della (1.22) non sono normalizzabili. Valgono però ancora le proprietà $a) - c)$ per le soluzioni della (1.11), anche se gli autovettori non appartengono a $\mathcal{H}$. Indicando con $|\xi\rangle$ un vettore non normalizzabile e con $|n\rangle$ uno a norma finita, si ammette in generale che $\langle n\,|\xi\rangle$ fornisca un prodotto scalare finito, che è lineare rispetto a $|\xi\rangle$ e antilineare rispetto a $|n\rangle$. Inoltre

$$\langle \xi|n\rangle^* = \langle n\,|\xi\rangle. \tag{1.27}$$

L'ortogonalità tra vettori non normalizzabili, appartenenti ad autovalori diversi, è ancora garantita. È conveniente imporre la seguente normalizzazione:

$$\langle \xi|\xi'\rangle = \delta(\xi - \xi'). \tag{1.28}$$

Infine, in presenza di spettro continuo, si può ancora spettralizzare l'identità in termini di proiettori $P_\xi = |\xi\rangle\langle\xi|$. Se c'è solo lo spettro continuo, si ha

$$\int |\xi\rangle d\xi \langle\xi| = \mathbb{1}. \tag{1.29}$$

È immediata l'estensione al caso di spettro sia discreto, sia continuo. Per esempio, in tali condizioni la spettralizzazione dell'identità risulta

$$\sum_n P_n + \int d\xi\, P_\xi = \sum_n |n\rangle\langle n\,| + \int |\xi\rangle d\xi \langle\xi| = \mathbb{1}. \tag{1.30}$$

Esempio 1.1

Si indichi con $\mathbf{x}$ l'operatore posizione. [9] Nella notazione di Dirac l'equazione agli autovalori si scrive

$$\mathbf{x}\,|x\rangle = x|x\rangle, \tag{1.31}$$

dove si è indicato con x l'autovalore corrispondente all'autoket $|x\rangle$. Già si sa che x è un numero reale in $(-\infty, +\infty)$ e che quindi lo spettro di $\mathbf{x}$ è continuo. Occorre perciò adottare la normalizzazione (1.28),

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x'). \tag{1.32}$$

[9] In questo esempio, e nel successivo, l'operatore viene indicato in grassetto per non confonderlo col suo autovalore.

Inoltre per la (1.29) si ha

$$\int |x\rangle dx \langle x| = \mathbb{1}. \tag{1.33}$$

Se il vettore che descrive il sistema in esame all'istante t viene indicato con il ket $|\Psi(t)\rangle$, il prodotto scalare

$$\langle x|\Psi(t)\rangle = \Psi(x,t) \tag{1.34}$$

definisce la funzione finora usata per descrivere lo stesso sistema nello spazio delle posizioni. La funzione $\Psi(x,t)$ è il *rappresentativo* del ket $|\Psi(t)\rangle$ nello spazio delle posizioni e la (1.34) fornisce il legame tra la formulazione astratta in termini del ket $|\Psi(t)\rangle$ e quella, già introdotta nei capitoli precedenti, che si chiama *rappresentazione delle posizioni* (o *di Schrödinger*) e che usa la funzione $\Psi(x,t)$.

La corrispondenza tra formulazione astratta e rappresentazione delle posizioni si completa considerando la definizione di prodotto scalare e ritrovando la relazione di chiusura. Siano $|f\rangle$, $|g\rangle$ due ket $\in \mathcal{H}$; per la (1.33) e la (1.34) si ha

$$\langle f|g\rangle = \int \langle f|x\rangle dx \langle x|g\rangle = \int dx f^*(x) g(x), \tag{1.35}$$

che è quindi l'usuale prodotto scalare nella rappresentazione delle posizioni, in accordo con la definizione (IV.1.1). Inoltre, se $\{|n\rangle\}$ è una base completa ortonormale in $\mathcal{H}$ e $u_n(x) = \langle x|n\rangle$ è il rappresentativo di $|n\rangle$ nella rappresentazione delle posizioni, si ha

$$\delta(x-x') = \langle x|\mathbb{1}|x'\rangle = \sum_n \langle x|n\rangle\langle n|x'\rangle = \sum_n u_n(x) u_n^*(x'). \tag{1.36}$$

Questo risultato permette di interpretare la relazione di chiusura (IV.2.9) come spettralizzazione dell'identità (1.19).

Esempio 1.2

Anche per l'operatore $\mathbf{p}$ corrispondente alla quantità di moto (in una dimensione) l'equazione agli autovalori

$$\mathbf{p}\,|p\rangle = p|p\rangle \tag{1.37}$$

presenta uno spettro continuo di autovalori p in $(-\infty, +\infty)$. Gli autovettori corrispondenti sono normalizzati secondo la (1.28):

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p-p'). \tag{1.38}$$

Nella rappresentazione delle posizioni la (1.37) si riscrive, in accordo con la (1.34),

$$\langle x|\mathbf{p}|p\rangle = p\langle x|p\rangle,$$

cioè

$$\int \langle x|\mathbf{p}|x'\rangle dx' \langle x'|p\rangle = p\langle x|p\rangle. \tag{1.39}$$

D'altra parte, posto

$$\Phi(x) = \langle x|p\rangle, \tag{1.40}$$

e tenuto presente che nella rappresentazione delle posizioni è

$$\langle x|\mathbf{p}|x'\rangle = \delta(x - x')\Big(- i\hbar\frac{d}{dx'}\Big), \tag{1.41}$$

la (1.39) acquista la nota forma dell'equazione agli autovalori dell'operatore associato alla quantità di moto nella rappresentazione delle posizioni:

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\Phi(x) = p\,\Phi(x). \tag{1.42}$$

Le sue autofunzioni sono quindi le onde piane ($\hbar k = p$):

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\,e^{ikx}. \tag{1.43}$$

Nella (1.43) il fattore di normalizzazione è stato scelto in modo da soddisfare la (1.38).

Esempio 1.3

La rappresentazione delle posizioni (1.34) utilizza gli autostati dell'operatore posizione per costruire le funzioni corrispondenti ai ket dello spazio astratto. Però, così come al paragrafo III.7 si è visto che è ugualmente possibile lavorare nello spazio degli impulsi invece che nello spazio delle posizioni, si possono ora utilizzare gli autostati dell'operatore di quantità di moto per costruire la *rappresentazione degli impulsi*. Allora a un vettore $|f\rangle \in \mathcal{H}$ corrisponde la funzione

$$\tilde{f}(p) = \langle p|f\rangle. \tag{1.44}$$

Inserendo l'identità scritta nella forma (1.33) e utilizzando la (1.40) con la (1.43), si ha

$$\begin{aligned}\tilde{f}(p) &= \int \langle p|x\rangle dx\langle x|f\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dx\, e^{-ikx} f(x).\end{aligned} \tag{1.45}$$

La (1.45) mostra che la funzione $\tilde{f}(p)$, rappresentativa di $|f\rangle$ nella rappresentazione degli impulsi, è la trasformata di Fourier della funzione $f(x)$, rappresentativa dello stesso $|f\rangle$ nella rappresentazione delle posizioni.

Nella rappresentazione degli impulsi, secondo la (1.37), l'operatore di quantità di moto è un operatore moltiplicativo cui corrisponde l'equazione agli autovalori

$$\langle p|\,\mathbf{p}|f\rangle = p\langle p|f\rangle,$$

cioè

$$\mathbf{p}\,\tilde{f}(p) = p\tilde{f}(p). \tag{1.46}$$

Invece nella rappresentazione degli impulsi per l'operatore posizione si ha

$$\begin{aligned}\langle p|\mathbf{x}|f\rangle &= \int dx\,\langle p|\mathbf{x}|x\rangle\langle x|f\rangle = \int dx\,x\,\langle p|x\rangle\langle x|f\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dx\,x\,e^{-ikx}\langle x|f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}i\frac{\partial}{\partial k}\int dx\,e^{-ikx}\langle x|f\rangle \\ &= i\frac{\partial}{\partial k}\int\langle p|x\rangle dx\langle x|f\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\langle p|f\rangle.\end{aligned}$$

Pertanto in definitiva risulta

$$\langle p|\mathbf{x}|p'\rangle = \delta(p-p')\,i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}, \tag{1.47}$$

in accordo con i risultati del paragrafo III.7 (Tab. III.1).

Esercizio 1.3

Partendo dall'equazione di Schrödinger per una particella nello spazio dei ket,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \left[\frac{p^2}{2m}+V\right]|\Psi(t)\rangle, \tag{1.48}$$

ottenere le espressioni corrispondenti nella rappresentazione delle posizioni e nella rappresentazione reciproca degli impulsi.

Gli esempi precedenti indicano una via utile per la costruzione di una rappresentazione degli stati e degli operatori nello spazio di Hilbert $\mathcal{H}$. Innanzi tutto occorre scegliere una base, per esempio l'insieme completo ortonormale degli autostati $\{|\alpha\rangle\}$ che in linea di principio si ottengono risolvendo l'equazione agli autovalori di un operatore autoaggiunto A. I ket $\{|\alpha\rangle\}$ sono i versori di base che permettono di sviluppare un qualunque ket $|f\rangle \in \mathcal{H}$ sulla base scelta,

$$|f\rangle = \sum_\alpha c_\alpha|\alpha\rangle. \tag{1.49}$$

I coefficienti dello sviluppo, $c_\alpha = \langle\alpha|f\rangle$ costituiscono le componenti di $|f\rangle$ secondo gli stati di base o, equivalentemente, le proiezioni di $|f\rangle$ secondo i versori $|\alpha\rangle$ della base: essi *rappresentano* il ket $|f\rangle$ sulla base $\{|\alpha\rangle\}$.

L'insieme dei coefficienti c_α può essere disposto in colonna a formare una matrice colonna le cui righe sono etichettate dall'indice α. Corispondentemente, un qualunque operatore F viene rappresentato mediante una matrice,

$$F_{\alpha\beta} = \langle\alpha|F|\beta\rangle, \tag{1.50}$$

le cui righe (colonne) sono etichettate dall'indice α (β). L'azione di un operatore F su uno stato $|f\rangle$ produce un nuovo stato $|f'\rangle$ la cui rappresentazione attraverso la matrice colonna

$\langle\alpha|f'\rangle$ si ottiene eseguendo il prodotto righe per colonne tra le matrici che rappresentano F e $|f\rangle$:

$$F|f\rangle = |f'\rangle \rightarrow \langle\alpha|f'\rangle = \sum_{\beta} \langle\alpha|F|\beta\rangle\langle\beta|f\rangle. \tag{1.51}$$

Esempio 1.4

Si consideri un operatore $\boldsymbol{J}$, i cui componenti cartesiani J_x, J_y, J_z sono operatori autoaggiunti e soddisfano le seguenti regole di commutazione:

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k, \tag{1.52}$$

$$[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0, \tag{1.53}$$

dove

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2. \tag{1.54}$$

Le proprietà (1.52) – (1.54) sono quelle degli operatori corrispondenti al quadrato del momento angolare e alle sue componenti, ma qui non è stata fatta alcuna ipotesi sull'esistenza di questa analogia classica. Dato che J_x, J_y, J_z sono autoaggiunti, anche J^2 è un operatore autoaggiunto, con autovalori non negativi, che si possono indicare con $\hbar^2 j(j+1)$. Siano inoltre $\hbar m$ gli autovalori di J_z. Allora gli autovettori simultanei di J^2 e di J_z si possono chiamare $|jm\rangle$, in modo da rendere espliciti i numeri quantici che ne definiscono gli autovalori corrispondenti, cioè

$$J^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jm\rangle, \tag{1.55}$$

$$J_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle. \tag{1.56}$$

Per trovare gli autovalori j e m conviene definire gli operatori

$$J_\pm = J_x \pm iJ_y, \tag{1.57}$$

che soddisfano le regole di commutazione

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z, \tag{1.58}$$

$$[J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm. \tag{1.59}$$

Siccome è

$$J_\mp J_\pm = J^2 - J_z(J_z \pm \hbar), \tag{1.60}$$

si ottiene

$$\begin{aligned} J_\mp J_\pm|jm\rangle &= \hbar^2[j(j+1) - m(m\pm 1)]|jm\rangle \\ &= \hbar^2(j\mp m)(j\pm m+1)|jm\rangle. \end{aligned} \tag{1.61}$$

D'altra parte la norma di un ket non può essere negativa. In particolare quindi la norma di $J_\pm|jm\rangle$ è

$$\langle jm|J_\mp J_\pm|jm\rangle \geq 0, \tag{1.62}$$

che per la (1.61) fornisce una condizione sugli autovalori delle (1.55) e (1.56):

$$(j \mp m)(j \pm m + 1) \geq 0. \tag{1.63}$$

La (1.63) ha le seguenti conseguenze:
a) $|m| \leq j$;
b) $J_\pm|jm\rangle = 0$, se e solo se $j \mp m = 0$; inoltre,
c) per $j \neq \pm m$, $J_\pm|jm\rangle$ è un vettore proporzionale a $|j, m \pm 1\rangle$.
Quest'ultima conclusione si può dimostrare applicando J^2 e J_z al ket $J_\pm|jm\rangle$:

$$J^2 J_\pm|jm\rangle = J_\pm J^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)J_\pm|jm\rangle,$$

$$J_z J_\pm|jm\rangle = J_\pm(J_z \pm \hbar)|jm\rangle = \hbar(m \pm 1)J_\pm|jm\rangle.$$

Dunque, J_+ (J_-) aumenta (diminuisce) di una unità il valore di m, ma non modifica j. Allora per la condizione *b*), partendo da uno stato $|jm\rangle$ si può costruire $J_+|jm\rangle$, $J_+^2|jm\rangle$,..., $J_+^p|jm\rangle$ con p intero non negativo, tale che sia $J_+^p|jm\rangle \neq 0$, ma $J_+^{p+1}|jm\rangle = 0$. Ciò si verifica per

$$m + p = j,$$

ossia

$$j - m = p \geq 0. \tag{1.64}$$

Similmente, applicando q volte J_- a $|jm\rangle$, si ottiene

$$m - q = -j,$$

ossia

$$j + m = q \geq 0. \tag{1.65}$$

Dalle (1.64) e (1.65) segue

$$p + q = 2j.$$

Quindi i possibili valori di j sono interi o seminteri:

$$j = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \ldots \tag{1.66}$$

Per ogni j, inoltre, per la a) risulta

$$|m| \leq j. \tag{1.67}$$

Si ritrova la (IV.2.41) per $j \equiv l =$ intero. In questo caso i rappresentativi degli stati $|lm\rangle$ nella rappresentazione delle posizioni, $\langle\theta\phi|lm\rangle$, sono le armoniche sferiche $Y_{lm}(\theta\phi)$, autofunzioni degli operatori quantistici del quadrato del momento angolare e della sua terza componente, associati al momento angolare classico $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$. Nella (1.66) però compaiono anche i valori di j seminteri, cui corrisponde un operatore J^2 che non ha analogo classico: l'unico requisito formale è che valgano le (1.52) – (1.54). Si vedrà al capitolo IX che effettivamente esistono osservabili associate a operatori con queste proprietà.

Per la costruzione degli autostati simultanei di J^2 e J_z si può procedere nel modo seguente. Si supponga di conoscere lo stato $|jm\rangle$ normalizzato. Mediante applicazione successiva degli operatori $J_\pm$ e utilizzo della proprietà c), si possono ricavare tutti gli altri stati con lo stesso j e con $|m| \leq j$. Infatti per la proprietà c) è

$$J_\pm|jm\rangle = c_m|j, m \pm 1\rangle. \tag{1.68}$$

Per la (1.63) la norma $|c_m|^2$ di $J_\pm|jm\rangle$ risulta

$$|c_m|^2 = \hbar^2[j(j+1) - m(m \pm 1)]. \tag{1.69}$$

Imponendo le fasi in modo che c_m sia reale, si ha allora

$$J_\pm|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m \pm 1\rangle. \tag{1.70}$$

L'applicazione di $J_\pm$ a $|j, m \pm 1\rangle$ produce nello stesso modo $|j, m \pm 2\rangle$ e così via tutti gli altri. L'operazione si arresta quando $J_\pm$ viene applicato a $|j, \pm j\rangle$, perché fornisce risultato nullo:

$$J_+|jj\rangle = J_-|j, -j\rangle = 0. \tag{1.71}$$

I $2j + 1$ autostati di J^2 e J_z

$$|jj\rangle, |j, j-1\rangle, \ldots, |jm\rangle, \ldots, |j, -j+1\rangle, |j, -j\rangle \tag{1.72}$$

sottendono un sottospazio a $2j + 1$ dimensioni, che si *trasforma in sé* per applicazione degli operatori J_x, J_y, J_z.

VI.2 Teoria matriciale dell'oscillatore armonico lineare

La teoria quantistica dell'oscillatore armonico lineare può essere formulata anche in termini matriciali utilizzando la notazione di Dirac. Il problema consiste nel trovare autostati e autovalori di H,

$$H|l\rangle = E_l|l\rangle, \tag{2.1}$$

ricorrendo semplicemente alla conoscenza della hamiltoniana (V.4.1) e della regola di commutazione elementare

$$[x, p] = i\hbar. \tag{2.2}$$

Utilizzando la spettralizzazione dell'identità (1.19) sulla base degli autostati di H e prefissando lo stato $|l\rangle$, l'equazione agli autovalori per H può riscriversi nella *rappresentazione dell'energia*:

$$\langle k|H|l\rangle = E_l\langle k|l\rangle = \frac{1}{2m}\sum_j \langle k|p|j\rangle\langle j|p|l\rangle + \tfrac{1}{2}m\omega^2\sum_j \langle k|x|j\rangle\langle j|x|l\rangle. \tag{2.3}$$

Dato che p è autoaggiunto, si ha

$$\langle j|p|l\rangle = \langle l|p^\dagger|j\rangle^* = \langle l|p|j\rangle^*.$$

Similmente, per x risulta

$$\langle j|x|l\rangle = \langle l|x|j\rangle^*.$$

Allora gli elementi diagonali ($k = l$) nella (2.3) sono somme di moduli quadrati di elementi di matrice e perciò non negativi. Questo significa che non sono possibili autovalori negativi di H. Inoltre un autovalore può essere nullo solo se gli elementi di matrice $\langle k|p|j\rangle$ e $\langle k|x|j\rangle$ si azzerano per tutti i j: ma ciò non è compatibile con l'elemento diagonale k-esimo della (2.2). Pertanto tutti gli autovalori sono positivi.

Si calcoli ora il commutatore di x e di p con H:

$$[x, H] = \frac{i\hbar}{m}p, \tag{2.4}$$

$$[p, H] = -i\hbar m\omega^2 x. \tag{2.5}$$

Espressioni di questo tipo sono utili in generale per il calcolo degli elementi di matrice di un operatore nella rappresentazione dell'energia, perché riconducono al calcolo degli elementi di matrice di un commutatore in cui compare la hamiltoniana, che in questa rappresentazione è diagonale. Allora dalla (2.4) si ottiene

$$\langle k|[x, H]|l\rangle = \frac{i\hbar}{m}\langle k|p|l\rangle,$$

con

$$\sum_j \Big[\langle k|x|j\rangle\langle j|H|l\rangle - \langle k|H|j\rangle\langle j|x|l\rangle\Big] = (E_l - E_k)\langle k|x|l\rangle$$

e quindi

$$(E_l - E_k)\langle k|x|l\rangle = \frac{i\hbar}{m}\langle k|p|l\rangle. \tag{2.6}$$

Similmente, dalla (2.5) si ha

$$(E_l - E_k)\langle k|p|l\rangle = -i\hbar m\omega^2\langle k|x|l\rangle. \tag{2.7}$$

Eliminando $\langle k|x|l\rangle$ dalle (2.6) e (2.7) si trova

$$\Big[(E_l - E_k)^2 - \hbar^2\omega^2\Big]\langle k|p|l\rangle = 0, \tag{2.8}$$

che può essere soddisfatta, a fissato $|l\rangle$, solo per uno stato $|k\rangle$ tale che sia

$$E_l - E_k = \pm\hbar\omega. \tag{2.9}$$

Infatti, se nella (2.8) si impone $\langle k|p|l\rangle = 0$, deve essere anche $\langle k|x|l\rangle = 0$: ma ciò non è possibile per la (2.2).

Si vede dunque che gli autovalori positivi differiscono tra di loro di multipli interi di $\hbar\omega$. Per conoscere lo spettro basta ora conoscere l'autovalore più basso. A tale scopo si moltiplichi per $-im\omega$ la (2.6) sommandola alla (2.7):

$$(E_l - E_k - \hbar\omega)\langle k|p - im\omega x|l\rangle = 0. \tag{2.10}$$

Dato che $\langle k|p - im\omega x|l\rangle$ si azzera sempre, eccetto nel caso in cui sia $E_k = E_l - \hbar\omega$, il risultato di applicare l'operatore $(p - im\omega x)$ allo stato $|l\rangle$ è quello di ottenere uno stato proporzionale a $|k\rangle$, che ha un'energia inferiore di $\hbar\omega$ a quella dello stato $|l\rangle$. In modo simile si dimostra che l'operatore $(p + im\omega x)$ ha l'effetto di innalzare l'energia di $\hbar\omega$.

Partendo da uno stato $|l\rangle$ qualsiasi, la ripetuta applicazione dell'*operatore di abbassamento*, $(p - im\omega x)$, porta alla fine al risultato di trovare lo stato con l'energia più bassa $|0\rangle$. Una successiva applicazione provoca

$$(p - im\omega x)|0\rangle = 0, \tag{2.11}$$

che è l'equazione di definizione per lo stato fondamentale $|0\rangle$. Per trovarne l'energia, basta applicare alla (2.11) l'*operatore di innalzamento*, $(p + im\omega x)$:

$$\begin{aligned}(p + im\omega x)(p - im\omega x)|0\rangle &= [p^2 + m^2\omega^2x^2 + im\omega(xp - px)]|0\rangle \\ &= (p^2 + m^2\omega^2x^2 - m\hbar\omega)|0\rangle \\ &= 2m(H - \tfrac{1}{2}\hbar\omega)|0\rangle = 0.\end{aligned}$$

Pertanto l'autovalore di $|0\rangle$ è $\frac{1}{2}\hbar\omega$ e quindi lo spettro è proprio quello della (V.4.12).

Conviene moltiplicare gli operatori di innalzamento e di abbassamento dell'energia rispettivamente per $-i/\sqrt{2m\hbar\omega}$ e $i/\sqrt{2m\hbar\omega}$, in modo da renderli adimensionali. Così si ottengono quelli che vengono detti *operatori di creazione*, $a^\dagger$, e di *distruzione*, a,

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}p, \tag{2.12}$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}p, \tag{2.13}$$

che sono ovviamente l'uno l'hermitiano coniugato dell'altro. Dalla (2.2) segue la regola di commutazione:

$$[a, a^\dagger] = 1. \tag{2.14}$$

Si verifica inoltre che la hamiltoniana H può riscriversi nella forma

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \tfrac{1}{2}). \tag{2.15}$$

Dalla forma della hamiltoniana (2.15) e del suo spettro (V.4.12) segue che l'operatore $N = a^\dagger a$ commuta con H e ha gli stessi autostati di H corrispondenti ad autovalori n che sono gli interi non negativi. Per questa ragione l'operatore $N = a^\dagger a$, che conta il livello di eccitazione, viene spesso indicato col nome di *operatore numero*.

Gli unici elementi di matrice non nulli di a sono del tipo $\langle n-1|a|n\rangle$, che si può indicare con λ_n. Similmente, gli unici elementi di matrice non nulli di $a^\dagger$ sono del tipo $\langle n\,|a^\dagger|n-1\rangle = \lambda_n^*$. Allora gli elementi di matrice diagonali di $a^\dagger a$ sono

$$\langle n\,|a^\dagger a|n\rangle = \sum_{n'} \langle n\,|a^\dagger|n'\rangle\langle n'|a|n\rangle = |\lambda_n|^2 \equiv n\,.$$

Perciò λ_n è uguale a $\sqrt{n}$, a meno di un possibile fattore di fase di modulo unitario, che può essere posto tranquillamente uguale a 1.

Ne segue che

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \tag{2.16}$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \tag{2.17}$$

e le matrici che rappresentano a e $a^\dagger$ sulla base degli autostati di H hanno la seguente struttura:

$$a = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \quad a^\dagger = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{2.18}$$

Esercizio 2.1

Partendo dalle matrici (2.18) per a e $a^\dagger$, verificare che la matrice corrispondente all'operatore numero $N = a^\dagger a$ è diagonale, con autovalori $n = 0, 1, 2, \dots$.

È interessante costruire i rappresentativi degli autoket $|n\rangle$ nella rappresentazione delle posizioni per ritrovare i risultati del paragrafo V.4. Si cominci a trovare $\langle x|0\rangle$ utilizzando la (2.11):

$$\langle x|p - im\omega x|0\rangle = \int dx' \langle x|p - im\omega x|x'\rangle\langle x'|0\rangle = 0. \tag{2.19}$$

Inserendo le rappresentazioni matriciali per x e p,

$$\langle x|p|x'\rangle = -i\hbar\,\delta(x-x')\frac{d}{dx'}, \tag{2.20}$$

$$\langle x|x|x'\rangle = x\,\delta(x-x'), \tag{2.21}$$

la (2.19) diventa un'equazione differenziale per la funzione $\langle x|0\rangle$,

$$\Big(-i\hbar\frac{d}{dx}-im\omega x\Big)\langle x|0\rangle=0, \tag{2.22}$$

che ha per soluzione,

$$\langle x|0\rangle=N_0\,e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \tag{2.23}$$

in accordo con la (V.4.13). La costante di normalizzazione N_0, in accordo con la (V.4.19), risulta

$$N_0=\Big(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\Big)^{1/4}. \tag{2.24}$$

Per trovare i rappresentativi degli stati eccitati $|n\rangle$ conviene partire dalla relazione

$$\begin{aligned}(p+im\omega x)g(x)&=-i\hbar\Big(\frac{d}{dx}-\frac{m\omega}{\hbar}x\Big)g(x)\\&=-i\hbar\,e^{m\omega x^2/2\hbar}\frac{d}{dx}\Big[e^{-m\omega x^2/2\hbar}g(x)\Big],\end{aligned}$$

che vale per una funzione $g(x)$ qualsiasi, purché derivabile. Una seconda applicazione di $(p+im\omega x)$ fornisce

$$\begin{aligned}(p+im\omega x)^2g(x)&=-i\hbar\,e^{m\omega x^2/2\hbar}\frac{d}{dx}\Big\{e^{-m\omega x^2/2\hbar}\Big[(p+im\omega x)g(x)\Big]\Big\}\\&=(-i\hbar)^2\,e^{m\omega x^2/2\hbar}\frac{d^2}{dx^2}\Big[e^{-m\omega x^2/2\hbar}g(x)\Big],\end{aligned}$$

e per induzione si trova il risultato dell'applicazione di $(p+im\omega x)^n$:

$$(p+im\omega x)^n g(x)=(-i\hbar)^n\,e^{m\omega x^2/2\hbar}\frac{d^n}{dx^n}\Big[e^{-m\omega x^2/2\hbar}g(x)\Big]. \tag{2.25}$$

D'altra parte, dalla (2.17) segue

$$\langle x|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(a^\dagger)^n|0\rangle. \tag{2.26}$$

Pertanto, scegliendo la (2.23) come funzione $g(x)$ nella (2.25) e ricordando la definizione (2.13) per $a^\dagger$ in termini di $(p+im\omega x)$, si ottiene infine

$$\langle x|n\rangle=N_n(-)^n\,e^{m\omega x^2/2\hbar}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{n/2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-m\omega x^2/\hbar}, \tag{2.27}$$

che coincide con la (V.4.13); il fattore di normalizzazione N_n è dato dalla (V.4.19). Con questa derivazione si è giustificata a posteriori la relazione (V.4.14) che definisce i polinomi di Hermite.

VI.3 L'insieme degli stati coerenti

Nella trattazione matriciale dell'oscillatore armonico lineare intervengono gli operatori di distruzione e di creazione (2.12) e (2.13) che abbassano e innalzano rispettivamente il livello di energia. Gli autostati della hamiltoniana sono anche autostati dell'operatore numero

$$N = a^\dagger a, \tag{3.1}$$

cioè

$$N|n\rangle = n\,|n\rangle. \tag{3.2}$$

Anche se a non è un operatore autoaggiunto, se ne può comunque cercare l'insieme degli autoket, risolvendo l'equazione agli autovalori,

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \tag{3.3}$$

dove in generale l'autovalore α è un *numero complesso*. A tale scopo si può ricorrere alla *rappresentazione dell'operatore numero* (3.2): infatti dalla (3.3) segue

$$\langle n\,|a|\alpha\rangle = \alpha\langle n\,|\alpha\rangle = \sqrt{n+1}\langle n+1|\alpha\rangle, \tag{3.4}$$

dove nell'ultimo passaggio si è utilizzata la coniugata della (2.17). Per ricorrenza, la (3.4) produce

$$\langle n\,|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|\alpha\rangle, \tag{3.5}$$

e quindi

$$|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n\,|\alpha\rangle = \langle 0|\alpha\rangle \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \tag{3.6}$$

Normalizzando $|\alpha\rangle$, si determina $\langle 0|\alpha\rangle$:

$$1 = \langle\alpha|\alpha\rangle = |\langle 0|\alpha\rangle|^2 \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |\langle 0|\alpha\rangle|^2 e^{|\alpha|^2}, \tag{3.7}$$

per cui finalmente

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \tag{3.8}$$

L'insieme degli stati $\{|\alpha\rangle\}$ dell'operatore di distruzione a è detto *insieme degli stati coerenti* e ha interessanti proprietà che ne consigliano l'uso in varie circostanze. [10]

[10] Anche se inconsapevolmente, il primo a utilizzare gli stati coerenti fu Schrödinger, nel tentativo di dimostrare la possibilità di descrivere il moto di una particella come il propagarsi di un pacchetto di onde nello spazio *fisico*. Ma chi ne studiò le proprietà in dettaglio è Roy Jay Glauber (n. 1925) che li ha utilizzati per descrivere le proprietà statistiche della radiazione elettromagnetica. Perciò gli stati coerenti vengono anche detti *stati di Glauber*.
E. Schrödinger: *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik [Il passaggio continuo dalla micro alla macromeccanica]*, Die Naturwissenschaften **14** (1926) 664–666.
R.J. Glauber: *Coherent and Incoherent States of the Radiation Field [Stati coerenti e stati incoerenti del campo di radiazione]*, Physical Review **131** (1963) 2766–2788.

Il valore di n sullo stato $|\alpha\rangle$ non è in generale definito. Si ha piuttosto la distribuzione di probabilità

$$|\langle n\,|\alpha\rangle|^2 = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!}e^{-|\alpha|^2}, \tag{3.9}$$

che è una distribuzione di Poisson (cfr. eq. (II.2.45)), cui corrisponde il valor medio di N sullo stato $|\alpha\rangle$

$$\langle\alpha|N|\alpha\rangle = |\alpha|^2. \tag{3.10}$$

Solo nel caso particolare $\alpha = 0$, lo stato $|\alpha\rangle$ viene a coincidere con lo stato $|0\rangle$ che corrisponde a $n = 0$.

Degli stati $|\alpha\rangle$ si può dare la rappresentazione nello spazio delle posizioni. Per inversione delle (2.12) e (2.13) si ottiene

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger), \tag{3.11}$$

$$p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a^\dagger - a), \tag{3.12}$$

con i corrispondenti valori di aspettazione sugli stati $|\alpha\rangle$:

$$\langle x\rangle \equiv \langle\alpha|x|\alpha\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\alpha + \alpha^*) = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\,\mathrm{Re}\,\alpha, \tag{3.13}$$

$$\langle p\rangle \equiv \langle\alpha|p|\alpha\rangle = \sqrt{2m\hbar\omega}\,\mathrm{Im}\,\alpha. \tag{3.14}$$

Esplicitando a, l'equazione agli autovalori (3.3) diventa

$$\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega x + ip)|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \tag{3.15}$$

Moltiplicando scalarmente per $\langle x|$ e ricordando che è $p = -i\hbar d/dx$, si ottiene l'equazione differenziale del primo ordine cui deve soddisfare $\langle x|\alpha\rangle$:

$$\left[\frac{d}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar}x - \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\,\alpha\right]\langle x|\alpha\rangle = 0. \tag{3.16}$$

Le sue soluzioni sono del tipo

$$\langle x|\alpha\rangle = N_x \exp\left\{-\left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x - \alpha\right]^2\right\}, \tag{3.17}$$

dove N_x è un fattore di normalizzazione,

$$N_x = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-(\mathrm{Im}\,\alpha)^2}. \tag{3.18}$$

La (3.17) si presenta come un pacchetto di onde di forma gaussiana in x.

In modo simile si può trovare il rappresentativo di $|\alpha\rangle$ nella rappresentazione degli impulsi. Moltiplicando scalarmente per $\langle p|$ l'equazione agli autovalori (3.3), si ottiene

$$\left[\frac{d}{dp} + \frac{1}{m\hbar\omega}p + i\sqrt{\frac{2}{m\hbar\omega}}\,\alpha\right]\langle p|\alpha\rangle = 0, \tag{3.19}$$

la cui soluzione ha pure un andamento gaussiano,

$$\langle p|\alpha\rangle = N_p \exp\left\{-\left[\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}p + i\alpha\right]^2\right\}, \tag{3.20}$$

con

$$N_p = (\pi\hbar m\omega)^{-1/4} e^{-(\mathrm{Re}\,\alpha)^2}. \tag{3.21}$$

Esercizio 3.1

Mostrare che le funzioni (3.17) e (3.20) possono essere riscritte rispettivamente nella forma

$$\langle x|\alpha\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-i\theta_\alpha} \exp\left\{-\frac{(x-\langle x\rangle)^2}{4(\Delta x)^2} + i\frac{1}{\hbar}\langle p\rangle x\right\}, \tag{3.22}$$

$$\langle p|\alpha\rangle = (\pi\hbar m\omega)^{-1/4} e^{i\theta_\alpha} \exp\left\{-\frac{(p-\langle p\rangle)^2}{4(\Delta p)^2} - i\frac{p}{\hbar}\langle x\rangle\right\}, \tag{3.23}$$

dove

$$\theta_\alpha = 2\,\mathrm{Im}\,\alpha\,\mathrm{Re}\,\alpha,$$

$$(\Delta x)^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}, \qquad (\Delta p)^2 = \frac{m\hbar\omega}{2} \tag{3.24}$$

e $\langle x\rangle$, $\langle p\rangle$ sono dati dalle (3.13) e (3.14).

Ricordando le considerazioni del paragrafo IV.7 e alla luce delle (3.22)–(3.24), si verifica dunque che gli stati $\{|\alpha\rangle\}$ costituiscono un insieme di pacchetti di onde di minima indeterminazione, cioè

$$(\Delta x)(\Delta p) = \tfrac{1}{2}\hbar, \tag{3.25}$$

indipendentemente dal valore α considerato. [11]

[11] Grazie a questa proprietà, durante la sua evoluzione temporale il pacchetto di onde descritto da uno stato $|\alpha\rangle$ mantiene la sua forma gaussiana e, minimizzando il suo sparpagliamento, può suggerire l'idea che esso possa rappresentare davvero il moto di una particella nello spazio tridimensionale, come pretendeva Schrödinger. Applicato al campo di radiazione, per il quale lo stato $|n\rangle$ descrive uno stato a n fotoni, lo stato $|\alpha\rangle$ si presta molto bene a descrivere le proprietà di coerenza della radiazione: questa proprietà è all'origine del nome di insieme di stati coerenti, attribuito all'insieme $\{|\alpha\rangle\}$.

Un'altra importante proprietà degli stati $|\alpha\rangle$ è la mancanza di ortogonalità per $\alpha \neq \alpha'$. Infatti è

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2-\frac{1}{2}|\alpha'|^2} \sum_n \sum_m \frac{\alpha^{*n}\alpha'^m}{\sqrt{n!m!}} \langle n\,|m\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2-\frac{1}{2}|\alpha'|^2} \sum_n \frac{\alpha^{*n}\alpha'^n}{n!},$$

cioè

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2-\frac{1}{2}|\alpha'|^2+\alpha^*\alpha'}, \tag{3.26}$$

da cui risulta

$$|\langle\alpha|\alpha'\rangle|^2 = e^{-|\alpha-\alpha'|^2}. \tag{3.27}$$

Si vede che la (3.27) si azzera, garantendo l'ortogonalità tra $|\alpha\rangle$ e $|\alpha'\rangle$, solo se α e α' sono infinitamente distanti tra di loro nel piano complesso.

Un'importante conseguenza della (3.27) è che gli stati $\{|\alpha\rangle\}$ costituiscono un *insieme più che completo*. La dimostrazione procede in due stadi: dapprima si verifica la possibilità di esprimere l'operatore identità in termini di proiettori sugli stati $|\alpha\rangle$ e quindi si accerta la validità della relazione di completezza. Successivamente si mostra che gli stati $|\alpha\rangle$ non sono tra di loro linearmente indipendenti.

Dunque si proceda dapprima nella valutazione dell'integrale [12]

$$\begin{aligned}\int d^2\alpha\,(\alpha^*)^m\alpha^n e^{-|\alpha|^2} &= \int_0^\infty d|\alpha|\;|\alpha|^{n+m+1}e^{-|\alpha|^2}\int_0^{2\pi} d\theta\, e^{i(n-m)\theta} \\ &= \tfrac{1}{2}n!2\pi\delta_{nm} = \pi n!\delta_{nm}.\end{aligned} \tag{3.28}$$

Per mezzo di questo integrale e dello sviluppo (3.8) si verifica che vale la relazione

$$\int |\alpha\rangle d^2\alpha\,\langle\alpha| = \pi\sum_n |n\rangle\langle n\,|, \tag{3.29}$$

che fornisce la *relazione di completezza*:

$$\frac{1}{\pi}\int |\alpha\rangle d^2\alpha\,\langle\alpha| = \mathbb{1}. \tag{3.30}$$

Per mezzo di tale relazione e della (3.26) si può adesso esprimere $|\alpha\rangle$ come sovrapposizione di stati ancora di tipo $|\alpha\rangle$:

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\pi}\int |\alpha'\rangle d^2\alpha'\,\langle\alpha'|\alpha\rangle = \frac{1}{\pi}\int d^2\alpha'\,e^{\alpha'^*\alpha-\frac{1}{2}|\alpha|^2-\frac{1}{2}|\alpha'|^2}|\alpha'\rangle. \tag{3.31}$$

Pertanto gli stati $\{|\alpha\rangle\}$ non sono linearmente indipendenti. Siccome però soddisfano una relazione di completezza (eq. (3.30)), essi costituiscono un insieme *più che completo*, nel senso che in linea di principio è possibile estrarre dall'insieme $\{|\alpha\rangle\}$ un sottoinsieme completo di stati tra di loro linearmente indipendenti.

[12] La notazione $d^2\alpha$ indica simbolicamente l'elemento di volume nel piano complesso di α: $d(\mathrm{Re}\,\alpha)\,d(\mathrm{Im}\,\alpha)$.

Esempio 3.1

L'insieme degli stati coerenti, utilizzati per il campo della radiazione elettromagnetica, permette di descrivere in termini quantistici la luce emessa da un dispositivo laser (cfr. paragrafo XI.9). Per descrivere nei dettagli il campo di radiazione si richiederebbe una teoria dei campi in formulazione di seconda quantizzazione, che esula dagli scopi presenti. Però si può semplicemente affermare, come già fatto per la radiazione di corpo nero, che i gradi di libertà di un campo di radiazione sono assimilabili a un insieme di infiniti oscillatori armonici, le cui frequenze corrispondono alle frequenze del campo di radiazione stesso: l'eccitazione del singolo oscillatore individua il numero n di quanti di energia $\hbar\omega$ (fotoni) presenti nel campo con quella frequenza. Se lo stato del campo, per una certa frequenza ω, è descrivibile da uno stato $|\alpha_0\rangle$, la (3.9) dice la probabilità di contare la presenza di n fotoni di quella frequenza in tale stato. Indicando con $\overline{n}$ il numero medio di fotoni, per la (3.10) si ha

$$\overline{n} = |\alpha_0|^2 \tag{3.32}$$

e la probabilità di contare n fotoni risulta una distribuzione di Poisson:

$$p(n) = e^{-\overline{n}}\,\frac{\overline{n}^{\,n}}{n!}. \tag{3.33}$$

Le proprietà statistiche della luce termica ordinaria sono molto diverse da quella della luce laser e produrrebbero una probabilità di conteggio del tipo

$$p(n) = \frac{1}{1+\overline{n}}\left(\frac{\overline{n}}{1+\overline{n}}\right)^n. \tag{3.34}$$

I risultati (3.33) e (3.34) possono essere dedotti ammettendo che esiste una certa probabilità $P(\alpha)$ che lo stato del sistema si trovi in uno stato $|\alpha\rangle$. Allora in generale la probabilità di conteggio di n fotoni risulta dalla somma dei contributi di probabilità relativi ad ogni stato $|\alpha\rangle$ possibile:

$$p(n) = \int d^2\alpha\, P(\alpha)\, e^{-|\alpha|^2}\,\frac{|\alpha|^{2n}}{n!}. \tag{3.35}$$

Se allora nella (3.35) si sceglie

$$P(\alpha) = \delta(\alpha - \alpha_0), \tag{3.36}$$

corrispondente alla situazione di campo descritto da un ben definito stato $|\alpha_0\rangle$, si ritrova la (3.33). Si ottiene invece la (3.34), se si adotta la distribuzione gaussiana,

$$P(\alpha) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{\overline{n}}e^{-|\alpha|^2/\overline{n}}, \tag{3.37}$$

corrispondente a processi stocastici, tipici di situazioni in equilibrio termodinamico.

Per $\overline{n} \ll 1$ le due distribuzioni (3.33) e (3.34) tendono a confondersi. Per distinguere le probabilità di fotoconteggio nei due casi occorre superare la difficoltà rappresentata dal basso valore di $\overline{n}$ ($\sim 10^{-3}$) ottenibile con luce prodotta da una sorgente termica ordinaria. Invece con luce laser è possibile realizzare fasci di luce molto intensi, anche con $\overline{n}$ dell'ordine di 10^{10} o più.

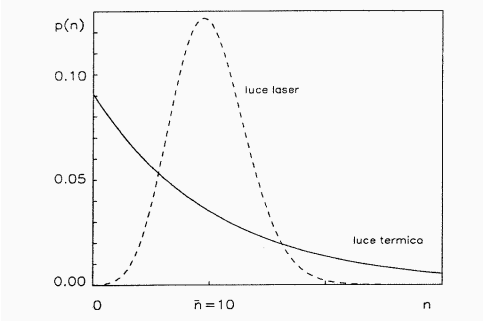

Fig. 3.1 Probabilità di conteggio di n fotoni per la luce laser e per la luce termica.

Sperimentalmente [13] si può utilizzare un fascio laser in due situazioni diverse: il fascio diretto fornisce i fotoconteggi relativi alla luce laser, mentre la luce termica viene simulata interponendo tra la sorgente e il rivelatore un vetro smerigliato in rotazione. In tal modo si rende caotico e casuale il flusso di fotoni, come se provenisse da una sorgente termica in cui i fotoni sono emessi da diseccitazioni scorrelate e casuali degli atomi. In fig. 3.1 sono riportate le due probabilità di conteggio nel caso $\overline{n} = 10$.

VI.4 Trasformazioni unitarie

Negli spazi vettoriali (lineari) a numero finito di dimensioni un vettore è noto se si conoscono le sue componenti secondo i versori del sistema di riferimento. Per un vettore di modulo unitario, le componenti sono costituite dai coseni direttori del vettore dato rispetto ai versori della base completa scelta. Allo stesso modo, un ket $|f\rangle$ nello spazio di Hilbert astratto risulta definito dalla conoscenza delle sue componenti secondo una base opportuna. Scelta la base di ket ortonormalizzati $\{|n\rangle\}$, le componenti di $|f\rangle$ secondo questa base, $\langle n\,|f\rangle$, costituiscono il *rappresentativo* di $|f\rangle$. Cambiando la base, cambiano le componenti, ma si può comunque stabilire una legge di trasformazione che permette di esprimere le componenti di $|f\rangle$ secondo la nuova base mediante le componenti rispetto alla vecchia. Sia infatti $\{|i\rangle\}$ la nuova base; per la completezza della base $\{|n\rangle\}$ si ha

$$\langle i|f\rangle = \sum_n \langle i|n\rangle\langle n\,|f\rangle. \tag{4.1}$$

La (4.1) è una relazione lineare che lega le componenti $\langle n\,|f\rangle$ alle componenti $\langle i|f\rangle$, mentre

[13] F.T. Arecchi: *Measurement of the statistical distribution of gaussian and laser sources [Misura della distribuzione statistica di sorgenti gaussiana e laser]*, Physical Review Letters **15** (1965) 912–916; F.T. Arecchi, A. Berné e P. Burlamacchi: *High-order fluctuations in a single-mode laser field [Fluttuazioni di ordine superiore in un campo laser a modo singolo]*, Physical Review Letters **16** (1966) 32–35.

$\langle i|n\rangle$ sono i coefficienti della trasformazione. [14] Siccome è lineare, la trasformazione può essere invertita, fruendo della completezza della base $\{|i\rangle\}$:

$$\langle n\,|f\rangle = \sum_i \langle n\,|i\rangle\langle i|f\rangle. \tag{4.2}$$

I coefficienti della trasformazione inversa sono dunque i complessi coniugati dei corrispondenti coefficienti della trasformazione diretta (4.1):

$$\langle n\,|i\rangle = \langle i|n\rangle^*. \tag{4.3}$$

Se si indicano con

$$S_{in} = \langle i|n\rangle, \tag{4.4}$$

$$T_{ni} = \langle n\,|i\rangle, \tag{4.5}$$

gli elementi delle matrici S e T, responsabili rispettivamente delle trasformazioni (4.1) e (4.2), risulta allora

$$T_{ni} = S^*_{in} = S^\dagger_{ni},$$

cioè

$$T = S^\dagger. \tag{4.6}$$

D'altra parte, per definizione è

$$T = S^{-1} \tag{4.7}$$

e quindi si ottiene il risultato

$$S^\dagger = S^{-1}. \tag{4.8}$$

Matrici che soddisfano la (4.8) sono dette matrici *unitarie* e la trasformazione da loro prodotta è una *trasformazione unitaria*. [15] La (4.8) implica l'esistenza dell'inverso di S sia a sinistra che a destra, cioè

$$SS^\dagger = S^\dagger S = \mathbb{1}. \tag{4.9}$$

Il requisito di unitarietà (4.9) per S si ottiene anche considerando le seguenti relazioni

$$\sum_n \langle i|n\rangle\langle n\,|j\rangle = \sum_n S_{in}S^\dagger_{nj} = \delta_{ij}, \tag{4.10}$$

$$\sum_i \langle n\,|i\rangle\langle i|m\rangle = \sum_i S^\dagger_{ni}S_{im} = \delta_{nm}, \tag{4.11}$$

[14] Con riferimento all'usuale spazio vettoriale tridimensionale euclideo, per avere un'idea elementare del cambiamento di base in uno spazio di Hilbert si può immaginare la seguente analogia: il cambiamento di base corrisponde al cambiamento di sistema di riferimento e i coefficienti $\langle i|n\rangle$ della trasformazione sono l'analogo dei coseni direttori della nuova base rispetto alla vecchia.

[15] Sempre con analogia col caso dell'ordinario spazio vettoriale tridimensionale euclideo, le trasformazioni unitarie sono quindi la generalizzazione delle trasformazioni ortogonali.

che derivano dalla completezza e dalla ortonormalità delle basi utilizzate.

In questo modo la scelta di una rappresentazione significa la scelta dell'insieme dei vettori di base e il cambio di rappresentazione è visualizzato come un cambiamento di base nello spazio di Hilbert, in perfetta analogia con quanto avviene negli spazi a numero finito di dimensioni. Però qui si può pensare che gli indici i e n nelle (4.1) e (4.2) siano anche indici continui, anche se ciò può comportare in qualche caso una certa cautela. [16] Lo stato del sistema a un certo istante resta individuato da un ket fisso nello spazio di Hilbert e la trasformazione unitaria permette di collegare la sua vecchia rappresentazione alla nuova. Rappresentazioni connesse da trasformazioni unitarie sono tra di loro *equivalenti*.

Esercizio 4.1

Ricordando che la componente $\langle n\,|f\rangle$ di un vettore $|f\rangle \in \mathcal{H}$ lungo il versore di base $|n\rangle$ ha il significato fisico di ampiezza di probabilità di trovare il sistema nello stato $|n\rangle$, interpretare la (4.2).

Nel cambio di rappresentazione lo stato del sistema rimane *passivo* durante la trasformazione. Ci si può però anche porre in una visione *attiva* della trasformazione, nella quale lo stato del sistema subisce una "rotazione" nello spazio di Hilbert per effetto della trasformazione unitaria S:

$$|f'\rangle = S|f\rangle. \tag{4.12}$$

Di conseguenza vengono trasformati anche gli operatori. Infatti, se $|g\rangle$ è il ket che si ottiene per applicazione dell'operatore F a $|f\rangle$,

$$|g\rangle = F|f\rangle,$$

gli stati $|g'\rangle$ e $|f'\rangle$ ottenuti con la trasformazione unitaria S,

$$|g'\rangle = S|g\rangle, \quad |f'\rangle = S|f\rangle,$$

sono collegati mediante la relazione

$$|g'\rangle = F'|f'\rangle,$$

che definisce l'operatore F' trasformato di F. Risulta

$$|g'\rangle = S|g\rangle = SF|f\rangle = SFS^{-1}|f'\rangle,$$

cioè

$$F' = SFS^{-1}. \tag{4.13}$$

Il fatto che S sia unitaria permette di fruire di alcune proprietà. Infatti le trasformazioni unitarie conservano:

[16] Si veda anche l'osservazione alla fine del paragrafo C.3.

a) la autoaggiuntezza degli operatori;
b) le regole di commutazione;
c) lo spettro degli autovalori;
d) il prodotto scalare.

Queste proprietà si dimostrano facilmente. La a) si dimostra considerando l'operatore $A = A^\dagger$ e mostrando che è

$$(A')^\dagger = (SAS^{-1})^\dagger = (SAS^\dagger)^\dagger = SA^\dagger S^\dagger = SAS^\dagger = SAS^{-1} = A'. \tag{4.14}$$

Così pure la b) si dimostra considerando che il commutatore $[A, B] = iC$ diventa

$$[A', B'] = iC', \tag{4.15}$$

dove

$$A' = SAS^{-1}, \quad B' = SBS^{-1}, \quad C' = SCS^{-1}.$$

Per la c), dall'equazione

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle,$$

segue

$$A'|n'\rangle = SAS^{-1}S|n\rangle = SA|n\rangle = a_n S|n\rangle = a_n|n'\rangle. \tag{4.16}$$

La d) è verificata con la relazione

$$\langle f'|g'\rangle = \langle f|S^\dagger S|g\rangle = \langle f|g\rangle. \tag{4.17}$$

In particolare quindi la d) implica che siano conservati l'ortonormalità degli stati e gli elementi di matrice degli operatori.

In particolare quest'ultima proprietà,

$$\langle f'|F'|g'\rangle = \langle f|S^\dagger SFS^{-1}S|g\rangle = \langle f|F|g\rangle, \tag{4.18}$$

offre un nuovo modo, equivalente alla (1.25), per diagonalizzare una matrice alla ricerca degli autovalori dell'operatore che essa rappresenta. Infatti la diagonalizzazione della matrice non è altro che la ricerca della rappresentazione in cui tale matrice è diagonale e ciò si realizza operando nella (4.18) un'opportuna trasformazione unitaria: la diagonalizzazione della matrice che rappresenta F è ricondotta così alla determinazione di questa trasformazione unitaria S.

Esercizio 4.2

Se S è la trasformazione unitaria che diagonalizza la matrice che rappresenta l'operatore F, qual è il significato degli elementi di matrice S_{ik}?

[Suggerimento: si veda l'eq. (C.66).]

Il complesso delle proprietà a)–d) è importante per la teoria, perché permette di scegliere la rappresentazione più comoda per trattare il problema allo studio, garantendo che l'associazione tra variabili dinamiche classiche e operatori autoaggiunti con le loro proprietà e i conseguenti postulati interpretativi siano indipendenti dalle rappresentazioni collegate da trasformazioni unitarie. Perciò le trasformazioni unitarie svolgono un ruolo analogo a quello delle trasformazioni canoniche classiche. [17]

Un caso particolare di trasformazioni unitarie di notevole interesse sono le trasformazioni unitarie *infinitesimali*. Se $A = A^\dagger$ è un operatore autoaggiunto e ϵ è un c-numero, l'operatore

$$U = e^{i\epsilon A} \tag{4.19}$$

è un operatore unitario, [18] cioè

$$U^\dagger = e^{-i\epsilon A} = U^{-1}. \tag{4.20}$$

Se ϵ è un parametro infinitesimale, si può approssimare (all'ordine ϵ)

$$U = \mathbb{1} + i\epsilon A, \tag{4.21}$$

in una forma che indica che l'operatore U differisce infinitamente di poco dall'operatore identità. Similmente,

$$U^\dagger = \mathbb{1} - i\epsilon A = U^{-1}. \tag{4.22}$$

In tal caso U è un operatore unitario infinitesimale e A prende il nome di *generatore* della trasformazione unitaria infinitesimale.

Corrispondentemente, se si identifica S con U, la (4.12) diventa

$$|f'\rangle = U|f\rangle = (\mathbb{1} + i\epsilon A + \ldots)|f\rangle \tag{4.23}$$

e quindi la variazione dello stato $|f\rangle$, indotta dalla trasformazione unitaria infinitesimale, risulta (all'ordine ϵ)

$$|\delta f\rangle \equiv |f'\rangle - |f\rangle = i\epsilon A|f\rangle. \tag{4.24}$$

Similmente, la (4.13) diventa

$$F' = UFU^{-1} = (\mathbb{1} + i\epsilon A + \ldots)F(\mathbb{1} - i\epsilon A + \ldots) = F + i\epsilon[A, F] + \ldots \tag{4.25}$$

---

[17] Questo aspetto è stato sottolineato per la prima volta da Dirac e Jordan.
P.A.M. Dirac: *The Physical Interpretation of the Quantum Dynamics, loc. cit.* (n. 1 p. 243).
P. Jordan: *Über eine neue Begründung der Quantenmechanik, loc. cit.* (n. 2 p. 244).

[18] L'esponenziale nella (4.19) è simbolico e serve a definire l'operatore U. Esso va sempre inteso nel senso di uno sviluppo in serie:

$$U = \sum_n \frac{(i\epsilon A)^n}{n!}.$$

e quindi la variazione indotta sull'operatore è (all'ordine ϵ)

$$\delta F \equiv F' - F = i\epsilon[A, F]. \tag{4.26}$$

In particolare, dalla (4.26) segue che un operatore F resta invariato sotto la trasformazione infinitesimale indotta dal generatore A *se* A *commuta con* F. Scegliendo allora per F la hamiltoniana H, si riconosce che le trasformazioni unitarie infinitesimali sono l'analogo delle trasformazioni canoniche infinitesimali e il generatore A della trasformazione è l'analogo della funzione generatrice G nella trasformazione canonica infinitesimale (I.1.53). Ne consegue che le operazioni di simmetria, che lasciano inalterato il sistema e che siano descrivibili in termini di trasformazioni unitarie infinitesimali, hanno associato un operatore, il generatore della trasformazione, che commuta con la hamiltoniana e che quindi corrisponde a un'osservabile che è costante del moto.

Tuttavia, l'uso delle trasformazioni canoniche infinitesimali nella dinamica classica è finalizzato in modo alquanto diverso da quello delle trasformazioni unitarie infinitesimali in meccanica quantistica. Riconoscere le funzioni generatrici classiche permette di trovare gli integrali primi del sistema dinamico classico e aiuta a definire nuove e opportune coordinate canoniche, per mezzo delle quali si ottiene la traiettoria percorsa nello spazio delle fasi da parte del punto che rappresenta il sistema. Se questo ha f gradi di libertà ed è integrabile, in questo modo si individuano gli $f - 1$ integrali primi in involuzione tra di loro e con la hamiltoniana, secondo la (I.1.49).

Invece in meccanica quantistica non interessano tanto le coordinate canoniche, quanto piuttosto lo stato del sistema. Anche i generatori delle trasformazioni unitarie infinitesimali, associati a operazioni di simmetria, individuano costanti del moto; però, dato che tali operatori commutano con la hamiltoniana, lo stato del sistema deve essere anche simultaneamente loro autostato. Perciò individuare tutte le operazioni di simmetria aiuta a costruire l'insieme completo di operatori che commutano tra di loro e con la hamiltoniana e, quindi, a definire la rappresentazione equivalente caratterizzata da tutte le osservabili compatibili del sistema quantistico e corrispondente alla situazione di osservazione massima possibile sul sistema quantistico (cfr. paragrafo IV.9).

Esercizio 4.3

Qual'è l'osservazione massima per l'elettrone dell'atomo di idrogeno e quali sono le associate operazioni di simmetria possibili?

Esempio 4.1

Si può verificare che per la particella libera, con hamiltoniana $H = p^2/2m$, l'operatore di quantità di moto $\boldsymbol{p}$ è il generatore delle traslazioni.

Innanzi tutto, tutte le componenti di $\boldsymbol{p}$ commutano tra di loro e con H, per cui l'operatore unitario

$$U(\boldsymbol{a}) = e^{i\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{p}/\hbar} \tag{4.27}$$

lascia inalterata la hamiltoniana, con $\boldsymbol{a}$ che rappresenta una traslazione spaziale. D'altra parte l'azione dell'operatore $U(\boldsymbol{a})$ su una funzione $\psi(\boldsymbol{r})$ può essere calcolata:

$$U(\boldsymbol{a})\psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{p}/\hbar}\psi(\boldsymbol{r}) = e^{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\nabla}}\psi(\boldsymbol{r}) = \left[\mathbb{1} + \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \frac{1}{2!}\left(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)^2 + \ldots\right]\psi(\boldsymbol{r}).$$

Ma, ricostruendo lo sviluppo di Taylor, questo significa proprio

$$U(\boldsymbol{a})\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}). \tag{4.28}$$

Esercizio 4.4

Perché nell'Esempio 4.1 non è stato necessario utilizzare un operatore unitario infinitesimale, ma si è ricorsi direttamente a un operatore unitario per traslazioni finite?

Esercizio 4.5

Verificare che per una particella sottoposta alla hamiltoniana $H = p^2/2m + V(r)$ la componente del momento angolare L_z è il generatore delle rotazioni intorno all'asse z.

Esercizio 4.6

Verificare che la hamiltoniana, se non dipende esplicitamente dal tempo, è il generatore delle traslazioni temporali.

VI.5 Operatori di rotazione

Le considerazioni del paragrafo precedente sono meglio illustrate dall'importante esempio delle trasformazioni indotte da una rotazione nello spazio ordinario a tre dimensioni. Classicamente si può operare una rotazione in due modi. Si può lasciare indisturbato il sistema fisico e ruotare il sistema di riferimento: è questo il cosiddetto punto di vista *passivo*, cui viene associata la rotazione R. Da un punto di vista *attivo* invece si procede direttamente alla rotazione S del sistema fisico nello spazio, tenendo fermo il sistema di riferimento. I due modi di procedere sono equivalenti se le due rotazioni sono l'una l'inversa dell'altra: $R = S^{-1}$.

Si supponga che la rotazione R del sistema di riferimento avvenga lasciando l'origine O fissa. È possibile stabilire un legame tra le coordinate (x, y, z) di un punto P nel sistema di riferimento originale e quelle (x', y', z') nel sistema ruotato. Ciò equivale a fornire il legame tra le componenti del vettore posizione $\boldsymbol{r}$ di P nel sistema di riferimento originale e in quello ruotato.

Per una rotazione di un angolo ϕ intorno all'asse z in senso antiorario (fig. 5.1), si ottiene:

$$\begin{cases} x' = x\cos\phi + y\sin\phi, \\ y' = -x\sin\phi + y\cos\phi, \\ z' = z. \end{cases} \tag{5.1}$$

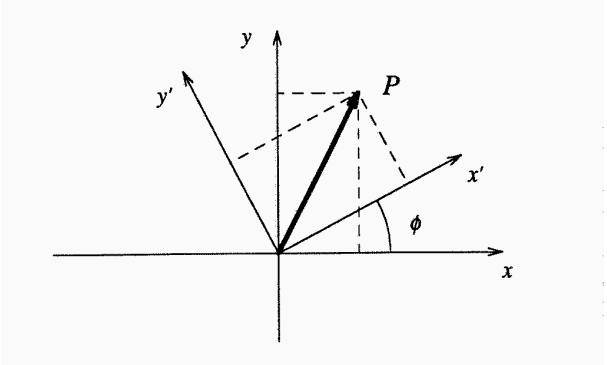

Fig. 5.1 Rotazione antioraria intorno all'asse z.

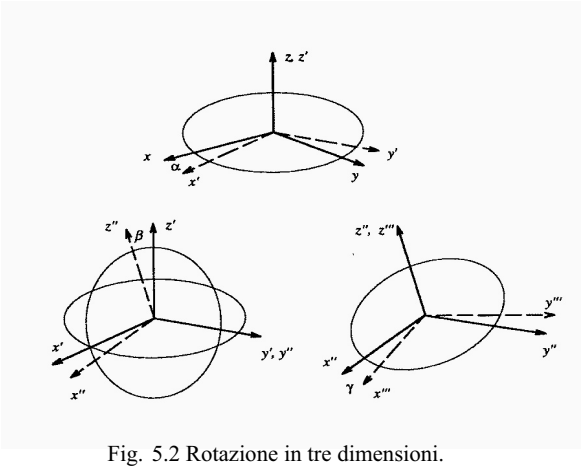

Fig. 5.2 Rotazione in tre dimensioni.

Naturalmente la stessa rotazione si ottiene per un angolo $\phi' = \phi + 2\pi n$, con n intero. Se ϕ è un angolo infinitesimale, si dice che la rotazione è infinitesimale.

La più generale rotazione R del sistema di riferimento intorno a O può essere espressa mediante tre successive rotazioni intorno a opportuni assi (fig. 5.2): una rotazione di α intorno all'asse z, seguita da una rotazione di β intorno all'asse $y' = y''$ e da una rotazione di γ intorno all'asse z''. Gli angoli α, β, γ sono detti *angoli di Eulero* della rotazione e l'operazione di rotazione viene indicata con $R = R(\alpha\beta\gamma)$.

Indicando con x_i ($i = 1, 2, 3$) le coordinate di P nel sistema originale e con x'_i quelle nel sistema ruotato, il legame tra x_i e x'_i è, come per la (5.1), ancora lineare,

$$x'_i = \sum_j R_{ij} x_j, \tag{5.2}$$

dove R_{ij} sono gli elementi della matrice che rappresenta la rotazione $R(\alpha\beta\gamma)$.

Per esempio, per la rotazione intorno all'asse z descritta dall'eq. (5.1) risulta $\alpha = \phi, \beta = \gamma = 0$ e

$$R(\alpha 00) = \begin{vmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{5.3}$$

Similmente, per una rotazione di β intorno all'asse y, si ha

$$R(0\beta 0) = \begin{vmatrix} \cos\beta & 0 & -\sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta & 0 & \cos\beta \end{vmatrix}. \tag{5.4}$$

La più generale rotazione del tipo descritto in fig. 5.2 risulta dall'applicazione successiva di tre rotazioni:

$$R(\alpha\beta\gamma) = R(00\gamma)R(0\beta 0)R(\alpha 00). \tag{5.5}$$

Esplicitamente si ottiene

$$R(\alpha\beta\gamma) = \\ = \begin{vmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{vmatrix}. \tag{5.6}$$

La matrice (5.6) è *reale*, *ortogonale* e *unimodulare*, cioè

$$R = R^*, \quad R^T = R^{-1}, \quad \det R = 1. \tag{5.7}$$

Esercizio 5.1

Verificare la (5.6) e le (5.7).

In meccanica quantistica le rotazioni vanno applicate allo stato di un sistema fisico che è rappresentato da un vettore nello spazio di Hilbert. Per studiarne l'effetto conviene utilizzare il punto di vista attivo e considerare un sistema fisico costituito da una particella descritta dallo stato $|\Psi\rangle$ e dall'associata funzione d'onda $\Psi(\boldsymbol{r})$ nella rappresentazione delle posizioni. Eseguita la rotazione S del sistema e indicati con $|\Psi'\rangle$ e con $\Psi'(\boldsymbol{r})$ rispettivamente lo stato e la funzione d'onda che descrivono il sistema ruotato, si deve avere

$$|\Psi'\rangle = S|\Psi\rangle, \quad \Psi'(\boldsymbol{r}) = S[\Psi(\boldsymbol{r})]. \tag{5.8}$$

Dire che $|\Psi'\rangle$ è lo stato ottenuto da $|\Psi\rangle$ mediante la rotazione S effettuata sul sistema significa che l'insieme di misurazioni di osservabili fisiche che si potevano fare sul sistema originale descritto da $|\Psi\rangle$ fornisce gli stessi risultati per le corrispondenti misurazioni fatte sul sistema descritto da $|\Psi'\rangle$.

In particolare, se si è interessati a una misura di posizione, la distribuzione di probabilità di presenza per la particella è data in origine da $|\Psi(\boldsymbol{r})|^2$ e, dopo la rotazione, da $|\Psi'(\boldsymbol{r})|^2$. Dalla definizione

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\Psi\rangle \tag{5.9}$$

segue

$$\Psi'(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|S|\Psi\rangle = \langle S^{-1}\boldsymbol{r}|\Psi\rangle = \langle R\,\boldsymbol{r}|\Psi\rangle = \langle \boldsymbol{r}'|\Psi\rangle$$

e quindi

$$\Psi'(\boldsymbol{r}) = \Psi(\boldsymbol{r}'), \tag{5.10}$$

cioè, dopo la rotazione S del sistema fisico, la funzione d'onda per la particella in $\boldsymbol{r}$ ha lo stesso valore della funzione d'onda della particella, prima della rotazione, nel punto $\boldsymbol{r}'$ che viene raggiunto a partire da $\boldsymbol{r}$ per effetto della rotazione $R = S^{-1}$:

$$\Psi'(\boldsymbol{r}) = \Psi(R\,\boldsymbol{r}). \tag{5.11}$$

Allora deve anche essere

$$|\Psi'(\boldsymbol{r})|^2 = |\Psi(\boldsymbol{r}')|^2, \quad \boldsymbol{r}' = R\,\boldsymbol{r}. \tag{5.12}$$

In generale, indicato con F l'operatore quantistico associato a un'osservabile fisica che si vuole misurare sul sistema originale e con F' l'operatore corrispondente alla stessa osservabile fisica che si vuole misurare sul sistema ruotato, si deve avere

$$\langle \Psi'|F'|\Psi'\rangle = \langle \Psi|F|\Psi\rangle, \tag{5.13}$$

cioè, per la (5.8),

$$S^\dagger F' S = F. \tag{5.14}$$

Siccome la rotazione deve conservare la norma di $|\Psi\rangle$, l'operatore S associato alla rotazione (5.8) deve essere un operatore unitario,

$$S^\dagger = S^{-1}, \tag{5.15}$$

e quindi la (5.14) è dello stesso tipo della (4.13):

$$F' = SFS^{-1}. \tag{5.16}$$

Per la costruzione esplicita dell'operatore S conviene considerare dapprima la rotazione particolare intorno all'asse z di un angolo ϕ, $S_z(\phi)$. Per la (5.11) e la (5.1) questa rotazione ($S^{-1} = R$) trasforma $\Psi(\boldsymbol{r})$ nel modo seguente:

$$S_z(\phi)\Psi(x, y, z) = \Psi(x\cos\phi + y\sin\phi, -x\sin\phi + y\cos\phi, z). \tag{5.17}$$

Se la rotazione è infinitesimale ($\phi = \epsilon$), si ottiene

$$\begin{aligned} S_z(\epsilon)\Psi(x,y,z) &\simeq \Psi(x+\epsilon y, -\epsilon x + y, z) \\ &\simeq \Psi(x,y,z) + \epsilon\Big[y\frac{\partial\Psi}{\partial x} - x\frac{\partial\Psi}{\partial y}\Big] \\ &= \Big(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\epsilon L_z\Big)\Psi(x,y,z), \end{aligned}$$

dove si è utilizzata la definizione (IV.2.25) per l'operatore corrispondente alla componente del momento angolare lungo l'asse z. Pertanto risulta

$$S_z(\epsilon) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\epsilon L_z, \tag{5.18}$$

che è della forma (4.21).

Si passa facilmente da una rotazione infinitesimale a una rotazione finita intorno all'asse z, tenendo presente che ogni rotazione finita intorno a un asse può essere ottenuta come applicazione successiva di rotazioni infinitesimali. Perciò

$$S_z(\phi + d\phi) = S_z(d\phi)S_z(\phi) = \Big(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\, d\phi L_z\Big)S_z(\phi),$$

cioè

$$\frac{d}{d\phi}S_z(\phi) = -\frac{i}{\hbar}L_z S_z(\phi). \tag{5.19}$$

La (5.19) è un'equazione differenziale per l'operatore $S_z(\phi)$. In virtù del fatto che le rotazioni intorno a un asse commutano, la (5.19) può essere integrata con il seguente risultato:

$$S_z(\phi) = e^{-i\phi L_z/\hbar}. \tag{5.20}$$

Il risultato (5.20) conferma che $S_z(\phi)$ è un operatore unitario e che L_z è il generatore delle rotazioni intorno all'asse z.

A queste considerazioni si può dare più ampia generalizzazione sostituendo a L_z l'operatore J_z introdotto nell'Esempio 1.4 e, in generale per una rotazione intorno all'asse $\hat{\boldsymbol{u}}$, l'operatore $J_u \equiv \boldsymbol{J}\cdot\hat{\boldsymbol{u}}$. In tal modo vengono cosiderate le rotazioni di un sistema fisico che può ammettere anche autovalori seminteri del momento angolare secondo la (1.66). Si può così definire l'operatore di rotazione intorno all'asse $\hat{\boldsymbol{u}}$:

$$S_u(\phi) = e^{-i\phi J_u/\hbar}. \tag{5.21}$$

Se J^2 ammette autovalori interi, una rotazione di 2π intorno a $\hat{\boldsymbol{u}}$ equivale all'operatore identità, mentre per autovalori seminteri di J^2 occorre una rotazione di 4π intorno a $\hat{\boldsymbol{u}}$ per riprodurre l'identità.

L'operatore corrispondente alla più generale rotazione con centro fisso O, definita dagli angoli di Eulero $(\alpha\beta\gamma)$, può essere costruito mediante gli operatori che rappresentano le tre rotazioni intorno a un asse corrispondenti ai tre angoli $(\alpha\beta\gamma)$ della fig. 5.2. Facendo attenzione all'ordine di applicazione successiva, in quanto rotazioni intorno ad assi diversi in generale non commutano, si ottiene

$$S(\alpha\beta\gamma) = S_{z''}(\gamma)S_{y''}(\beta)S_z(\alpha) = e^{-i\gamma J_{z''}/\hbar}e^{-i\beta J_{y''}/\hbar}e^{-i\alpha J_z/\hbar}. \tag{5.22}$$

Questo operatore può essere riscritto coinvolgendo solo le componenti del momento angolare lungo gli assi originali (x, y, z). Infatti l'operatore $J_{y''}$ si deduce da J_y per rotazione $S_z(\alpha)$ in base alla (5.16):

$$\begin{aligned} J_{y''} &= S_z(\alpha)J_y S_z^{-1}(\alpha) \\ &= e^{-i\alpha J_z/\hbar}J_y e^{+i\alpha J_z/\hbar}. \end{aligned}$$

Pertanto

$$e^{-i\beta J_{y''}/\hbar} = e^{-i\alpha J_z/\hbar}e^{-i\beta J_y/\hbar}e^{+i\alpha J_z/\hbar}. \tag{5.23}$$

Similmente, $J_{z''}$ si ottiene da J_z per rotazioni successive $S_z(\alpha)$ e $S_{y''}(\beta)$. Perciò

$$e^{-i\gamma J_{z''}/\hbar} = e^{-i\beta J_{y''}/\hbar}e^{-i\alpha J_z/\hbar}e^{-i\gamma J_z/\hbar}e^{+i\alpha J_z/\hbar}e^{+i\beta J_{y''}/\hbar}. \tag{5.24}$$

Inserendo (5.23) e (5.24) nella (5.22), si ottiene infine

$$S(\alpha\beta\gamma) = e^{-i\alpha J_z/\hbar}e^{-i\beta J_y/\hbar}e^{-i\gamma J_z/\hbar}. \tag{5.25}$$

Una rappresentazione particolarmente utile dell'operatore $S(\alpha\beta\gamma)$ si ottiene mediante i vettori $|jm\rangle$, autostati simultanei di J^2 e J_z, che, come si è rilevato alla fine dell'Esempio 1.4, per fissato j costituiscono un sottospazio a $2j+1$ dimensioni, che si trasforma in sé per applicazione degli operatori J_x, J_y, J_z. Pertanto applicando $S(\alpha\beta\gamma)$ a $|jm\rangle$, si ottiene una combinazione lineare di stati $|jm'\rangle$,

$$S(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle = \sum_{m'} \mathcal{D}^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)|jm'\rangle, \tag{5.26}$$

e il sottospazio $\{|jm\rangle\}$ viene detto *sottospazio invariante* rispetto alla rotazione S. I coefficienti di sviluppo $\mathcal{D}^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ sono proprio gli elementi della matrice di rotazione che rappresenta $S(\alpha\beta\gamma)$:

$$\mathcal{D}^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma) = \langle jm'|S(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle = \langle jm'|e^{-i\alpha J_z/\hbar}e^{-i\beta J_y/\hbar}e^{-i\gamma J_z/\hbar}|jm\rangle. \tag{5.27}$$

La dipendenza da α e γ di $\mathcal{D}^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$ è subito esplicitata facendo agire gli operatori di rotazione intorno a z (a destra quello di un angolo γ e a sinistra quello di un angolo α):

$$\mathcal{D}^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma) = e^{-i\alpha m'}\langle jm'|e^{-i\beta J_y/\hbar}|jm\rangle e^{-i\gamma m}. \tag{5.28}$$

Il calcolo dell'elemento di matrice

$$d^j_{m'm}(\beta) = \langle jm'|e^{-i\beta J_y/\hbar}|jm\rangle \tag{5.29}$$

è immediato per una rotazione infinitesimale ($\beta = \epsilon$) intorno all'asse y. Dalla (1.57) è

$$\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\epsilon J_y = \mathbb{1} + \frac{\epsilon}{2\hbar}(J_- - J_+) \tag{5.30}$$

e quindi

$$d^j_{m'm}(\epsilon) = \delta_{mm'} + \frac{\epsilon}{2\hbar}\langle jm'|J_- - J_+|jm\rangle, \tag{5.31}$$

che per la (1.70) diventa

$$\begin{aligned} d^j_{m'm}(\epsilon) = \delta_{mm'} + \tfrac{1}{2}\epsilon\{&\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\,\delta_{m',m-1} \\ &- \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\,\delta_{m',m+1}\}. \end{aligned} \tag{5.32}$$

L'espressione generale per $d^j_{m'm}(\beta)$ è stata ottenuta da Wigner: [19]

$$\begin{aligned} d^j_{m'm}(\beta) =& \sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!} \\ &\times \sum_\nu (-)^\nu \frac{\left(\cos\frac{1}{2}\beta\right)^{2j+m-m'-2\nu}\left(-\sin\frac{1}{2}\beta\right)^{m'-m+2\nu}}{(j-m'-\nu)!(j+m-\nu)!(\nu+m'-m)!\nu!}, \end{aligned} \tag{5.33}$$

dove la somma include i valori interi di ν e quindi l'argomento dei fattoriali non diventa negativo. Dall'unitarietà della trasformazione discende la seguente proprietà:

$$d^j_{m'm}(\beta) = d^j_{mm'}(-\beta). \tag{5.34}$$

Inoltre valgono le relazioni

$$d^j_{m'm}(\beta) = (-)^{m'-m}\, d^j_{mm'}(\beta), \tag{5.35}$$

$$d^j_{m'm}(\beta) = (-)^{m'-m}\, d^j_{-m',-m}(\beta). \tag{5.36}$$

Queste relazioni permettono di ricavare simili relazioni di simmetria anche per la matrice $\mathcal{D}^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma)$:

$$\mathcal{D}^j_{m'm}(-\gamma,-\beta,-\alpha) = \mathcal{D}^{j*}_{mm'}(\alpha\beta\gamma), \tag{5.37}$$

$$\mathcal{D}^{j*}_{m'm}(\alpha\beta\gamma) = (-)^{m'-m}\, \mathcal{D}^j_{-m',-m}(\alpha\beta\gamma). \tag{5.38}$$

[19] Cfr. n. 4 p. 246; p. 180 dell'edizione tedesca, p. 167 della traduzione inglese.

È utile il caso particolare

$$\mathcal{D}^l_{m0}(\alpha\beta 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y^*_{lm}(\beta, \alpha), \tag{5.39}$$

da cui si ottiene anche

$$\mathcal{D}^l_{00}(0\beta 0) = d^l_{00}(\beta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l0}(\beta 0). \tag{5.40}$$

In questo caso, per la (IV.2.47), si ritrova allora il polinomio di Legendre:

$$\mathcal{D}^l_{00}(0, \beta, 0) = d^l_{00}(\beta) = P_l(\cos\beta). \tag{5.41}$$

Le matrici di rotazione soddisfano le relazioni di ortonormalità:

$$\sum_m \mathcal{D}^{j*}_{m'm}(\alpha\beta\gamma)\mathcal{D}^j_{m''m}(\alpha\beta\gamma) = \delta_{m'm''}, \tag{5.42}$$

$$\sum_m \mathcal{D}^{j*}_{mm'}(\alpha\beta\gamma)\mathcal{D}^j_{mm''}(\alpha\beta\gamma) = \delta_{m'm''}. \tag{5.43}$$

Queste relazioni esprimono il fatto che gli elementi $\mathcal{D}^j_{mm'}(\alpha\beta\gamma)$ rappresentano una trasformazione unitaria che fa passare dall'insieme di $2j+1$ autostati $\{|jm\rangle\}$ all'insieme di autostati ruotati $\{R(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle\}$.

Infine vale la proprietà di ortogonalità sulla sfera unitaria,

$$\int d\Omega\, \mathcal{D}^{j*}_{m_1m_2}(\alpha\beta\gamma)\mathcal{D}^{j'}_{m_1'm_2'}(\alpha\beta\gamma) = \frac{8\pi^2}{2j+1}\delta_{jj'}\delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}, \tag{5.44}$$

dove l'integrale si estende sull'intervallo completo dei tre angoli di Eulero della rotazione:

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta\, \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma. \tag{5.45}$$

Esercizio 5.2

Trascrivere la (5.26) nella rappresentazione delle posizioni per una funzione $\psi_{jm} = \langle \boldsymbol{r}|jm\rangle$.

Esercizio 5.3

Con l'ausilio delle relazioni di ortogonalità delle matrici di rotazione, verificare che la norma della funzione ψ_{jm} dell'Esercizio precedente si conserva.

VI.6 Operatori tensoriali irriducibili

La (5.26) esprime la proprietà di sottospazio invariante rispetto alla rotazione da parte dell'insieme di autovettori $\{|jm\rangle\}$ con j fissato. Analogamente è utile considerare anche un insieme di operatori che si trasforma in sé per effetto di una rotazione. Siano dati $2k+1$ operatori, T_q^k ($|q| \leq k$), che, in virtù di una rotazione S, obbediscono alla seguente legge di trasformazione:

$$ST_q^k S^{-1} = \sum_{q'} \mathcal{D}_{q'q}^k T_{q'}^k. \tag{6.1}$$

Si dice allora che gli operatori T_q^k costituiscono le $2k+1$ componenti di un *operatore tensoriale irriducibile* di ordine k, $\boldsymbol{T}^k$. Analogamente alla legge di trasformazione (5.26), l'indice k può assumere valori interi o seminteri. [20]

Per $k = 0$, l'unico operatore in gioco, T_0^0, è un operatore scalare rispetto alle rotazioni e, dalla (6.1), segue appunto

$$[S, T_0^0] = 0. \tag{6.2}$$

Per $k = 1$ si possono costruire gli operatori tensoriali irriducibili di ordine 1, T_q^1, mediante le componenti cartesiane e_x, e_y, e_z di un operatore vettoriale, $\boldsymbol{e}$. Gli operatori

$$e_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(e_x \pm i e_y), \quad e_0 = e_z, \tag{6.3}$$

costituiscono i tre operatori tensoriali irriducibili di ordine 1, cioè

$$T_q^1 = e_q \qquad (q = 0, \pm 1). \tag{6.4}$$

Per la dimostrazione della (6.4) si rilevi che gli e_q sono ottenuti come combinazioni lineari delle componenti cartesiane e_x, e_y, e_z allo stesso modo in cui le armoniche sferiche Y_{1m} sono costruite mediante le componenti cartesiane del vettore $\boldsymbol{r}$ (cfr. Tab. IV.2). Ma in generale le armoniche sferiche $Y_{lm}(\theta\phi)$, considerate come operatori, si possono riconoscere come le $2l+1$ componenti di un operatore tensoriale irriducibile di ordine l, $\boldsymbol{Y}^l$. Infatti, ricordando che le armoniche sferiche sono il rappresentativo degli autostati del momento angolare nella rappresentazione delle posizioni,

$$Y_{lm}(\theta\phi) = \langle \theta\phi | lm \rangle, \tag{6.5}$$

e che, per la (5.26), l'applicazione della rotazione S allo stato $|lm\rangle$ fornisce

$$S|lm\rangle = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^l(\alpha\beta\gamma)|lm'\rangle, \tag{6.6}$$

[20] Il concetto di operatore tensoriale irriducibile fu introdotto nel 1931 da Wigner nel libro citato alla n. 4 p. 246, ma fu ampiamente studiato da Giulio Racah (1909–1965).
G. Racah: *Theory of Complex Spectra. I. II. III. [Teoria degli spettri complessi. I. II. III.]*, Physical Review **61** (1942) 186–197; **62** (1942) 438–462; **63** (1943) 367–382.

si ottiene

$$\langle\theta\phi|S|lm\rangle = \sum_{m'} \mathcal{D}^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma)\langle\theta\phi|lm'\rangle. \tag{6.7}$$

D'altra parte è

$$\langle\theta\phi|S|lm\rangle = \langle\theta'\phi'|lm\rangle = Y_{lm}(\theta'\phi'), \tag{6.8}$$

e quindi

$$Y_{lm}(\theta'\phi') = \sum_{m'} \mathcal{D}^l_{m'm}(\alpha\beta\gamma)Y_{lm'}(\theta\phi). \tag{6.9}$$

Esercizio 6.1

Partendo dalla (6.9) e dalla (5.39), verificare la (IV.2.53).

La (6.1) vale per qualunque rotazione e dunque anche per una rotazione infinitesimale del tipo

$$S = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\epsilon J_u. \tag{6.10}$$

Per la (4.25), la (6.1) può essere allora riscritta nella forma

$$T^k_q - \frac{i}{\hbar}\epsilon[J_u, T^k_q] = \sum_{q'} \mathcal{D}^k_{q'q} T^k_{q'}. \tag{6.11}$$

La conoscenza della matrice $\mathcal{D}^k_{q'q}$ associata alla rotazione infinitesimale (6.10) determina quindi il commutatore $[J_u, T^k_q]$.

Esercizio 6.2

Ricavare le seguenti regole di commutazione degli operatori tensoriali irriducibili T^k_q con gli operatori di momento angolare:

$$[J_z, T^k_q] = \hbar q T^k_q, \tag{6.12}$$

$$[J_\pm, T^k_q] = \hbar\sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}\,T^k_{q\pm 1}. \tag{6.13}$$

VI.7 Inversione temporale

Si verificano anche simmetrie non descritte da operatori unitari. Qui interessa la possibilità di invertire il senso di scorrimento del tempo. In fisica classica per un sistema soggetto a forze conservative le equazioni del moto prevedono la possibilità di soluzioni che, per inversione temporale, riproducono la stessa traiettoria nello spazio delle fasi percorsa a ritroso: l'operazione di *inversione temporale*, $t \to -t$, cambia di segno le quantità di

moto provocando un'*inversione del moto*. In meccanica quantistica si può definire un *operatore di inversione temporale*, $\mathcal{T}$, che, agendo sullo stato $|\Psi(t)\rangle$ soggetto all'equazione di Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle, \tag{7.1}$$

lo trasforma nello stato

$$|\overline{\Psi}(t)\rangle = \mathcal{T}|\Psi(t)\rangle, \tag{7.2}$$

che descrive la stessa situazione di $|\Psi(t)\rangle$, ma con le quantità di moto cambiate di segno.

La hamiltoniana H è invariante per un cambiamento di segno delle quantità di moto e quindi commuta con $\mathcal{T}$,

$$\mathcal{T}H = H\mathcal{T}, \tag{7.3}$$

cioè

$$\mathcal{T}H\mathcal{T}^{-1} = H. \tag{7.4}$$

Allora $|\overline{\Psi}(t)\rangle$ soddisfa l'equazione

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\overline{\Psi}(t)\rangle = H|\overline{\Psi}(t)\rangle, \tag{7.5}$$

dove il segno negativo è dovuto alla derivata temporale.

D'altra parte, agendo con $\mathcal{T}$ sulla (7.1) e tenendo presente che il parametro reale t commuta con $\mathcal{T}$, si ottiene

$$\mathcal{T}i\mathcal{T}^{-1}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{T}|\Psi(t)\rangle = \mathcal{T}H\mathcal{T}^{-1}\mathcal{T}|\Psi(t)\rangle, \tag{7.6}$$

che coincide con la (7.5) se si impone

$$\mathcal{T}i\mathcal{T}^{-1} = -i. \tag{7.7}$$

Questa relazione è un caso particolare della relazione che definisce un *operatore antilineare* A:

$$A\left[c_1|\Psi_1\rangle + c_2|\Psi_2\rangle\right] = c_1^* A|\Psi_1\rangle + c_2^* A|\Psi_2\rangle. \tag{7.8}$$

Ogni operatore antilineare A può essere rappresentato come il prodotto di un operatore lineare L e l'operatore K di complessa coniugazione:

$$A = L\,K. \tag{7.9}$$

In particolare, se l'operatore lineare L utilizzato nel prodotto con K è unitario, $L = U$, l'operatore antilineare risultante è un *operatore antiunitario*. È conveniente scegliere $\mathcal{T}$ antiunitario:

$$\mathcal{T} = U\,K, \quad U^\dagger = U^{-1}. \tag{7.10}$$

In tal modo il prodotto scalare tra due stati $|\overline{\psi}_a\rangle$ e $|\overline{\psi}_b\rangle$, ottenuti per inversione temporale dagli stati $|\psi_a\rangle$ e $|\psi_b\rangle$, risulta:

$$\langle\overline{\psi}_a|\overline{\psi}_b\rangle = \langle U\,K\psi_a|U\,K\psi_b\rangle = \langle K\psi_a|U^\dagger U|K\psi_b\rangle = \langle\psi_a|\psi_b\rangle^*,$$

cioè

$$\langle\overline{\psi}_a|\overline{\psi}_b\rangle = \langle\psi_b|\psi_a\rangle. \tag{7.11}$$

In particolare la norma,

$$\langle\overline{\psi}_a|\overline{\psi}_a\rangle = \langle\psi_a|\psi_a\rangle^* = \langle\psi_a|\psi_a\rangle, \tag{7.12}$$

rimane inalterata in quanto è un numero reale.

Per costruire esplicitamente $\mathcal{T}$ occorre definire U. Per la (7.3) deve essere

$$UH^* = HU. \tag{7.13}$$

L'espressione di U quindi dipende dal tipo di hamiltoniana e dalla rappresentazione scelta.

Se la hamiltoniana dipende solo dagli operatori di posizione e di quantità di moto, nella rappresentazione delle posizioni è $H^* = H$; in assenza di campo elettromagnetico, senza perdita di generalità si può allora scegliere $U = \mathbb{1}$ (cfr. Esercizio III.3.7) e, come in fisica classica, quando si inverte il senso del tempo le coordinate di posizione non cambiano, mentre le quantità di moto e i momenti angolari cambiano segno:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' &= \mathcal{T}\boldsymbol{r}\mathcal{T}^{-1} = \boldsymbol{r}, \\ \boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p}' &= \mathcal{T}\boldsymbol{p}\mathcal{T}^{-1} = -\boldsymbol{p}, \\ \boldsymbol{L} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{L}' &= \mathcal{T}\boldsymbol{L}\mathcal{T}^{-1} = -\boldsymbol{L}. \end{aligned} \tag{7.14}$$

Nella rappresentazione degli impulsi invece $H^* \neq H$ e quindi occorre considerare esplicitamente un operatore $U = U_{\boldsymbol{p}}$ che inverte le quantità di moto.

In presenza di un campo elettromagnetico descritto da un potenziale vettore $\boldsymbol{A}$, per lasciare invariante la hamiltoniana occorre scambiare, oltre che $\boldsymbol{p}$ in $-\boldsymbol{p}$, anche $\boldsymbol{A}$ in $-\boldsymbol{A}$. Perciò nella rappresentazione delle posizioni occorre un operatore $U = U_{\boldsymbol{A}}$ che inverte $\boldsymbol{A}$ in $-\boldsymbol{A}$, mentre nella rappresentazione degli impulsi si deve avere $U = U_{\boldsymbol{A}}U_{\boldsymbol{p}}$.

Capitolo VII

Evoluzione temporale in meccanica quantistica

L'evoluzione temporale in meccanica quantistica è governata dall'equazione di Schrödinger: essa è postulata come equazione d'onda per determinare la funzione che descrive il sistema in esame al variare del tempo. Nella sua costruzione interviene in modo essenziale la hamiltoniana del sistema: nella trattazione elementare si parte dalla hamiltoniana classica e la si reinterpreta in termini operatoriali secondo regole di quantizzazione che associano a ogni variabile dinamica classica un operatore autoaggiunto. Il tempo, che non è un osservabile, rimane anche in meccanica quantistica un parametro che serve a etichettare la funzione del sistema nei successivi istanti della sua evoluzione. Questo modo di procedere, che va sotto il nome di *quantizzazione canonica*, è quello seguito finora anche nella formulazione di Dirac basata sullo spazio di Hilbert astratto: il ket che rappresenta il sistema è soggetto all'equazione di Schrödinger che lo modifica nel tempo. Siccome però, per motivi interpretativi, la norma di questo ket deve mantenersi costante, l'evoluzione temporale in definitiva può essere visualizzata come una rotazione nello spazio di Hilbert dello stato che descrive il sistema. Tuttavia, l'analisi di questa rotazione e il rispetto dei postulati fondamentali della meccanica quantistica permettono di individuare descrizioni alternative equivalenti, in cui la dipendenza dal tempo può essere convenientemente attribuita non solo allo stato del sistema, come nell'usuale descrizione di Schrödinger, ma anche agli operatori o contemporaneamente agli stati e agli operatori. Si ottengono così due altri tipi di descrizione: quella di Heisenberg e quella di Dirac.

D'altra parte può essere utile approfondire l'esame del formalismo per comprendere meglio i legami con la descrizione classica e scoprire che anche in meccanica quantistica, accanto a una formulazione hamiltoniana, è possibile una formulazione basata sulla lagrangiana. Questa è la via seguita da Richard Phillips Feynman (1918–1988) con la tecnica dell'integrale su tutti i possibili cammini nello spazio delle fasi per ottenere l'ampiezza di probabilità di un certo evento. In questo modo, il concetto di traiettoria su cui si fondava tutta la meccanica classica, e che era stato demolito dalla critica di Heisenberg, riemerge come caso limite, fisicamente realizzabile con la massima probabilità fra tutti quelli possibili. [1]

---

[1] R.P. Feynman: *The Space-Time Approach to Non-relativistic Quantum Mechanics [L'approccio spazio-temporale alla meccanica quantistica non relativistica]*, Reviews of Modern Physics **20** (1948) 367–387.
R.P. Feynman e A.R. Hibbs: *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Mc-Graw Hill, New York, 1964.
Feynman condivise il premio Nobel per la Fisica del 1965 con Sin-Itiro Tomonaga (1906–1979) e Julian Seymour

Il capitolo, si conclude con un accenno all'estensione della trattazione quantistica a sistemi non descrivibili mediante un vettore di stato nello spazio di Hilbert: questa situazione si verifica quando l'informazione sul sistema non è la massima consentita dai postulati quantistici, per cui occorre coinvolgere aspetti statistici classici che si sovrappongono a quelli quantistici. Dopo la discussione dei cosiddetti casi puri e casi miscela, viene perciò introdotto l'operatore densità associato al sistema: esso consente una descrizione unificata dell'evoluzione temporale sia dei casi puri, sia dei casi miscela, con un naturale collegamento con la termodinamica e la meccanica statistica classica.

VII.1 Descrizione di Schrödinger

Nella *descrizione di Schrödinger* l'evoluzione temporale di un sistema quantistico isolato è governata dall'equazione

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle, \tag{1.1}$$

in cui per ipotesi la hamiltoniana H del sistema non dipende esplicitamente dal tempo e il ket $|\Psi(t)\rangle$ è un elemento dello spazio di Hilbert astratto. L'equazione di Schrödinger (1.1) è un'equazione differenziale del primo ordine nel tempo: perciò, una volta noto il ket $|\Psi(t_0)\rangle$ a un istante particolare t_0, che viene assunto come istante iniziale, essa permette di ricavare il ket $|\Psi(t)\rangle$ a ogni successivo istante. In questo senso l'evoluzione dello stato del sistema risulta perfettamente deterministica, almeno fintanto che il sistema rimane sottoposto alla sola sua hamiltoniana e non viene perturbato dall'osservatore, per esempio attraverso un processo di misura che introduce effetti incontrollabili e irreversibili come quello della riduzione di $|\Psi(t)\rangle$.

Secondo i requisiti interpretativi, il ket $|\Psi(t)\rangle$ deve mantenersi normalizzato durante la sua evoluzione temporale all'interno dello spazio di Hilbert. Allora l'insieme dei ket di norma unitaria che rappresentano il sistema nei vari istanti successivi può essere riguardato come le successive posizioni nello spazio di Hilbert occupate dal ket iniziale, come se l'evoluzione temporale fosse una *rotazione* indotta da una trasformazione unitaria dipendente dal tempo. Determinare questa trasformazione deve risultare equivalente alla risoluzione della (1.1).

Si scelga come istante iniziale $t_0 = 0$. Allora deve essere

$$|\Psi(t)\rangle = U_S(t)|\Psi(0)\rangle, \tag{1.2}$$

dove l'operatore $U_S(t)$ è un operatore unitario,

$$U_S^\dagger(t) = U_S^{-1}(t), \tag{1.3}$$

con l'ovvia condizione iniziale

$$U_S(0) = \mathbb{1}. \tag{1.4}$$

Schwinger (1918–1994) per il fondamentale contributo dato all'elettrodinamica quantistica.

Con l'inserimento della (1.2) nella (1.1), questa si traduce in un'equazione di definizione per $U_S(t)$,

$$i\hbar \frac{\partial U_S}{\partial t} = H U_S, \tag{1.5}$$

la cui soluzione risulta

$$U_S(t) = e^{-iHt/\hbar}. \tag{1.6}$$

La (1.6) rappresenta dunque un operatore unitario che soddisfa la (1.4) e che costituisce l'*operatore di evoluzione temporale* nella descrizione di Schrödinger.

Esercizio 1.1

Verificare che, se si sceglie come istante iniziale per la descrizione di Schrödinger l'istante $t = t_0$, l'espressione dell'operatore di evoluzione temporale diventa

$$U_S(t - t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}. \tag{1.7}$$

Esercizio 1.2

Tenendo presente che la forma esponenziale dell'operatore di evoluzione temporale nella (1.6) (o nella (1.7)) è solo simbolica per indicare uno sviluppo in serie,

$$U_S(t) = \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{-iHt}{\hbar} \right)^n, \tag{1.8}$$

verificare che $U_S(t)$ è unitario.

Esercizio 1.3

Verificare che, se H non dipende esplicitamente dal tempo, $U_S(t)$ commuta con H:

$$[H, U_S(t)] = 0. \tag{1.9}$$

Esercizio 1.4

Verificare che per una hamiltoniana $H(t)$ dipendente dal tempo, l'operatore di evoluzione temporale può scriversi nella seguente forma simbolica:

$$U_S(t, t_0) = \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} dt' H(t') \right\}. \tag{1.10}$$

Esercizio 1.5

Perché nella (1.7) l'operatore di evoluzione temporale $U_S(t - t_0)$ dipende solo dalla differenza $t - t_0$?

La (1.2) è perfettamente equivalente all'equazione di Schrödinger nel fornire lo stato $|\Psi(t)\rangle$, una volta noto lo stato $|\Psi(0)\rangle$ iniziale. In particolare è facile ritrovare la soluzione generale (IV.3.11) per l'equazione di Schrödinger. Si supponga infatti che sia

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \tag{1.11}$$

dove per semplicità si considera uno spettro puramente discreto; allora lo stato iniziale può essere sviluppato sulla base $\{|n\rangle\}$,

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_n c_n|n\rangle, \tag{1.12}$$

e, per la (1.2) e la (1.6), lo stato all'istante t diventa

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}\sum_n c_n|n\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar}|n\rangle, \tag{1.13}$$

in accordo con la (IV.3.11).

Esercizio 1.6

Fissati gli istanti t_1 e t_2, con $t_2 > t_1$, verificare che se, per una hamiltoniana indipendente dal tempo, all'istante t_1 la funzione d'onda fosse $\Psi^*(\boldsymbol{r}, t_2)$, all'istante t_2 sarebbe $\Psi^*(\boldsymbol{r}, t_1)$. Qual è il significato di questo risultato?

VII.2 Il propagatore dell'equazione di Schrödinger

L'equivalenza tra la (1.2) e la (1.1) può essere messa in miglior luce nella rappresentazione delle posizioni, mostrando che la (1.2) è la forma integrale dell'equazione differenziale (1.1). A tale scopo, si costruisca nello spazio delle posizioni la funzione d'onda che descrive la particella nel punto $\boldsymbol{r}_2$ all'istante t_2 a partire dallo stato iniziale $|\Psi(t_1)\rangle$ all'istante t_1:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_2, t_2) = \langle \boldsymbol{r}_2|\Psi(t_2)\rangle = \langle \boldsymbol{r}_2|\, e^{-iH(t_2-t_1)/\hbar}|\Psi(t_1)\rangle. \tag{2.1}$$

Inserendo la spettralizzazione dell'operatore identità nello spazio delle posizioni, si ha

$$\Psi(\boldsymbol{r}_2, t_2) = \int d\boldsymbol{r}_1 \langle \boldsymbol{r}_2|\, e^{-iH(t_2-t_1)/\hbar}|\boldsymbol{r}_1\rangle\langle \boldsymbol{r}_1|\Psi(t_1)\rangle = \int d\boldsymbol{r}_1 K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1)\Psi(\boldsymbol{r}_1, t_1), \tag{2.2}$$

dove si è definito

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \langle \boldsymbol{r}_2|\, e^{-iH(t_2-t_1)/\hbar}|\boldsymbol{r}_1\rangle. \tag{2.3}$$

La forma (2.2) mostra chiaramente che la soluzione dell'equazione di Schrödinger all'istante t_2 può essere ottenuta dalla soluzione di un'equazione integrale: se si conosce all'istante

iniziale t_1 la particolare soluzione dell'equazione di Schrödinger $\Psi(\boldsymbol{r}_1, t_1)$, la funzione d'onda per la particella nel punto $\boldsymbol{r}_2$ all'istante t_2 è ottenibile sommando tutti i contributi che provengono dalle varie posizioni $\boldsymbol{r}_1$ iniziali, ciascuno pesato con la funzione K della (2.3). Questa funzione è l'elemento di matrice dell'operatore di evoluzione temporale nella rappresentazione delle posizioni e, per costruzione, rappresenta l'*ampiezza di probabilità* che la particella, localizzata in $\boldsymbol{r}_1$ all'istante t_1, si trovi all'istante t_2 nel punto $\boldsymbol{r}_2$. Con la sua dipendenza dal tempo, K costituisce il nucleo dell'equazione integrale che descrive la propagazione della soluzione da $\boldsymbol{r}_1$ all'istante t_1 verso $\boldsymbol{r}_2$ all'istante t_2. Per questo motivo K viene indicato come il *propagatore* associato all'equazione di Schrödinger.

Nella sua forma integrale la (2.2) ricorda quanto succede in ottica col principio di Huyghens, che stabilisce il criterio con cui ricostruire il fronte d'onda a un certo istante come inviluppo di tutte le onde emanate dai punti del fronte d'onda a un istante precedente. In questa analogia, l'equazione differenziale di Schrödinger corrisponde alle equazioni di Maxwell.

Ricorrendo agli autostati della hamiltoniana individuati dalla (1.11) è possibile dare una forma esplicita al propagatore:

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \sum_{nm} \langle \boldsymbol{r}_2|n\,\rangle\langle n\,|e^{-iH(t_2-t_1)/\hbar}|m\rangle\langle m|\boldsymbol{r}_1\rangle,$$

cioè

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \sum_{n} u_n(\boldsymbol{r}_2)u_n^*(\boldsymbol{r}_1)\, e^{-iE_n(t_2-t_1)/\hbar}, \tag{2.4}$$

dove

$$u_n(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|n\rangle \tag{2.5}$$

sono gli autostati della hamiltoniana nella rappresentazione delle posizioni. La (2.4) indica che il propagatore coinvolge tutto lo spettro della hamiltoniana e perciò la sua determinazione è equivalente a risolvere l'equazione agli autovalori per H.

Il propagatore soddisfa l'equazione di Schrödinger, come si può verificare applicando a K, scritto nella forma (2.4), l'operatore

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H_2,$$

dove H_2 va inteso come l'operatore hamiltoniano in cui gli operatori di posizione $\boldsymbol{r}$ e di quantità di moto $\boldsymbol{p} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}$ agiscono sulla coordinata di posizione $\boldsymbol{r}_2$. Si ottiene infatti

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H_2\right) K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = 0. \tag{2.6}$$

Per questa ragione e grazie al suo uso in un'equazione del tipo della (2.2), il propagatore costituisce la *soluzione fondamentale* dell'equazione di Schrödinger.

Da un punto di vista strettamente matematico la (2.2) vale anche per $t_2 < t_1$. Tuttavia l'evoluzione temporale regolata dall'equazione di Schrödinger ha significato solo per $t_2 > t_1$, perché t_1 deve coincidere con l'istante in cui il sistema viene preparato inizialmente. Perciò conviene esplicitamente indicare questa limitazione sui valori di t nella definizione (2.3) del propagatore e definire il *propagatore ritardato*:

$$\tilde{K}(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \langle \boldsymbol{r}_2|\, e^{-iH(t_2-t_1)/\hbar}|\boldsymbol{r}_1\rangle\, \Theta(t_2 - t_1), \tag{2.7}$$

dove la funzione $\Theta(t_2 - t_1)$ è la funzione gradino di Heaviside: [2]

$$\Theta(t_2 - t_1) = \begin{cases} 1, & t_2 > t_1, \\ 0, & t_2 < t_1. \end{cases} \tag{2.8}$$

Tenendo presente la (2.6) e la proprietà (cfr. eq. (A.31))

$$\frac{\partial}{\partial t_2}\Theta(t_2 - t_1) = \delta(t_2 - t_1),$$

il propagatore ritardato $\tilde{K}$ soddisfa l'equazione

$$\Big(i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H_2\Big)\tilde{K}(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = i\hbar\,\delta(t_2 - t_1)K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1).$$

Per la presenza della $\delta(t_2 - t_1)$ si può sostituire $t_2 - t_1$ con zero nell'espressione esplicita (2.4) del propagatore K e quindi eseguirvi la somma su n,

$$\sum_n u_n(\boldsymbol{r}_2)u_n^*(\boldsymbol{r}_1) = \delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1),$$

col risultato finale:

$$\Big(i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H_2\Big)\tilde{K}(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = i\hbar\,\delta(t_2 - t_1)\delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1). \tag{2.9}$$

La (2.9) va risolta con la condizione al contorno

$$\tilde{K}(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = 0, \quad t_2 < t_1. \tag{2.10}$$

La soluzione di equazioni del tipo (2.9), in cui l'operatore lineare derivativo applicato a una funzione nel primo membro dell'equazione risulta proporzionale a una delta di Dirac, viene chiamata *funzione di Green*. [3] Per quanto detto in precedenza, le funzioni di Green servono a trovare le soluzioni della corrispondente equazione differenziale in cui il secondo membro sia zero, trasformandola in equazione integrale.

---

[2] Oliver Heaviside (1850–1925) introdusse la funzione gradino, che prende il suo nome, per descrivere segnali transienti di tensione nello studio della risposta di un circuito elettrico.
O. Heaviside: *On operators in physical mathematics. I. & II. [Sugli operatori in fisica matematica. I. & II.]*, Proceedings of the Royal Society of London **52** (1893) 504–529; **54** (1893) 105–143.

[3] Il nome deriva da quello del matematico George Green (1793–1841) che introdusse questo metodo per la risoluzione di equazioni differenziali in un saggio pubblicato a Nottingham nel 1828 (*An Essay on the Application of Mathematical Analysis to the Theory of Electricity and Magnetism [Saggio su un'applicazione di analisi matematica alla teoria dell'elettricità e del magnetismo]*), in cui Green sottolineava il ruolo della funzione potenziale nello studio dei fenomeni elettrici e magnetici. Nello stesso saggio compare anche il lemma di Green relativo all'integrale di volume di una divergenza che si trasforma in un integrale del flusso attraverso la superficie che racchiude il volume stesso.

Esercizio 2.1

Verificare che per una hamiltoniana indipendente dal tempo K e $\tilde{K}$ dipendono solo dalla differenza $t_2 - t_1$.

Esercizio 2.2

Nelle condizioni dell'Esercizio precedente costruire $K(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; E)$ e $\tilde{K}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; E)$ mediante una trasformata di Fourier (spaziale) di $K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1)$ e $\tilde{K}(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1)$, rispettivamente.

Esercizio 2.3

Verificare che per un sistema con invarianza traslazionale e con hamiltoniana indipendente dal tempo (come nel caso della particella libera) K e $\tilde{K}$ dipendono solo dalle differenze $\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1$ e $t_2 - t_1$.

Esercizio 2.4

Nelle condizioni dell'Esercizio precedente costruire $K(\boldsymbol{p}, E)$ e $\tilde{K}(\boldsymbol{p}, E)$ come trasformata di Fourier (spazio-temporale) di $K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1)$ e $\tilde{K}(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1)$, rispettivamente.

Esercizio 2.5

Verificare che $\tilde{K}(\boldsymbol{p}, E)$ ottenuto nell'Esercizio precedente soddisfa l'equazione

$$(E - H)\tilde{K} = \mathbb{1}.$$

[Suggerimento: si tenga presente per confronto la (2.9).]

Esempio 2.1

In questo esempio si calcola il propagatore per la particella libera: $H = p^2/2m$. Partendo dalla definizione (2.3), si ha

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) &= \langle \boldsymbol{r}_2| \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}(t_2 - t_1)\right] |\boldsymbol{r}_1\rangle \\ &= \int d\boldsymbol{p}' \int d\boldsymbol{p}'' \langle \boldsymbol{r}_2|\boldsymbol{p}''\rangle\langle \boldsymbol{p}''| \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}(t_2 - t_1)\right] |\boldsymbol{p}'\rangle\langle \boldsymbol{p}'|\boldsymbol{r}_1\rangle \\ &= \int d\boldsymbol{p}' \langle \boldsymbol{r}_2|\boldsymbol{p}'\rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\frac{p'^2}{2m}(t_2 - t_1)\right] \langle \boldsymbol{p}'|\boldsymbol{r}_1\rangle, \end{aligned}$$

dove si è inserita una completezza mediante gli autostati simultanei della quantità di moto e della hamiltoniana. Tenendo presente che nella rappresentazione delle posizioni questi sono (Esempio VI.1.2, eq. (VI.1.46))

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\, e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}, \tag{2.11}$$

si ottiene

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\boldsymbol{p}' \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\boldsymbol{p}' \cdot (\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1) - \frac{p'^2}{2m}(t_2 - t_1) \right] \right\}. \tag{2.12}$$

L'integrale nella (2.12) può essere eseguito analiticamente. Aggiungendo e sottraendo nell'esponente dell'integrando la stessa quantità, si trova

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)^2}{(t_2 - t_1)} \right] \int d\boldsymbol{p}' \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar} \frac{t_2 - t_1}{2m} \left[\boldsymbol{p}' - \frac{m(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)}{t_2 - t_1} \right]^2 \right\}.$$

Con la sostituzione di variabile

$$\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{p}' - \frac{m(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)}{t_2 - t_1}$$

l'integrazione su $d\boldsymbol{p}'$ si trasforma in un integrale semplice su $4\pi P'^2 dP'$:

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)^2}{t_2 - t_1} \right] \int_0^\infty P'^2 dP' \, e^{-\alpha^2 P'^2},$$

dove si è posto

$$\alpha^2 = \frac{i}{\hbar} \frac{t_2 - t_1}{2m}.$$

D'altra parte

$$\int_0^\infty dx \, x^2 \, e^{-a^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^3},$$

per cui infine si ottiene

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \left[\frac{m}{2\pi i \hbar (t_2 - t_1)} \right]^{3/2} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)^2}{t_2 - t_1} \right]. \tag{2.13}$$

Si noti la dipendenza temporale secondo $t^{-3/2}$ del fattore che moltiplica l'esponenziale, tipica di un problema tridimensionale.

Esercizio 2.6

Calcolare il propagatore nel caso di una particella libera in una dimensione e confrontarne la dipendenza temporale con quella del caso tridimensionale.

Esercizio 2.7

Per un moto libero classico la velocità della particella risulta

$$\boldsymbol{v} = \frac{\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1}{t_2 - t_1}.$$

Verificare allora che la (2.13) può porsi nella forma

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar(t_2 - t_1)}\right)^{3/2} e^{iS(\boldsymbol{r}_2, t_2; \boldsymbol{r}_1, t_1)/\hbar}, \tag{2.14}$$

dove

$$S(\boldsymbol{r}_2, t_2; \boldsymbol{r}_1, t_1) = \int_{t_1}^{t_2} dt' \mathcal{L}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}), \tag{2.15}$$

è l'azione della particella libera con lagrangiana

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}) = \tfrac{1}{2}mv^2. \tag{2.16}$$

Esempio 2.2

La (2.13) rappresenta l'ampiezza di probabilità di trovare la particella localizzata in $\boldsymbol{r}_2$ all'istante t_2, se all'istante t_1 era localizzata in $\boldsymbol{r}_1$. In questo esempio si vuole invece costruire la funzione d'onda della stessa particella che all'istante $t_1 = 0$ è descritta da un'onda piana, autofunzione di H appartenente all'autovalore $E = p^2/2m$,

$$\Psi(\boldsymbol{r}, 0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right). \tag{2.17}$$

Per la (2.2) e la (2.13), a un istante t successivo si ottiene

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2} \int d\boldsymbol{r}' \exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\frac{(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')^2}{t}\right] \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}'\right). \tag{2.18}$$

Siccome

$$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}' + \frac{m}{2}\frac{(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')^2}{t} = \frac{m}{2t}\left[\boldsymbol{r}' - \left(\boldsymbol{r} - \frac{\boldsymbol{p}t}{m}\right)\right]^2 + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - \frac{p^2}{2m}t,$$

la (2.18) diventa

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - \frac{p^2}{2m}t\right]\right\} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2} \int d\boldsymbol{r}' \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2t}\left[\boldsymbol{r}' - \left(\boldsymbol{r} - \frac{\boldsymbol{p}t}{m}\right)\right]^2\right\}. \tag{2.19}$$

Con la sostituzione

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}' - \left(\boldsymbol{r} - \frac{\boldsymbol{p}t}{m}\right)$$

e con lo stesso procedimento di integrazione che ha portato alla (2.13), dalla (2.19) si ottiene

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r},t) &= \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-\frac{p^2}{2m}t\right]\right\}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2}4\pi\int_0^\infty R^2dR\exp\left(\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2t}R^2\right)\\ &= \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-\frac{p^2}{2m}t\right]\right\}.\end{aligned} \tag{2.20}$$

Perciò la particella libera viene rappresentata ancora da un'onda piana, evoluta con il corretto fattore di fase dipendente dal tempo e dall'autovalore di energia $E = p^2/2m$. La (2.20) ha la richiesta forma, $\exp[iS(\boldsymbol{r},t)/\hbar]$, con la fase data dall'azione della particella libera: $S = \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - Et$.

VII.3 Descrizione di Heisenberg

Esistono altri tipi di descrizione dell'evoluzione temporale paralleli ed equivalenti a quella della descrizione di Schrödinger. Queste formulazioni alternative risultano possibili riconoscendo ciò che è fisicamente rilevante nella teoria, in quanto confrontabile con il risultato di un'osservazione del sistema. Gli enti matematici della teoria, come i vettori di stato e gli operatori, non sono quantità accessibili mediante un processo di misura; lo sono invece gli autovalori degli operatori e le ampiezze di probabilità che si ottengono dal prodotto scalare tra due vettori nello spazio di Hilbert. Perciò risulta accettabile ogni formulazione che preservi i prodotti scalari tra i vettori e lo spettro posseduto dagli operatori corrispondenti alle osservabili nella descrizione di Schrödinger. Queste condizioni sono soddisfatte in generale dalle trasformazioni unitarie discusse nel paragrafo VI.4: perciò una qualunque trasformazione unitaria dipendente dal tempo può essere applicata ai vettori di stato e agli operatori della descrizione di Schrödinger per costruirne un'altra in cui l'evoluzione temporale avviene secondo leggi equivalenti.

In questo paragrafo viene presentata la *descrizione di Heisenberg*, in cui la dipendenza dal tempo è imposta agli operatori, mentre i vettori di stato sono indipendenti dal tempo. In tale descrizione il vettore di stato $|\Psi_H\rangle$, indipendente dal tempo t, può essere scelto coincidente con quello della descrizione di Schrödinger $|\Psi_S(0)\rangle$ all'istante $t = 0$, in cui si è preparato il sistema. Alternativamente, $|\Psi_H\rangle$ è ottenuto dal vettore di stato $|\Psi_S(t)\rangle$ all'istante generico t mediante l'applicazione della trasformazione inversa dell'operatore di evoluzione temporale $U_S(t)$ della descrizione di Schrödinger:

$$|\Psi_H\rangle = U_S^{-1}(t)|\Psi_S(t)\rangle. \tag{3.1}$$

Di conseguenza, la dipendenza temporale va imposta agli operatori in modo da conservare inalterata la dipendenza temporale dei loro valori di aspettazione. Infatti, in accordo con la (VI.4.13), la trasformazione (3.1) impone che gli operatori F_H nella descrizione di Heisenberg siano definiti dalla seguente trasformazione sugli operatori F_S della descrizione di Schrödinger:

$$F_H(t) = U_S^{-1}(t)F_S\,U_S(t) = e^{iHt/\hbar}F_S\,e^{-iHt/\hbar}. \tag{3.2}$$

Anche se nella descrizione di Schrödinger gli operatori F_S associati alle osservabili fisiche sono indipendenti dal tempo, nella descrizione di Heisenberg i corrispondenti operatori $F_H(t)$ dipendono dunque dal tempo.

Esercizio 3.1

Verificare che, se non dipende esplicitamente dal tempo nella descrizione di Schrödinger, H continua a non dipendere dal tempo anche nella descrizione di Heisenberg.

L'evoluzione temporale nella descrizione di Schrödinger può essere visualizzata come una rotazione che il vettore di stato normalizzato esegue nello spazio di Hilbert. Invece nella descrizione di Heisenberg il vettore di stato resta immobile: sono gli operatori che *ruotano*. Ma il fatto che l'operatore unitario responsabile della trasformazione (3.1) sia l'inverso dell'operatore di evoluzione di Schrödinger indica che questa rotazione nello spazio di Hilbert avviene in senso opposto a quella di Schrödinger. La situazione ricorda quella delle rotazioni spaziali di un corpo rigido rispetto al sistema di riferimento: si può tenere fermo il sistema di riferimento e ruotare il corpo oppure tenere fermo il corpo e ruotare il sistema di riferimento.

Derivando rispetto al tempo la (3.2), si può stabilire l'equazione di moto per gli operatori $F_H(t)$ nella descrizione di Heisenberg:

$$\begin{aligned}\frac{dF_H}{dt} &= \frac{dU_S^{-1}(t)}{dt}F_S U_S(t) + U_S^{-1}(t)F_S\frac{dU_S(t)}{dt}\\ &= \frac{i}{\hbar}U_S^{-1}(t)HF_S U_S(t) - \frac{i}{\hbar}U_S^{-1}(t)F_S H U_S(t)\\ &= \frac{i}{\hbar}U_S^{-1}(t)[H, F_S]U_S(t).\end{aligned}$$

In virtù della (1.9), si può quindi scrivere l'equazione di moto

$$i\hbar\frac{dF_H}{dt} = [F_H, H], \tag{3.3}$$

che corrisponde alle equazioni del moto classiche (I.1.19): in base alla prescrizione (IV.10.10) per il passaggio dal classico al quantistico, al posto delle variabili dinamiche classiche si sostituiscono i corrispondenti operatori e al posto della parentesi di Poisson compare il commutatore. Nella (3.3) manca un eventuale termine $\partial F_H/\partial t$, perché per ipotesi manca una dipendenza esplicita dal tempo in F_S. In virtù di questa analogia, la descrizione di Heisenberg può considerarsi la reinterpretazione delle equazioni del moto classiche in termini operatoriali, proprio secondo quanto suggerito da Heisenberg stesso nel costruire la cosiddetta meccanica delle matrici, in cui gli operatori quantistici sono rappresentati appunto da matrici. [4] Tuttavia, la (3.3) ha validità generale, anche quando all'operatore F non corrisponde un'analoga variabile dinamica classica.

[4] Cfr. n. 4 p. 98.

Esercizio 3.2

Per una hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}),$$

verificare che anche in meccanica quantistica si ottengono formalmente le seguenti equazioni

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = -\boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r}), \tag{3.4}$$

$$\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \frac{\boldsymbol{p}}{m}, \tag{3.5}$$

dove però le quantità vanno intese nella descrizione di Heisenberg.

Esercizio 3.3

Utilizzando i risultati dell'Esercizio precedente, ritrovare gli enunciati del teorema di Ehrenfest.

Esercizio 3.4

Definito l'operatore di distruzione $a(t)$, associato all'oscillatore armonico lineare nella descrizione di Heisenberg, verificare la sua esplicita dipendenza temporale

$$a(t) = a(0)\, e^{-i\omega t}. \tag{3.6}$$

[Suggerimento: si applichi la (3.3) all'operatore $a(t)$ utilizzando la hamiltoniana (VI.2.15).]

VII.4 Descrizione di interazione

In molti problemi di interesse fisico è vantaggioso separare la hamiltoniana nella somma di due contributi,

$$H = H_0 + V, \tag{4.1}$$

quando si conoscano autostati e autovalori di H_0. La separazione (4.1) è in linea di principio sempre possibile e può essere utilizzata per costruire un tipo di descrizione intermedio tra quella di Schrödinger (in cui la dipendenza temporale è totalmente attribuita ai vettori di stato) e quella di Heisenberg (in cui tale dipendenza è totalmente attribuita agli operatori). Tale descrizione, detta *descrizione di Dirac* o di *interazione*, si caratterizza per la ripartizione della dipendenza temporale sia sui vettori di stato $|\Psi_I(t)\rangle$, sia sugli operatori $F_I(t)$. Posto

$$U_0(t) = e^{-iH_0 t/\hbar}, \tag{4.2}$$

analogamente alla (3.1) si definisce:

$$|\Psi_I(t)\rangle = U_0^{-1}(t)|\Psi_S(t)\rangle. \tag{4.3}$$

L'equazione di Schrödinger (1.1) si traduce in un'equazione per $|\Psi_I(t)\rangle$,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_I(t)\rangle = V_I(t)|\Psi_I(t)\rangle, \tag{4.4}$$

dove

$$V_I(t) = U_0^{-1}(t)VU_0(t) = e^{iH_0t/\hbar}Ve^{-iH_0t/\hbar}. \tag{4.5}$$

Nella descrizione di interazione dunque lo stato $|\Psi_I(t)\rangle$ evolve secondo un'equazione di Schrödinger, in cui compare la hamiltoniana $V_I(t)$ costruita secondo la (4.5). Sia per la $V_I(t)$ che per un qualsiasi operatore nella descrizione di interazione,

$$F_I(t) = U_0^{-1}(t)F_SU_0(t), \tag{4.6}$$

vale un'equazione del moto della forma (3.3), ma con la sostituzione di H con H_0: si verifica infatti che dalla (4.6) si ottiene

$$i\hbar\frac{dF_I}{dt} = [F_I(t), H_0], \tag{4.7}$$

cioè gli operatori evolvono alla Heisenberg con la hamiltoniana H_0.

Esercizio 4.1

Verificare che per un qualunque istante t si ha

$$\langle\Psi_S(t)|F|\Psi_S(t)\rangle = \langle\Psi_H|F_H(t)|\Psi_H\rangle = \langle\Psi_I(t)|F_I(t)|\Psi_I(t)\rangle. \tag{4.8}$$

La soluzione dell'evoluzione temporale nella descrizione di interazione si può ottenere a partire dalla conoscenza dello stato $|\Psi_I(t_0)\rangle$ all'istante t_0 e considerando

$$|\Psi_I(t)\rangle = U(t,t_0)|\Psi_I(t_0)\rangle, \tag{4.9}$$

dove lo stato all'istante t è ottenuto per applicazione dell'operatore di evoluzione temporale $U(t,t_0)$. Esso può ottenersi partendo dalla definizione (4.3), in cui lo stato di Schrödinger viene riferito all'istante t_0 mediante l'operatore di evoluzione temporale (1.7), e applicando poi l'inversa della (4.3):

$$\begin{aligned}|\Psi_I(t)\rangle &= e^{iH_0t/\hbar}|\Psi_S(t)\rangle = e^{iH_0t/\hbar}e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|\Psi_S(t_0)\rangle\\ &= e^{iH_0t/\hbar}e^{-iH(t-t_0)/\hbar}e^{-iH_0t_0/\hbar}|\Psi_I(t_0)\rangle.\end{aligned}$$

Dal confronto di questo risultato con la (4.9) si ottiene un'espressione esplicita per l'operatore di evoluzione temporale della descrizione di interazione:

$$U(t,t_0) = e^{iH_0t/\hbar}e^{-iH(t-t_0)/\hbar}e^{-iH_0t_0/\hbar}. \tag{4.10}$$

L'espressione (4.10) non può ulteriormente semplificarsi, perché in generale H e H_0 non commutano. Dalla sua definizione è però facile verificare le seguenti proprietà di $U(t, t_0)$:

$$U(t, t) = \mathbb{1}, \tag{4.11}$$

$$U(t, t')U(t', t_0) = U(t, t_0) \qquad (t_0 \leq t' \leq t), \tag{4.12}$$

$$U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) = U(t, t_0)U^\dagger(t, t_0) = \mathbb{1}. \tag{4.13}$$

D'altra parte, sempre dalla definizione (4.10), risulta anche

$$U(t, t_0)U(t_0, t) = \mathbb{1}, \tag{4.14}$$

da cui

$$U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t) \tag{4.15}$$

e quindi, per la (4.13),

$$U^\dagger(t, t_0) = U^{-1}(t, t_0). \tag{4.16}$$

La (4.11) rappresenta la condizione iniziale per l'operatore di evoluzione temporale. La (4.12) stabilisce la possibilità di decomporre l'evoluzione temporale di un sistema in contributi intermedi, mentre la (4.15) sottolinea l'aspetto deterministico dell'equazione di Schrödinger, per la quale, in assenza di osservazione, è possibile invertire il senso di scorrimento del tempo e ritrovare lo stato $|\Psi(t_0)\rangle$ a partire dallo stato $|\Psi(t)\rangle$. Infine, la (4.16) conferma che $U(t, t_0)$ è un operatore unitario.

Derivando la (4.10) rispetto a t, si ottiene

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} &= -H_0 U(t, t_0) + e^{iH_0 t/\hbar} H e^{-iH(t-t_0)/\hbar} e^{-iH_0 t_0/\hbar} \\ &= e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar} U(t, t_0), \end{aligned}$$

cioè

$$i\hbar\frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = V_I(t)U(t, t_0). \tag{4.17}$$

Questa può ritenersi un'equazione di definizione per $U(t, t_0)$. Per integrazione della (4.17) stessa, soggetta alla condizione iniziale (4.11), si ha infatti:

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' V_I(t')U(t', t_0). \tag{4.18}$$

La soluzione (4.18) è solo formale e traduce la (4.17) in forma integrale, inglobando automaticamente la condizione iniziale (4.11): la sua utilità è però notevole nel caso in cui l'interazione V si possa considerare piccola, tale da produrre solo una perturbazione sulla situazione descritta da H_0 nella (4.1). In tal caso infatti ha senso riscrivere la (4.18) con

procedimento iterativo, sostituendo nell'integrale a secondo membro la stessa espressione (4.18) per $U(t', t_0)$,

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} dt_1 V_I(t_1) + \Big(- \frac{i}{\hbar} \Big)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 V_I(t_1) V_I(t_2) + \ldots , \tag{4.19}$$

ottenendone quindi uno sviluppo in serie di $V_I(t)$. I limiti di integrazione non sono però gli stessi per tutti gli integrali: l'integrale su t_n è limitato superiormente da t_{n-1}. Inoltre nella (4.19) l'ordine con cui compaiono gli operatori $V_I(t)$ è importante, perché non commutano tra di loro.

All'espressione (4.19) si può però dare una forma più simmetrica. [5] A tale scopo si consideri l'integrale doppio nella (4.19). Scambiando dapprima l'ordine di integrazione (ma conservando $t_2 \leq t_1$) e scambiando poi i nomi delle variabili di integrazione, si ottiene

$$\begin{aligned} \Big(- \frac{i}{\hbar} \Big)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 V_I(t_1) V_I(t_2) &= \Big(- \frac{i}{\hbar} \Big)^2 \int_{t_0}^{t} dt_2 \int_{t_2}^{t} dt_1 V_I(t_1) V_I(t_2) \\ &= \Big(- \frac{i}{\hbar} \Big)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_1}^{t} dt_2 V_I(t_2) V_I(t_1), \end{aligned} \tag{4.20}$$

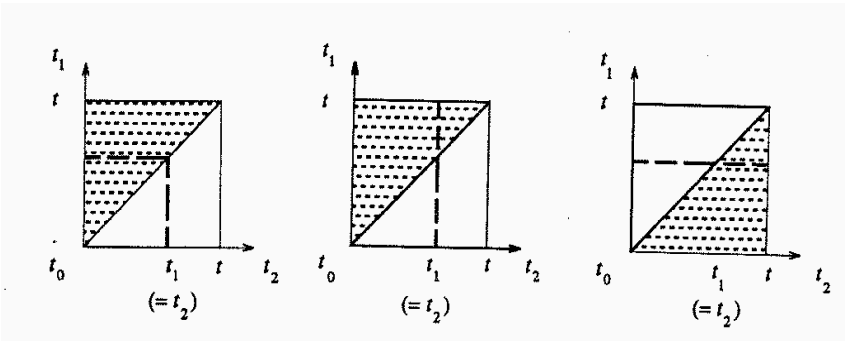

Fig. 4.1 Regioni di integrazione per la (4.20).

come si può verificare dalla fig. 4.1, per quanto riguarda i limiti e le regioni di integrazione. Di fatto si osserva che si può integrare sul triangolo tratteggiato in fig. 4.1 e ottenere sempre lo stesso risultato, pur di considerare bene i limiti e l'ordine di integrazione. Conviene allora introdurre l'operatore P, detto *operatore di ordinamento cronologico*, che ha l'effetto di riordinare gli operatori secondo tempi decrescenti:

$$P[V_I(t_1) V_I(t_2)] = \begin{cases} V_I(t_1) V_I(t_2), & t_1 \geq t_2, \\ V_I(t_2) V_I(t_1), & t_1 \leq t_2, \end{cases} \tag{4.21}$$

[5] Freeman John Dyson (n. 1923): *The Radiation Theories of Tomonaga, Schwinger, and Feynman [Le teorie della radiazione di Tomonaga, Schwinger e Feynman]*, Physical Review **75** (1949) 486–502; *The S Matrix in Quantum Electrodynamics [La matrice S in elettrodinamica quantistica]*, Physical Review **75** (1949) 1736–1755.

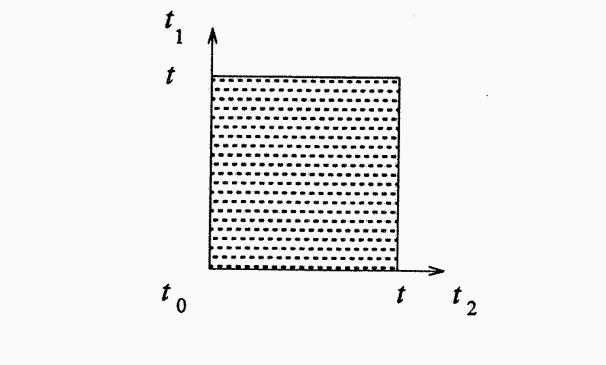

Fig. 4.2 Regione di integrazione per la (4.22).

In tal modo l'integrale (4.20) può riscriversi:

$$\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 V_I(t_1)V_I(t_2) = \frac{1}{2!}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 P[V_I(t_1)V_I(t_2)], \quad (4.22)$$

in cui ora i limiti sono sempre fissati a t_0 e t. L'integrazione sull'intero quadrato (fig. 4.2) coinvolge una regione di integrazione doppia rispetto al triangolo originale: di qui il fattore 2 a denominatore nella (4.22). Inoltre l'operatore cronologico garantisce che i due triangoli contribuiscano all'integrale in uguale misura.

Generalizzando questo ragionamento al caso di un integrale n-plo si può infine scrivere lo *sviluppo di Dyson* per l'operatore di evoluzione temporale nella forma

$$U(t,t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \ldots \int_{t_0}^{t} dt_n P[V_I(t_1)\ldots V_I(t_n)], \quad (4.23)$$

in cui tutti gli integrali sono estesi tra t_0 e t. Il fattore $n!$ tiene conto della molteplicità delle regioni di uguale contributo nell'integrale n-plo. In modo simbolico, la (4.23) può essere riscritta

$$U(t,t_0) = \exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' P[V_I(t')]\Big\}, \quad (4.24)$$

dove l'esponenziale va inteso nel senso dello sviluppo in serie (4.23).

Esercizio 4.2

Scrivere il propagatore nella descrizione di interazione.

VII.5 Formulazione di Feynman

La formulazione di Feynman si basa sul riconoscimento che la quantità rilevante in meccanica quantistica è l'*ampiezza di probabilità* che si verifichi un certo *evento* nello spazio-tempo. Per esempio, l'evento può essere la registrazione dell'arrivo di un elettrone su di uno schermo: la probabilità di questo evento si ottiene dal modulo quadrato dell'ampiezza di probabilità, che in generale è un numero complesso.

Lavorare con le ampiezze di probabilità, anziché direttamente con le probabilità come in fisica classica, comporta una descrizione dei fenomeni notevolmente diversa. Se l'elettrone nel suo percorso verso lo schermo ha dovuto attraversare una delle due fenditure praticate in una parete interposta tra la sorgente di elettroni e lo schermo, come nell'esperimento di Young già discusso nel paragrafo III.5, classicamente esistono due cammini alternativi corrispondenti allo stesso evento, ciascuno dei quali caratterizzato quantisticamente da una sua ampiezza di probabilità. Se l'alternativa è reale e non si sa davvero quale sia il cammino effettivamente percorso dall'elettrone, i postulati quantistici impongono che l'ampiezza di probabilità totale sia la *somma* delle ampiezze di probabilità relative a ciascun cammino. Di conseguenza, nella probabilità totale compaiono dei termini di interferenza tra le alternative, come nella (III.5.4), responsabili delle frange di diffrazione rivelate sullo schermo (fig. III.5.2).

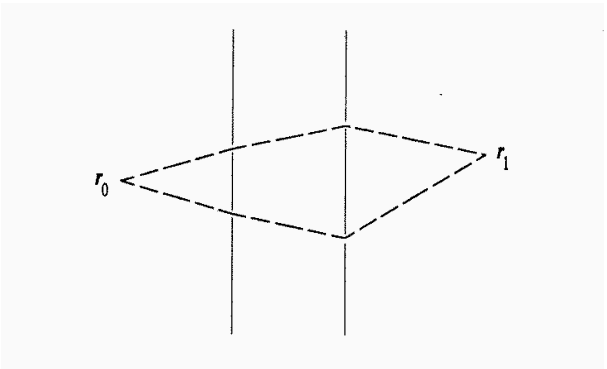

Fig. 5.1 Possibili cammini parziali tra $\boldsymbol{r}_0$ e $\boldsymbol{r}_1$ nell'attraversamento successivo di due pareti con fenditure.

D'altra parte, se tra sorgente e schermo sono interposte in successione due pareti con le fenditure (fig. 5.1), l'evento dell'arrivo dell'elettrone sullo schermo può essere decomposto in due stadi intermedi: dapprima l'elettrone deve attraversare la prima parete secondo uno dei cammini possibili dalla sorgente alla prima parete e quindi, attraversata la prima parete, l'elettrone raggiunge lo schermo attraversando la seconda parete secondo uno dei possibili cammini dalla prima parete allo schermo. A ciascuno dei cammini parziali è associata un'ampiezza di probabilità; l'ampiezza di probabilità totale risulta il *prodotto*

delle due ampiezze di probabilità relative ai due stadi intermedi del cammino percorso. Questa legge di composizione delle ampiezze di probabilità è contenuta per esempio nella proprietà (4.12) dell'operatore di evoluzione temporale della descrizione d'interazione, ma è una proprietà generale della meccanica quantistica, soddisfatta anche dall'operatore di evoluzione temporale (1.6) o (1.7) associato all'equazione di Schrödinger:

$$U_S(t-t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} = e^{-iH(t-t_1)/\hbar}\, e^{-iH(t_1-t_0)/\hbar} = U_S(t-t_1)U_S(t_1-t_0). \quad (5.1)$$

Se si vuole studiare nello spazio-tempo il verificarsi di un certo evento, come l'arrivo dell'elettrone sullo schermo, ci si può allora ricondurre alla determinazione del propagatore (2.3) e utilizzarne le proprietà caratteristiche delle ampiezze di probabilità. In particolare, se si vuole l'ampiezza di probabilità che l'elettrone, emesso all'istante t_0 nel punto $\boldsymbol{r}_0$, giunga all'istante t nel punto $\boldsymbol{r}$, occorre valutare il propagatore $K(\boldsymbol{r}, t|\boldsymbol{r}_0, t_0)$: per la (5.1) si può pensare di decomporre l'intervallo di tempo $t - t_0$ in intervalli parziali, scegliendo N istanti intermedi t_i ($i = 1, 2, \ldots, N$), equispaziati di Δt,

$$t_0 < t_1 < t_2 < \ldots < t_{N-1} < t_N < t. \quad (5.2)$$

Corrispondentemente, il cammino da $\boldsymbol{r}_0$ a $\boldsymbol{r}$ viene spezzato nei contributi parziali relativi alle varie posizioni intermedie $\boldsymbol{r}_i$ ($i = 1, 2, \ldots, N$), raggiunte negli istanti t_i. Allora, utilizzando la spettralizzazione dell'identità nella rappresentazione delle posizioni, si ottiene

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{r}, t|\boldsymbol{r}_0, t_0) = &\int d\boldsymbol{r}_N \int d\boldsymbol{r}_{N-1} \ldots \int d\boldsymbol{r}_2 \int d\boldsymbol{r}_1 K(\boldsymbol{r}, t|\boldsymbol{r}_N, t_N) \\ &\times K(\boldsymbol{r}_N, t_N|\boldsymbol{r}_{N-1}, t_{N-1}) \ldots K(\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1) K(\boldsymbol{r}_1, t_1|\boldsymbol{r}_0, t_0). \end{aligned} \quad (5.3)$$

La (5.3) è coerente col fatto che le ampiezze di probabilità relative ai vari cammini si sommano, mentre l'ampiezza relativa a un particolare cammino è il prodotto delle ampiezze che si riferiscono ai vari tratti di cammino.

L'ampiezza di probabilità totale deve risultare dalla somma dei contributi relativi a tutti i possibili cammini che congiungono il punto iniziale a quello finale: perciò non basta considerare un numero finito di intervalli temporali tra t_0 e t, ma si deve far tendere $N \to \infty$ (e quindi $\Delta t \to 0$).

Per realizzare questo programma conviene considerare dapprima il contributo al propagatore che proviene da un cammino parziale per un intervallo di tempo $\Delta t = t'' - t'$ infinitesimale:

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{r}'', t''|\boldsymbol{r}', t') &= \langle \boldsymbol{r}''|e^{-iH(t''-t')/\hbar}|\boldsymbol{r}'\rangle = \langle \boldsymbol{r}''|[\mathbb{1} - i\epsilon H]|\boldsymbol{r}'\rangle, \\ &= \int d\boldsymbol{p}'' \langle \boldsymbol{r}''|[\mathbb{1} - i\epsilon H]|\boldsymbol{p}''\rangle \langle \boldsymbol{p}''|\boldsymbol{r}'\rangle, \end{aligned} \quad (5.4)$$

dove si è inserita la spettralizzazione dell'identità nella rappresentazione degli impulsi e si è posto

$$\epsilon = \frac{t'' - t'}{\hbar}. \quad (5.5)$$

La (5.4) può essere espressa in termini della hamiltoniana classica H_{cl}, definita dalla relazione

$$\langle \boldsymbol{r}''|H|\boldsymbol{p}''\rangle = \langle \boldsymbol{r}''|\boldsymbol{p}''\rangle H_{cl}(\boldsymbol{p}'', \boldsymbol{r}''). \tag{5.6}$$

La (5.6) è in accordo con le usuali regole di quantizzazione che permettono di far corrispondere un operatore quantistico a una variabile dinamica classica, purché nella hamiltoniana classica non figurino prodotti tra le variabili di posizione e di quantità di moto: questa è la consueta situazione in cui la hamiltoniana classica è costituita dalla somma dell'energia cinetica e di un'energia potenziale dipendente solo dalla posizione. [6]

Allora, con la (5.6) e ricordando che è (Esempio VI.1.2)

$$\langle \boldsymbol{r}''|\boldsymbol{p}''\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{p}''\cdot\boldsymbol{r}''/\hbar}, \tag{5.7}$$

la (5.4) diventa

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{r}'', t''|\boldsymbol{r}', t') &= \int d\boldsymbol{p}'' \langle \boldsymbol{r}''|\boldsymbol{p}''\rangle \langle \boldsymbol{p}''|\boldsymbol{r}'\rangle [1 - i\epsilon H_{cl}(\boldsymbol{p}'', \boldsymbol{r}'')] \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\boldsymbol{p}'' e^{i\boldsymbol{p}''\cdot(\boldsymbol{r}''-\boldsymbol{r}')/\hbar} [1 - i\epsilon H_{cl}(\boldsymbol{p}'', \boldsymbol{r}'')]. \end{aligned} \tag{5.8}$$

Nella (5.8) non si fa più alcun riferimento agli stati o agli operatori nello spazio di Hilbert, ma si è ricondotto il calcolo del propagatore a un'espressione che coinvolge esclusivamente la hamiltoniana classica.

A questo punto si può inserire la (5.8) nella (5.3), con l'intesa che N debba tendere a ∞:

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{r}, t|\boldsymbol{r}_0, t_0) = &\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3(N+1)}} \int d\boldsymbol{p} \int d\boldsymbol{r}_N \int d\boldsymbol{p}_N \ldots \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{p}_1 \\ &\times \exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{n=0}^{N} \boldsymbol{p}_{n+1}(\boldsymbol{r}_{n+1} - \boldsymbol{r}_n)\right] \prod_{n=0}^{N} [1 - i\epsilon H_{cl}(\boldsymbol{p}_{n+1}, \boldsymbol{r}_{n+1})], \end{aligned} \tag{5.9}$$

con le condizioni

$$\boldsymbol{r}_{N+1} = \boldsymbol{r}, \qquad \boldsymbol{p}_{N+1} = \boldsymbol{p}. \tag{5.10}$$

---

[6] Tuttavia si possono incontrare casi in cui ci siano prodotti tra le variabili di posizione e di quantità di moto e occorra dare una prescrizione di ordinamento. Qui si prevede di disporre tutti gli operatori di quantità di moto a destra degli operatori di posizione, in modo da poter soddisfare la (5.6). In realtà, esistono infinite prescrizioni possibili. L'unica che permette al propagatore di continuare a soddisfare l'equazione di Schrödinger anche in presenza di campo elettromagnetico è quella di Weyl, in cui per esempio alla variabile classica xp si fa corrispondere l'operatore quantistico simmetrizzato $\frac{1}{2}(xp + px)$.
Maurice M. Mizrahi: *The Weyl correspondence and path integrals [La corrispondenza di Weyl e gli integrali sui cammini]*, Journal of Mathematical Physics **16** (1975) 2201.
Per una discussione su questo punto, oltre che in generale sulla formulazione di Feynman, si veda ad esempio il quaderno di Marco Roncadelli e Antonio Defendi: *I cammini di Feynman*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1992, disponibile sul sito web: http://www.pv.infn.it/∼boffi/quaderni.html.

Se, come nelle ipotesi, $N^{-1}\sum_n H_{cl}(\boldsymbol{p}_n, \boldsymbol{r}_n)$ nel limite $N \to \infty$ tende a un limite finito, si può sostituire $1 - i\epsilon H_{cl}$ con $\exp(-i\epsilon H_{cl})$. Perciò, avendo in mente di fare poi questo limite, si può riscrivere la (5.9) nella forma:

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{r}, t|\boldsymbol{r}_0, t_0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3(N+1)}} \int d\boldsymbol{p} \int d\boldsymbol{r}_N \int d\boldsymbol{p}_N \ldots \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{p}_1 \\ \times \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}\Delta t \sum_{n=0}^{N} \left[\frac{\boldsymbol{p}_{n+1}(\boldsymbol{r}_{n+1} - \boldsymbol{r}_n)}{\Delta t} - H_{cl}(\boldsymbol{p}_{n+1}, \boldsymbol{r}_{n+1}) \right] \right\}. \end{aligned} \tag{5.11}$$

Nel limite $N \to \infty$ l'insieme delle variabili discrete $\boldsymbol{r}_n$ e $\boldsymbol{p}_n$ diventa l'insieme dei valori successivi assunti dalle funzioni $\boldsymbol{r}(t)$ e $\boldsymbol{p}(t)$ e la somma sull'indice n diventa un integrale sul tempo. Perciò finalmente l'ampiezza di transizione diventa

$$K(\boldsymbol{r}, t|\boldsymbol{r}_0, t_0) = \int (\mathrm{D}\boldsymbol{r}) \int (\mathrm{D}\boldsymbol{p}) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} dt' [\boldsymbol{p} \cdot \dot{\boldsymbol{r}} - H_{cl}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})] \right\}, \tag{5.12}$$

dove (nel limite $N \to \infty$)

$$(\mathrm{D}\boldsymbol{r})(\mathrm{D}\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3(N+1)}} \prod_{n=1}^{N} d\boldsymbol{r}_n \, d\boldsymbol{p} \prod_{n=1}^{N} d\boldsymbol{p}_n. \tag{5.13}$$

L'integrale temporale nella (5.12) è l'azione classica S calcolata lungo la generica traiettoria che collega la posizione iniziale a quella finale:

$$S = \int_{t_0}^{t} dt' [\boldsymbol{p} \cdot \dot{\boldsymbol{r}} - H_{cl}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})]. \tag{5.14}$$

Per ottenere il propagatore occorre dunque sommare su tutte le possibili traiettorie, cioè su tutti i cammini $\boldsymbol{p}(t)$ nello spazio degli impulsi e su tutti i cammini $\boldsymbol{r}(t)$ nello spazio delle posizioni, pesando ogni traiettoria con il corrispondente fattore $e^{iS/\hbar}$: tutti i cammini contribuiscono ugualmente in modulo, mentre la fase dei loro contributi è l'azione classica (5.14) in unità di $\hbar$. Nel calcolo dell'ampiezza di probabilità viene così coinvolto l'insieme di tutte le traiettorie all'interno dell'intero spazio delle fasi e non solo la traiettoria che una particella classica effettivamente descriverebbe. In questo senso il propagatore diventa un *integrale funzionale sui cammini.* [7]

[7] Come lo stesso Feynman precisava nel suo lavoro originale, in realtà danno un contributo non nullo solo i cammini per i quali la traiettoria $x(t)$ è tale che sia $\Delta x \sim (\Delta t)^{1/2}$ e che corrispondono a zig-zag tipiche del moto browniano.
Va inoltre precisato che la denominazione in uso di *integrale funzionale sui cammini* è *impropria*, perché da un punto di vista strettamente matematico l'integrale di Feynman *non* è un'integrale su uno spazio di funzioni, ma più semplicemente una somma su un insieme di funzioni.

Per una hamiltoniana classica del tipo

$$H_{cl}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r}) = \frac{p^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) \tag{5.15}$$

è possibile effettuare l'integrazione sulle quantità di moto esplicitamente, in quanto (cfr. Esempio 2.1)

$$\int d\boldsymbol{p} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\Delta t\left(\boldsymbol{p}\cdot\dot{\boldsymbol{r}} - \frac{p^2}{2m}\right)\right] = \left(\frac{2\pi\hbar m}{i\Delta t}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2}m\dot{r}^2\Delta t\right]. \tag{5.16}$$

Perciò risulta

$$\int (\mathrm{D}\boldsymbol{p}) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'[\boldsymbol{p}\cdot\dot{\boldsymbol{r}} - H_{cl}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})]\right\} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar i\Delta t}\right)^{3(N+1)/2} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\mathcal{L}(\boldsymbol{r},\dot{\boldsymbol{r}})\right\}, \tag{5.17}$$

dove

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{r},\dot{\boldsymbol{r}}) = \tfrac{1}{2}m\dot{r}^2 - V(\boldsymbol{r}) \tag{5.18}$$

è la lagrangiana classica. Allora, per una hamiltoniana classica del tipo (5.15), la (5.12) diventa

$$K(\boldsymbol{r},t|\boldsymbol{r}_0,t_0) = \mathcal{N}\int (\mathrm{D}\boldsymbol{r}) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\mathcal{L}(\boldsymbol{r},\dot{\boldsymbol{r}})\right\}, \tag{5.19}$$

che è la *formula di Feynman* per il propagatore come integrale funzionale sui cammini. La costante di normalizzazione $\mathcal{N}$ deriva dal fattore $[m/2\pi\hbar i\Delta t)]^{3(N+1)/2}$ e diverge nel limite $N\to\infty$, $\Delta t\to 0$, ma ciò è irrilevante per i risultati. Infatti le quantità fisicamente interessanti sono elementi di matrice di operatori F del tipo

$$\frac{\langle \boldsymbol{r},t|F|\boldsymbol{r}_0,t_0\rangle}{\langle \boldsymbol{r},t|\boldsymbol{r}_0,t_0\rangle} = \frac{\langle \boldsymbol{r},t|F|\boldsymbol{r}_0,t_0\rangle}{K(\boldsymbol{r},t|\boldsymbol{r}_0,t_0)},$$

dove anche il numeratore può essere ottenuto come un integrale funzionale,

$$\langle \boldsymbol{r},t|F|\boldsymbol{r}_0,t_0\rangle = \mathcal{N}\int (\mathrm{D}\boldsymbol{r}) F_{cl} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\mathcal{L}(\boldsymbol{r},\dot{\boldsymbol{r}})\right\}, \tag{5.20}$$

in cui compare l'espressione della variabile dinamica classica F_{cl} corrispondente all'operatore F. Perciò la costante di normalizzazione $\mathcal{N}$ si elimina nel rapporto.

La formulazione di Feynman è dunque basata sulla lagrangiana, piuttosto che sulla hamiltoniana; essa perciò ha il pregio di poter essere applicata anche in contesti più generali della meccanica quantistica non relativistica, quali ad esempio si presentano in una teoria dei campi quantistici, in cui la teoria viene costruita a partire dalla lagrangiana. La presenza inoltre dell'integrale d'azione nell'espressione del propagatore permette di ritrovare in modo

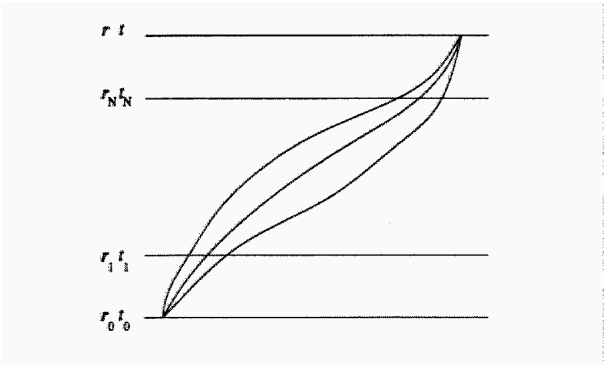

Fig. 5.2 I cammini di Feynman.

intuitivo il limite classico della meccanica quantistica. Infatti la situazione della fisica classica corrisponde al caso in cui in generale piccole variazioni della traiettoria producono variazioni d'azione grandi rispetto a $\hbar$, mentre tipicamente la meccanica quantistica affronta problemi in cui anche grandi variazioni di traiettoria comportano solo variazioni d'azione confrontabili con $\hbar$. Dunque classicamente il contributo $e^{iS/\hbar}$ di una traiettoria può essere in generale cancellato dal corrispondente contributo $e^{iS'/\hbar}$ di una traiettoria vicina con $S' \sim S + \pi\hbar$. Tuttavia esiste una sola traiettoria effettivamente descritta dal sistema e che viene individuata dal principio di minima azione: per costruzione, traiettorie vicine a questa hanno un'azione di poco diversa e producono quindi un'interferenza costruttiva nella somma sui possibili cammini. Allora, siccome il contributo principale al propagatore proviene dai cammini vicini alla traiettoria classica e siccome tutti contribuiscono approssimativamente con lo stesso ammontare, in prima approssimazione si può porre:

$$K(\boldsymbol{r}, t|\boldsymbol{r}_0, t_0) \sim \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \mathcal{L}(\boldsymbol{r}_{cl}, \dot{\boldsymbol{r}}_{cl})\right\}, \tag{5.21}$$

dove interviene solo la lagrangiana valutata lungo la traiettoria classica. In realtà però all'integrale funzionale contribuisce tutta una fascia di cammini vicini alla traiettoria classica, nella quale l'azione varia meno di $\pi\hbar$ (fig. 5.2): per un problema al limite classico questa fascia è molto stretta, mentre per un tipico problema quantistico la fascia diventa molto ampia e il concetto di traiettoria classica perde di significato. In queso modo la formulazione lagrangiana di Feynman mette a fuoco l'essenziale differenza tra la fisica classica e quella quantistica, riappropriandosi dei risultati della fisica classica come caso particolare.

VII.6 Casi puri e casi miscela

Finora la descrizione quantistica di un sistema fisico ha riguardato casi in cui lo stato del sistema è definito assegnando un ket nello spazio di Hilbert o la sua corrispondente funzione

d'onda in una rappresentazione prescelta. Il sistema risulta completamente caratterizzato se il suo stato è autostato simultaneo dell'insieme completo di operatori che commutano tra di loro, ivi compresa la hamiltoniana. Questo stato infatti corrisponde alla preparazione del sistema con la massima informazione possibile, come risultato di un complesso di misurazioni sulle osservabili compatibili associate a questo insieme completo di operatori che commutano. L'evoluzione temporale del sistema è poi governata dall'equazione di Schrödinger.

Se la preparazione del sistema è invece incompleta, ma lo stato del sistema è ancora assegnato con un vettore $|\Psi\rangle$ nello spazio di Hilbert, si può sempre esprimere $|\Psi\rangle$ come sovrapposizione lineare di vettori appartenenti a una base completa ortonormale:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} c_\alpha |\alpha\rangle. \tag{6.1}$$

Se la base $\{|\alpha\rangle\}$ è l'insieme degli autostati dell'operatore A, i coefficienti *complessi* c_α, normalizzati in modo che sia $\sum_\alpha |c_\alpha|^2 = 1$, rappresentano l'ampiezza di probabilità che una misura della variabile dinamica associata ad A coincida con l'autovalore α. Questo significa che, se si compie la misurazione di A su un insieme di numerose repliche identiche del sistema descritto da $|\Psi\rangle$, la frequenza statistica con cui compare il valore α è dato da $|c_\alpha|^2$. Ma per il sistema nello stato $|\Psi\rangle$ in generale si può solo calcolare il valore di aspettazione di un qualunque altro operatore B,

$$\langle B\rangle = \langle\Psi|B|\Psi\rangle = \sum_{\alpha\alpha'} c^*_\alpha c_{\alpha'} \langle\alpha|B|\alpha'\rangle, \tag{6.2}$$

che rappresenta il valore medio delle misure di B su ciascun elemento dell'insieme di repliche identiche del sistema.

La comparsa nella (6.2) dei coefficienti c_α nella forma quadratica $c^*_\alpha c_{\alpha'}$, che può assumere valori sia positivi sia negativi, è responsabile di un'interferenza fra i diversi termini della sovrapposizione lineare (6.1): questa è una situazione tipicamente quantistica, mentre classicamente, di fronte a diverse possibilità alternative riguardanti un insieme statistico, il valor medio viene costruito come somma di soli termini positivi dati dalle probabilità relative alle varie possibilità.

I casi visti finora, in cui gli aspetti statistici sono esclusivamente di natura quantistica, sono denominati *casi puri*. Essi non esauriscono però tutte le situazioni che si possono verificare per un sistema quantistico. L'incompletezza dell'informazione sullo stato iniziale può coinvolgere aspetti statistici simili a quelli classici e dare origine ai cosiddetti *casi miscela*.

Per esempio gli elettroni emessi da un filamento caldo hanno valori di energia cinetica dispersi in modo statistico; similmente i fotoni emessi da una sorgente di luce termica hanno una polarizzazione distribuita secondo le leggi della statistica classica. Se si vuole dare una descrizione quantistica di questi sistemi, occorre incorporare nel formalismo della meccanica quantistica anche questo tipo di informazione incompleta. La situazione può

essere descritta pensando che esiste una certa frazione p_1 di elementi dell'insieme che si trovano nello stato $|\Psi_1\rangle$, un'altra frazione p_2 nello stato $|\Psi_2\rangle$, e così via: perciò lo stato del sistema ha una certa probabilità p_1 di essere individuato dallo stato $|\Psi_1\rangle$, una certa probabilità p_2 di essere individuato dallo stato $|\Psi_2\rangle$, ecc. Allora in questo caso la descrizione coinvolge una miscela degli stati $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \ldots$, pesati con dei numeri *reali positivi*, $p_1, p_2, \ldots$, che rappresentano le probabilità che questi stati hanno di comparire nella miscela. Naturalmente si deve avere

$$0 \leq p_1, p_2, \ldots \leq 1, \tag{6.3}$$

$$\sum_n p_n = 1. \tag{6.4}$$

Occorre inoltre tenere presente che la miscela non coinvolge necessariamente stati $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \ldots$ reciprocamente ortogonali. Per esempio si può pensare a un fascio di luce con componenti di polarizzazione dirette secondo direzioni alternative, più numerose delle due linearmente indipendenti realizzabili: lo stato $|\Psi_i\rangle$ di ciascuna componente di polarizzazione può essere espresso come combinazione lineare degli stati che descrivono le due polarizzazioni linearmente indipendenti, senza per questo essere ortogonale allo stato $|\Psi_j\rangle$ di un'altra componente di polarizzazione. Ogni componente poi interviene nella miscela con il peso p_i che caratterizza la sua probabilità.

La situazione è dunque ben diversa da quella fornita da uno sviluppo del tipo (6.1). Nel confronto delle previsioni con i risultati di una misurazione effettuata su un sistema descritto da un caso miscela, l'aspetto probabilistico interviene a due livelli diversi: la probabilità associata al verificarsi di un certo risultato contiene un aspetto quantistico e un aspetto classico. Si supponga di volere misurare la quantità A. La probabilità quantistica riguarda la probabilità $P_i(\alpha)$ di trovare il valore α se il sistema fosse descrivibile in termini di un solo stato $|\Psi_i\rangle$. Pensando di sviluppare $|\Psi_i\rangle$ come nella (6.1),

$$|\Psi_i\rangle = \sum_\alpha c^i_\alpha |\alpha\rangle, \tag{6.5}$$

questa probabilità è

$$P_i(\alpha) = |c^i_\alpha|^2. \tag{6.6}$$

La (6.6) può anche scriversi in una forma,

$$P_i(\alpha) = \langle\Psi_i|P_\alpha|\Psi_i\rangle, \tag{6.7}$$

che ne evidenia l'interpretazione come valore medio dell'operatore di proiezione sullo stato $|\alpha\rangle$,

$$P_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha|. \tag{6.8}$$

Ma l'eventualità che $P_i(\alpha)$ sia la frequenza statistica con cui compare il valore α deve essere pesata dalla probabilità classica p_i con cui lo stato $|\Psi_i\rangle$ interviene nella miscela che

caratterizza il sistema. Per avere la probabilità totale $P(\alpha)$ di trovare il valore α occorre dunque pesare ogni $P_i(\alpha)$ con il suo peso statistico p_i e sommare su tutti i contributi della miscela:

$$P(\alpha) = \sum_i p_i P_i(\alpha). \tag{6.9}$$

Da questa relazione si vede che il caso puro è recuperato come caso particolare quando tutte le p_i sono nulle, eccetto una, che per la (6.4) risulta uguale a 1.

Nel prossimo paragrafo viene presentato un metodo unificato per la descrizione dell'evoluzione temporale dei casi puri e dei casi miscela, che permette anche il collegamento diretto con la statistica classica.

VII.7 Operatore densità

La (6.2) coinvolge le espressioni quadratiche

$$\rho_{\alpha'\alpha} \equiv c^*_\alpha c_{\alpha'} = \langle\alpha'|\Psi\rangle\langle\Psi|\alpha\rangle, \tag{7.1}$$

che si possono considerare gli elementi di matrice sulla base $\{|\alpha\rangle\}$ dell'operatore di proiezione sullo stato $|\Psi\rangle$:

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|. \tag{7.2}$$

La (6.2) può dunque riscriversi anche nella forma seguente:

$$\langle B\rangle = \sum_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'\alpha}\langle\alpha|B|\alpha'\rangle = \sum_{\alpha'} \langle\alpha'|\rho\, B|\alpha'\rangle.$$

Introducendo il simbolo Tr per indicare la *traccia* di una matrice, cioè la somma dei suoi elementi diagonali, si ottiene dunque

$$\langle B\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho\, B). \tag{7.3}$$

Dalla condizione di normalizzazione di $|\Psi\rangle$,

$$1 = \sum_\alpha |c_\alpha|^2 = \sum_\alpha \langle\alpha|\Psi\rangle\langle\Psi|\alpha\rangle,$$

segue la condizione di normalizzazione per l'operatore ρ:

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1. \tag{7.4}$$

Quando si considera l'evoluzione temporale del sistema descritto da $|\Psi\rangle$, in osservanza dell'equazione di Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = H\,|\Psi(t)\rangle, \tag{7.5}$$

anche l'operatore $\rho(t)$ viene corrispondentemente a dipendere dal tempo e la sua evoluzione temporale può essere dedotta ancora dall'equazione di Schrödinger:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) &= \left(\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle\right)\langle\Psi(t)| + |\Psi(t)\rangle\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi(t)|\right)\\ &= \frac{1}{i\hbar}H\,|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| - \frac{1}{i\hbar}|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\,H,\end{aligned}$$

cioè

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = [H, \rho(t)]. \tag{7.6}$$

L'uso dell'operatore ρ, determinato dalla (7.6) con la proprietà (7.4), è dunque sufficiente a caratterizzare completamente lo stato del sistema e a costruire, secondo la (7.3), i valori di aspettazione delle osservabili. Incidentalmente, l'uso dell'operatore ρ, grazie alla sua definizione (7.2), elimina l'eventuale arbitrarietà nella fase $e^{i\phi}$ con cui viene definito lo stato $|\Psi\rangle$.

Questa trattazione, sviluppata per i casi puri, offre il vantaggio di poter essere convenientemente estesa anche ai casi miscela. Si definisca infatti il proiettore sullo stato $|\Psi_i\rangle$, che interviene nella miscela:

$$\rho_i = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|. \tag{7.7}$$

Allora, secondo la (6.7) e la (7.3), la probabilità $P_i(\alpha)$ di trovare su questo stato il valore α per l'osservabile A è

$$P_i(\alpha) = \mathrm{Tr}\,(\rho_i P_\alpha). \tag{7.8}$$

La probabilità totale (6.9) relativa al caso miscela si ottiene sommando le varie probabilità parziali (7.8), pesate ciascuna con i pesi statistici p_i della miscela:

$$P(\alpha) = \sum_i p_i P_i(\alpha) = \sum_i p_i \mathrm{Tr}\,(\rho_i P_\alpha),$$

cioè

$$P(\alpha) = \mathrm{Tr}\,(\rho\, P_\alpha), \tag{7.9}$$

dove si è posto

$$\rho = \sum_i p_i \rho_i. \tag{7.10}$$

Per la (7.7) l'operatore ρ, che viene indicato come *operatore densità*, [8] risulta definito dalla relazione:

$$\rho = \sum_i |\Psi_i\rangle p_i \langle\Psi_i|. \tag{7.11}$$

[8] Anche se è propriamente un operatore, e non una matrice, spesso ρ viene anche chiamato *matrice densità*: evidentemente ciò presuppone di darne una rappresentazione matriciale. L'operatore densità fu introdotto da J. von Neumann: *Mathematische Begründung der Quantenmechanik, loc. cit.* (n. 3 p. 245).

Se gli stati $|\Psi_i\rangle$ sono un insieme completo ortonormale, la (7.11) fornisce la risoluzione spettrale della ρ in termini dei suoi autovalori p_i e dei suoi autostati $|\Psi_i\rangle$.

Dato che i pesi p_i sono numeri reali positivi, da (7.11) e da (6.3) seguono le condizioni:

$$\rho^\dagger = \rho, \tag{7.12}$$

$$\langle\Psi|\rho|\Psi\rangle \geq 0, \quad \forall|\Psi\rangle. \tag{7.13}$$

Inoltre la traccia di ρ vale

$$\mathrm{Tr}\,\rho = \sum_i p_i\,\mathrm{Tr}\,\rho_i = \sum_i p_i,$$

cioè

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1. \tag{7.14}$$

Dunque l'operatore densità è un operatore *autoaggiunto*, *definito positivo* e a *traccia unitaria*.

Se tutti i p_i sono nulli eccetto uno, la somma nella (7.11) si limita a un solo termine come nella (7.2), valida per il caso puro. In questo caso l'operatore densità risulta un proiettore: $\rho^2 = \rho$. In generale però

$$\rho^2 \neq \rho. \tag{7.15}$$

Come nel caso puro, anche nel caso miscela la misurazione di un'osservabile ha l'effetto improvviso di una proiezione nel sottospazio corrispondente all'autovalore misurato. Se l'osservazione effettuata sul sistema ha mostrato che si trova in un autostato dell'operatore A appartenente al sottospazio $\mathcal{H}_\alpha$, l'operatore densità dopo la misura viene ridotto a operare esclusivamente in questo sottospazio, cioè diventa quella che si chiama la sua *restrizione* al sottospazio $\mathcal{H}_\alpha$. Da un punto di vista matematico, se $P_{\mathcal{H}_\alpha}$ è il proiettore sul sottospazio $\mathcal{H}_\alpha$, a meno di una costante di normalizzazione, la restrizione di ρ risulta $P_{\mathcal{H}_\alpha}\rho\,P_{\mathcal{H}_\alpha}$. La costante di normalizzazione è fissata dal fatto che anche la traccia della restrizione deve essere unitaria e quindi deve essere uguale all'inverso di $\mathrm{Tr}\,(P_{\mathcal{H}_\alpha}\rho\,P_{\mathcal{H}_\alpha}) = \mathrm{Tr}\,(\rho\,P_{\mathcal{H}_\alpha}) = p_\alpha$, dove p_α è il peso originale con cui il sottospazio $\mathcal{H}_\alpha$ entra nella definizione della miscela descritta da ρ. Perciò l'effetto di una misurazione è quello indicato nella relazione seguente:

$$\rho \to \text{ misurazione } \to \frac{P_{\mathcal{H}_\alpha}\rho\,P_{\mathcal{H}_\alpha}}{\mathrm{Tr}\,(\rho\,P_{\mathcal{H}_\alpha})}. \tag{7.16}$$

Con l'operatore densità si può calcolare il valore di aspettazione di un qualsiasi operatore B, generalizzando anche al caso miscela la formula (7.3), ricavata per il caso puro. Infatti in questo calcolo, coerentemente con i postulati generali della meccanica quantistica, occorre valutare la media degli autovalori β di B, pesati ciascuno con la probabilità di trovare per B l'autovalore β. Ma questo, per la (7.9), comporta

$$\langle B\rangle = \sum_\beta \beta P(\beta) = \sum_\beta \beta\,\mathrm{Tr}\,(\rho\,P_\beta) = \mathrm{Tr}\left(\rho\sum_\beta \beta P_\beta\right).$$

D'altra parte

$$\sum_\beta \beta P_\beta = \sum_\beta |\beta\rangle\beta\langle\beta|$$

è la rappresentazione spettrale dell'operatore B. Perciò

$$\langle B\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho\, B). \tag{7.17}$$

Questa formula è analoga a quella dell'equazione (I.2.43) per il calcolo del valor medio di un'osservabile mediante la funzione densità $\rho(p, q)$ dell'insieme statistico classico, dove l'integrazione sulle variabili canoniche sostituisce l'operazione di traccia. Perciò, come in fisica classica il sistema fisico viene completamente caratterizzato dalla conoscenza della funzione densità, così in meccanica quantistica l'informazione sul sistema è tutta contenuta nell'operatore densità.

Questa analogia persiste anche durante l'evoluzione temporale. Per un sistema descritto inizialmente dall'operatore densità (7.11), gli stati $|\Psi_i\rangle$ si modificano nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger, senza modificare i pesi p_i. All'istante t l'operatore densità risulta

$$\rho(t) = \sum_i p_i \rho_i(t),$$

dove gli operatori $\rho_i(t)$ seguono la legge del moto (7.6) del caso puro. Perciò anche in generale l'equazione del moto per l'operatore densità risulta

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = [H, \rho(t)]. \tag{7.18}$$

Esattamente in accordo con le regole di quantizzazione, questa legge corrisponde all'equazione di Liouville (I.2.39) della meccanica statistica. Perciò viene indicata come *equazione di Liouville quantistica* o *equazione di Liouville-von Neumann*.

Esercizio 7.1

Verificare che la (7.18) può essere dedotta utilizzando l'operatore di evoluzione temporale $U_S(t)$ della descrizione di Schrödinger e ponendo

$$\rho(t) = U_S(t)\rho(0)U_S^{-1}(t). \tag{7.19}$$

Esercizio 7.2

Partendo dalla definizione (7.11), verificare che la (7.19) è la corretta espressione di $\rho(t)$ nella descrizione di Schrödinger.

Esercizio 7.3

Confrontare l'equazione (7.18) con l'equazione del moto (3.3) per un operatore nella descrizione di Heisenberg e discuterne la differenza.

Esercizio 7.4

Verificare che la relazione (IV.10.4) per la dipendenza temporale del valor medio di un operatore vale anche nel caso miscela, quando il valor medio è calcolato secondo la (7.17).

Se la hamiltoniana H non dipende esplicitamente dal tempo, la (7.18) può essere risolta formalmente:

$$\rho(t) = e^{-iHt/\hbar}\rho(0)\, e^{iHt/\hbar}. \tag{7.20}$$

Questa soluzione possiede una dipendenza dal tempo simile a quella della descrizione di Heisenberg (3.2), ma con gli operatori di evoluzione invertiti. Ciò però non deve allarmare, in quanto l'operatore densità *non* è un operatore della descrizione di Heisenberg e la (7.18) *non* è l'equazione del moto della descrizione di Heisenberg, ma piuttosto l'analogo quantistico dell'equazione di Liouville (I.2.39).

Attraverso la definizione dell'operatore densità si possono allora trattare in modo unificato sia i casi puri, sia i casi miscela; inoltre la corrispondenza tra la (7.17) e la (I.2.43) da un lato e tra l'equazione di Liouville e quella di Liouville-von Neumann dall'altro permette di estendere alla descrizione quantistica i risultati fondamentali della fisica macroscopica ricordati nel paragrafo I.2.

Esempio 7.1

La corrispondenza tra classico e quantistico, consentita dall'uso dell'operatore densità, permette di estendere la descrizione quantistica a sistemi in equilibrio termodinamico con l'ambiente circostante alla temperatura T. A tal fine basta interpretare in termini di operatore quantistico la funzione densità (I.2.49),

$$\rho = Z^{-1}\, e^{-\beta H}, \tag{7.21}$$

dove H è l'operatore hamiltoniano, $\beta = 1/kT$, con k costante di Boltzmann, e

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \tag{7.22}$$

è la funzione di partizione quantistica che normalizza la ρ: $\mathrm{Tr}\,\rho = 1$. Scegliendo la base $\{|n\rangle\}$ degli autostati di H, l'operatore densità risulta una matrice diagonale,

$$\rho_{nm} = \delta_{nm} Z^{-1}\, e^{-\beta E_n}, \tag{7.23}$$

mentre la funzione di partizione risulta

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \tag{7.24}$$

a conferma del nome di *somma sugli stati* (= *Zustandsumme*) attribuitole da Boltzmann.

Nota la funzione di partizione quantistica, i risultati della termodinamica statistica classica possono essere trasferiti senza difficoltà al caso quantistico. Per esempio si possono ridefinire l'energia E, l'entropia S e l'energia libera (di Helmholtz) F, pur di sostituire nelle corrispondenti

formule (I.2.55), (I.2.59) e (I.2.62) la funzione di partizione quantistica (7.22) a quella classica. In particolare, ricordando la definizione (I.2.44) data in generale da Boltzmann per l'entropia, si può porre

$$S = -k\,\mathrm{Tr}\,(\rho\,\ln\rho). \tag{7.25}$$

Esercizio 7.5

Verificare che la funzione di partizione di un oscillatore armonico lineare in equilibrio termico con l'ambiente è

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}. \tag{7.26}$$

Esercizio 7.6

Verificare che la matrice densità (7.23) per un oscillatore armonico lineare in equilibrio termico con l'ambiente è

$$\rho_{nm} = \delta_{nm}\, e^{-n\,\hbar\omega/kT}(1 - e^{-\hbar\omega/kT}). \tag{7.27}$$

Esercizio 7.7

Verificare che l'energia media di un oscillatore armonico lineare in equilibrio termico con l'ambiente è

$$E = \langle H\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho H) = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}\right). \tag{7.28}$$

Esercizio 7.8

Confrontare il risultato (7.28) con quello di Planck (II.2.25).

Esercizio 7.9

Estendere la (7.28) al caso di N oscillatori armonici isotropi in tre dimensioni e discuterne il limite per alte temperature. Confrontare il risultato con la (I.2.58).

Capitolo VIII

Metodi approssimati per gli stati stazionari

Il problema centrale della meccanica quantistica consiste nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger, che, per gli stati stazionari, è ricondotta alla determinazione dello spettro della hamiltoniana. Si ricorre perciò in generale a metodi ben noti in analisi matematica e richiamati nell'Appendice B, che permettono di trovare le soluzioni dell'equazione agli autovalori di un operatore autoaggiunto e che sono già stati illustrati nel capitolo IV. Spesso però nei casi concreti non si sa risolvere esattamente, in modo analitico, l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana: o si ricorre direttamente a metodi numerici, che non rientrano negli scopi presenti, oppure, prima di utilizzare comunque tali metodi, si cerca di ridurre le difficoltà del problema con l'aiuto di metodi approssimati.

Fin dalle prime applicazioni della meccanica quantistica, ed anche durante il lungo periodo della sua gestazione, risultarono spesso utili i metodi di approssimazione già utilizzati per risolvere le equazioni del moto classiche. Perciò molti dei metodi ancor oggi in voga nella meccanica quantistica hanno le loro radici nella fisica classica.

In questo capitolo ne vengono presentati due. Il primo è il cosiddetto metodo variazionale di Rayleigh-Ritz, [1] che per esempio in fisica classica era usato per trovare il modo di vibrazione di una membrana con frequenza più bassa. Esso è adatto principalmente nella ricerca della soluzione approssimata che descrive lo stato fondamentale: il metodo fornisce una buona approssimazione all'autovalore di energia più basso, anche se si usano funzioni relativamente buone. Dato che la principale richiesta d'informazione su un sistema fisico riguarda il suo stato fondamentale, il metodo variazionale è un utile punto di partenza per ogni metodo approssimato che si sviluppi nello studio dei sistemi quantistici.

L'altro metodo qui illustrato è quello delle perturbazioni indipendenti dal tempo e trae origine dallo studio delle perturbazioni secolari prodotte da un altro corpo celeste sul moto di un pianeta intorno al sole. In meccanica quantistica esso si basa sulla possibilità di separare la hamiltoniana in due contributi, per il primo dei quali si sa risolvere esattamente l'equazione agli autovalori, mentre il secondo viene trattato come una perturbazione alla situazione

---

[1] Il metodo è esposto sostanzialmente nel § 174, vol. 1, del libro di Lord Rayleigh citato alla n. 7 p. 228 e fu ripreso da Walter Ritz (1878–1909).
W. Ritz: *Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik [Un nuovo metodo per la risoluzione di certi problemi variazionali della fisica matematica]*, Journal für reine und angewandte Mathematik (Crelle Journal) **135** (1911) 1–61.

descritta dal primo. Il metodo risulta efficace se questa perturbazione può considerarsi piccola, in modo che sia possibile effettuare un calcolo approssimato dello spettro della hamiltoniana originale valutando le alterazioni che il secondo contributo introduce nello spettro del primo.

VIII.1 Il metodo variazionale

Il metodo variazionale, noto anche come metodo di Rayleigh-Ritz, è basato sul seguente *teorema*: dato uno stato qualsiasi $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$ con $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$, risulta sempre

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle \geq E_0, \tag{1.1}$$

dove E_0 è l'autovalore più basso di H.

Infatti, sia

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{1.2}$$

e si sviluppi l'arbitrario stato $|\Psi\rangle$ sulla base $\{|n\rangle\}$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle. \tag{1.3}$$

La condizione di normalizzazione per $|\Psi\rangle$ è una condizione per i coefficienti c_n:

$$1 = \langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_n |c_n|^2. \tag{1.4}$$

Perciò

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq \Big(\sum_n |c_n|^2\Big) E_0 = E_0,$$

come volevasi.

Il metodo variazionale consiste allora nella ricerca del minimo di $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$, imponendo che $|\Psi\rangle$ esplori l'intero spazio di Hilbert $\mathcal{H}$. Ciò si realizza facendo dipendere $|\Psi\rangle$ da un certo numero di parametri, al variare dei quali $|\Psi\rangle$ percorre l'intero $\mathcal{H}$. Se il minimo trovato è il minimo assoluto, il problema è risolto e dalla (1.1) risulta

$$E_0 = \min \langle\Psi|H|\Psi\rangle. \tag{1.5}$$

Si può verificare che il metodo è equivalente a risolvere l'equazione di Schrödinger. Infatti per soddisfare la (1.5) bisogna imporre la condizione di stazionarietà di $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ al variare dei parametri, sottoposta al vincolo che sia $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. Perciò si tratta della ricerca di un minimo condizionato, che richiede l'uso di un moltiplicatore di Lagrange λ per garantire la condizione sulla norma di $|\Psi\rangle$. Condizione necessaria per l'esistenza del minimo è dunque

$$\delta\ \big[\langle\Psi|H|\Psi\rangle - \lambda\langle\Psi|\Psi\rangle\big] = 0, \tag{1.6}$$

cioè

$$\langle\delta\Psi|H|\Psi\rangle + \langle\Psi|H|\delta\Psi\rangle - \lambda\langle\delta\Psi|\Psi\rangle - \lambda\langle\Psi|\delta\Psi\rangle = 0. \tag{1.7}$$

Assumendo che la variazione dei parametri in $|\Psi\rangle$ permetta di avere $|\delta\Psi\rangle$ e $\langle\delta\Psi|$ tra di loro analiticamente indipendenti, [2] la (1.7) si traduce nelle due equazioni

$$\langle\delta\Psi|H|\Psi\rangle - \lambda\langle\delta\Psi|\Psi\rangle = 0,$$

$$\langle\Psi|H|\delta\Psi\rangle - \lambda\langle\Psi|\delta\Psi\rangle = 0,$$

che si riducono alla sola condizione

$$H|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle. \tag{1.8}$$

La (1.8) non è che l'equazione agli autovalori per H: essa identifica lo stato $|\Psi\rangle$ che soddisfa la (1.6) come autostato di H e λ come corrispondente autovalore. [3]

Nell'applicazione del metodo variazionale è utile scegliere una base nota $\{|n\rangle\}$ su cui sviluppare lo stato di prova:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle. \tag{1.9}$$

I coefficienti di sviluppo c_n sono parametri variazionali. La diagonalizzazione di H sulla base $\{|n\rangle\}$ permette di determinarli e di ottenere la soluzione. Ai fini pratici però lo sviluppo (1.9) deve essere troncato a un numero finito di termini, con la conseguenza che in linea di principio lo stato di prova non è più in grado di esplorare l'intero spazio di Hilbert a disposizione. Il tal modo il metodo variazionale diventa un metodo approssimato. Tuttavia, se il troncamento avviene con criteri ragionevoli, il sottospazio esplorato contiene lo stato fondamentale esatto e il metodo riesce a individuarlo.

Alternativamente, per la ricerca del minimo di $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$, si può scegliere una rappresentazione per $|\Psi\rangle$, per esempio quella delle posizioni, e quindi si applica il metodo variazionale nello spazio delle funzioni $\in \mathcal{L}^2$, facendo dipendere queste funzioni da parametri. L'abilità nell'applicazione del metodo consiste allora nello scegliere funzioni abbastanza flessibili, in modo da riuscire a riprodurre il meglio possibile l'autofunzione dello stato fondamentale.

Nella ricerca del minimo il metodo variazionale fornisce comunque più accuratamente l'autovalore che non lo stato: assunto del *primo ordine* l'errore $|\delta\Psi\rangle$ commesso

---

[2] Nella variazione il ket $|\delta\Psi\rangle$ e il bra $\langle\delta\Psi|$ non sono indipendenti in quanto l'uno è il coniugato dell'altro. Tuttavia si possono ritenere indipendenti *analiticamente* in quanto l'equazione (1.7) deve essere soddisfatta per qualunque $|\delta\Psi\rangle$ arbitrario e quindi anche per $i\,|\delta\Psi\rangle$ (e quindi sostituendo $\langle\delta\Psi|$ con $-i\,\langle\delta\Psi|$). Ciò comporta che sia anche $-i\,\langle\delta\Psi|H|\Psi\rangle + i\,\langle\Psi|H|\delta\Psi\rangle + i\,\lambda\langle\delta\Psi|\Psi\rangle - i\,\lambda\langle\Psi|\delta\Psi\rangle = 0$. Allora moltiplicando la (1.7) per i, sommando e sottraendo membro a membro le due equazioni, si ottengono le due condizioni di annullamento di seguito indicate, una coniugata dell'altra e del tutto equivalenti.

[3] Non è detto che λ corrisponda all'autovalore E_0 più basso, in quanto la (1.6) è solo condizione necessaria per l'esistenza del minimo, ma non sufficiente.

sull'autostato, l'errore che si commette nel determinare E_0 è del *secondo ordine*. Infatti si indichi con

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \tag{1.10}$$

l'autovalore esatto dello stato fondamentale $|\Psi_0\rangle$ e sia

$$\Delta E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E_0 \tag{1.11}$$

l'errore risultante sull'autovalore. Esso è provocato dal fatto che il metodo ha prodotto la soluzione approssimata

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + |\delta\Psi\rangle. \tag{1.12}$$

Dalle condizioni di normalizzazione degli stati,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \qquad \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1,$$

segue

$$\langle \delta\Psi | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \delta\Psi \rangle = -\langle \delta\Psi | \delta\Psi \rangle.$$

Allora la (1.11) può riscriversi

$$\Delta E = \langle \Psi_0 + \delta\Psi | H | \Psi_0 + \delta\Psi \rangle - E_0 = \langle \delta\Psi | H | \delta\Psi \rangle - E_0 \langle \delta\Psi | \delta\Psi \rangle, \tag{1.13}$$

che è palesemente di secondo ordine rispetto a $|\delta\Psi\rangle$.

Il risultato (1.13) indica dunque che se in pratica, come spesso succede, si è in grado di esplorare solo una parte dello spazio di Hilbert dove può anche *non* trovarsi lo stato fondamentale, il valore di energia è comunque ottenuto con un'approssimazione migliore di quanto lo sia lo stato fondamentale corrispondente.

Una volta ottenuto l'autovalore esatto E_0 per lo stato fondamentale $|\Psi_0\rangle$, si può applicare il metodo variazionale una seconda volta per determinare l'energia del primo livello eccitato. L'unica avvertenza in questo caso riguarda la necessità di esplorare solo la parte di spazio di Hilbert ortogonale a $|\Psi_0\rangle$, in modo che in questo spazio l'autovalore più basso sia ora il primo livello eccitato della hamiltoniana: così il metodo variazionale fornirà l'autovalore più basso, che è necessariamente quello del primo livello eccitato $|\Psi_1\rangle$. Per escludere $|\Psi_0\rangle$ dallo stato di prova basta scegliere $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle$ tali che sia

$$|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Psi'\rangle. \tag{1.14}$$

Nella (1.14) lo stato $|\Psi'\rangle$ viene depurato della parte parallela a $|\Psi_0\rangle$ e lo stato di prova $|\Psi\rangle$ risulta automaticamente ortogonale a $|\Psi_0\rangle$:

$$\langle \Psi_0 | \Psi \rangle = 0. \tag{1.15}$$

Se, al variare dei parametri da cui dipende $|\Psi'\rangle$, la ricerca del minimo con lo stato $|\Psi\rangle$ della (1.14) ha prodotto il minimo assoluto, risulta $|\Psi\rangle \equiv |\Psi_1\rangle$. In linea di principio, il

metodo può quindi essere esteso alla determinazione anche degli stati eccitati di H. Però in questo caso esistono in pratica grosse limitazioni derivanti dalle inevitabili approssimazioni. Infatti, se il metodo variazionale ha fornito in prima applicazione uno stato fondamentale $|\Psi_0\rangle$ approssimato, ciò si ripercuote su $|\Psi\rangle$ nella (1.14), che non risulta più ortogonale allo stato fondamentale esatto. Perciò la soluzione per il primo stato eccitato è necessariamente approssimata: l'approssimazione diventa via via peggiore per successive applicazioni nella ricerca degli altri stati eccitati.

Tuttavia in qualche caso particolare queste difficoltà sono facilmente aggirate e il metodo funziona altrettanto bene anche per il primo livello eccitato. Ciò si verifica per esempio quando la hamiltoniana H commuta con l'operatore di parità: così lo stato fondamentale ha parità opposta del primo livello eccitato e una scelta opportuna della parità delle funzioni di prova permette di esplorare solo il sottospazio di Hilbert nel quale viene a trovarsi il primo livello eccitato e per il quale questo rappresenta lo stato più basso in energia.

Esempio 1.1

Può essere interessante vedere un'applicazione del metodo variazionale alla determinazione dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. [4]

In questo caso (cfr. paragrafo V.8) si sa che l'autovalore d'energia si ottiene per $n = 1$, $l = m = 0$ e vale

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a}, \tag{1.16}$$

con

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

La corrispondente autofunzione in coordinate polari è

$$\Psi_0(r, \theta, \phi) = f(r) Y_{00}(\theta\phi),$$

dove

$$Y_{00}(\theta\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad f(r) = 2e^{-r/a}. \tag{1.17}$$

Se si sceglie in generale come funzione di prova

$$\Psi(r, \theta, \phi) = a^{-3/2} \frac{R(\rho)}{\rho} Y_{lm}(\theta\phi), \tag{1.18}$$

con la variabile adimensionale

$$\rho = \frac{r}{a},$$

[4] Albert Messiah: *Mécanique quantique*, Dunod, Parigi, 1959, vol. 2, pp. 656–659.

il valore di aspettazione della hamiltoniana risulta dalla (V.8.3):

$$E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = E_0 \frac{\displaystyle\int_0^\infty d\rho R^*(\rho)\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right] R(\rho)}{\displaystyle\int_0^\infty d\rho |R(\rho)|^2}, \tag{1.19}$$

dove ora E_0 è dato dalla (1.16). Essendo interessati allo stato fondamentale, conviene porre $l = m = 0$ nella (1.18) e attribuire alla funzione $R(\rho)$ una forma analitica esplicita, dipendente da qualche parametro variazionale: è altresì opportuno che $R(\rho)$ non presenti nodi. Si scelgano ad esempio le seguenti tre funzioni, tutte dipendenti da un solo parametro b:

$$\begin{cases} R_1(\rho) = \rho\, e^{-b\rho}, \\ R_2(\rho) = \dfrac{\rho}{b^2 + \rho^2}, \\ R_3(\rho) = \rho^2 e^{-b\rho}. \end{cases} \tag{1.20}$$

Tab. 1

	R_1	R_2	R_3
$N^2 = \langle\Psi\|\Psi\rangle$	$1/(4b^3)$	$\pi/(4b)$	$3/(4b^5)$
$E(b)/E_0$	$2b - b^2$	$(8b - \pi)/(2\pi b^2)$	$b - \frac{1}{3}b^2$
b_{min}	1	$\frac{1}{4}\pi$	$\frac{3}{2}$
min $E(b)$	E_0	$0.81 E_0$	$0.75 E_0$
$\frac{1}{N}R(\rho)\|_{b=b_{min}}$	$2\rho\, e^{-\rho}$	$\rho\left[\left(\frac{\pi}{4}\right)^2 + \rho^2\right]^{-1}$	$\frac{9\sqrt{2}}{4}\rho^2 e^{-\frac{3}{2}\rho}$
$\langle r\rangle$	$1.5\, a$	∞	$1.66\, a$
$\epsilon = 1 - \|\langle\Psi_0\|\Psi\rangle\|^2$	0	0.204	0.044

In questo modo l'energia E della (1.19) diventa una funzione di b: $E = E(b)$. Il metodo variazionale si traduce dunque nella ricerca del minimo di $E(b)$ in funzione di b e il valore b_{min} di b che minimizza $E(b)$ determina il valore approssimato per l'autovalore fondamentale.

In Tab. 1, insieme a quantità che intervengono nel calcolo variazionale, sono riportati i risultati per ciascuna delle scelte (1.20). Si tenga presenta che $R_1(\rho)$ ha il corretto andamento

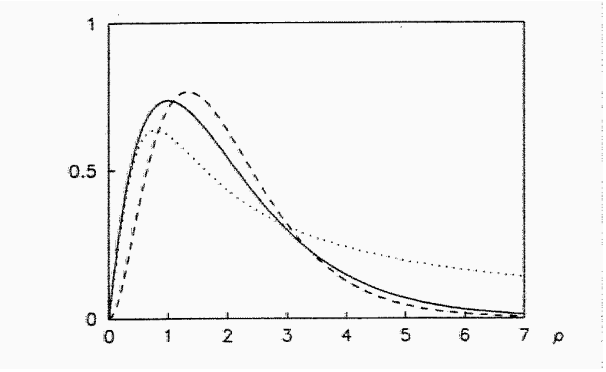

Fig. 1.1 Andamento radiale delle funzioni di prova per il calcolo dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno: linea piena, punteggiata e tratteggiata per le funzioni normalizzate corrispondenti rispettivamente alle funzioni R_1, R_2, R_3 definite nella (1.20).

asintotico per $\rho \to \infty$ e per $\rho \to 0$, mentre la $R_2(\rho)$ lo ha solo per $\rho \to 0$ e la $R_3(\rho)$ lo ha solo per $\rho \to \infty$. Questi diversi comportamenti si riflettono nei valori di E_0, $\langle r \rangle$ e ϵ. Il comportamento corretto all'origine è importante per E_0: dato che si tratta di uno stato legato, con energia potenziale negativa a piccole distanze, nella (1.19) pesano soprattutto i piccoli valori di ρ. Il comportamento corretto per $\rho \to \infty$ è importante nel calcolo del raggio medio $\langle r \rangle$: il calcolo del valore di aspettazione di r,

$$\langle r \rangle \equiv \frac{\displaystyle\int_0^\infty r^2 dr f^2(r)\, r}{\displaystyle\int_0^\infty r^2 dr f^2(r)},$$

fa intervenire soprattutto i valori grandi di r. Anche ϵ, che fornisce un'indicazione sulla bontà della funzione ottenuta come soluzione approssimata, attraverso il prodotto scalare $\langle \Psi_0 | \Psi \rangle$ è sensibile alla coda di $R(\rho)$ per $\rho \to \infty$. Il fatto che ϵ sia così piccolo per R_3 indica, come si vede in fig. 1.1, che R_1 e R_3 sono abbastanza simili tra di loro; tuttavia, fra le tre funzioni di prova scelte, R_3 fornisce il peggiore autovalore a causa del suo cattivo comportamento all'origine. Non deve stupire che R_1 trovi esattamente E_0, in quanto la scelta di questa funzione di prova è stata giudiziosa (buon comportamento all'origine, corretto andamento asintotico, giusto numero di nodi, ecc.) e al variare di b si può davvero ottenere l'autofunzione esatta.

Esempio 1.2

Il metodo variazionale consiste nella ricerca del minimo di $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ facendo variare $|\Psi\rangle$ all'interno dello spazio di Hilbert $\mathcal{H}$. Questa ricerca equivale all'applicazione di un operatore unitario U che, ruotando Ψ all'interno di $\mathcal{H}$ e conservandone la normalizzazione, renda nulla la variazione prima del valore di aspettazione di H:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | U^{-1} H U | \Psi \rangle = 0. \tag{1.21}$$

Scegliendo

$$U = \mathbb{1} + i\epsilon A, \tag{1.22}$$

dove A è un operatore autoaggiunto e ϵ è un parametro infinitesimale, ciò equivale a porre

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle - \langle\Psi|(\mathbb{1} - i\epsilon A)H(\mathbb{1} + i\epsilon A)|\Psi\rangle = 0,$$

cioè

$$\langle\Psi|[A, H]|\Psi\rangle = 0 \tag{1.23}$$

per qualsiasi operatore autoaggiunto A.

Data l'arbitrarietà dell'operatore A e tenendo presente l'equazione di moto per A nella descrizione di Heisenberg,

$$i\hbar\frac{dA}{dt} = [A, H], \tag{1.24}$$

si può quindi riconoscere che la (1.23) è equivalente a risolvere l'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari. Allo stesso tempo, la scelta particolare dell'operatore A nel definire la trasformazione unitaria U permette di restringere la ricerca del minimo di $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ a una classe di $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$, secondo prescelti criteri di opportunità. Questa possibilità sarà utilizzata nel paragrafo X.8 (Esempio X.8.1).

VIII.2 Perturbazioni indipendenti dal tempo

Quando non si sa risolvere esattamente l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana H è spesso conveniente spezzare H nella somma di due contributi:

$$H = H_0 + V. \tag{2.1}$$

La scelta di H_0 va fatta in modo che si possano determinare in modo esatto i suoi autostati e autovalori. Inoltre, H_0 e V devono operare separatamente sullo stesso spazio di Hilbert di H. Così si può utilizzare l'insieme degli autostati di H_0 come una base di riferimento e considerare V, che qui si ritiene indipendente dal tempo, come un termine che ha piccoli effetti sulla situazione descritta da H_0. Se ciò è possibile, V viene trattata come una *perturbazione indipendente dal tempo* che introduce *piccole* correzioni allo spettro degli autovalori di H_0. La definizione quantitativa di quanto piccola deve essere la perturbazione risulta dalla condizione di applicabilità del metodo, che verrà imposta nel paragrafo seguente con l'eq. (3.6).

Sia dunque

$$H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle \tag{2.2}$$

l'equazione agli autovalori per H_0, che si ritiene risolta con $|n\rangle$ *normalizzato* e *non degenere*. Allora l'equazione agli autovalori per H,

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \tag{2.3}$$

si riscrive

$$H_0|\Psi\rangle = (E - V)|\Psi\rangle. \tag{2.4}$$

Per un ϵ reale qualsiasi risulta

$$(\epsilon - H_0)|\Psi\rangle = (\epsilon - E + V)|\Psi\rangle, \tag{2.5}$$

cioè anche, formalmente,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\epsilon - H_0}(\epsilon - E + V)|\Psi\rangle. \tag{2.6}$$

La (2.6) è solo una soluzione formale, in quanto $|\Psi\rangle$ compare anche a secondo membro; inoltre la presenza del denominatore $\epsilon - H_0$ fa perdere di significato all'espressione ogni qual volta si scegliesse ϵ in coincidenza di un autovalore di H_0.

Si supponga di voler vedere l'effetto della perturbazione V sullo stato $|n\rangle$. Per dare significato alla (2.6) anche per un valore di E in prossimità di $E_n^{(0)}$, conviene introdurre l'operatore di proiezione,

$$Q = \mathbb{1} - |n\rangle\langle n\,|, \tag{2.7}$$

che esclude lo stato $|n\rangle$. Allora, assumendo per lo stato $|\Psi\rangle$ la condizione di normalizzazione

$$\langle n\,|\Psi\rangle = 1, \tag{2.8}$$

l'identità

$$|\Psi\rangle = |n\rangle + Q|\Psi\rangle \tag{2.9}$$

può essere riscritta sostituendo la (2.6) a secondo membro:

$$|\Psi\rangle = |n\rangle + \frac{Q}{\epsilon - H_0}(\epsilon - E + V)|\Psi\rangle. \tag{2.10}$$

Se succedesse che per $\epsilon = E_n^{(0)}$ lo stato $(\epsilon - E + V)|\Psi\rangle$ fosse proporzionale a $|n\rangle$, l'operatore Q nella (2.10) è in grado di cancellare la singolarità conseguente, in quanto

$$\frac{Q}{\epsilon - H_0}|n\rangle = 0, \tag{2.11}$$

e la (2.10) risulta regolare.

Alla (2.10) si può dare soluzione esplicita con metodo *iterativo*, sostituendo cioè a $|\Psi\rangle$ nel secondo membro l'intera espressione di $|\Psi\rangle$ per iterazioni successive. Si ottiene così uno sviluppo in serie:

$$|\Psi\rangle = \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{\epsilon - H_0}(\epsilon - E + V) \right\}^r |n\rangle. \tag{2.12}$$

La convergenza di tale sviluppo in serie è ovviamente legata al carattere di "piccola perturbazione" che V assume rispetto a H_0.

Lo stato $|n\rangle$ è uno qualsiasi degli autostati di H_0 e quindi il metodo consente di trovare *qualsiasi* autostato di H a partire dagli autostati di H_0. Si tenga presente che, per la (2.8) lo stato $|\Psi\rangle$ *non* è normalizzato a 1.

Per il corrispondente autovalore E di energia basta fare il prodotto scalare della (2.4) con $\langle n\,|$:

$$\langle n\,|H_0|\Psi\rangle = \langle n\,|E - V|\Psi\rangle, \tag{2.13}$$

cioè

$$E - E_n^{(0)} = \langle n\,|V|\Psi\rangle, \tag{2.14}$$

dove si è fruito della condizione di normalizzazione (2.8). Si può allora ottenere uno sviluppo in serie anche per E, sostituendo la (2.12) nella (2.14):

$$E = E_n^{(0)} + \langle n\,|V \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{\epsilon - H_0}(\epsilon - E + V) \right\}^r |n\rangle. \tag{2.15}$$

A seconda della scelta di ϵ nella (2.12) e nella (2.15), si possono avere forme diverse di sviluppo. Per

$$\epsilon = E_n^{(0)} \tag{2.16}$$

si ottiene lo sviluppo di Rayleigh-Schrödinger, [5] mentre per

$$\epsilon = E \tag{2.17}$$

si ricava lo sviluppo di Brillouin-Wigner. [6] Questi sviluppi vengono esaminati nei prossimi paragrafi.

---

[5] J.W. Strutt (Baron Rayleigh): *The Theory of Sound*, *loc. cit.* (n. 7. p. 228), vol. 1, p. 113–114.
E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung) [Quantizzazione come problema agli autovalori (Terza comunicazione)]*, Annalen der Physik **80** (1926) 437–490.

[6] L.N. Brillouin: *Les problèmes de perturbations et les champs self-consistents [I problemi di perturbazione e i campi autoconsistenti]*, Journal de Physique et le Radium **3** (1932) 373–389; E.P. Wigner: *On a Modification of the Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory [Una modifica della teoria delle perturbazioni di Rayleigh-Schrödinger]*, Matematikai és Termeszéttudományi Értesitö (Budapest) [Mathematischer und naturwissenschaftlicher Anzeiger der ungarischen Akademie der Wissenschaften (Budapest)] **53** (1935) 475.
Per un'estensione del teorema di Wigner nella soluzione del problema agli autovalori, si veda il lavoro di Per-Olov Löwdin: *Studies in Perturbation Theory. IV. Solution of Eigenvalue Problem by Projection Operator Formalism [Studi in teoria delle perturbazioni. IV. Soluzione del problema agli autovalori mediante il formalismo degli operatori di proiezione]*, Journal of Mathematical Physics **3** (1962) 969–982.

VIII.3 Lo sviluppo di Rayleigh-Schrödinger

Nello sviluppo di Rayleigh-Schrödinger si assume la (2.16), per cui la (2.12) diventa

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} \left(E_n^{(0)} - E + V \right) \right\}^r |n\rangle \\ &= |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \ . \end{aligned} \tag{3.1}$$

Il termine r-esimo $|\Psi^{(r)}\rangle$ dello sviluppo (3.1) contiene il contributo della potenza r-esima della perturbazione V. È immediato trovare

$$|\Psi^{(0)}\rangle = |n\rangle, \tag{3.2}$$

cioè all'ordine zero nella perturbazione V lo stato $|\Psi\rangle$ coincide con l'autostato imperturbato $|n\rangle$ di H_0 da cui si parte. Al primo ordine in V si ottiene

$$\begin{aligned} |\Psi^{(1)}\rangle &= \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} \left(E_n^{(0)} - E + V \right) |n\rangle = \left(E_n^{(0)} - E \right) \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} |n\rangle + \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} V|n\rangle \\ &= \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} V|n\rangle = \sum_m \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} |m\rangle\langle m|V|n\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle. \end{aligned}$$

Questo risultato può anche riscriversi

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} |m\rangle, \tag{3.3}$$

dove i coefficienti $c_m^{(1)}$ sono così definiti:

$$c_m^{(1)} = \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{3.4}$$

Naturalmente perché lo sviluppo (3.1) converga i termini dello sviluppo devono dare contributi via via decrescenti. Ciò è garantito dalla seguente condizione necessaria:

$$|c_m^{(1)}| \ll 1. \tag{3.5}$$

Essa equivale a porre

$$|\langle m|V|n\rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \tag{3.6}$$

La (3.6) rappresenta la condizione di applicabilità alla (2.1) del metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo. La (3.6) significa che la perturbazione si limita ad alterare i livelli energetici imperturbati di H_0, senza sconvolgerne l'ordine.

Corrispondentemente, con la scelta (2.16), lo sviluppo (2.15) per l'energia diventa

$$\begin{aligned} E &= E_n^{(0)} + \langle n\,|V \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} \left(E_n^{(0)} - E + V \right) \right\}^r |n\rangle \\ &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots . \end{aligned} \tag{3.7}$$

Si trova subito la correzione $E_n^{(1)}$ al primo ordine in V,

$$E_n^{(1)} = \langle n\,|V|n\rangle, \tag{3.8}$$

che conferma, per la (3.6), il carattere di semplice perturbazione alla successione dei livelli energetici di H_0 introdotta da V. Al secondo ordine in V si ottiene

$$E_n^{(2)} = \langle n\,|V \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} \left(E_n^{(0)} - E + V \right) |n\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n\,|V|k\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{3.9}$$

Si osservi che per l'autovalore più basso, $E_n^{(0)} = E_0^{(0)}$, si ottiene sempre $E_n^{(2)} < 0$.

Naturalmente si può spingere anche il calcolo di $|\Psi\rangle$ al secondo ordine nella perturbazione V:

$$\begin{aligned} |\Psi^{(2)}\rangle &= \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} \left(E_n^{(0)} - E + V \right) \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} \left(E_n^{(0)} - E + V \right) |n\rangle \\ &= \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k\rangle\langle k| \left(E_n^{(0)} - E + V \right) |l\rangle \frac{1}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \langle l| \left(E_n^{(0)} - E + V \right) |n\rangle \\ &= \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \delta_{kl} \left(E_n^{(0)} - E \right) \frac{\langle k|V|n\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right)^2} |k\rangle \\ &\qquad + \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\langle k|V|l\rangle\langle l|V|n\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \left(E_n^{(0)} - E_l^{(0)} \right)} |k\rangle \\ &= \sum_{k \neq n} \left(E_n^{(0)} - E \right) \frac{\langle k|V|n\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right)^2} |k\rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\langle k|V|l\rangle\langle l|V|n\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \left(E_n^{(0)} - E_l^{(0)} \right)} |k\rangle. \end{aligned}$$

In questo risultato compare ancora il valore incognito E. D'altra parte $|\Psi^{(2)}\rangle$ deve essere di secondo ordine in V, per cui si può approssimare E con il suo valore ottenuto al primo ordine in V, cioè

$$E_n^{(0)} - E = -\langle n\,|V|n\rangle,$$

con il risultato finale:

$$|\Psi^{(2)}\rangle = \sum_{k \neq n} c_k^{(2)} |k\rangle, \tag{3.10}$$

$$c_k^{(2)} = \sum_{l \neq n,k} \frac{\langle k|V|l\rangle\langle l|V|n\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_l^{(0)}\right)} + \frac{\langle k|V|n\rangle\left[\langle k|V|k\rangle - \langle n\,|V|n\rangle\right]}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)^2}. \tag{3.11}$$

In definitiva, al secondo ordine in V, lo stato (3.1) diventa

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle, \tag{3.12}$$

dove

$$c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)}, \tag{3.13}$$

$$c_m^{(0)} = \delta_{nm}, \tag{3.14}$$

e $c_m^{(1)}$, $c_m^{(2)}$ sono dati in (3.4) e in (3.11). Per costruzione, data la (2.8), $|\Psi\rangle$ non è a priori normalizzato, ma deve essere normalizzato a posteriori.

Esempio 3.1

Questo esempio dimostra l'analogia esistente tra gli sviluppi classici in serie di potenze e lo sviluppo di Rayleigh-Schrödinger

Si consideri la hamiltoniana di oscillatore armonico lineare,

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \tfrac{1}{2}Kx^2, \tag{3.15}$$

cui viene aggiunto un piccolo termine di potenziale, ancora armonico:

$$V = \tfrac{1}{2}bx^2, \quad b \ll K. \tag{3.16}$$

È ovvio in questo caso il risultato esatto per lo spettro di

$$H = H_0 + V, \tag{3.17}$$

cioè

$$E_n = \hbar\omega'\left(n + \tfrac{1}{2}\right), \tag{3.18}$$

con

$$\omega' = \sqrt{\frac{K+b}{m}} = \omega\sqrt{1 + \frac{b}{K}}, \tag{3.19}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}. \tag{3.20}$$

È però interessante considerare V come una perturbazione, applicare il metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo secondo lo sviluppo di Rayleigh-Schrödinger e confrontarne i risultati ai

vari ordini in V con quelli che si ottengono sviluppando la (3.19) in serie di potenze di b/K. Per l'energia (3.18) lo sviluppo in serie fornisce:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \tfrac{1}{2}\right)\left[1 + \frac{1}{2}\frac{b}{K} - \frac{1}{8}\frac{b^2}{K^2} + \dots\right]. \tag{3.21}$$

Al primo ordine in V nello sviluppo di Rayleigh-Schrödinger risulta

$$E_n^{(1)} = \langle n\,|V|n\rangle = \tfrac{1}{2}b\langle n\,|x^2|n\rangle.$$

Ricordando la relazione (VI.3.11) e le proprietà degli operatori di creazione e di distruzione (VI.2.16), (VI.2.17) e (VI.2.14), si ha

$$\langle n\,|x^2|k\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \times \begin{cases} \sqrt{(k+1)(k+2)}, & n = k+2, \\ (2k+1), & n = k, \\ \sqrt{k(k-1)}, & n = k-2, \\ 0, & \text{altrimenti}, \end{cases} \tag{3.22}$$

per cui infine risulta

$$E_n^{(1)} = \hbar\omega\left(n + \tfrac{1}{2}\right)\frac{1}{2}\frac{b}{m\omega^2} = \hbar\omega\left(n + \tfrac{1}{2}\right)\frac{1}{2}\frac{b}{K}. \tag{3.23}$$

Similmente, al secondo ordine si trova

$$E_n^{(2)} = \hbar\omega\left(n + \tfrac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{8}\frac{b^2}{K^2}\right), \tag{3.24}$$

che, come previsto, è negativo. Ordine per ordine, ogni termine dello sviluppo di Rayleigh-Schrödinger per il valore di energia perturbato coincide con il corrispondente termine dello sviluppo (3.21) in serie di potenze di b/K.

Anche gli autostati di H sono noti esattamente. In particolare, lo stato fondamentale (VI.2.23) risulta

$$u_0(x) = \langle x|0\rangle = \sqrt{\frac{\alpha'}{\sqrt{\pi}}}e^{-\alpha'^2x^2/2}, \tag{3.25}$$

dove

$$\alpha'^2 = \frac{m\omega'}{\hbar} = \alpha^2\sqrt{1 + \frac{b}{K}}, \tag{3.26}$$

$$\alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar}. \tag{3.27}$$

Procedendo come per l'energia, si può sviluppare in serie di potenze di b/K. Al primo ordine, la (3.25) diventa

$$u_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}e^{-\alpha^2x^2/2}\left[1 - \frac{1}{4}\frac{b}{K}\left(\alpha^2x^2 - \tfrac{1}{2}\right)\right]. \tag{3.28}$$

Il calcolo perturbativo al primo ordine in V secondo la (3.4) fornisce

$$c_k^{(1)} = \frac{\langle k|V|0\rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} = -\tfrac{1}{2} b \frac{\langle k|x^2|0\rangle}{k\hbar\omega}$$

e, per la (3.22), si ha

$$\begin{aligned} c_k^{(1)} &= -\tfrac{1}{2} b \frac{1}{k\hbar\omega} \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{2}\delta_{k2} \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{8} \frac{b}{K} \delta_{k2}. \end{aligned}$$

Pertanto, al primo ordine in V, la funzione dello stato fondamentale diventa

$$\begin{aligned} u_0'(x) &= \langle x|0\rangle - \frac{\sqrt{2}}{8} \frac{b}{K} \langle x|2\rangle \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2/2} - \frac{\sqrt{2}}{8} \frac{b}{K} \sqrt{\frac{\alpha}{8\sqrt{\pi}}} (4\alpha^2 x^2 - 2) e^{-\alpha^2 x^2/2} \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2/2} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{b}{K} \left(\alpha^2 x^2 - \tfrac{1}{2} \right) \right], \end{aligned}$$

che coincide con la (3.28).

Esempio 3.2

Si consideri una particella soggetta alla hamiltoniana [7] (fig. 3.1)

$$H = \begin{cases} \dfrac{p^2}{2m} + \tfrac{1}{2} m\omega^2 x^2, & |x| < a, \\ \dfrac{p^2}{2m} + \tfrac{1}{2} m\omega^2 a^2, & |x| > a. \end{cases} \tag{3.29}$$

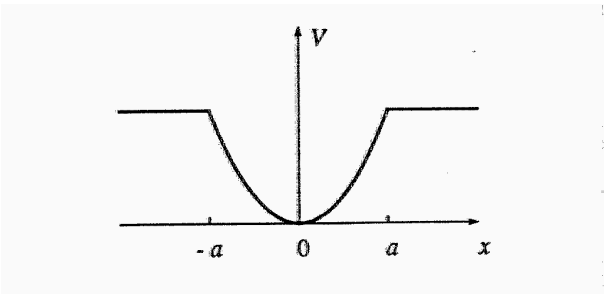

Fig. 3.1

[7] Harry A. Mavromatis: *Exercises in Quantum Mechanics. A Collection of Illustrative Problems and Their Solutions*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1987, pp. 120–121.

Tale hamiltoniana può riscriversi

$$H = H_0 + V, \tag{3.30}$$

dove

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \tfrac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{3.31}$$

è l'usuale hamiltoniana di un oscillatore armonico lineare con autofunzioni $u_n(x) = \langle x|n\rangle$ e autovalori $E_n^{(0)} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$. Il potenziale

$$V = \begin{cases} 0, & |x| < a, \\ -\frac{1}{2}m\omega^2(x^2 - a^2), & |x| > a, \end{cases} \tag{3.32}$$

può essere considerato un potenziale perturbativo.

Al primo ordine in V i livelli di H risultano

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n\,|V|n\rangle, \tag{3.33}$$

dove

$$\langle n\,|V|n\rangle = -\tfrac{1}{2}m\omega^2\, 2\int_a^{+\infty} dx\,(x^2 - a^2)u_n^2(x). \tag{3.34}$$

Anche se la hamiltoniana H possiede una porzione di spettro continuo, la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo al primo ordine fornisce solo valori discreti per l'energia. Questo è un esempio delle limitazioni intrinseche del metodo. In realtà esso può essere applicato solo per energie $E \ll \frac{1}{2}m\omega^2 a^2$; solo nel limite $a \to +\infty$, per cui si ritrova l'oscillatore armonico lineare, esso fornisce gli autovalori corretti $E_n^{(0)}$. Invece per $a < +\infty$ si ha $E_n < E_n^{(0)}$. Ciò è dovuto al fatto che la particella può trovarsi nella regione $x > a$ con maggiore probabilità nel caso di un potenziale $V = \frac{1}{2}m\omega^2 a^2$ che non nel caso di un potenziale $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$: di conseguenza, l'associata lunghezza d'onda è maggiore e il vettore d'onda $k = 1/\lambda$ è minore. Perciò anche l'energia, che è proporzionale a k^2, è minore.

Esercizio 3.1

Risolvere l'Esercizio V.4.3 per lo stato fondamentale col metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo al secondo ordine e confrontare il risultato con quello esatto.

VIII.4 Calcolo perturbativo per due livelli vicini

Il metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo esposto al paragrafo VIII.2 si basa sull'ipotesi fondamentale che lo spettro imperturbato non sia degenere. Ciò è rilevante in particolare nel caso dello sviluppo di Rayleigh-Schrödinger, sia perché altrimenti non si può soddisfare la (3.6), sia perché in tutti i denominatori dei termini dello sviluppo compaiono differenze tra valori di energia imperturbata che possono annullarsi in presenza di degenerazione.

Si supponga ad esempio che ci siano due valori $E_1^{(0)}$ e $E_2^{(0)}$ prossimi tra di loro. Se si è interessati a conoscere la perturbazione del livello $|1\rangle$ al primo ordine, nella somma che compare nella (3.3) il contributo dello stato $|2\rangle$ diventa dominante su tutti gli altri, in quanto il corrispondente coefficiente $c_2^{(1)}$ della (3.4) diventa molto maggiore degli altri. In pratica allora la soluzione $|\Psi\rangle$ diventa semplicemente una sovrapposizione di $|1\rangle$ e $|2\rangle$:

$$|\Psi\rangle = a|1\rangle + b|2\rangle. \tag{4.1}$$

Per conoscere i coefficienti a e b non è necessario quindi ricorrere al metodo perturbativo, in quanto l'equazione agli autovalori (2.3) diventa un sistema di due equazioni algebriche per le due incognite a e b:

$$\begin{cases} \left[E_1^{(0)} - E + \langle 1|V|1\rangle\right] a + \langle 1|V|2\rangle b = 0, \\ \langle 2|V|1\rangle a + \left[E_2^{(0)} - E + \langle 2|V|2\rangle\right] b = 0. \end{cases} \tag{4.2}$$

La condizione di risolubilità per il sistema (4.2) impone

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} - E + \langle 1|V|1\rangle & \langle 1|V|2\rangle \\ \langle 2|V|1\rangle & E_2^{(0)} - E + \langle 2|V|2\rangle \end{vmatrix} = 0. \tag{4.3}$$

La (4.3) si traduce in un'equazione di secondo grado per E, le cui soluzioni si possono indicare con E_1 e E_2 e sono date dalla relazione

$$E_{1,2} = \tfrac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \tfrac{1}{2}\left[(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2\right]^{1/2}. \tag{4.4}$$

Nella (4.4) il segno + (−) si riferisce al livello 1 (2) e intervengono solo le quantità

$$E_1^{(0)} + \langle 1|V|1\rangle = \langle 1|H|1\rangle \equiv H_{11}, \qquad E_2^{(0)} + \langle 2|V|2\rangle = \langle 2|H|2\rangle \equiv H_{22}, \tag{4.5}$$

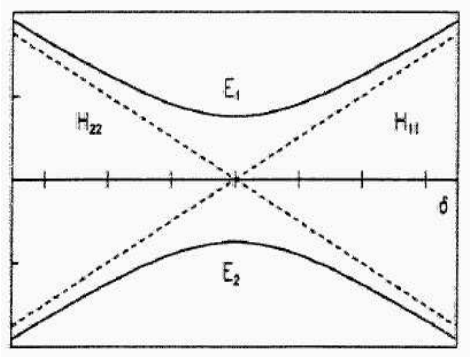

Fig. 4.1 Separazione di due livelli imperturbati degeneri provocata dalla perturbazione.

che rappresentano la correzione al primo ordine in V per l'energia dei due livelli interessati, e l'elemento di matrice dell'interazione,

$$\langle 1|V|2\rangle = \langle 1|H|2\rangle \equiv H_{12} = H_{21}^*, \tag{4.6}$$

che accoppia tra di loro i due livelli imperturbati. Le soluzioni (4.4) sono riportate in fig. 4.1 in funzione della separazione

$$\delta = H_{11} - H_{22} \tag{4.7}$$

tra i due livelli perturbati al primo ordine. L'effetto dell'accoppiamento è dunque quello di separare le due soluzioni.

Una volta noti i valori di energia (4.4), si può trovare per ciascuno di essi la soluzione (4.1) che soddisfa al sistema (4.2). Dalla prima delle (4.2) si ricava

$$\frac{a}{b} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}}. \tag{4.8}$$

Sostituendo i valori di E dalla (4.4), si ottiene

$$\begin{aligned}
\frac{a}{b} &= H_{12}\left\{\tfrac{1}{2}(H_{11}+H_{22}) \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} - H_{11}\right\}^{-1} \\
&= H_{12}\left\{\tfrac{1}{2}(H_{22}-H_{11}) \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}\right\}^{-1} \\
&= \frac{2H_{12}}{H_{22}-H_{11}}\left\{1 \mp \sqrt{1 + \frac{4|H_{12}|^2}{(H_{11}-H_{22})^2}}\right\}^{-1}.
\end{aligned}$$

Conviene definire

$$\tan\beta = \frac{2H_{12}}{\delta}, \tag{4.9}$$

in modo che il rapporto a/b si può riscrivere

$$\begin{aligned}
\frac{a}{b} &= -\tan\beta\left[1 \mp \sqrt{1+\tan^2\beta}\right]^{-1} = -\tan\beta\left[1 \mp \frac{1}{\cos\beta}\right]^{-1} = -\frac{\sin\beta}{\cos\beta \mp 1} \\
&= -\frac{2\sin\frac{1}{2}\beta\cos\frac{1}{2}\beta}{\cos^2\frac{1}{2}\beta - \sin^2\frac{1}{2}\beta \mp 1},
\end{aligned}$$

e quindi in definitiva, in corrispondenza dei due valori E_1 e E_2, la (4.8) fornisce le soluzioni

$$\left(\frac{a}{b}\right)_1 = \cot\tfrac{1}{2}\beta, \qquad \left(\frac{a}{b}\right)_2 = -\tan\tfrac{1}{2}\beta, \tag{4.10}$$

cioè

$$\begin{cases} |\Psi_1\rangle = \quad \cos\frac{1}{2}\beta|1\rangle + \sin\frac{1}{2}\beta|2\rangle, \\ |\Psi_2\rangle = -\sin\frac{1}{2}\beta|1\rangle + \cos\frac{1}{2}\beta|2\rangle, \end{cases} \tag{4.11}$$

che sono automaticamente normalizzati e ortogonali tra di loro.

La sovrapposizione degli stati $|1\rangle$ e $|2\rangle$ che fornisce la soluzione (4.11) dipende dall'angolo $\frac{1}{2}\beta$, cioè dal rapporto tra l'accoppiamento H_{12} e la separazione δ dei livelli perturbati al primo ordine. Si possono allora distinguere due casi estremi.

1) Sia $|H_{12}| \ll |\delta|$.

Questo caso si riferisce a un debole accoppiamento tra i livelli imperturbati e rientra nelle ipotesi per la validità dello sviluppo perturbativo. Infatti la (4.4) fornisce

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{\delta}, \\ E_2 &= H_{22} - \frac{|H_{12}|^2}{\delta}, \end{aligned} \tag{4.12}$$

che è un risultato in accordo con le (3.7), (3.8) e (3.9). Corrispondentemente per lo stato perturbato risulta

$$\beta \simeq 0 \tag{4.13}$$

e quindi, come prevedibile,

$$|\Psi_1\rangle \simeq |1\rangle, \qquad |\Psi_2\rangle \simeq |2\rangle. \tag{4.14}$$

2) Sia $|H_{12}| \gg |\delta|$.

In questo caso l'accoppiamento è molto forte rispetto alla separazione dei due livelli, anche perturbati al primo ordine. La (4.4) fornisce

$$E_{1,2} = \tfrac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \left\{ |H_{12}| + \frac{\delta^2}{8|H_{12}|} \right\}, \tag{4.15}$$

che, nel limite $|\delta| \to 0$, produce

$$E_1 - E_2 = 2|H_{12}|. \tag{4.16}$$

La perturbazione introduce un effetto repulsivo che è in grado di rimuovere la degenerazione (fig. 4.1). Inoltre, ora è

$$\beta \simeq \tfrac{1}{2}\pi, \tag{4.17}$$

per cui si ottiene il *massimo* miscelamento tra gli stati imperturbati:

$$\begin{cases} |\Psi_1\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[|1\rangle + |2\rangle\right], \\ |\Psi_2\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[|2\rangle - |1\rangle\right]. \end{cases} \tag{4.18}$$

Naturalmente questo metodo, essenzialmente basato sulla risoluzione dell'equazione secolare (4.2), può facilmente estendersi in linea di principio al caso di N livelli vicini o degeneri, sviluppando su di essi la soluzione come si è fatto nella (4.1) per i due livelli qui considerati.

VIII.5 Lo sviluppo di Brillouin-Wigner

Nello sviluppo di Brillouin-Wigner si assume la (2.17) per gli sviluppi (2.12) e (2.15). Perciò la (2.12) si riscrive

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{r=0}^{\infty}\left\{\frac{Q}{E-H_0}V\right\}^r |n\rangle \\ &= |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \ldots, \end{aligned} \tag{5.1}$$

dove

$$\begin{aligned} |\Psi^{(0)}\rangle &= |n\rangle, \\ |\Psi^{(1)}\rangle &= \frac{Q}{E-H_0}V|n\rangle, \\ |\Psi^{(2)}\rangle &= \frac{Q}{E-H_0}V\frac{Q}{E-H_0}V|n\rangle. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Corrispondentemente, dalla (2.15) per l'energia si ha

$$\begin{aligned} E &= E_n^{(0)} + \langle n\,|V\sum_{r=0}^{\infty}\left\{\frac{Q}{E-H_0}V\right\}^r |n\rangle \\ &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \ldots, \end{aligned} \tag{5.3}$$

dove

$$E_n^{(1)} = \langle n\,|V|n\rangle, \tag{5.4}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n}\frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{E-E_m^{(0)}}. \tag{5.5}$$

Al primo ordine dunque la correzione all'energia $E_n^{(1)}$ nello sviluppo di Brillouin-Wigner è il valore di aspettazione di V sullo stato imperturbato e coincide con quella dello sviluppo

di Rayleigh-Schrödinger. Invece in generale nello sviluppo di Brillouin-Wigner compare nel denominatore il valore E esatto. Apparentemente ciò è una difficoltà, in quanto lo sviluppo (5.3) diventa un'equazione implicita per E: le soluzioni vanno in un certo senso ricercate in modo auto-compatibile, cioè l'energia che risolve lo sviluppo perturbativo è la stessa che deve comparire nei denominatori dei termini dello sviluppo. Però il metodo è lo stesso utile. Si consideri ad esempio il caso di livelli molto vicini tra di loro, con un valore di aspettazione di V su entrambi gli stati imperturbati che sia identicamente nullo: $\langle 1|V|1\rangle = \langle 2|V|2\rangle = 0$. Allora, al secondo ordine in V, la (5.3) fornisce

$$E = E_1^{(0)} + \frac{|\langle 1|V|2\rangle|^2}{E - E_2^{(0)}}, \tag{5.6}$$

che può scriversi nella forma

$$\begin{vmatrix} E - E_1^{(0)} & \langle 1|V|2\rangle \\ \langle 2|V|1\rangle & E - E_2^{(0)} \end{vmatrix} = 0. \tag{5.7}$$

Confrontando la (5.7) con la (4.3) si vede che si è ritrovata la condizione di risolubilità per il caso di stati degeneri o quasi degeneri nello schema di Rayleigh-Schrödinger. Però le due radici danno in questo caso gli autovalori esatti e la soluzione nello schema di Brillouin-Wigner fornisce un risultato più accurato del termine all'ordine perturbativo corrispondente dello sviluppo di Rayleigh-Schrödinger.

Lo schema di Brillouin-Wigner allora si presta bene per uno studio preliminare di sistemi per i quali il contributo al primo ordine in V all'energia sia nullo e la situazione imperturbata presenti livelli degeneri o quasi degeneri. Ciò si verifica per esempio nello studio di sistemi a molte particelle quando si vogliono introdurre correzioni perturbative al metodo di Hartree-Fock (v. paragrafo X.8). Inoltre, la soluzione (5.1), che deriva dalla (2.10) con la (2.17), può riscriversi in generale nella forma

$$|\Psi\rangle = |n\rangle + \frac{Q}{E - H_0} V|\Psi\rangle, \tag{5.8}$$

che permette di estendere la sua applicabilità non solo alla parte discreta, ma anche a quella continua dello spettro di H_0. Come tale, la (5.8) viene per esempio utilizzata per la soluzione di problemi d'urto (v. paragrafo XII.3, eq. (XII.3.1)).

Capitolo IX

Lo spin

Lo studio quantistico di una particella carica sottoposta all'azione di un campo magnetico pone interessanti problemi da un punto di vista sia concettuale, sia formale. L'equazione di Schrödinger per una particella viene a dipendere esplicitamente dal potenziale vettore che origina il campo magnetico e che classicamente non è osservabile. Ne risulta una sensibilità al potenziale vettore da parte della funzione d'onda che, per salvaguardare i postulati interpretativi e l'equazione di continuità associata all'equazione di Schrödinger, richiede una ridefinizione contestuale della funzione stessa quando si operino trasformazioni di gauge sui potenziali elettromagnetici. D'altra parte la dipendenza della soluzione particolare dal potenziale vettore adottato apre la strada a uno studio dell'effetto prodotto dal campo magnetico che va sotto il nome di effetto di Aharonov-Bohm [1] e che è tuttora oggetto d'indagine sperimentale e di riflessione.

Un secondo aspetto importante messo in luce dall'azione del campo magnetico su di una particella carica è l'evidenza di un nuovo grado di libertà interno, chiamato *spin*, senza analogo classico, di cui sono dotate particelle come per esempio l'elettrone. L'effetto di un campo magnetico su particelle cariche in moto era ben noto anche prima dell'avvento della meccanica quantistica. In particolare le ricerche di Pieter Zeeman (1865–1943) sulle proprietà magneto-ottiche della materia avevano messo in luce negli anni 1896–1897 un infittirsi delle righe degli spettri atomici dovute a sdoppiamenti multipli delle righe stesse in presenza di campo magnetico. [2] In questa sede non è possibile entrare nei dettagli della fenomenologia di questo effetto: come hanno mostrato Hendrik Antoon Lorentz (1853–1928) e Joseph Larmor (1857–1942), in larga misura l'effetto è spiegabile anche in termini classici ipotizzando che l'orbita dell'elettrone sottoposta al campo magnetico si comporti

[1] Yu. Aharonov e D. Bohm: *Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory [Significato dei potenziali elettromagnetici nella teoria quantistica]*, Physical Review **115** (1959) 485–491; *Further Considerations on Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory [Ulteriori considerazioni sui potenziali elettromagnetici nella teoria quantistica]*, Physical Review **123** (1961) 1511–1524.
Tuttavia, il problema associato all'arbitrarietà del potenziale vettore era già stato affrontato nel calcolo dell'indice di rifrazione in ottica elettronica e del cammino ottico di un elettrone in presenza di campo magnetico.
W. Ehrenburg e R.E. Siday: *The refractive index in electron optics and the principles of dynamics [L'indice di rifrazione in ottica elettronica e i principi della dinamica]*, Proceedings of the Physical Society (London) **B62** (1949) 8–21.

[2] P. Zeeman: *On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance [Influenza del campo magnetico sulla natura della luce emessa da una sostanza]*, Philosophical Magazine **43** (1897) 226–239.

come una spira percorsa da corrente. [3] In questo capitolo si considera l'effetto Zeeman al puro scopo di capirne soprattutto alcuni aspetti collegati con quello definito anomalo da Alfred Landé (1888–1975) [4] e interpretabili solo postulando il nuovo grado di libertà di spin.

L'ipotesi dello spin dell'elettrone fu introdotta nel 1925 da George Eugene Uhlenbeck (1900–1988) e Samuel Abraham Goudsmit (1902–1978). [5] L'idea si basava anche sui risultati dell'esperimento condotto da Otto Stern e Walter Gerlach (cfr. paragrafo II.5): oltre a permettere la prima misura del magnetone di Bohr, lo sdoppiamento del fascio atomico provocato dall'interazione degli elettroni con un campo magnetico chiaramente indicava la quantizzazione a due valori dei possibili orientamenti della direzione dello spin nello spazio. [6]

Il fisico viennese Wolfgang Pauli (1900–1958) ha studiato per primo lo spin in un ambito non relativistico, introducendolo nella formulazione quantistica come un operatore senza analogo classico e scrivendo l'equazione di Schrödinger per una particella dotata di spin in interazione col campo magnetico. [7] In realtà lo spin ha un'origine relativistica, messa in luce da Dirac nel discutere l'equazione relativistica da lui proposta per l'elettrone; una riduzione non relativistica dell'equazione di Dirac per l'elettrone in presenza di campo magnetico diventa l'equazione di Pauli. [8]

Lo spin ha le proprietà di un momento angolare intrinseco e si somma al momento angolare classico. Si pone perciò il problema della composizione di due momenti angolari e dello studio degli effetti di interazione tra il moto della particella e il suo grado di libertà interno di spin, responsabili di una struttura fine delle righe degli spettri atomici.

---

[3] H.A. Lorentz: *Über den Einfluss magnetischen Kräfte auf die Emission des Lichtes [Influenza della forza magnetica sull'emissione della luce]*, Annalen der Physik **63** (1897) 278–284.
J. Larmor: *On the theory of the magnetic influence on spectra; and on the radiation from moving ions [Teoria dell'influenza magnetica sugli spettri e sulla radiazione da parte di ioni in moto]*, Philosophical Magazine **44** (1897) 503–512.

[4] Lo sdoppiamento delle righe provocate dalla presenza di un campo magnetico esterno poteva essere in larga misura spiegato mediante le leggi dell'elettromagnetismo classico. Tuttavia lo sdoppiamento di alcune righe dei metalli alcalini, come le righe D_1 e D_2 del sodio, non è comprensibile classicamente, come sottolineato da Landé.
A. Landé: *Über den anomalen Zeemaneffekt. I [Effetto Zeeman anomalo. I]*, Zeitschrift für Physik **5** (1921) 231–241; *Über den anomalen Zeemaneffekt. II [Effetto Zeeman anomalo. II]*, Zeitschrift für Physik **7** (1921) 398–405.

[5] G.E. Uhlenbeck e S.A. Goudsmit: *Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons [Sostituzione dell'ipotesi di uno sforzo non meccanico con un postulato riguardante il comportamento interno di ogni singolo elettrone]*, Die Naturwissenschaften **13** (1925) 953–954.
Per una breve storia sulle discussioni provocate da questa idea, v. Max Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Theory* (McGraw Hill, New York, 1966), p. 149–151.

[6] Cfr. n. 66 p. 92.

[7] W. Pauli: *Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons [Meccanica quantistica dell'elettrone magnetico]*, Zeitschrift für Physik **43** (1927) 601–623.

[8] P.A.M. Dirac: *The quantum theory of the electron [Teoria quantistica dell'elettrone]*, Proceedings of the Royal Society of London **A117** (1928) 610–624; **118** (1928) 351–361.

IX.1 Elettrone in campo magnetico e invarianza di gauge

Nell'Esempio I.3.3 è stata studiata la hamiltoniana classica di una particella di carica Q sottoposta a un campo elettromagnetico e si è visto che la semplice sostituzione minimale (I.3.58) permette di ottenere la corrispondente hamiltoniana (I.3.57), che qui si riscrive per un elettrone di carica $Q = -e$ ($e > 0$),

$$H = \frac{1}{2m}\Big(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\Big)^2 - eV, \tag{1.1}$$

dove $\boldsymbol{A}$ è il potenziale vettore e V il potenziale scalare del campo elettromagnetico. Una volta nota la hamiltoniana, si può scrivere l'equazione di Schrödinger nello spazio delle coordinate:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\Big)^2 - eV\Big]\Psi. \tag{1.2}$$

Nello sviluppare il quadrato a secondo membro occorre prestare attenzione al fatto che l'operatore $\boldsymbol{\nabla}$ in generale non commuta con $\boldsymbol{A}$, in quanto $\boldsymbol{A}$ può dipendere dalle coordinate. Pertanto

$$\Big(\boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\Big)^2\Psi = \nabla^2\Psi + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{A}\Psi) + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\nabla}\Psi - \frac{e^2}{\hbar^2c^2}A^2\Psi. \tag{1.3}$$

Conviene porsi nel gauge di Coulomb, che è adatto anche al caso di radiazione nel vuoto,

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{A} = 0. \tag{1.4}$$

Perciò la (1.3) diventa

$$\Big(\boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\Big)^2\Psi = \nabla^2\Psi + \frac{2ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\nabla}\Psi - \frac{e^2}{\hbar^2c^2}A^2\Psi \tag{1.5}$$

e quindi l'equazione di Schrödinger si scrive

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{ie\hbar}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2}A^2 - eV\Big]\Psi. \tag{1.6}$$

Nell'equazione di Schrödinger compaiono i potenziali $\boldsymbol{A}$ e V del campo elettromagnetico e non il campo elettrico $\boldsymbol{E}$ e il campo magnetico $\boldsymbol{B}$, che sono le quantità classicamente osservabili. D'altra parte i potenziali sono sempre definiti a meno di una trasformazione di gauge e gli stessi campi $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{B}$ sono ottenuti con i potenziali (cfr. eq. (I.3.25)):

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A}' &= \boldsymbol{A} + \boldsymbol{\nabla}\phi, \\ V' &= V - \frac{1}{c}\frac{\partial\phi}{\partial t}, \end{aligned} \tag{1.7}$$

dove $\phi = \phi(\boldsymbol{r}, t)$ è una funzione arbitraria purché derivabile. Perciò, in presenza degli stessi campi $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{B}$, la soluzione Ψ viene a dipendere dai potenziali $\boldsymbol{A}$ e V utilizzati nella (1.2). Per questa ambiguità nella definizione della funzione d'onda Ψ, legata alla scelta dei potenziali del campo elettromagnetico, si potrebbe allora insinuare il dubbio che i risultati della teoria vengano a dipendere dalla scelta di $\boldsymbol{A}$ e V. In realtà però questa ambiguità può essere risolta se, accanto alla trasformazione (1.7), si definisce la funzione d'onda Ψ' mediante la seguente trasformazione

$$\Psi' = \exp\Big(-\frac{ie}{\hbar c}\phi\Big)\Psi, \tag{1.8}$$

perché allora l'equazione di Schrödinger (1.2) resta invariata in forma. Infatti, quando si utilizzano simultaneamente le due trasformazioni (1.7) e (1.8) valgono le seguenti leggi di trasformazione

$$\begin{aligned}\Big(\boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\Big)\Psi &\to \Big(\boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}'\Big)\Psi' = \exp\Big(-\frac{ie}{\hbar c}\phi\Big)\Big(\boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\Big)\Psi,\\ \Big(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eV\Big)\Psi &\to \Big(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eV'\Big)\Psi' = \exp\Big(-\frac{ie}{\hbar c}\phi\Big)\Big(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eV\Big)\Psi.\end{aligned} \tag{1.9}$$

Perciò l'uso combinato della (1.7) e della (1.8) nella (1.2), scritta per Ψ' con $\boldsymbol{A}'$ e V', fa comparire un inessenziale fattore di fase comune $\exp(-ie\phi/\hbar c)$.

La (1.8) si chiama *trasformazione di gauge di prima specie*, mentre la (1.7) è detta *trasformazione di gauge di seconda specie*.

L'applicazione simultanea delle due trasformazioni di gauge garantisce la corretta interpretazione quantistica e mantiene inalterata in forma anche l'equazione di continuità (III.3.23) associata all'equazione di Schrödinger. Ciò si può verificare confrontando la densità di probabilità di presenza ρ' e la densità di corrente di probabilità $\boldsymbol{j}'$, corrispondenti a una Ψ' che risolve l'equazione di Schrödinger con il potenziale vettore $\boldsymbol{A}'$, con la ρ e la $\boldsymbol{j}$ corrispondenti a una Ψ ottenuta col potenziale $\boldsymbol{A}$. Infatti, per un potenziale vettore $\boldsymbol{A}' = 0$, che si può pensare ottenuto da $\boldsymbol{A}$ mediante la (1.7) ($\boldsymbol{A} = -\boldsymbol{\nabla}\phi$), si ha

$$\rho' = |\Psi'|^2 = |\Psi|^2 = \rho. \tag{1.10}$$

Dalla definizione di densità di corrente di probabilità si ottiene inoltre

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}' &= -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi'^*\boldsymbol{\nabla}\Psi' - \Psi'\boldsymbol{\nabla}\Psi'^*)\\ &= -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi^*) + \frac{e}{mc}\boldsymbol{A}|\Psi|^2.\end{aligned} \tag{1.11}$$

Ma se si utilizza sulla (1.2) lo stesso procedimento che ha prodotto la (III.3.23), si può costruire l'equazione di continuità in presenza di un potenziale vettore $\boldsymbol{A}$:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j} = 0, \tag{1.12}$$

dove

$$\rho = |\Psi|^2, \tag{1.13}$$

$$\boldsymbol{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi^*) + \frac{e}{mc}\boldsymbol{A}|\Psi|^2. \tag{1.14}$$

Perciò anche $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}'$ e l'equazione di continuità resta invariata.

La (1.11) si può riscrivere nel modo seguente:

$$\boldsymbol{j} = \frac{1}{m}\,\mathrm{Re}\left[\Psi^*\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\Psi\right]. \tag{1.15}$$

Il confronto con l'espressione

$$\boldsymbol{j} = \frac{1}{m}\,\mathrm{Re}\,[\Psi^*\boldsymbol{p}\Psi], \tag{1.16}$$

equivalente alla (III.3.25) e valida in assenza di campo elettromagnetico, chiarisce il significato della sostituzione minimale: in entrambi i casi, al limite classico, si può far corrispondere la densità di corrente di probabilità $\boldsymbol{j}$ con la velocità $\boldsymbol{v}$ della particella.

Esempio 1.1

In questo Esempio ci si propone di verificare un'interessante proprietà di invarianza per trasformazioni di fase *locali* della funzione d'onda. Essa deriva dalla legge di trasformazione (1.9) e ha per conseguenza la necessità di introdurre il potenziale del campo elettromagnetico nell'equazione di Schrödinger per una particella carica, anche se originariamente non era previsto.

Si vuole dunque che la teoria sia invariante per una trasformazione di fase del tipo

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \to \Psi'(\boldsymbol{r}) = e^{-ie\alpha(\boldsymbol{r})/\hbar c}\,\Psi(\boldsymbol{r}). \tag{1.17}$$

Se la fase α non dipendesse dalla posizione, non ci sarebbe nulla di nuovo: un fattore di fase costante per tutte le Ψ non modifica l'interpretazione quantistica, che coinvolge piuttosto il modulo quadrato della Ψ, indipendente da questo fattore di fase. Invece qui si pretende che la teoria non sia alterata da una trasformazione (1.17) con α dipendente dalla posizione $\boldsymbol{r}$. In questo senso la (1.17) è detta *trasformazione di fase locale*.

L'equazione di Schrödinger e il calcolo di molti valori di aspettazione di operatori quantistici implicano derivazioni sulla Ψ. Per trasformazioni di fase locali queste derivazioni si trasformano in un modo che non è una semplice trasformazione di fase:

$$\boldsymbol{\nabla}\Psi(\boldsymbol{r}) \to \boldsymbol{\nabla}\Psi'(\boldsymbol{r}) = e^{-ie\alpha(\boldsymbol{r})/\hbar c}\left\{\boldsymbol{\nabla}\Psi(\boldsymbol{r}) - \frac{ie}{\hbar c}\left[\boldsymbol{\nabla}\alpha(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r})\right\}. \tag{1.18}$$

Se però si stabilisce di sostituire sempre $\boldsymbol{\nabla}$ con una forma di gradiente *covariante di gauge*,

$$\boldsymbol{\mathcal{D}} = \boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}), \tag{1.19}$$

cioè

$$\boldsymbol{\mathcal{D}} \to \boldsymbol{\mathcal{D}}' = \boldsymbol{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r}), \tag{1.20}$$

quando

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \to \boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{\nabla}\alpha, \tag{1.21}$$

allora

$$\boldsymbol{\mathcal{D}}\Psi(\boldsymbol{r}) \to \boldsymbol{\mathcal{D}}'\Psi'(\boldsymbol{r}) = e^{-ie\alpha(\boldsymbol{r})/\hbar c}\,\boldsymbol{\mathcal{D}}\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{1.22}$$

e quantità come $\Psi^*\boldsymbol{\mathcal{D}}\Psi$ risultano invarianti per trasformazioni di fase locali. Ma la trasformazione (1.21) è la trasformazione di gauge di seconda specie (1.7) dell'elettrodinamica con $\phi = \alpha$ e la definizione di gradiente covariante di gauge (1.19) corrisponde alla sostituzione minimale (I.3.58). Perciò la forma dell'accoppiamento tra materia e campo elettromagnetico nella hamiltoniana e quindi nell'equazione di Schrödinger (1.2) è dettata dall'invarianza per trasformazioni di fase locali.

IX.2 Effetto Aharonov-Bohm

Il fatto che i potenziali del campo elettromagnetico compaiano esplicitamente nell'equazione di Schrödinger fa pensare alla possibilità di realizzare situazioni che permettano una misura di tali potenziali.

Si immagini di limitare la regione in cui la Ψ è diversa da zero a quella in cui il campo magnetico

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A} \tag{2.1}$$

è identicamente nullo, come all'esterno di un solenoide infinitamente lungo e impenetrabile. Ciò significa permettere che la particella, per esempio un elettrone, si muova solo nella regione in cui non c'è comunque campo magnetico. Data l'arbitrarietà su $\boldsymbol{A}$, questa situazione all'esterno del solenoide si può realizzare in due modi distinti. In un primo caso si può porre:

$$\boldsymbol{A} = 0. \tag{2.2}$$

La corrispondente equazione di Schrödinger è

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_0}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_0 + V\Psi_0, \tag{2.3}$$

in cui V è un eventuale potenziale scalare esterno, inessenziale nelle considerazioni seguenti.

D'altra parte, la condizione $\boldsymbol{B} = 0$ può essere soddisfatta anche coinvolgendo un potenziale vettore del tipo

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{\nabla}\phi. \tag{2.4}$$

Allora l'equazione di Schrödinger acquista la forma (1.2) e la sua soluzione è

$$\Psi = \exp\left(-\frac{ie}{\hbar c}\phi\right)\Psi_0, \tag{2.5}$$

in accordo con la (1.8).

Ora, se $\boldsymbol{A}$ è il gradiente di ϕ, (2.4), noto ϕ in un certo punto $\boldsymbol{r}_0$ e ivi posto uguale a zero,

$$\phi(\boldsymbol{r}_0) = 0, \tag{2.6}$$

si può conoscere $\phi(\boldsymbol{r})$ come circuitazione del campo conservativo $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$, cioè

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}') \cdot d\boldsymbol{r}'. \tag{2.7}$$

Questa circuitazione non dipende dal cammino di integrazione se esso appartiene a una regione semplicemente connessa in cui $\boldsymbol{B} = 0$. Perciò la circuitazione lungo una linea chiusa si azzera se questo circuito non racchiude regioni in cui $\boldsymbol{B}$ sia diverso da zero. Altrimenti risulta

$$\oint \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{r} = \int_S (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}) \cdot \boldsymbol{n}\, dS = \int_S \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{n}\, dS \equiv \Phi_S(\boldsymbol{B}), \tag{2.8}$$

dove $\Phi_S(\boldsymbol{B})$ è il flusso del campo magnetico $\boldsymbol{B}$ attraverso una superficie S qualsiasi delimitata dal circuito chiuso. Pertanto, se si suppone che il cammino da $\boldsymbol{r}_0$ a $\boldsymbol{r}$ si avviluppi n volte intorno al solenoide, all'interno del quale è $\boldsymbol{B} \neq 0$, la (2.5) si riscrive

$$\Psi = \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{r}'\right] \Psi_0 = \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\, n\, \Phi_S(\boldsymbol{B})\right] \Psi_0. \tag{2.9}$$

In tal modo la fase di Ψ resta definita a meno di multipli di $\Phi_S(\boldsymbol{B})$.

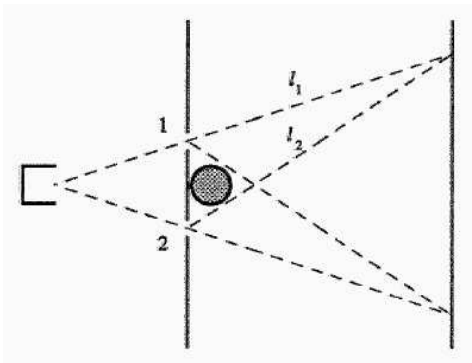

Fig. 2.1 Schema di Young con solenoide per lo studio dell'effetto di Aharonov-Bohm.

Si può allora pensare ad un esperimento alla Young in grado di rivelare l'eventuale presenza o meno del campo magnetico all'interno del solenoide attraverso gli effetti del suo potenziale vettore sull'equazione di Schrödinger. Si disponga un solenoide estremamente sottile come in fig. 2.1, immediatamente alle spalle dello schermo con le due fenditure 1 e 2. Si indichino con Ψ_{01} e Ψ_{02} le funzioni d'onda che, in assenza di campo magnetico all'interno del solenoide, si riferiscono al cammino l_1 o l_2, con passaggio degli elettroni attraverso la fenditura 1 o la fenditura 2, rispettivamente. Esse possono essere poste nella forma (cfr. la formula di Feynman (VII.5.19)):

$$\Psi_{0\,1,2} = \Psi^{(0)}_{1,2}\, e^{iS_{1,2}/\hbar}, \tag{2.10}$$

dove $S_{1,2}$ rappresenta l'azione relativa a uno dei due cammini $l_{1,2}$ che si possono percorrere per raggiungere lo schermo successivo, a partire da una delle due fenditure. Perciò, in assenza di campo magnetico all'interno del solenoide, la funzione d'onda risulta

$$\Psi_0 = \Psi_{01} + \Psi_{02}, \tag{2.11}$$

con conseguente formazione di frange di interferenza che modulano la densità di probabilità di rivelare gli elettroni sullo schermo successivo. La condizione per la localizzazione dei massimi di tale frange è la solita condizione che deriva dalla differenza di fase (e di azione) introdotta dai diversi cammini percorsi:

$$\frac{2\pi}{\lambda}(l_1 - l_2) = 2\pi n\ . \tag{2.12}$$

Con campo magnetico acceso all'interno del solenoide le corrispondenti funzioni d'onda Ψ_1 e Ψ_2 sono:

$$\begin{aligned} \Psi_1(\boldsymbol{r}) &= \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\left(\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{r}'\right)_1\right]\Psi_{01}(\boldsymbol{r}),\\ \Psi_2(\boldsymbol{r}) &= \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\left(\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{r}'\right)_2\right]\Psi_{02}(\boldsymbol{r}). \end{aligned} \tag{2.13}$$

Perciò, quando sono aperte entrambe le fenditure, la funzione d'onda è:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_1 + \Psi_2\\ &= \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\left(\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{r}'\right)_1\right]\left\{\Psi_{01} + \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\oint \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{r}'\right]\Psi_{02}\right\}\\ &= \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\left(\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{r}'\right)_1\right]\left\{\Psi_{01} + \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\Phi_S(\boldsymbol{B})\right]\Psi_{02}\right\}. \end{aligned} \tag{2.14}$$

Allora, accendendo la corrente nel solenoide e avendo $\boldsymbol{B} \neq 0$ al suo interno, la condizione di massimo viene influenzata dallo sfasamento addizionale introdotto nella (2.14) dal flusso di campo magnetico:

$$\frac{2\pi}{\lambda}(l_1 - l_2) - \frac{e}{\hbar c}\Phi_S = 2\pi n\ . \tag{2.15}$$

Pertanto, sebbene le particelle cariche non attraversino la regione in cui è $\boldsymbol{B} \neq 0$, si prevede un'alterazione delle frange di interferenza che permetterebbe di determinare il potenziale vettore $\boldsymbol{A}$ della (2.4). Questo fenomeno, di natura prettamente quantistica, va sotto il nome di *effetto Aharonov-Bohm*.

Sperimentalmente, la situazione è di difficile realizzazione, perché, per evitare effetti di bordo, il solenoide deve essere molto lungo e sottile. [9] Tecniche di interferometria olografica applicate a un fascio di elettroni che attraversa un biprisma sembrano meglio adatte. [10] Comunque, nonostante qualche controversia, l'effetto risulta accertato. [11] Resta il fatto che la presenza dei potenziali nell'equazione di Schrödinger può essere eliminata con opportuni accorgimenti: per esempio il termine *locale* dipendente da $\boldsymbol{A}$ nell'equazione di Schrödinger può essere sostituito in modo equivalente da un termine *non locale* mediante la relazione

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' \frac{\boldsymbol{\nabla}' \times \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}, \tag{2.16}$$

facendo così ricomparire in modo esplicito il campo magnetico che è l'unica quantità misurabile in termini classici. [12] Allo stesso tempo però l'uso della (2.16) evidenzia l'intriseca non località del formalismo quantistico che è all'origine di molti aspetti imprevisti e paradossali sulla base di una visione classica.

IX.3 Effetto Zeeman

In questo paragrafo viene considerato il moto di un elettrone nell'atomo sottoposto a un campo magnetico uniforme diretto lungo l'asse z:

$$\boldsymbol{B} = B\boldsymbol{u}_z, \tag{3.1}$$

$$B = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}. \tag{3.2}$$

Si può senz'altro scegliere il potenziale vettore nella forma (cfr. Esercizio I.3.3):

$$\boldsymbol{A} \equiv (A_x, A_y, A_z) = (-\tfrac{1}{2}By, \tfrac{1}{2}Bx, 0), \tag{3.3}$$

[9] Il primo esperimento è dovuto a R.G. Chambers: *Shift of an Electron Interference Pattern by Enclosed Magnetic Flux [Spostamento delle frange di interferenza d'elettrone da parte di un flusso magnetico racchiuso]*, Physical Review Letters **5** (1960) 3–5.

[10] A. Tonomura, T. Matsuda, R. Suzuki, A. Fukuhara, N. Osakabe, H. Umezaki, J. Endo, K. Shinagawa, Y. Sugita, H. Fujiwara: *Observation of Aharonov-Bohm Effect by Electron Holography [Osservazione dell'effetto Aharonov-Bohm per mezzo di olografia elettronica]*, Physical Review Letters **48** (1982) 1443–1446.

[11] Per una rassegna sulla situazione teorica e sperimentale, si veda il testo di M. Peshkin e A. Tonomura: *The Aharonov-Bohm Effect*, Lecture Notes in Physics **340**, Springer, Berlino, 1989.

[12] S. Mandelstam: *Quantum Electrodynamics without Potentials [Elettrodinamica quantistica senza potenziali]*, Annals of Physics **19** (1962) 1–24.

che riproduce la (3.2). Allora, per quanto visto in (1.1), l'equazione di Schrödinger per l'elettrone di un atomo sottoposto al campo magnetico esterno (3.1) coinvolge la hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2m}\left[\left(p_x - \frac{e}{2c}By\right)^2 + \left(p_y + \frac{e}{2c}Bx\right)^2 + p_z^2\right] - eV, \tag{3.4}$$

che si può riscrivere nella forma

$$H = H_0 + \frac{e}{2mc}BL_z + \frac{e^2}{8mc^2}B^2(x^2 + y^2), \tag{3.5}$$

con

$$H_0 = \frac{1}{2m}p^2 - eV. \tag{3.6}$$

La hamiltoniana H_0 rappresenta la hamiltoniana dell'elettrone imperturbato in assenza di campo magnetico. I termini aggiuntivi nella (3.5) possono considerarsi una perturbazione introdotta dal campo magnetico. Come nel caso classico, il termine lineare in B nella hamiltoniana rappresenta il contributo paramagnetico (cfr. Esercizio I.3.4): esso deriva dall'interazione magnetica di un momento magnetico orbitale $\boldsymbol{\mu}$,

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2mc}\boldsymbol{L}, \tag{3.7}$$

cui corrisponde l'energia di interazione

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} = \omega_L L_z, \tag{3.8}$$

dove la frequenza ω_L è proporzionale all'intensità del campo magnetico:

$$\omega_L = \frac{e}{2mc}B. \tag{3.9}$$

La situazione ricorda quella in cui l'orbita, che l'elettrone percorre in un modello classico, venga assimilata a una spira percorsa da corrente che, sottoposta all'azione del campo magnetico, si vede associato un momento magnetico: il momento angolare orbitale dell'elettrone precede intorno alla direzione di $\boldsymbol{B}$ come un giroscopio, la cui velocità angolare di precessione ω_L, nota come *frequenza di Larmor*, è data dalla (3.9). La quantità $e/2mc$ viene detta, in accordo con la (3.7), *rapporto giromagnetico* e interviene nella definizione del magnetone di Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 5.788\,381\,7555(79) \times 10^{-5}\ \mathrm{eV\ T^{-1}}. \tag{3.10}$$

Il secondo termine aggiuntivo nella (3.5) è quadratico nel campo magnetico $\boldsymbol{B}$ e corrisponde al contributo diamagnetico classico provocato dal momento magnetico indotto da $\boldsymbol{B}$ (cfr. Esercizio I.3.4). Per campi magnetici poco intensi la sua efficacia è modesta e

in generale trascurabile rispetto al termine paramagnetico, i cui effetti sullo spettro di H_0 invece possono essere studiati col metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo. In particolare, al primo ordine in B la correzione $E^{(1)}$ ai livelli imperturbati di H_0 si ottiene dal valore di aspettazione della (3.8):

$$E^{(1)} = \omega_L \langle L_z \rangle, \tag{3.11}$$

Se V in H_0 è a simmetria sferica, gli autostati di H_0 hanno come buoni numeri quantici i numeri $(n\,, l, m)$ e, al primo ordine in B, la perturbazione provocata dal campo magnetico non modifica gli stati, ma solo l'energia. La (3.11) fornisce in questo caso

$$E^{(1)} = m\hbar\omega_L. \tag{3.12}$$

Dalla (3.12) appare ora chiara l'azione di separazione prodotta dal campo magnetico sui livelli degeneri con uguale l e diverso m: ogni livello degenere si separa in $2l + 1$ livelli distanziati di $\hbar\omega_L$. Pertanto le righe dello spettro in presenza di campo magnetico si modificano di conseguenza, dando origine a quello che è noto come *effetto Zeeman*.

Però sperimentalmente anche i livelli con $l = m = 0$, che a priori non sarebbero influenzati dalla presenza del termine paramagnetico (3.12), subiscono uno sdoppiamento in due livelli, come se in origine costituissero un doppietto degenere. È questo fenomeno che è all'origine di quello che si chiama *effetto Zeeman anomalo*.

Esercizio 3.1

Valutare al primo ordine in B^2 il contributo del termine diamagnetico per lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno, esplorando l'eventuale possibilità di attribuire a questo termine la responsabilità dell'effetto Zeeman anomalo.

IX.4 Gli operatori di spin

Per spiegare l'effetto Zeeman anomalo occorre postulare un nuovo grado di libertà per l'elettrone, senza analogo classico. Tale grado di libertà è descrivibile in termini quantistici come un momento angolare, denominato col vocabolo inglese *spin* (= *trottola*) e indicato col simbolo $\boldsymbol{s}$. Conseguentemente l'elettrone possiede anche un momento magnetico intrinseco proporzionale a $\boldsymbol{s}$, così come il momento magnetico orbitale $\boldsymbol{\mu}$ è proporzionale a $\boldsymbol{L}$ secondo la (3.7).

In analogia col moto orbitale, per una particella dotata di carica Q e spin $\boldsymbol{s}$ conviene introdurre il *rapporto giromagnetico di spin* tra momento magnetico intrinseco e spin mediante la relazione

$$\boldsymbol{\mu}_S = g\frac{Q}{2mc}\boldsymbol{s}, \tag{4.1}$$

dove il numero g entra nella definizione del rapporto giromagnetico:

$$\text{rapporto giromagnetico } = g\frac{Q}{2mc}. \tag{4.2}$$

Rispetto al caso del moto orbitale descritto dalla (3.7), il rapporto giromagnetico di spin viene scalato del fattore g. Per l'elettrone ($Q = -e$, $e > 0$) si ha $g = 2$. [13]

Esercizio 4.1

Scrivere il termine introdotto dall'ipotesi dello spin nella hamiltoniana di una particella carica posta in campo magnetico.

Con la definizione (4.1), in presenza di campo magnetico lo spin introduce un'energia di interazione $-\boldsymbol{\mu}_S \cdot \boldsymbol{B}$. Il suo contributo è analogo alla (3.11) e, per rendere conto dei dati sperimentali, in particolare quelli dell'esperimento di Stern-Gerlach, deve essere uguale a $\pm\frac{1}{2} g \hbar \omega_L$. Ciò indica che s_z può avere solo gli autovalori $\pm\frac{1}{2}\hbar$. Allo stesso tempo però questo fatto ha conseguenze notevoli sulle proprietà matematiche degli operatori di spin. Infatti deve essere

$$s_x^2 = s_y^2 = s_z^2 = \tfrac{1}{4}\hbar^2 \tag{4.3}$$

e in generale, per una direzione qualsiasi indicata dal versore $\hat{\boldsymbol{n}}$,

$$(\boldsymbol{s} \cdot \hat{\boldsymbol{n}})^2 = \tfrac{1}{4}\hbar^2, \tag{4.4}$$

cioè

$$\begin{aligned}
\tfrac{1}{4}\hbar^2 &= (s_x n_x + s_y n_y + s_z n_z)^2 \\
&= s_x^2 n_x^2 + s_y^2 n_y^2 + s_z^2 n_z^2 + (s_x s_y + s_y s_x) n_x n_y \\
&\qquad + (s_y s_z + s_z s_y) n_y n_z + (s_x s_z + s_z s_x) n_x n_z \\
&= \tfrac{1}{4}\hbar^2 + (s_x s_y + s_y s_x) n_x n_y + (s_y s_z + s_z s_y) n_y n_z + (s_x s_z + s_z s_x) n_x n_z .
\end{aligned}$$

Quindi, data l'arbitrarietà di $\hat{\boldsymbol{n}}$, si deve avere:

$$\begin{cases} s_x s_y + s_y s_x = 0, \\ s_y s_z + s_z s_y = 0, \\ s_x s_z + s_z s_x = 0. \end{cases} \tag{4.5}$$

Introducendo il simbolo

$$\{A, B\} \equiv AB + BA \tag{4.6}$$

per indicare l'*anticommutatore* tra i due operatori A e B, le (4.3) e le (4.5) si possono compendiare nelle seguenti relazioni di anticommutazione per le componenti dello spin:

$$\{s_i, s_j\} = \tfrac{1}{2}\hbar^2 \delta_{ij}. \tag{4.7}$$

[13] Si può parlare di rapporto giromagnetico di spin per una qualunque particella dotata di spin. In fisica nucleare nel rapporto $Q/(2mc)$ interviene la carica $Q = e$ e la massa m_N del protone e si definisce il magnetone nucleare, $\mu_N = Q\hbar/(2m_N c) = 3.152\,451\,2326(45) \times 10^{-14}$ MeV T^{-1}. Allora il fattore g per il protone risulta uguale a 5.58 e per il neutrone -3.86.

Accanto a queste relazioni di anticommutazione naturalmente vanno anche considerate le normali regole di commutazione valide per il momento angolare, in quanto tale è per ipotesi anche lo spin. Perciò si ha anche

$$[s_i, s_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}s_k. \tag{4.8}$$

L'evidenza sperimentale impone per l'elettrone, così come per il protone e il neutrone, uno spin il cui modulo quadrato,

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2, \tag{4.9}$$

ha autovalori

$$\hbar^2 s(s+1) = \tfrac{3}{4}\hbar^2 \tag{4.10}$$

e quindi $s = \frac{1}{2}$. Si realizza dunque la possibilità di autovalori con j semintero, prevista nell'Esempio VI.1.4, equazione (VI.1.66). Nel caso dello spin $s = \frac{1}{2}$ qui in considerazione, spesso conviene tenere già conto del fattore $\frac{1}{2}\hbar$ e definire un nuovo operatore di spin $\boldsymbol{\sigma}$, secondo la relazione

$$\boldsymbol{s} = \tfrac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}. \tag{4.11}$$

In tal caso le (4.7) e (4.8) diventano

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}, \tag{4.12}$$

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k. \tag{4.13}$$

Come caso particolare della (4.12) si ottiene

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1, \tag{4.14}$$

con la conseguenza che, per esempio, gli autovalori di σ_z sono ± 1.

Esercizio 4.2

Verificare la relazione

$$\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k. \tag{4.15}$$

Esercizio 4.3

Dati gli operatori vettoriali $\boldsymbol{A}$ e $\boldsymbol{B}$ che commutano con $\boldsymbol{\sigma}$, verificare le seguenti relazioni:

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A}) = \boldsymbol{A} - i\boldsymbol{\sigma}\times\boldsymbol{A}, \tag{4.16}$$

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{A} + i\boldsymbol{\sigma}\times\boldsymbol{A}, \tag{4.17}$$

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}) = \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} + i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}), \tag{4.18}$$

$$[\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{A}] = -2i\boldsymbol{\sigma}\times\boldsymbol{A}. \tag{4.19}$$

Esercizio 4.4

Verificare che gli operatori

$$P_{\pm} = \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} \pm \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{n}}) \tag{4.20}$$

sono operatori di proiezione. Scegliendo $\hat{\boldsymbol{n}}$ diretto come l'asse z, verificare che $P_{\pm}$ proietta sull'autostato di σ_z appartenente all'autovalore ± 1.

Esercizio 4.5

Verificare che gli operatori $U_i = e^{i\alpha\sigma_i}$, con $i = x, y, z$, si possono esprimere nella forma

$$U_i = e^{i\alpha\sigma_i} = \mathbb{1} \cos\alpha + i\,\sigma_i \sin\alpha. \tag{4.21}$$

Volendo costruire una rappresentazione per gli operatori di spin, si osserva che il sistema completo di operatori che commutano in questo caso è dato da σ^2 e σ_z (o un'altra qualsiasi delle componenti di $\boldsymbol{\sigma}$) e che lo spazio in cui questi operatori operano deve essere uno spazio lineare complesso bidimensionale, indicato con $\mathcal{C}^2$. I vettori in questo spazio vengono spesso indicati col nome di *spinori* e i vettori di base di questo spazio si possono indicare come dei ket i cui rappresentativi in notazione matriciale hanno l'aspetto di un vettore colonna con due righe (cfr. eq. (C.3)),

$$\begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}, \qquad \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}, \tag{4.22}$$

che corrispondono agli autovettori di σ_z:

$$\sigma_z \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}. \tag{4.23}$$

In questo spazio il più generale stato $|\chi(\sigma)\rangle$ è uno spinore che si ottiene da una sovrapposizione degli spinori di base (4.22):

$$|\chi(\sigma)\rangle = c_1 \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} + c_2 \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix}, \tag{4.24}$$

con

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \tag{4.25}$$

Esso rappresenta uno stato di spin in cui c'è la probabilità $|c_1|^2$ di trovare lo spin allineato secondo l'asse z e la probabilità $|c_2|^2$ di trovarlo allineato in direzione opposta. Per soddisfare le (4.23), σ_z deve avere forma diagonale e quindi risulta

$$\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{4.26}$$

Per trovare i rappresentativi di σ_x e σ_y conviene procedere in modo simile a quanto fatto nell'Esempio VI.1.4, definendo gli operatori

$$\sigma_\pm = \tfrac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y). \tag{4.27}$$

In questo caso, fruendo delle (4.12) e (4.13), si verificano le seguenti relazioni:

$$\sigma_+^2 = \sigma_-^2 = 0, \tag{4.28}$$

$$[\sigma_+, \sigma_-] = \sigma_z, \tag{4.29}$$

$$[\sigma_z, \sigma_\pm] = \pm 2\sigma_\pm. \tag{4.30}$$

In particolare la (4.30), analoga alla (VI.1.59), mostra che σ_+ (σ_-) ha l'effetto di aumentare (diminuire) l'autovalore di σ_z. Infatti è

$$\sigma_z\sigma_\pm \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = \sigma_\pm(\sigma_z \pm 2) \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix}. \tag{4.31}$$

Allora, se $\left|\begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}\right| = \left|\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|$, l'azione di $\sigma_z \pm 2$ provoca la moltiplicazione per 3 o per -1, per cui $\sigma_+\left|\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|$ è autostato di σ_z appartenente a un inesistente autovalore 3 e $\sigma_-\left|\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|$ è autostato di σ_z appartenente all'autovalore -1. Dunque $\sigma_+\left|\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right| = 0$ e $\sigma_-\left|\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|$ è proporzionale a $\left|\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right|$. Similmente si dimostra che $\sigma_+\left|\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right|$ è proporzionale a $\left|\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|$ e $\sigma_-\left|\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right| = 0$.

A questo punto è facile trovare la rappresentazione di $\sigma_\pm$ che rispetti questa loro proprietà di alzare e abbassare la terza componente dello spin:

$$\sigma_+ = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_- = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}. \tag{4.32}$$

Dalla definizione (4.27) si ottiene così anche la rappresentazione di σ_x e σ_y:

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}. \tag{4.33}$$

Le matrici (4.26) e (4.33) sono dette *matrici di Pauli*.

Esercizio 4.6

Trovare autostati e autovalori dell'operatore $\alpha\sigma_x + \beta\sigma_y + \gamma\sigma_z$, dove $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ e σ_x, σ_y, σ_z sono le matrici di Pauli.

Esercizio 4.7

Verificare che, sulla base degli autostati di σ_z, gli autostati dell'operatore $\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{n}}$ sono

$$\begin{vmatrix} \cos\frac{1}{2}\theta\, e^{-i\phi} \\ \sin\frac{1}{2}\theta \end{vmatrix}, \qquad \begin{vmatrix} -\sin\frac{1}{2}\theta\, e^{-i\phi} \\ \cos\frac{1}{2}\theta \end{vmatrix}, \tag{4.34}$$

dove θ e ϕ sono gli angoli polari del versore $\hat{\boldsymbol{n}}$.

Esercizio 4.8

Verificare che le matrici di Pauli sono a traccia nulla.

Esercizio 4.9

Verificare che la più generale matrice 2×2 può essere espressa come combinazione lineare di quattro matrici 2×2 fondamentali, costituite per esempio dalla matrice identità e dalle tre matrici di Pauli:

$$A = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = a_0 \mathbb{1} + a_1\sigma_x + a_2\sigma_y + a_3\sigma_z. \tag{4.35}$$

Esercizio 4.10

Tenendo presente il risultato dell'Esercizio 4.5 e dell'Esercizio precedente, esprimere gli operatori U_x, U_y, U_z in forma di matrici 2×2.

Esercizio 4.11

Ricordando la (VI.5.21), che cosa rappresentano gli operatori $U_x = e^{i\alpha\sigma_x}$, $U_y = e^{i\alpha\sigma_y}$, $U_z = e^{i\alpha\sigma_z}$?

IX.5 Evoluzione temporale di uno stato di spin

Gli operatori di spin, essendo associati a gradi di libertà intrinseci, commutano con gli operatori di posizione e di quantità di moto. Pertanto quando si vuole costruire la funzione d'onda Ψ di un sistema con spin si deve tenere presente che questa funzione d'onda dipende da variabili spaziali e da variabili di spin, tra di loro indipendenti. Utilizzando la notazione (4.24), si può caratterizzare lo stato $|\Psi\rangle$ come uno spinore sotto forma di vettore colonna,

$$|\Psi\rangle = \begin{vmatrix} \Psi_+(\boldsymbol{r}, t) \\ \Psi_-(\boldsymbol{r}, t) \end{vmatrix} = \Psi_+(\boldsymbol{r}, t) \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} + \Psi_-(\boldsymbol{r}, t) \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}, \tag{5.1}$$

in cui la funzione $\Psi_\pm(\boldsymbol{r}, t)$ rappresenta l'ampiezza di probabilità di trovare la particella all'istante t in $\boldsymbol{r}$ con spin parallelo (antiparallelo) rispetto all'asse z. La funzione $\Psi_\pm(\boldsymbol{r}, t)$

può essere considerata come una funzione d'onda nella rappresentazione delle posizioni appartenente a $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ e corrispondente a un ket nello spazio di Hilbert $\mathcal{H}_{\boldsymbol{r}}$ degli stati $|\Psi_{\boldsymbol{r}}(t)\rangle$ relativi ai soli gradi di libertà spaziali, mentre gli stati $\begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}$ e $\begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}$ costituiscono una base nello spazio di Hilbert $\mathcal{C}^{2s+1} \equiv \mathcal{C}^2$ degli stati del tipo (4.24) che descrivono i gradi di libertà di spin. Allora, lo stato $|\Psi\rangle$ totale può essere espresso anche come il prodotto tra il ket $|\Psi_{\boldsymbol{r}}(t)\rangle$ e lo spinore $|\chi(\sigma)\rangle$:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_{\boldsymbol{r}}(t)\rangle|\chi(\sigma)\rangle. \tag{5.2}$$

Dalla (5.2) si vede che lo stato complessivo $|\Psi\rangle$ risulta un elemento dello spazio che si ottiene facendo il prodotto diretto $\mathcal{H}_{\boldsymbol{r}} \bigotimes \mathcal{C}^2$.

Naturalmente l'evoluzione temporale dello stato $|\Psi\rangle$ deve essere governata dall'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle, \tag{5.3}$$

dove ora H è un operatore che opera nello spazio $\mathcal{H}_{\boldsymbol{r}} \bigotimes \mathcal{C}^2$. Nello schema (5.1) H risulta una matrice 2×2 nello spazio di spin $\mathcal{C}^2$ con elementi che operano in $\mathcal{H}_{\boldsymbol{r}}$. Come ogni matrice 2×2, H può essere sviluppata sulla base delle matrici di Pauli e della matrice identità:

$$H = \tfrac{1}{2}(W_0 \mathbb{1} + \boldsymbol{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}), \tag{5.4}$$

dove in generale W_0 e $\boldsymbol{W}$ sono funzioni degli operatori di posizione e di quantità di moto.

Esercizio 5.1

Verificare che l'equazione di Schrödinger per un elettrone in presenza di campo magnetico diventa l'*equazione di Pauli*:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left\{\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + V(r) + \mu_B\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\right\}\Psi. \tag{5.5}$$

Esempio 5.1

In questo Esempio si mostra che, una volta assunta l'esistenza dello spin dell'elettrone, l'equazione di Pauli (5.5) potrebbe essere ricavata in meccanica quantistica non relativistica sulla sola base di proprietà generali della hamiltoniana. [14]

Si assuma la hamiltoniana libera,

$$H = \frac{p^2}{2m},$$

[14] A. Galindo e C. Sanchez del Rio: *Intrinsic Magnetic Moment as a Nonrelativistic Phenomenon [Momento magnetico intrinseco come un fenomeno non relativistico]*, American Journal of Physics **29** (1961) 582–584.

e si introducano gli operatori di proiezione $P_\pm$ definiti nella (4.20), scegliendo $\hat{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{p}/|\boldsymbol{p}|$:

$$P_\pm = \tfrac{1}{2}\left(\mathbb{1} \pm \frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{p}|}\right). \tag{5.6}$$

Questi operatori proiettano lo spin parallelo o antiparallelo alla direzione di moto dell'elettrone secondo quello che si suole indicare l'*elicità* (positiva o negativa) dell'elettrone: perciò $P_\pm$ vengono detti *operatori di elicità*. Risulta

$$[P_\pm, H] = 0. \tag{5.7}$$

Allora lo spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ associato a H per l'azione di $P_\pm$ si decompone in due sottospazi che restano invarianti durante il moto dell'elettrone libero:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_+ + \mathcal{H}_-, \quad \mathcal{H}_\pm = P_\pm\mathcal{H}, \tag{5.8}$$

$$\Psi = \Psi_+ + \Psi_- \in \mathcal{H}, \quad \Psi_\pm = P_\pm\Psi \in \mathcal{H}_\pm. \tag{5.9}$$

D'altra parte, per la (4.18) e ricordando che $\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{p} = 0$, l'equazione agli autovalori per H può anche scriversi

$$\left[\frac{1}{\sqrt{2m}}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} - \sqrt{E}\right]\left[\frac{1}{\sqrt{2m}}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p} + \sqrt{E}\right]\Psi = 0. \tag{5.10}$$

Eseguendo la sostituzione minimale $\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} + (e/c)\boldsymbol{A}$ e sviluppando successivamente il prodotto tra operatori entro le parentesi quadrate, la (5.10) diventa proprio la (5.5), nell'ipotesi di un elettrone soggetto esclusivamente a un campo magnetico statico $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}$. Il termine di momento magnetico intrinseco dell'elettrone scaturisce dunque come risultato della pura sostituzione minimale.

Trascurando per il momento i gradi di libertà spaziali e limitando la hamiltoniana H a dipendere solo dai gradi di libertà di spin, si consideri lo spinore (4.24),

$$|\chi(\sigma)\rangle = c_1\begin{vmatrix}1\\0\end{vmatrix} + c_2\begin{vmatrix}0\\1\end{vmatrix} = \begin{vmatrix}c_1\\c_2\end{vmatrix}, \tag{5.11}$$

la cui dipendenza temporale viene determinata dall'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar\begin{vmatrix}\dot{c}_1\\\dot{c}_2\end{vmatrix} = H\begin{vmatrix}c_1\\c_2\end{vmatrix}. \tag{5.12}$$

In presenza di campo magnetico, questa equazione diventa (cfr. l'equazione di Pauli (5.5))

$$i\hbar\begin{vmatrix}\dot{c}_1\\\dot{c}_2\end{vmatrix} = \mu_B\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\begin{vmatrix}c_1\\c_2\end{vmatrix}, \tag{5.13}$$

che per un elettrone sottoposto a un campo magnetico uniforme diretto come l'asse z si scrive

$$i\hbar \begin{vmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{vmatrix} = \hbar\omega_L \sigma_z \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix}, \tag{5.14}$$

con ω_L dato dalla (3.9). Perciò

$$i \begin{vmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{vmatrix} = \omega_L \begin{vmatrix} c_1 \\ -c_2 \end{vmatrix},$$

cioè

$$\dot{c}_1 = -i\omega_L c_1, \quad \dot{c}_2 = i\omega_L c_2,$$

da cui

$$c_1(t) = c_1(0)\, e^{-i\omega_L t}, \quad c_2(t) = c_2(0)\, e^{i\omega_L t}. \tag{5.15}$$

Allora se inizialmente lo spin puntava nella direzione $\hat{\boldsymbol{n}}$ e quindi lo stato (5.11) all'istante $t = 0$ era espresso dal primo spinore della (4.34), all'istante t si trova

$$|\chi(\sigma, t)\rangle = \begin{vmatrix} e^{-i\omega_L t} \cos\frac{1}{2}\theta\, e^{-i\phi} \\ e^{i\omega_L t} \sin\frac{1}{2}\theta \end{vmatrix}. \tag{5.16}$$

Il valore di aspettazione dello spin su questo stato risulta

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle &\equiv \big(\langle\sigma_x\rangle, \langle\sigma_y\rangle, \langle\sigma_z\rangle\big) \\ &= (\cos(2\omega_L t + \phi)\sin\theta, \sin(2\omega_L t + \phi)\sin\theta, \cos\theta)\,. \end{aligned} \tag{5.17}$$

Questo risultato indica che la componente z dello spin, parallela al campo magnetico, si mantiene costante nel tempo, mentre le componenti normali al campo magnetico variano periodicamente con pulsazione doppia della frequenza di Larmor. Il vettore di spin dunque compie una *precessione* intorno alla direzione del campo magnetico (fig. 5.1) con frequenza doppia di quella con cui precederebbe il momento angolare: questo fattore 2 è dovuto al rapporto giromagnetico $g = 2$ dell'elettrone.

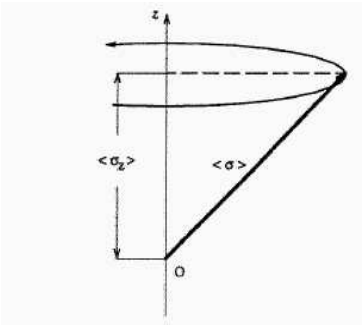

Fig. 5.1 Precessione di spin in campo magnetico.

Esempio 5.2

Qualora il campo magnetico uniforme $\boldsymbol{B}$ non sia diretto come l'asse z la (5.13) si traduce in due equazioni accoppiate per i coefficienti $c_i(t)$. In questo Esempio si assume che $\boldsymbol{B}$ sia diretto lungo x con lo spin inizialmente allineato con l'asse z.

Allora la (5.13) diventa

$$i\hbar \begin{vmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{vmatrix} = \hbar\omega_L \sigma_x \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix} \tag{5.18}$$

e quindi

$$\begin{cases} \dot{c}_1 = -i\omega_L c_2, \\ \dot{c}_2 = -i\omega_L c_1, \end{cases} \tag{5.19}$$

che appunto costituisce un sistema di due equazioni accoppiate per i coefficienti $c_i(t)$. Si riesce a disaccoppiare le due equazioni derivando ciascuna delle due rispetto al tempo e ricorrendo alle stesse equazioni (5.19) per eliminare in ognuna l'altro coefficiente:

$$\begin{cases} \ddot{c}_1 = -\omega_L^2 c_1, \\ \ddot{c}_2 = -\omega_L^2 c_2. \end{cases} \tag{5.20}$$

In tal modo si ha

$$\begin{cases} c_1(t) = A\, e^{i\omega_L t} + B\, e^{-i\omega_L t}, \\ c_2(t) = C\, e^{i\omega_L t} + D\, e^{-i\omega_L t}. \end{cases} \tag{5.21}$$

I coefficienti A, B, C, D vanno fissati in modo che la soluzione (5.21) soddisfi il sistema originale (5.19) rispettando le condizioni iniziali. Inserendo la soluzione (5.21) nel sistema (5.19) si trova:

$$A = -C, \quad B = D. \tag{5.22}$$

Per le condizioni iniziali si deve avere $c_1(0) = 1$, $c_2(0) = 0$, cioè

$$A + B = 1, \quad C + D = 0. \tag{5.23}$$

Dunque, $A = B = \frac{1}{2}$ e

$$c_1(t) = \cos(\omega_L t), \quad c_2(t) = -i\sin(\omega_L t). \tag{5.24}$$

Pertanto lo spin, inizialmente allineato con l'asse z ($c_1(0) = 1$), per effetto del campo magnetico diretto lungo l'asse x viene a trovarsi diretto nel verso opposto all'asse z ($c_1(t) = 0$) dopo un tempo $t = \pi/2\omega_L$, per ritornare allineato con l'asse z all'istante $t = \pi/\omega_L$. Questo rovesciamento dello spin (*spin-flip*) avviene in modo periodico quando il campo magnetico $\boldsymbol{B}$ risulta diretto perpendicolarmente alla sua direzione iniziale.

Esempio 5.3

In questo Esempio viene costruito l'operatore di inversione temporale $\mathcal{T}$ per una particella dotata di spin. Il problema si riconduce alla determinazione dell'operatore unitario U che compare nella definizione (VI.7.10) di $\mathcal{T}$.

Lo spin ha le caratteristiche di un momento angolare, per cui per inversione temporale deve avere un comportamento simile. Secondo la (VI.7.14) deve essere dunque:

$$\boldsymbol{s} \to \boldsymbol{s}' = \mathcal{T}\boldsymbol{s}\mathcal{T}^{-1} = -\boldsymbol{s}. \tag{5.25}$$

D'altra parte, si ha

$$K\boldsymbol{r}K = \boldsymbol{r}, \quad K\boldsymbol{p}K = -\boldsymbol{p}, \tag{5.26}$$

mentre per le matrici di spin si può sempre sceglierne due reali, per esempio s_x e s_z, e una immaginaria pura, per esempio s_y:

$$Ks_xK = s_x, \quad Ks_yK = -s_y, \quad Ks_zK = s_z. \tag{5.27}$$

Tenendo presente che per la (VI.7.10) si ha

$$U = \mathcal{T}K, \quad U^{-1} = K\mathcal{T}^{-1}, \tag{5.28}$$

la (5.26) e la (5.27) impongono

$$U\boldsymbol{r}U^{-1} = \boldsymbol{r}, \quad U\boldsymbol{p}U^{-1} = \boldsymbol{p}, \tag{5.29}$$

$$Us_xU^{-1} = -s_x, \quad Us_yU^{-1} = s_y, \quad Us_zU^{-1} = -s_z. \tag{5.30}$$

La (5.29) e la (5.30) sono le relazioni di trasformazione per una rotazione di π intorno all'asse y. Perciò, a meno di un fattore di fase costante che non ha significato fisico e può essere scelto uguale a uno, si trova

$$U = e^{-i\pi s_y/\hbar}. \tag{5.31}$$

Di conseguenza l'operatore di inversione temporale per una particella con spin risulta

$$\mathcal{T} = e^{-i\pi s_y/\hbar}K, \tag{5.32}$$

che per una particella a spin $\frac{1}{2}$ diventa

$$\mathcal{T} = -i\sigma_y K. \tag{5.33}$$

L'evoluzione temporale può essere studiata altrettanto bene introducendo l'operatore densità ρ, definito nel paragrafo VII.7 e regolato dall'equazione di moto di Liouville-von Neumann (VII.7.18). Nello spazio di spin $\mathcal{C}^2$, l'operatore densità è una matrice 2×2, i cui elementi nel caso puro (5.11) sono espressi in accordo con la (VII.7.1). Perciò ρ risulta

$$\rho = \begin{vmatrix} |c_1|^2 & c_1c_2^* \\ c_1^*c_2 & |c_2|^2 \end{vmatrix}, \tag{5.34}$$

con

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1, \tag{5.35}$$

$$\rho^2 = \rho. \tag{5.36}$$

Come ogni matrice 2×2, la ρ può essere sviluppata sulla base delle matrici di Pauli e della matrice identità. Dato che ρ è hermitiana [15] e a traccia unitaria, deve essere

$$\rho = \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}), \tag{5.37}$$

dove le componenti P_x, P_y, P_z del vettore $\boldsymbol{P}$ risultano numeri reali,

$$P_x = 2\,\mathrm{Re}\,(c_1^* c_2), \quad P_y = 2\,\mathrm{Im}\,(c_1^* c_2), \quad P_z = |c_1|^2 - |c_2|^2, \tag{5.38}$$

e il vettore $\boldsymbol{P}$ è in realtà un versore:

$$\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{P} = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = 1. \tag{5.39}$$

Per riconoscere il significato fisico di $\boldsymbol{P}$ si valuti per esempio il valore di aspettazione di σ_x:

$$\langle \sigma_x \rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho\,\sigma_x) = \tfrac{1}{2}\mathrm{Tr}\,\sigma_x + \tfrac{1}{2}\boldsymbol{P} \cdot \mathrm{Tr}\,(\boldsymbol{\sigma}\sigma_x) = \tfrac{1}{2}P_x\,\mathrm{Tr}\,(\sigma_x^2),$$

dove si è tenuto conto del fatto che le matrici di Pauli sono a traccia nulla. Essendo poi $\sigma_x^2 = \mathbb{1}$, si ha infine

$$\langle \sigma_x \rangle = P_x. \tag{5.40}$$

Perciò in generale $\boldsymbol{P}$ fornisce il valore di aspettazione dello spin:

$$\boldsymbol{P} = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho\,\boldsymbol{\sigma}). \tag{5.41}$$

Inoltre lo spinore (5.11) risulta autostato di $\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}$:

$$\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{\sigma} |\chi(\sigma)\rangle = |\chi(\sigma)\rangle. \tag{5.42}$$

Dunque $\boldsymbol{P}$ può essere indicato a buon diritto come un versore che punta nella direzione dello spin del sistema descritto dalla (5.11): esso viene chiamato *versore di polarizzazione* dello stato (5.11).

Esercizio 5.2

Utilizzando le (5.38) verificare la (5.42).

Nel caso miscela l'operatore densità è dato dalla (VII.7.11), ma è ancora una matrice 2×2 nello spazio di spin $\mathcal{C}^2$, come nel caso puro: ancora si può quindi definire un vettore

[15] Ricordiamo che in uno spazio di Hilbert a numero finito di dimensioni *hermitiano* e *autoaggiunto* sono sinonimi.

di polarizzazione $\boldsymbol{P}$ attraverso un'equazione analoga alla (5.37). Tuttavia ora la ρ non è idempotente (cfr. eq. (VII.7.15)) e $\boldsymbol{P}$ non è più un versore. Dalla condizione

$$0 \leq \mathrm{Tr}\,(\rho^2) \leq (\mathrm{Tr}\,\rho)^2 = 1, \tag{5.43}$$

che deriva dal fatto che ρ è un operatore autoaggiunto, definito positivo e a traccia unitaria, segue

$$0 \leq P \leq 1. \tag{5.44}$$

Se $P = 0$, $\rho = \frac{1}{2}\mathbb{1}$, il sistema è *non polarizzato*. Se $P = 1$, allora $\rho^2 = \rho$ e gli autovalori di ρ sono 0 oppure 1: in questo caso il sistema è *polarizzato* e non può che essere descritto da un caso puro del tipo (5.11), corrispondente all'autovalore 1 di $\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}$. In generale, per $0 < P < 1$ il sistema è *parzialmente polarizzato* e corrisponde a un caso miscela con polarizzazione P.

Esercizio 5.3

Scrivere l'operatore densità nel caso di un fascio di elettroni polarizzato al 70% nella direzione dell'asse z e al 30% nella direzione dell'asse x.

Esempio 5.4

Si vuole stabilire l'equazione di evoluzione del versore di polarizzazione per il caso puro (5.11). Dalla (5.41) e dall'equazione di Liouville-von Neumann riferita al caso puro, eq. (VII.7.6), si ha

$$i\hbar\frac{d\boldsymbol{P}}{dt} = i\hbar\frac{d\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle}{dt} = i\hbar\,\mathrm{Tr}\,\left(\frac{d\rho}{dt}\boldsymbol{\sigma}\right) = \mathrm{Tr}\,([H,\rho]\boldsymbol{\sigma}) = \mathrm{Tr}\,(\rho\,[\boldsymbol{\sigma}, H])\,,$$

dove nell'ultimo passaggio si è utilizzata l'invarianza della traccia rispetto a una permutazione ciclica dell'ordine con cui compaiono gli operatori sotto il segno di traccia (cfr. eq. (C.27)). Esprimendo ρ e H sotto forma di matrici con le (5.37) e (5.4) e tenendo presente la (4.19), si ottiene

$$i\hbar\frac{d\boldsymbol{P}}{dt} = \tfrac{1}{2}\mathrm{Tr}\,(\rho\,[\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{W}\cdot\boldsymbol{\sigma}]) = -i\,\mathrm{Tr}\,(\rho\,\boldsymbol{\sigma}) \times \boldsymbol{W}.$$

Perciò

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{P}}{dt} = \boldsymbol{W} \times \boldsymbol{P}. \tag{5.45}$$

Esercizio 5.4

Verificare che il modulo di $\boldsymbol{P}$ si mantiene costante, cioè

$$\frac{d\boldsymbol{P}^2}{dt} = 0. \tag{5.46}$$

Esercizio 5.5

Verificare che se $\boldsymbol{W}$ è un vettore costante, $\boldsymbol{W}\cdot\boldsymbol{P}$ e $(d\boldsymbol{P}/dt)^2$ sono costanti del moto.

Esercizio 5.6

Ritrovare il risultato (5.17) a partire dalla (5.45).

IX.6 Composizione di due momenti angolari

Il fatto che lo spin sia rappresentato da un operatore che ha le stesse proprietà di un momento angolare, pur agendo su variabili diverse da quelle spaziali, suggerisce l'idea di un momento angolare risultante dalla somma del momento di spin $\boldsymbol{s}$ e del momento angolare orbitale $\boldsymbol{L}$. Di conseguenza si impone il problema di costruire l'appropriata rappresentazione.

In modo totalmente generale, si possono considerare due operatori $\boldsymbol{J}_1$ e $\boldsymbol{J}_2$, corrispondenti a due momenti angolari che, come gli operatori $\boldsymbol{L}$ e $\boldsymbol{s}$, commutano tra di loro, cioè

$$[J_{1i}, J_{2j}] = 0. \tag{6.1}$$

In queste condizioni l'insieme di operatori $J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}$ è un insieme di operatori autoaggiunti che commutano. Pertanto esiste un insieme completo di autostati simultanei dei quattro operatori, che possono essere individuati mediante i relativi autovalori. Con ovvio significato dei simboli, si ha:

$$\begin{cases} J_1^2|j_1m_1; j_2m_2\rangle = \hbar^2 j_1(j_1+1)|j_1m_1; j_2m_2\rangle, \\ J_{1z}|j_1m_1; j_2m_2\rangle = \hbar m_1|j_1m_1; j_2m_2\rangle, \\ J_2^2|j_1m_1; j_2m_2\rangle = \hbar^2 j_2(j_2+1)|j_1m_1; j_2m_2\rangle, \\ J_{2z}|j_1m_1; j_2m_2\rangle = \hbar m_2|j_1m_1; j_2m_2\rangle. \end{cases} \tag{6.2}$$

D'altra parte, si verifica subito che l'operatore

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2 \tag{6.3}$$

è ancora un momento angolare, cioè

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k. \tag{6.4}$$

Inoltre si verifica facilmente che valgono le seguenti regole di commutazione:

$$[J^2, J_i] = 0, \tag{6.5}$$

$$[J^2, J_1^2] = [J^2, J_2^2] = 0. \tag{6.6}$$

Siccome è

$$2\boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2 = J^2 - J_1^2 - J_2^2, \tag{6.7}$$

si ha anche

$$[J^2, \boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2] = [J_1^2, \boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2] = [J_2^2, \boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2] = 0. \tag{6.8}$$

Perciò anche l'insieme di operatori J^2, J_z, J_1^2, J_2^2 è un insieme di operatori autoaggiunti che commutano e possiedono un insieme completo di autostati simultanei:

$$\begin{cases} J_1^2|j_1 j_2; jm\rangle = \hbar^2 j_1(j_1+1)|j_1 j_2; jm\rangle, \\ J_2^2|j_1 j_2; jm\rangle = \hbar^2 j_2(j_2+1)|j_1 j_2; jm\rangle, \\ J^2|j_1 j_2; jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j_1 j_2; jm\rangle, \\ J_z|j_1 j_2; jm\rangle = \hbar m|j_1 j_2; jm\rangle. \end{cases} \tag{6.9}$$

Naturalmente esistono dei limiti di variabilità dei numeri quantici in gioco. Per gli stati (6.2) valgono le relazioni

$$|m_1| \leq j_1, \quad |m_2| \leq j_2, \tag{6.10}$$

con j_1 e j_2 che possono assumere valori interi (compreso lo zero) e seminteri in accordo con la (VI.1.66). Allora, una volta fissati j_1 e j_2, il sottospazio corrispondente agli stati (6.2) è un sottospazio a $(2j_1+1)(2j_2+1)$ dimensioni.

Per gli stati (6.9) valgono le relazioni

$$m = m_1 + m_2, \quad |m| \leq j. \tag{6.11}$$

Inoltre è

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2. \tag{6.12}$$

D'altra parte, siccome è

$$\sum_{r=0}^{n}(2r+1) = \frac{n+1}{2}[(2n+1)+1] = (n+1)^2,$$

si ottiene che la dimensionalità del sottospazio corrispondente agli stati (6.9) risulta

$$\begin{aligned} \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1) &= \sum_{j=0}^{j_1+j_2}(2j+1) - \sum_{j=0}^{|j_1-j_2|-1}(2j+1) \\ &= [(j_1+j_2)+1]^2 - [(|j_1-j_2|-1)+1]^2 = (2j_1+1)(2j_2+1), \end{aligned}$$

cioè, al variare di (jm) per $(j_1 j_2)$ fissati, gli stati (6.9) percorrono lo stesso sottospazio degli stati (6.2).

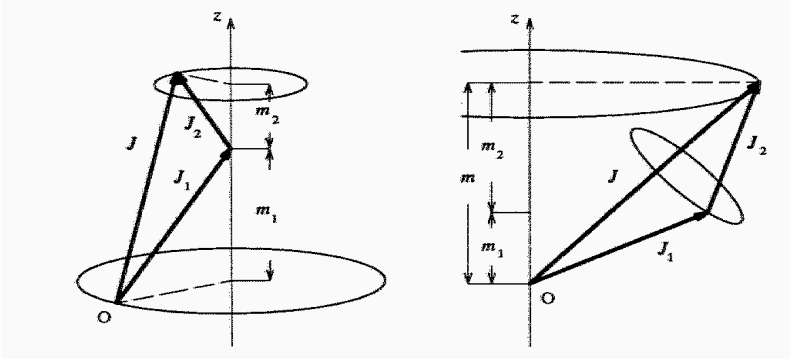

Fig. 6.1 Fig. 6.2

Nella rappresentazione (6.2), in cui lo stato è caratterizzato dai buoni numeri quantici $(j_1 m_1 j_2 m_2)$, i due vettori $\boldsymbol{J}_1$ e $\boldsymbol{J}_2$ precedono in modo indipendente intorno a O, mantenendo fisso il valore della loro componente lungo z e lasciando indeterminato $\boldsymbol{J}$ (fig. 6.1). Invece nella rappresentazione (6.9), i due vettori $\boldsymbol{J}_1$ e $\boldsymbol{J}_2$ sono accoppiati per dare un vettore risultante $\boldsymbol{J}$ che precede intorno a O con la sua componente lungo z fissata, mentre le componenti lungo z di $\boldsymbol{J}_1$ e $\boldsymbol{J}_2$ restano indeterminate (fig. 6.2).

Queste due rappresentazioni sono evidentemente *equivalenti*: deve essere possibile passare dall'una all'altra mediante una trasformazione unitaria. La trasformazione è resa esplicita utilizzando la spettralizzazione dell'identità nel sottospazio in considerazione:

$$|j_1 j_2; jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle\langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2; jm\rangle. \tag{6.13}$$

I coefficienti della trasformazione (6.13),

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) \equiv \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2; jm\rangle, \tag{6.14}$$

rappresentano gli elementi della cercata trasformazione unitaria e sono chiamati *coefficienti di Clebsch-Gordan.* [16]

Dall'ortonormalità degli stati,

$$\langle j_1 j_2; j' m' | j_1 j_2; jm\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'}, \tag{6.15}$$

segue la corrispondente condizione di ortogonalità per i coefficienti di Clebsch-Gordan:

$$\sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm)(j_1 j_2 m_1 m_2 | j' m') = \delta_{jj'}\delta_{mm'}. \tag{6.16}$$

[16] I coefficienti portano il nome del matematico tedesco Rudolf Friedrich Alfred Clebsch (1833–1872) che li derivò con Paul Gordan (1837–1912). Entrambi si occuparono della teoria degli invarianti e di geometria algebrica.

La trasformazione lineare (6.13) è invertibile:

$$|j_1m_1;j_2m_2\rangle = \sum_{jm} |j_1j_2;jm\rangle\langle j_1j_2;jm|j_1m_1;j_2m_2\rangle = \sum_{jm}(j_1j_2m_1m_2|jm)|j_1j_2;jm\rangle. \tag{6.17}$$

Allora dall'ortonormalità degli stati,

$$\langle j_1m_1;j_2m_2|j_1m_1';j_2m_2'\rangle = \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}, \tag{6.18}$$

segue un'altra condizione di ortogonalità per i coefficienti di Clebsch-Gordan:

$$\sum_{jm}(j_1j_2m_1m_2|jm)(j_1j_2m_1'm_2'|jm) = \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}. \tag{6.19}$$

In tutte queste considerazioni i coefficienti di Clebsch-Gordan sono stati assunti reali. Infatti si può dimostrare che lo sono, a meno di un fattore di fase arbitrario che si può porre uguale a uno. Le due condizioni (6.16) e (6.19) confermano altresì che la trasformazione che connette le due rappresentazioni è unitaria.

Un'espressione esplicita dei coefficienti di Clebsch-Gordan è la seguente: [17]

$$\begin{aligned}(j_1j_2m_1m_2|jm) = \delta_{m,m_1+m_2}\Delta(j_1j_2j)&\left[\frac{(2j+1)(j_1+j_2-j)!(j_1-j_2+j)!(-j_1+j_2+j)!}{(j_1+j_2+j+1)!}\right]^{1/2}\\ &\times[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!]^{1/2}\\ &\times\sum\nolimits_n \frac{(-1)^n}{n!(j_1+j_2-j-n)!(j_1-m_1-n)!(j_2+m_2-n)!(j-j_2+m_1+n)!(j-j_1-m_2+n)!}.\end{aligned} \tag{6.20}$$

dove $\Delta(j_1j_2j) = 0$ se non è soddisfatta la condizione (6.12). La delta di Kronecker e la $\Delta(j_1j_2j)$ garantiscono quella che viene chiamata la *proprietà triangolare* dei coefficienti di Clebsch-Gordan, in base alla quale i coefficienti sono automaticamente nulli se non sono rispettate le (6.11) e la (6.12).

Un'utile relazione di ricorrenza tra i coefficienti di Clebsch-Gordan si ottiene per applicazione degli operatori $J_\pm$ a entrambi i membri della (6.13) e usufruendo delle relazioni (VI.1.70):

$$\begin{aligned}&\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}\,(j_1j_2m_1m_2|jm\pm1)\\ &\quad= \sqrt{j_1(j_1+1)-m_1(m_1\mp1)}\,(j_1j_2m_1\mp1,m_2|jm)\\ &\qquad+\sqrt{j_2(j_2+1)-m_2(m_2\mp1)}\,(j_1j_2m_1m_2\mp1|jm).\end{aligned} \tag{6.21}$$

Esistono alcune relazioni di simmetria per i coefficienti di Clebsch-Gordan, di cui le più usate sono le seguenti:

$$\begin{aligned}(j_1j_2m_1m_2|jm) &= (-)^{j_1+j_2-j}(j_1j_2-m_1-m_2|j-m),\\ &= (-)^{j_1+j_2-j}(j_2j_1m_2m_1|jm),\\ &= (-)^{j_1-m_1}\sqrt{\frac{2j+1}{2j_2+1}}(j_1jm_1-m|j_2-m_2).\end{aligned} \tag{6.22}$$

[17] G. Racah: *Theory of Complex Spectra. II [Teoria degli spettri complessi. II]*, Physical Review **62** (1942) 438–462.

Tab. 1 Coefficienti di Clebsch-Gordan $(j_1 \frac{1}{2} m_1 m_2 | jm)$

j	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$

Tab. 2 Coefficienti di Clebsch-Gordan $(j_1 1 m_1 m_2 | jm)$

j	$m_2 = 1$	$m_2 = 0$	$m_2 = -1$
$j_1 + 1$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
j_1	$-\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$
$j_1 - 1$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}}$

I valori di alcuni coefficienti di Clebsch-Gordan di uso frequente sono riportati in Tab. 1 e Tab. 2. Esistono tabulazioni più ampie [18] che ricorrono agli associati *simboli a 3-j di Wigner*, definiti dalla relazione:

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) = (-)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}. \tag{6.23}$$

[18] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis e J.K. Wooten, jr.: *The 3-j and 6-j Symbols*, The Technology Press, MIT, Cambridge, Mass., 1959.

I simboli a 3-j di Wigner hanno proprietà di simmetria di più facile memorizzazione:

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \\ &= (-)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix},\end{aligned} \tag{6.24}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \tag{6.25}$$

Esercizio 6.1

Sapendo che è $(j0m0|jm) = 1$, valutare $(jjm-m|00)$.

Esercizio 6.2

Conoscendo il risultato dell'Esercizio precedente e utilizzando le proprietà di ortogonalità dei coefficienti di Clebsch-Gordan, verificare il seguente risultato:

$$\sum_m (jJm0|jm) = \delta_{J0}(2j+1). \tag{6.26}$$

IX.7 Interazione spin-orbita

La presenza dello spin ha conseguenze anche sulla hamiltoniana che descrive il moto di un elettrone in un atomo, in quanto l'elettrone in movimento vede a sua volta il nucleo atomico in moto e ne subisce il campo magnetico. Se il moto relativo fosse rettilineo e uniforme, secondo la legge di Ampère-Laplace il campo magnetico visto dall'elettrone sarebbe (nel sistema di Gauss, cfr. Tab. D.2.):

$$\boldsymbol{B} = -\frac{1}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{E} = \frac{1}{mc}\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{\nabla}\phi. \tag{7.1}$$

Il momento magnetico di spin dell'elettrone perciò provoca un termine addizionale nella hamiltoniana:

$$H' = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \boldsymbol{B} = g\frac{e}{2m^2c^2}\,\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{p} \times \boldsymbol{\nabla}\phi. \tag{7.2}$$

Nello spazio delle configurazioni $\mathcal{H}_r \bigotimes \mathcal{C}^{2s+1}$, cioè nello spazio che si ottiene facendo il prodotto diretto tra lo spazio $\mathcal{H}_r$ degli stati relativi ai soli gradi di libertà spaziali e lo spazio di spin $\mathcal{C}^{2s+1}$, H' deve essere uno scalare: la sua forma è proprio la più semplice che si

possa costruire a partire dai possibili ingredienti, che sono la quantità di moto $\boldsymbol{p}$, lo spin $\boldsymbol{s}$ e il potenziale $V(r) = -e\phi(r)$. Ponendo

$$-e\boldsymbol{\nabla}\phi(r) \equiv \boldsymbol{\nabla}V(r) = \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\boldsymbol{r}, \tag{7.3}$$

si ottiene infine

$$H' = g\,a\,\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\,\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{L}, \tag{7.4}$$

dove il coefficiente a risulta positivo:

$$a = \frac{1}{2m^2c^2}. \tag{7.5}$$

In realtà, se si tiene conto che il moto relativo elettrone-nucleo non è rettilineo e uniforme e in linea di principio deve essere trattato relativisticamente, si ottiene nella (7.4) un coefficiente che per l'elettrone ($g = 2$) è due volte più piccolo: [19]

$$H' = a\,\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\,\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{L}. \tag{7.6}$$

La hamiltoniana H' dunque rappresenta fisicamente l'interazione tra il momento magnetico di spin dell'elettrone e il campo magnetico $\boldsymbol{B}$ "visto" dall'elettrone stesso nel suo moto nel campo elettrostatico generato dal nucleo atomico. D'altra parte, in condizioni simili, una qualunque particella con momento magnetico di spin può subire l'interazione (7.4) tra il suo spin $\boldsymbol{s}$ e il suo momento angolare orbitale $\boldsymbol{L}$. Essa perciò viene detta *interazione spin-orbita*. È curioso che per i nucleoni all'interno del nucleo atomico il coefficiente a risulta negativo.

La conseguenza più importante dell'interazione spin-orbita è che lo stato che descrive la particella deve includere anche lo spin. Accanto allo spazio di Hilbert $\mathcal{H}_{\boldsymbol{r}}$ occorre considerare anche lo spazio complesso a $2s + 1$ dimensioni $\mathcal{C}^{2s+1}$: lo stato totale è un elemento dello spazio prodotto $\mathcal{H}_{\boldsymbol{r}} \bigotimes \mathcal{C}^{2s+1}$.

D'altra parte è

$$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{L} = \tfrac{1}{2}(J^2 - L^2 - s^2), \tag{7.7}$$

dove $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{s}$ è il momento angolare totale. Perciò

$$[H', J^2] = [H', L^2] = [H', s^2] = 0. \tag{7.8}$$

---

[19] A causa del moto non uniforme e non rettilineo, lo spin compie una rotazione, detta *precessione di Thomas*, responsabile del fattore $\frac{1}{2}$.
Llewellyn Hilleth Thomas (1903–1992): *The motion of the spinning electron [Il moto dell'elettrone rotante]*, Nature **117** (1926) 514.

Se anche il termine originale H_0 della hamiltoniana commuta con J^2, L^2 e s^2, gli autostati della hamiltoniana totale $H = H_0 + H'$ si possono porre nella forma

$$|ls; jm\rangle = \sum_{m_l m_s} (ls; m_l m_s|jm)|lm_l\rangle|sm_s\rangle, \tag{7.9}$$

dove i coefficienti di Clebsch-Gordan permettono di costruire la rappresentazione in cui sono diagonali L^2, s^2 e J^2 (oltre che J_z) a partire da stati $|lm_l\rangle \in \mathcal{H}_{\boldsymbol{r}}$ e $|sm_s\rangle \in \mathcal{C}^{2s+1}$.

Il vantaggio di usare gli stati (7.9) è evidente: oltre ad essere autostati di H_0 per ipotesi, essi sono anche autostati di H', in quanto

$$\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{L}|ls; jm\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar^2[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]|ls; jm\rangle. \tag{7.10}$$

In particolare, per $s = \frac{1}{2}$, si ha

$$\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{L}|ls; jm\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar^2 \begin{cases} l, & \text{per } j = l + \frac{1}{2}\,, \\ -(l+1), & \text{per } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \tag{7.11}$$

Pertanto, al primo ordine della teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, H' introduce una correzione ai livelli energetici di H_0, senza modificarne gli stati. Tale correzione risulta

$$\Delta E \equiv \langle ls; jm|H'|ls; jm\rangle = a\Big\langle \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\Big\rangle \tfrac{1}{2}\hbar^2 \begin{cases} l, & \text{per } j = l + \frac{1}{2}\,, \\ -(l+1), & \text{per } j = l - \frac{1}{2}, \end{cases} \tag{7.12}$$

dove il valore di aspettazione di $(1/r)dV/dr$ è calcolabile se si sceglie il sistema e si conosce V. Per l'atomo idrogenoide ($V(r) = -Ze^2/r$) gli autostati sono della forma

$$|n\, l\tfrac{1}{2}; jm\rangle = \sum_{m_l m_s} (l\tfrac{1}{2} m_l m_s|jm)|n\, lm_l\rangle|\tfrac{1}{2} m_s\rangle. \tag{7.13}$$

Quindi

$$\Big\langle \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\Big\rangle = Ze^2\Big\langle \frac{1}{r^3}\Big\rangle, \tag{7.14}$$

dove

$$\begin{aligned}
\Big\langle \frac{1}{r^3}\Big\rangle &= \sum_{m_l m_s}\sum_{m_l' m_s'} (l\tfrac{1}{2} m_l m_s|jm)(l\tfrac{1}{2} m_l' m_s'|jm)\langle \tfrac{1}{2} m_s|\tfrac{1}{2} m_s'\rangle\langle n\, lm_l|\frac{1}{r^3}|n\, lm_l'\rangle \\
&= \sum_{m_l m_s}\sum_{m_l' m_s'} (l\tfrac{1}{2} m_l m_s|jm)(l\tfrac{1}{2} m_l' m_s'|jm)\delta_{m_s m_s'} \\
&\qquad \times \int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}'\langle n\, lm_l|\boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r}|\frac{1}{r^3}|\boldsymbol{r}'\rangle\langle \boldsymbol{r}'|n\, lm_l'\rangle \\
&= \sum_{m_l m_s}\sum_{m_l' m_s'} (l\tfrac{1}{2} m_l m_s|jm)(l\tfrac{1}{2} m_l' m_s'|jm)\delta_{m_s m_s'} \\
&\qquad \times \int d\boldsymbol{r} f_{nl}^*(r) Y_{lm_l}^*(\theta\phi)\frac{1}{r^3} f_{nl}(r) Y_{lm_l'}(\theta\phi) \\
&= \sum_{m_l m_s} (l\tfrac{1}{2} m_l m_s|jm)(l\tfrac{1}{2} m_l m_s|jm)\int dr\, f_{nl}^*(r)\frac{1}{r} f_{nl}(r).
\end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio si è eseguito l'integrale angolare e si sono utilizzate le delta. Inoltre, in virtù della (6.16) le somme sui coefficienti di Clebsch-Gordan si possono ora eseguire, ottenendo

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int dr f^*_{nl}(r) \frac{1}{r} f_{nl}(r). \tag{7.15}$$

Inserendo le funzioni radiali dell'atomo idrogenoide (cfr. eq. (V.8.40)), si ottiene infine il risultato:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3[l(l+1)(l+\frac{1}{2})n^3]}, \tag{7.16}$$

dove $a_0 = \hbar^2/me^2$ è il raggio di Bohr.

Pertanto la correzione energetica (7.12) diventa ($\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$):

$$\Delta E = \frac{Z^4\alpha^4 mc^2}{4l(l+1)(l+\frac{1}{2})n^3} \begin{cases} l, & \text{per } j = l + \frac{1}{2}, \\ -(l+1), & \text{per } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \tag{7.17}$$

In realtà l'interazione spin-orbita è un effetto relativistico. Perciò, se lo si considera, occorre coerentemente considerare anche l'espressione relativistica classica per l'energia in funzione della quantità di moto e modificare di conseguenza la hamiltoniana. Il primo termine correttivo alla hamiltoniana non relativistica, che deriva da uno sviluppo dell'energia in serie di $v/c = p/mc$ (cfr. eq. (III.3.10), è:

$$H_r = -\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}. \tag{7.18}$$

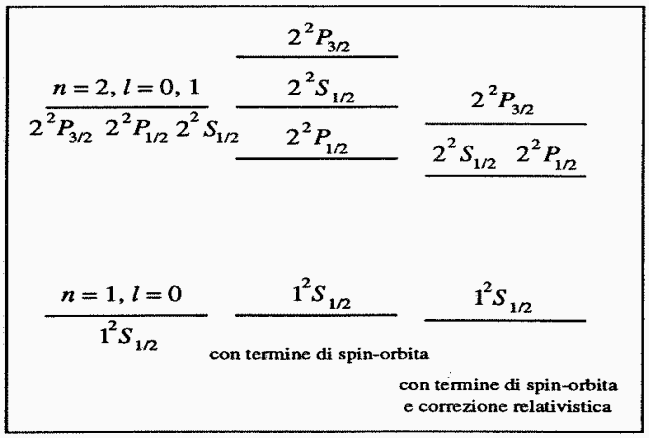

Fig. 7.1 I primi livelli dell'atomo di idrogeno alterati dal contributo dell'interazione spin-orbita e da effetti relativistici.

Esercizio 7.1

Calcolare la correzione relativistica all'energia dei livelli dell'atomo idrogenoide al primo ordine in $v/c = p/mc$, verificando il seguente risultato:

$$\Delta E = \frac{Z^2\alpha^2}{n} E_n \left[\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right], \tag{7.19}$$

dove

$$E_n = -\frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} mc^2 \tag{7.20}$$

sono gli autovalori (V.8.17) per l'energia dell'atomo idrogenoide non relativistico.

Il calcolo è facilitato considerando la hamiltoniana totale $H = H_0 + H_r$, dove H_0 è la hamiltoniana non relativistica dell'atomo idrogenoide col potenziale (V.8.1) e H_r è data dalla (7.18) con $p^4 = [2m(H_0 - V)]^2$.

Considerando dunque anche H_r, la correzione ai livelli E_n dell'atomo idrogenoide (7.20) diventa ora:

$$\Delta E = \frac{Z^2\alpha^2}{n} E_n \left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right). \tag{7.21}$$

La situazione per i primi livelli dell'atomo di idrogeno ($Z = 1$) è raffigurata schematicamente in fig. 7.1. Anche il livello $n = 1$ ($n^{2s+1}L_j = 1^2S_{1/2}$), pur non essendo influenzato dalla correzione di spin-orbita, si abbassa un po' per effetto relativistico. Sperimentalmente i livelli $2^2S_{1/2}$ e $2^2P_{1/2}$ sono distanziati di 5.81×10^{-6} eV. Tale spostamento, noto come *spostamento di Lamb* (*Lamb shift*), è dovuto a effetti di elettrodinamica quantistica che non possono essere qui considerati. [20]

[20] L'americano Willis Eugene Lamb jr. (1913–2008) fu insignito del premio Nobel per la Fisica nel 1955 per la scoperta della struttura fine dello spettro dell'atomo di idrogeno, condividendo il premio con il tedesco Polykarp Kusch (1911–1993) che aveva determinato il momento magnetico dell'elettrone. Lo stesso Lamb riconobbe di avere ripreso l'idea da un lavoro di Luigi Giulotto (1911–1986) che studiava gli effetti relativistici sulle righe dello spettro dell'atomo di idrogeno.
L. Giulotto: *Struttura fine nella H_α*, Ricerca Scientifica e Ricostruzione, Anno 17 (1947) 209–216; *Fine Structure of H_α [Struttura fine nella riga H_α]*, Physical Review **71** (1947) 562.
W.E. Lamb, jr. e R.C. Retherford: *Fine Structure of the Hydrogen Atom by a Microwave Method [Struttura fine dell'atomo di idrogeno con un metodo a microonde]*, Physical Review **72** (1947) 241–243; *Fine Structure of the Hydrogen Atom. Part I. [Struttura fine dell'atomo di idrogeno. Parte I.]*, Physical Review **79** (1950) 549–572; *Fine Structure of the Hydrogen Atom. Part II. [Struttura fine dell'atomo di idrogeno. Parte II.]*, Physical Review **81** (1951) 222–232.

Capitolo X

Sistemi di molte particelle

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

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

Inoltre, accanto ai gradi di libertà classici, come la posizione, occorre considerare anche i gradi di libertà interni, come lo spin. Questi introducono una modifica essenziale sul tipo di stati permessi. Infatti ci si accorge che, in virtù del principio di indeterminazione, le particelle quantistiche non sono distinguibili una dall'altra, con la conseguenza che gli stati del sistema sono simultaneamente autostati della hamiltoniana e dell'operatore che scambia le coordinate di due particelle qualsiasi. In natura si realizzano sistemi di particelle descritti solo da stati simmetrici oppure da stati antisimmetrici. Le due categorie di particelle sono distinte dai valori possibili per il loro spin: stati simmetrici sono associati a particelle con spin intero, stati antisimmetrici a particelle con spin semintero. Le proprietà statistiche degli stati delle particelle a spin intero sono state studiate da Satyendra Nath Bose (1894–1974) e

da Albert Einstein, [1] mentre quelle relative a particelle con spin semintero sono state studiate da Enrico Fermi (1901–1954) e Paul Dirac. [2] Conseguentemente si parla di statistica di Bose-Einstein per i bosoni e di statistica di Fermi-Dirac per i fermioni per rappresentare rispettivamente le particelle a spin intero e quelle a spin semintero. [3]

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

Però la risoluzione dell'equazione di Schrödinger, già spesso problematica nel caso di una sola particella, diventa per lo più irrealizzabile in modo esatto nel caso di un sistema di molte particelle. Sorge quindi la necessità di sviluppare metodi generali di approssimazione, adattati poi di volta in volta a seconda del particolare sistema fisico in esame. Il principio ispiratore di alcuni di questi metodi è quello di ridurre il problema a quello di una sola particella, simulando l'azione di tutte le altre attraverso la definizione di un potenziale medio e quindi esaltando i gradi di libertà individuali rispetto a quelli collettivi che coinvolgono tutte le particelle del sistema simultaneamente. Questi metodi, iniziati con i contributi di Llewellyn Hilleth Thomas e di Enrico Fermi nella descrizione di quello che viene ricordato come atomo di Thomas-Fermi, [5] hanno trovato la loro forma più completa

---

[1] S.N. Bose: *Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese [Legge di Planck e ipotesi dei quanti di luce]*, Zeitschrift für Physik **26** (1924) 178–181.
Questo articolo, originalmente scritto in inglese e sottoposto a Einstein per un parere, fu tradotto in tedesco e raccomandato alla rivista per la sua pubblicazione da Einstein stesso, che sviluppò l'idea di Bose in successivi lavori.
A. Einstein: *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases [Teoria quantistica del gas perfetto monoatomico]*, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften (Berlin) **22** (1924) 261–267; **23** (1925) 3–14, 18–25.

[2] E. Fermi: *Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico*, Rendiconti della reale Accademia dei Lincei **3** (1926) 145–149; *Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases [Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico]*, Zeitschrift für Physik **36** (1926) 902–912.
P.A.M. Dirac: *On the theory of quantum mechanics [Sulla teoria della meccanica quantistica]*, Proceedings of the Royal Society of London **A112** (1926) 661–677.
Il lavoro di Dirac, ultimo in ordine di tempo, anche se indipendente da quello di Fermi, studia la connessione generale tra spin e statistica, definendo le proprietà di simmetria della funzione d'onda.

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

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

[5] L.H. Thomas: *The calculation of atomic fields [Il calcolo dei campi atomici]*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23** (1927) 542–598.
E. Fermi: *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente [Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà*

nel metodo di Hartree-Fock, suggerito nel 1928 da Douglas Raynes Hartree (1897–1958) [6] e perfezionato due anni dopo da Vladimir Alexsandrovich Fock (1898–1974). [7] Il metodo, basato sul principio variazionale, risulta della massima utilità per la definizione dello stato fondamentale, ma riesce anche a determinare uno schema di riferimento interessante per la costruzione dei primi livelli eccitati.

Un'esposizione sistematica degli approcci al problema di un sistema costituito da molte particelle è compito di trattazioni specialistiche della fisica dei molti corpi e in un certo senso esula dagli scopi presenti. [8] Tuttavia qui sembra opportuno richiamare alcuni concetti di base e ricordare brevemente qualche loro applicazione alla fisica atomica e nucleare. In questo capitolo si illustrano le conseguenze del principio di Pauli, con particolare interesse per la determinazione dello stato fondamentale. Viene discusso perciò il metodo di Hartree-Fock, che permette di ricondurre lo studio di un sistema di molte particelle a quello di una sola, sottoposta al potenziale medio provocato dalla presenza di tutte le altre particelle. Si passano quindi in rassegna brevemente alcuni risultati dell'applicazione del metodo alla fisica atomica e nucleare.

X.1 Il problema a due corpi

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

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

È conveniente però passare dalle coordinate $\boldsymbol{r}_1$ e $\boldsymbol{r}_2$ e dai corrispondenti momenti coniugati

dell'atomo e la loro applicazione alla teoria del sistema periodico degli elementi], Zeitschrift für Physik **48** (1928) 73–79.

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

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

[8] Per una esposizione dei metodi utilizzati nella fisica dei molti corpi, si veda ad esempio il seguente testo.
S. Boffi: *Da Heisenberg a Landau. Introduzione alla fisica dei sistemi a molte particelle*, Bibliopolis, Napoli, 2005.

$\boldsymbol{p}_1$ e $\boldsymbol{p}_2$ alle coordinate relativa e baricentrale,

$$\begin{cases} \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, \\ \boldsymbol{R} = \dfrac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2}, \end{cases} \tag{1.2}$$

con i rispettivi momenti coniugati,

$$\begin{cases} \boldsymbol{p} = \dfrac{m_2\boldsymbol{p}_1 - m_1\boldsymbol{p}_2}{m_1 + m_2}, \\ \boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2, \end{cases} \tag{1.3}$$

che rappresentano le quantità di moto relativa e totale. In tal modo la hamiltoniana (1.1) può riscriversi come somma di un termine che descrive il moto libero del centro di massa e di un termine che descrive il moto di una particella di massa ridotta m,

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \tag{1.4}$$

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

$$H' = H_{cm} + H, \tag{1.5}$$

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

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

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

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

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

Anche la hamiltoniana H' diventa un operatore quantistico, i cui autostati nella rappresentazione delle posizioni devono dipendere dalle coordinate baricentrale $\boldsymbol{R}$ e relativa $\boldsymbol{r}$. Tuttavia i due contributi H_{cm} e H operano su variabili $\boldsymbol{R}$ e $\boldsymbol{r}$ indipendenti e quindi commutano tra di loro. Le soluzioni del problema agli autovalori per H' si possono allora ricercare a variabili separate: gli autostati di H' sono costruiti come prodotti di autostati di H_{cm} e di autostati di H. Ne risulta che lo spazio di Hilbert associato al sistema delle due particelle è uno spazio vettoriale ottenuto dal prodotto diretto dei due spazi di Hilbert associati a H_{cm} e a H.

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

Esempio 1.1

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

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

Passando a coordinate relative e baricentrali, questa hamiltoniana diventa

$$H' = H_{cm} + H, \tag{1.10}$$

dove

$$H_{cm} = \frac{P^2}{2M} + \tfrac{1}{2}k'R^2, \tag{1.11}$$

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \tfrac{1}{2}\kappa' r^2, \tag{1.12}$$

con

$$M = 2m, \quad k' = 2k, \quad \mu = m/2, \quad \kappa' = \kappa + \tfrac{1}{2}k. \tag{1.13}$$

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

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

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

$$\Omega = \sqrt{\frac{k'}{M}} = \sqrt{\frac{k}{m}}, \qquad \omega = \sqrt{\frac{\kappa'}{\mu}} = \Omega\sqrt{1 + \frac{2\kappa}{k}}. \tag{1.15}$$

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

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

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

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

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

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

Esempio 1.2

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

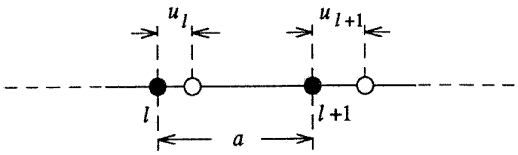

Fig. 1.1 Un elemento della catena lineare armonica.

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

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

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

Si introduca la seguente trasformazione di variabili:

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

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

$$k \to k_n = n\,\frac{2\pi}{L}, \tag{1.20}$$

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

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

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

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

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

Di conseguenza si ha

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

cioè

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

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

$$\begin{cases} U_k^\dagger = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \displaystyle\sum_{l=1}^{N} u_l^\dagger\, e^{-ikla} = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \displaystyle\sum_{l=1}^{N} u_l\, e^{-ikla} = U_{-k}, \\ P_k^\dagger = P_{-k}. \end{cases} \tag{1.24}$$

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

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

dove

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}}\,\sin\tfrac{1}{2}|ka|. \tag{1.26}$$

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

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

In linea di principio, il procedimento qui seguito è applicabile anche in tre dimensioni al caso di un *reticolo* di particelle nello spazio, come gli atomi in un cristallo. La dinamica cristallina viene così ricondotta alle eccitazioni dei fononi. Tuttavia, nel caso tridimensionale l'insieme dei valori permessi per il vettore d'onda $\boldsymbol{k}$ deve essere compatibile con le proprietà di simmetria spaziale del reticolo. [9]

Esercizio 1.1

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

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

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

Verificare che soddisfano le seguenti regole di commutazione:

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

Esercizio 1.2

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

$$H = \sum_k \hbar\omega_k(a_k^\dagger a_k + \tfrac{1}{2}), \tag{1.30}$$

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

[9] Per una trattazione classica della dinamica reticolare, che trae origine dai lavori di Born e von Kármán del 1912–1913 (cfr. n. 43 p. 82), si veda il testo fondamentale di Max Born e Kun Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, The Clarendon Press, Oxford, 1954, 1985.

X.2 Hamiltoniana di un sistema di molte particelle

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

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

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

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

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

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

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

$$|\Psi\rangle = |1, 2, \ldots, N\rangle \in \mathcal{H} = \mathcal{H}(1) \bigotimes \mathcal{H}(2) \bigotimes \ldots \bigotimes \mathcal{H}(N). \tag{2.3}$$

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

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \langle \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N | 1, 2, \ldots, N\rangle, \tag{2.4}$$

che per ragioni interpretative deve risultare a quadrato sommabile, cioè appartenente allo spazio delle funzioni $\Psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$. Infatti così si può attribuire alla quantità $|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N)|^2 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \ldots d\boldsymbol{r}_N$ il significato di una probabilità di presenza per le N particelle. Tuttavia, contrariamente a quanto succede nella meccanica classica, nella trattazione quantistica le particelle, tutte identiche tra di loro, non sono più distinguibili singolarmente.

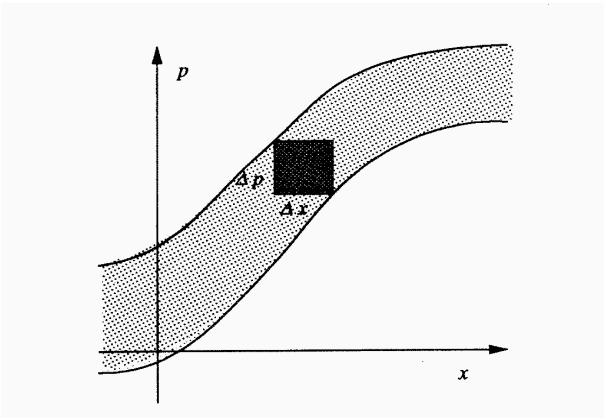

Fig. 2.1 A causa del principio di indeterminazione ogni punto all'interno della cella elementare dello spazio delle fasi rappresenta in modo legittimo l'atto di moto della particella a un certo istante e si perde definizione della traiettoria descritta nello spazio delle fasi durante il suo moto.

Infatti classicamente si può seguire il moto di ciascuna particella, descritta dalla posizione $\boldsymbol{r}$ e dalla quantità di moto $\boldsymbol{p}$, rappresentandola nello spazio delle fasi con un punto di coordinate $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$. La traiettoria percorsa dal punto rappresentativo della particella i-esima è perfettamente distinguibile, in linea di principio, da ogni altra traiettoria relativa alle altre particelle. In una teoria quantistica si può analogamente pensare ad uno spazio delle fasi. Però deve valere il principio di indeterminazione. Ciò significa che non si può più associare un punto dello spazio delle fasi all'atto di moto istantaneo della particella; piuttosto si deve pensare a un volumetto di dimensioni $\Delta\boldsymbol{r} \cdot \Delta\boldsymbol{p} \sim h^3$, entro il quale ogni punto può essere rappresentativo della particella in esame. Stati del sistema quantistico, che sono rappresentati da un punto dello spazio delle fasi all'interno dello stesso volumetto $\Delta\boldsymbol{r} \cdot \Delta\boldsymbol{p}$, sono tra di loro indistinguibili (fig. 2.1). La perdita di significato della traiettoria individuale nello spazio delle fasi rende *indistinguibili* le particelle *identiche* in meccanica quantistica. Perciò si può solo dire che $|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N)|^2 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \ldots d\boldsymbol{r}_N$ rappresenta la *probabilità congiunta* di trovare *una* particella nell'elemento di volume $d\boldsymbol{r}_1$, *un'altra* particella nell'elemento di volume $d\boldsymbol{r}_2$, ecc. Inoltre questa indistinguibilità impone dei requisiti addizionali alla Ψ che verranno discussi nei prossimi paragrafi.

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N, t) = H\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N, t). \tag{2.5}$$

La soluzione di questa equazione non è facile e, in ultima analisi, lo studio del problema a molti corpi consiste proprio nell'esplorare possibili metodi di approssimazione che, a

seconda dei casi, si presentano migliori per trovare la soluzione della (2.5) o addirittura per aggirare il problema stesso rinunciando alla conoscenza completa della Ψ.

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

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

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

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N, t) = \psi(\boldsymbol{r}_1, t)\psi(\boldsymbol{r}_2, t) \ldots \psi(\boldsymbol{r}_N, t). \tag{2.7}$$

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

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\boldsymbol{r}_i, t)}{\partial t} = H_i \psi(\boldsymbol{r}_i, t) \qquad (i = 1, 2, \ldots, N), \tag{2.8}$$

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

In generale, quando non è possibile trascurare l'interazione tra le particelle, ci si può sempre ricondurre allo studio di una hamiltoniana del tipo (2.6) per particelle non interagenti, pur di scegliere un potenziale di particella singola U_i opportuno. Infatti, aggiungendo e togliendo il contributo di U_i alla hamiltoniana originale (2.1), la si può riscrivere nella forma

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + U_i \right] + \left[\tfrac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} - \sum_{i=1}^{N} U_i \right] \\ &\equiv H_0 + V_{res}. \end{aligned} \tag{2.9}$$

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

Esempio 2.1

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

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

e le equazioni agli autovalori per le H_i,

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

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

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

Perciò le funzioni che risolvono il sistema (2.8) sono

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

e la (2.7) si scrive

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

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

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

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

$$V_{res} = \tfrac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{res}(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|), \tag{2.16}$$

gli elementi di matrice necessari hanno la seguente struttura:

$$\langle n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2|V_{res}(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)|n_1' l_1' m_1', n_2' l_2' m_2'\rangle. \tag{2.17}$$

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

$$[U_i, J_i^2] = 0, \tag{2.18}$$

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

$$|nlsjm\rangle = \sum_{m_l m_s} (lsm_l m_s|jm)|nlm_l\rangle|sm_s\rangle. \tag{2.19}$$

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

X.3 Particelle identiche e principio di Pauli

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

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

$$[P_{ik}, H] = 0. \tag{3.1}$$

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

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

$$P_{12}|\Psi(1,2)\rangle = \lambda|\Psi(1,2)\rangle = |\Psi(2,1)\rangle. \tag{3.2}$$

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

$$P_{12}^2|\Psi(1,2)\rangle = \lambda^2|\Psi(1,2)\rangle \equiv |\Psi(1,2)\rangle. \tag{3.3}$$

Perciò deve essere

$$\lambda^2 = 1, \tag{3.4}$$

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

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

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

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

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

Infatti

$$P_{12}|\Psi_s\rangle = P_{12}\left[|\Psi_I(1,2)\rangle + |\Psi_{II}(1,2)\rangle\right] = |\Psi_{II}(1,2)\rangle + |\Psi_I(1,2)\rangle,$$
$$P_{12}|\Psi_a\rangle = P_{12}\left[|\Psi_I(1,2)\rangle - |\Psi_{II}(1,2)\rangle\right] = |\Psi_{II}(1,2)\rangle - |\Psi_I(1,2)\rangle,$$

cioè

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

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

$$\langle\Psi_a|H|\Psi_s\rangle = 0. \tag{3.8}$$

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

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

Dato che le proprietà statistiche degli stati delle particelle a spin intero sono state studiate da Bose e Einstein, [10] mentre quelle relative a particelle con spin semintero sono state studiate da Fermi e Dirac, [11] si parla di *statistica di Bose-Einstein* per i *bosoni* e

[10] Cfr. n. 1 p. 374.
[11] Cfr. n. 2 p. 374.

di *statistica di Fermi-Dirac* per i *fermioni* per indicare rispettivamente le particelle a spin intero e quelle a spin semintero.

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

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

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

dove il coefficiente di normalizzazione N vale

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

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

$$n_1 = n_2 = n\,, \tag{3.12}$$

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

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

$$u_a(1,2) = 0. \tag{3.14}$$

In particolare, la (3.14) mostra l'impossibilità di attribuire lo stesso stato a due fermioni: ciò è noto come *principio di esclusione* di Pauli. [12]

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

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

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

[12] Cfr. n. 4 p. 374.

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

I vari termini che intervengono nella (3.16) si possono ricavare anche dallo sviluppo di un determinante, detto *determinante di Slater*, [13] costruito con le funzioni di particella singola:

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

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

Esempio 3.1

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

Si supponga di avere N fermioni di spin $s = \frac{1}{2}$, non interagenti e disposti in una scatola cubica di volume $V = L^3$. La hamiltoniana H_0 della (2.6) è somma dei contributi indipendenti delle sole energie cinetiche degli N fermioni ($U_i = 0$). Gli autostati di ogni fermione sono quindi ottenibili estendendo a tre dimensioni i risultati dell'Esercizio IV.2.14,

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

Gli autovalori di energia per ogni fermione sono

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \tag{3.19}$$

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

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \tag{3.20}$$

[13] John Clarke Slater (1900–1976): *The Theory of Complex Spectra [Teoria degli spettri complessi]*, Physical Review **34** (1929) 1293–1322.
La funzione scritta in forma di determinante fu però usata per la prima volta da Dirac (*On the theory of quantum mechanics, loc. cit.* (n. 1 p. 243)).

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

$$N = \sum_{k \leq k_F} 2. \tag{3.21}$$

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

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

cioè

$$N = V\frac{k_F^3}{3\pi^2}. \tag{3.23}$$

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

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

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

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

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

$$E_0 = 2\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d\boldsymbol{k}\, \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}\, N. \tag{3.26}$$

A questa energia corrisponde una densità di energia per fermione data da

$$\epsilon_0 = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5}E_F. \tag{3.27}$$

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

Esempio 3.2

Si supponga di volere tenere conto dell'interazione reciproca tra i fermioni in un gas di Fermi. Secondo la (2.9), si può pensare di limitare la trattazione agli effetti di un potenziale $U(\boldsymbol{r})$ che agisce sul singolo fermione come risultato della presenza degli altri, trascurando per ora l'interazione residua V_{res}. Allora, nello schema dell'Esempio precedente si deve inserire anche

un termine di energia potenziale; esso ha l'effetto di rendere dipendenti dalla posizione $\boldsymbol{r}$ sia la densità $\rho(\boldsymbol{r})$, sia l'impulso di Fermi $k_F(\boldsymbol{r})$. Invece della (3.24) si deve perciò adottare la relazione

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

e al posto della (3.20) si ha

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

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

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

Si tratta di determinare $U(\boldsymbol{r})$. Si supponga di avere a che fare con un gas di elettroni, quali possono essere in prima approssimazione gli elettroni in un atomo pesante o in una molecola o in un solido. Se la loro densità non è uniforme, si generano campi dovuti alla distribuzione di carica spaziale, il cui effetto può essere rappresentato sul singolo elettrone da un potenziale $U(\boldsymbol{r})$ che soddisfa l'equazione di Poisson:

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

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

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

La (3.32) è l'*equazione di Thomas-Fermi*. [14] La sua integrazione (numerica) deve essere eseguita con opportune condizioni al contorno. Per esempio in un modello di atomo a simmetria sferica con carica Ze si può porre

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

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

Esempio 3.3

In questo Esempio si vuole accennare a una possibile descrizione di un'assemblea di bosoni o di fermioni mediante stati in uno spazio astratto, detto *spazio di Fock*, [15] che permette di tenere conto automaticamente del principio di Pauli e delle corrette proprietà di simmetria.

---

[14] Cfr. n. 5 p. 374.

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

Il risultato dell'Esercizio 1.2, valido per un insieme di N oscillatori armonici identici, suggerisce l'idea che si possa individuare univocamente lo stato del sistema complessivo assegnando il numero N_k di quanti di energia che competono a ogni eccitazione di fonone. Il generico autostato della hamiltoniana (1.30) è infatti definito proprio dall'insieme di valori $\{N_k\}$, autovalori ciascuno dell'operatore $a_k^\dagger a_k$ che *conta* il numero di quanti di energia attribuiti al k-esimo fonone, esattamente come succede per il singolo oscillatore nella rappresentazione dell'operatore numero $a^\dagger a$ (cfr. paragrafo VI.2). Si possono allora introdurre gli stati $|N_1, N_2, \ldots, N_k, \ldots\rangle$ per rappresentare il sistema degli N oscillatori. Essi risultano autostati degli operatori *numero* $a_k^\dagger a_k$,

$$a_k^\dagger a_k |N_1, N_2, \ldots, N_k, \ldots\rangle = N_k |N_1, N_2, \ldots, N_k, \ldots\rangle. \tag{3.34}$$

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

$$\begin{aligned} a_k |N_1, N_2, \ldots, N_k, \ldots\rangle &= \sqrt{N_k} |N_1, N_2, \ldots, N_k - 1, \ldots\rangle, \\ a_k^\dagger |N_1, N_2, \ldots, N_k, \ldots\rangle &= \sqrt{N_k + 1} |N_1, N_2, \ldots, N_k + 1, \ldots\rangle, \end{aligned} \tag{3.35}$$

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

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

$$[a_\alpha, a_{\alpha'}] = [a_\alpha^\dagger, a_{\alpha'}^\dagger] = 0, \qquad [a_\alpha, a_{\alpha'}^\dagger] = \delta_{\alpha\alpha'}. \tag{3.36}$$

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

$$N_\alpha = a_\alpha^\dagger a_\alpha, \tag{3.37}$$

cioè

$$N_\alpha |n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots\rangle = n_\alpha |n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots\rangle. \tag{3.38}$$

In generale risulta

$$[N_\alpha, a_{\alpha'}] = -a_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}, \qquad [N_\alpha, a_{\alpha'}^\dagger] = a_\alpha^\dagger \delta_{\alpha\alpha'}. \tag{3.39}$$

Così lo *stato di vuoto*, lo stato cioè senza "particelle" è

$$|0\rangle = |0, 0, \ldots\rangle, \tag{3.40}$$

mentre gli stati a una particella sono del tipo

$$a_\alpha^\dagger |0\rangle = |0, 0, \ldots, 1, \ldots\rangle, \tag{3.41}$$

in cui la singola particella presente viene "creata" nel livello individuato dai numeri quantici rappresentati da α. Ovviamente non esiste altra limitazione sui valori di n_α se non quella che siano numeri interi non negativi. Inoltre, per l'indistinguibilità dei bosoni, si può solo dire *quanti* siano i bosoni nello stato α, ma non *quali*: nello spazio delle posizioni, gli stati (3.38) devono infatti corrispondere alle funzioni (3.15). Con un'estensione della prescrizione (VI.1.34) si può allora disporre l'identificazione

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

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

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

$$N_\alpha | n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots \rangle = n_\alpha | n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots \rangle, \quad n_\alpha = 0, 1. \tag{3.43}$$

Ci si rende subito conto che se si adottano le regole di commutazione (3.36) e (3.39) non si riesce a soddisfare questa condizione. Infatti, se si vuole aggiungere una particella a uno stato di tipo (3.41), ponendola sullo stesso livello già occupato dalla prima, nello schema di queste regole di commutazione si trova che lo stato ottenuto è autostato dell'operatore numero N_α appartenente all'autovalore 2:

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

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

$$\{a_\alpha, a_{\alpha'}\} = \{a_\alpha^\dagger, a_{\alpha'}^\dagger\} = 0, \qquad \{a_\alpha, a_{\alpha'}^\dagger\} = \delta_{\alpha\alpha'}, \tag{3.44}$$

dove il simbolo

$$\{A, B\} \equiv AB + BA, \tag{3.45}$$

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

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

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

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

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

$$u_a(1, 2, \ldots, N) = \langle \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N | n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots \rangle. \tag{3.47}$$

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

Esempio 3.4

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

$$\rho = Z^{-1}\, e^{-\beta H}, \tag{3.48}$$

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

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \tag{3.49}$$

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

$$H = \sum_\alpha \epsilon_\alpha N_\alpha, \tag{3.50}$$

dove

$$N_\alpha = a_\alpha^\dagger a_\alpha \tag{3.51}$$

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

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

Il numero medio di particelle che occupano ogni livello risulta

$$\langle N_\alpha \rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho\, N_\alpha) = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\,\left(e^{-\beta H}\, a_\alpha^\dagger a_\alpha\right), \tag{3.53}$$

Per la valutazione della traccia nella (3.53) si fa ricorso a un caso particolare della relazione (IV.1.46),

$$e^A B\, e^{-A} = e^\gamma B, \tag{3.54}$$

che vale tutte le volte che sia

$$[A, B] = \gamma B. \tag{3.55}$$

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

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

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

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

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

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

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

Similmente, per le fluttuazioni di N_α si ottiene

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

cioè

$$\Delta N_\alpha^2 = \langle N_\alpha\rangle\left[1 \pm \langle N_\alpha\rangle\right], \tag{3.58}$$

con il segno + $(-)$ che si riferisce a bosoni (fermioni). Si trova dunque un risultato in accordo con la (II.2.42) per il gas di fotoni e si dispone anche di una formula valida per fermioni.

Esercizio 3.1

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

Esempio 3.5

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

complicato. Il metodo è qui proposto per fermioni, [16] ma può essere opportunamente esteso al caso di bosoni e anche a quello in cui il sistema sia in equilibrio termico con un termostato. [17]

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

$$\rho(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_1') = \int d\boldsymbol{r}_2 \ldots \int d\boldsymbol{r}_N \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N)\Psi^*(\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N). \tag{3.59}$$

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

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

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

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

$$\rho = \textstyle\sum_i |i\rangle \lambda_i \langle i|, \tag{3.61}$$

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

$$\lambda_i = \begin{cases} \dfrac{1}{N}, & i \leq N, \\ 0, & \text{altrimenti}, \end{cases} \tag{3.62}$$

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

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

$$(N\rho)^2 = N\rho. \tag{3.63}$$

Inoltre

$$\mathrm{Tr}\, \rho = \textstyle\sum_i \lambda_i = 1. \tag{3.64}$$

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

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

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

della Ψ, segue che deve anche essere $\sum_i \lambda_i = 1$, cioè $\lambda_i \leq 1/N$. Perciò in generale si ha $(N\rho)^2 \neq N\rho$.

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

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

cioè

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho A). \tag{3.65}$$

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

X.4 Proprietà statistiche di un insieme di particelle identiche

Prima di affrontare lo studio di un sistema quantistico costituito da molte particelle interagenti è istruttivo esplorare le conseguenze dell'indistinguibilità tra particelle identiche che si manifestano anche in un insieme di particelle non interagenti.

Si consideri un gas (perfetto) di N particelle identiche non interagenti, racchiuse in un volume V in equilibrio termico alla temperatura T. Grazie al volume finito, i valori di energia ϵ_i attribuibili alle singole particelle sono discretizzati e in generale possono essere g_i volte degeneri, in dipendenza dei valori di altri numeri quantici (quali le componenti di impulso o lo spin, per esempio) necessari per caratterizzare completamente lo stato della singola particella con energia ϵ_i. Le proprietà statistiche dell'insieme di particelle si riflettono sulla loro distribuzione nei vari livelli definendo il numero N_i di particelle che possiedono l'energia ϵ_i oppure, in modo equivalente, la probabilità che una particella si trovi nel livello di energia ϵ_i.

Si consideri dapprima il caso di particelle identiche, ma *distinguibili*, come nel caso della meccanica statistica classica, e per semplicità si ignori dapprima la degenerazione dei livelli di energia supponendo $g_i = 1$. Si indichi con W il numero di modi diversi in cui si possono distribuire le N particelle nei vari livelli ϵ_i. Il calcolo di W può essere fatto tenendo presente che le combinazioni di N oggetti presi a N_i a N_i, senza tener conto dell'ordine, sono date dal coefficiente binomiale

$$\binom{N}{N_i} = \frac{N!}{N_i!(N-N_i)!}.$$

Selezionando, tra le N totali, N_1 particelle nel livello ϵ_1, quindi tra le rimanenti $N - N_1$ le N_2 nel livello ϵ_2, e via via fino alle ultime N_k nel livello ϵ_k, si ottiene

$$W = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\,\frac{N-N_1!}{N_2!(N-N_1-N_2)!}\cdots\frac{N_k!}{N_k!0!} = N!\prod_{i=1}\frac{1}{N_i!}. \tag{4.1}$$

Se il livello ϵ_i è g_i volte degenere, il numero di modi per popolare questo livello viene aumentato del numero di modi in cui si possono distribuire le N_i particelle nei g_i sottolivelli di energia ϵ_i, cioè $g_i^{N_i}$. Perciò in presenza di degenerazione la (4.1) diventa

$$W = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \tag{4.2}$$

Secondo i canoni della meccanica statistica, la distribuzione più probabile corrisponde a quella con il valore massimo di W, che va ricercato rispettando il vincolo di mantenere costante il numero totale di particelle e la corrispondente energia totale E:

$$\sum_i N_i = N, \tag{4.3}$$

$$\sum_i N_i\epsilon_i = E. \tag{4.4}$$

Data la forma di prodotto di W, conviene massimizzare $\ln W$ e utilizzare due moltiplicatori di Lagrange, α e β, per tener conto dei vincoli (4.3) e (4.4). Inoltre, come sempre quando si fanno considerazioni statistiche, non solo si suppone che N sia grande, ma si suppongono grandi anche i numeri N_i e g_i. Questo permette di utilizzare nel calcolo di espressioni fattoriali la formula di Stirling, [18]

$$\ln n! \approx n\ln n - n, \tag{4.5}$$

valida appunto per grandi n. Dunque

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln\left(N!\prod_i\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}\right) = \ln N! + \sum_i(N_i\ln g_i - \ln N_i!)\\ &= N\ln N - N + \sum_i(N_i\ln g_i - N_i\ln N_i + N_i)\end{aligned}$$

[18] La formula per approssimare $\ln n!$ è dovuta al matematico francese Abraham de Moivre (1667-1754), ma nella forma qui utilizzata e valida per grandi n viene attribuita al matematico scozzese James Stirling (1692-1770): *Methodus differentialis, sive tractatus de summation et interpolation serierum infinitarium*, Londra, 1730.

e il massimo di W deve soddisfare la relazione

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\Big[N\ln N - N + \sum_{i=1}(N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \\ + \alpha\Big(N - \sum_i N_i\Big) + \beta\Big(E - \sum_i N_i\epsilon_i\Big)\Big] = 0,$$

cioè

$$\ln g_i - \ln N_i - \alpha - \beta\epsilon_i = 0, \tag{4.6}$$

da cui

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}}. \tag{4.7}$$

I coefficienti α e β vengono fissati imponendo le (4.3) e (4.4). Per la (4.3) si ha

$$e^{\alpha} = \frac{1}{N}\sum_i g_i\, e^{-\beta\epsilon_i}, \tag{4.8}$$

dove compare la funzione di partizione

$$Z = \sum_i g_i\, e^{-\beta\epsilon_i} \tag{4.9}$$

della singola particella dell'insieme se si identifica β con $1/kT$. In tal modo si soddisfa anche la (4.4).

Allora infine si ottiene

$$N_i = \frac{N}{Z}\, g_i\, e^{-\epsilon_i/kT}, \tag{4.10}$$

oppure, definendo $f = N_i/g_i$,

$$f = \frac{N}{Z}\, e^{-\epsilon/kT}, \tag{4.11}$$

che rappresenta la *distribuzione di Maxwell-Boltzmann* delle N particelle identiche *distinguibili*. La frazione di particelle f/N che si trovano nel livello di energia ϵ ha quindi un'espressione in accordo con i risultati della fisica classica discussi nel Capitolo I per gli insiemi canonici e può essere interpretata anche come la probabilità di occupazione del livello ϵ.

In meccanica quantistica però le particelle sono *indistinguibili* e, come tali, soggette alle considerazioni svolte nel paragrafo precedente riguardante le proprietà di simmetria rispetto allo scambio di due qualsiasi particelle dell'insieme. Queste proprietà si riflettono anche in un diverso comportamento quando l'insieme di particelle viene posto in equilibrio termico con l'ambiente.

Si consideri dapprima il comportamento di un gas perfetto di fermioni e il loro modo di distribuirsi nei vari livelli di energia ϵ_i disponibili per la singola particella ed eventualmente

dotati di un grado di degenerazione g_i. A causa del principio di Pauli, la popolazione di ogni sottolivello può essere indicata dal numero 1 se occupato oppure dal numero 0 se vuoto. Fissata l'energia ϵ_i, ci sono N_i sottolivelli occupati e $g_i - N_i$ sottolivelli vuoti. Data l'indistinguibilità tra le particelle, il numero di modi distinti di distribuire le N_i particelle sui g_i sottolivelli degeneri di energia ϵ_i è determinato dalle combinazioni semplici (senza tener conto dell'ordine) di g_i oggetti a N_i a N_i:

$$W_i = \binom{g_i}{N_i} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}.$$

Il numero totale dei modi in cui un insieme di numeri di occupazione N_i può essere realizzato viene dato dal prodotto dei modi di popolamento di ogni singolo livello:

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \tag{4.12}$$

La distribuzione più probabile in condizioni di equilibrio è quella data dal massimo di W o, equivalentemente, dal massimo di $\ln W$,

$$\ln W = \sum_i \left[\ln g_i! - \ln N_i! - \ln(g_i - N_i)!\right],$$

soggetto alle condizioni (4.3) e (4.4). Fruendo ancora della formula di Stirling (4.5) si può scrivere

$$\ln W = \sum_i \left[g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i)\ln(g_i - N_i)\right].$$

Introducendo due moltiplicatori di Lagrange, α e β, per tener conto dei vincoli (4.3) e (4.4), il massimo di $\ln W$ deve soddisfare quindi la relazione

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left[\ln W + \alpha\Big(N - \sum_i N_i\Big) + \beta\Big(E - \sum_i N_i\epsilon_i\Big)\right] = -\ln N_i + \ln(g_i - N_i) - \alpha - \beta\epsilon_i = 0,$$

da cui

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} + 1}. \tag{4.13}$$

Le costanti α e β possono essere fissate riconoscendo che la stazionarietà dell'espressione $\ln W + \alpha N + \beta E$ significa

$$dS + \alpha k\, dN + \beta k\, dE = 0, \tag{4.14}$$

dove, in accordo con la definizione di Boltzmann (cfr. eq. (I.2.44)), l'entropia S è stata identificata con $k \ln W$. D'altra parte, per un sistema in equilibrio termico con l'ambiente si ha (cfr. eq. (I.2.12))

$$TdS = dE - \mu\, dN, \tag{4.15}$$

dove μ risulta il potenziale chimico, cioè l'energia necessaria per modificare di una unità il numero di particelle del sistema. Dal confronto tra la (4.14) e la (4.15) risulta

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}, \qquad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{4.16}$$

Perciò si ottiene infine

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1} \tag{4.17}$$

oppure, definendo $f = N_i/g_i$,

$$f = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1}, \tag{4.18}$$

che è la *distribuzione di Fermi-Dirac*. La (4.18) stabilisce la probabilità di occupazione del livello di energia ϵ alla temperatura T.

Esercizio 4.1

Quale andamento acquista la distribuzione di Fermi-Dirac (4.18) quando si pone $T = 0$?

Il potenziale chimico per un insieme di fermioni dipende dalla concentrazione e dalla temperatura, anche se varia poco con la temperatura. Se ci si pone a $T = 0$, dalla (4.18) per $\epsilon < \mu$ si ha $f = 1$, mentre per $\epsilon > \mu$ si ha $f = 0$. Il potenziale chimico μ viene quindi a coincidere in questo caso con il livello di Fermi E_F del gas di fermioni discusso nell'Esempio 3.1 (cfr. eq. (3.20)): tutti i livelli fino a quello di Fermi riusltano pienamente occupati, mentre quelli di energia superiore a E_F restano vuoti (fig. 4.1).

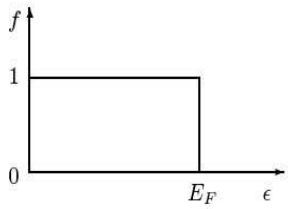

Fig. 4.1 Distribuzione di Fermi alla temperatura dello zero assoluto: il potenziale chimico coincide con il livello di Fermi E_F e tutti i livelli con energia inferiore a E_F sono pienamente occupati, mentre restano vuoti quelli con energia maggiore.

Si consideri ora un gas perfetto di bosoni. In questo caso ogni sottolivello può essere popolato da un numero arbitrario di particelle. Sia $w(n, g)$ il numero di modi in cui si possono distribuire n particelle nei g sottolivelli di un livello energetico. Se c'è un solo sottolivello c'è un unico modo di distribuire le n particelle: $w(n, 1) = 1$. Se i sottolivelli sono 2, mentre la popolazione di un sottolivello assume i $2n + 1$ valori $0, 1, \ldots, n$, corrispondentemente

la popolazione dell'altro sottolivello assume i valori $n, n-1, \ldots, 1, 0$: quindi risulta $w(n,2) = n+1 = (n+1)!/N!1!$. Per 3 sottolivelli, le $2n+1$ possibilità per un sottolivello vanno combinate con quelle relative agli altri due sottolivelli, ottenendo

$$w(n,3) = w(n,2) + w(n-1,2) + \ldots + w(1,2) + w(0,2) = \sum_{k=0}^{n} w(n-k,2)$$
$$= \sum_{k=0}^{n} \frac{(n-k+1)!}{(n-k)!1!} = \frac{(n+2)!}{n!2!},$$

dove nell'ultimo passaggio è stata utilizzata la relazione

$$\sum_{k=0}^{n} \frac{(k+a)!}{k!a!} = \frac{(n+a+1)!}{n!(a+1)!}.$$

Continuando questo processo si ottiene alla fine

$$w(n,g) = \frac{(n+g-1)!}{n!(g-1)!}. \tag{4.19}$$

Perciò il numero di modi di distribuire le N particelle nei vari livelli ϵ_i, g_i volte degeneri e ciascuno popolato con N_i particelle, risulta

$$W = \prod_i w(N_i, g_i) = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i-1)!} \approx \prod_i \frac{(N_i+g_i)!}{N_i!g_i!}. \tag{4.20}$$

Procedendo ora come nel caso dei fermioni, massimizzando $\ln W$ soggetto ai vincoli (4.3) e (4.4), si trova

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i-\mu)/kT} - 1} \tag{4.21}$$

oppure, definendo $f = N_i/g_i$,

$$f = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1}, \tag{4.22}$$

che è la *distribuzione di Bose-Einstein*.

Esercizio 4.2

Confrontare la (4.22) con la distribuzione di Planck (II.2.39) che si riferisce a un gas di fotoni.

Esercizio 4.3

Perché nel gas di fotoni il potenziale chimico μ è nullo?

Esercizio 4.4

Perché nella (3.56) non compare il potenziale chimico?

Esercizio 4.5

Dal confronto tra le tre distribuzioni di Maxwell-Boltzmann (4.11), di Fermi-Dirac (4.18) e di Bose-Einstein (4.22) stabilire quando gli effetti quantistici sono rilevanti.

X.5 Accoppiamenti LS e jj

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

Si considerino inizialmente le varie possibilità per gli stati di spin di due fermioni con spin $s = \frac{1}{2}$. Gli stati di base per gli stati di spin di una di tali particelle sono dati dalla (IX.4.22):

$$\alpha \equiv \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \beta \equiv \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}. \tag{5.1}$$

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

$$\chi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \tag{5.2}$$

$$\begin{cases} \chi_{s1}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2), \\ \chi_{s0}(1,2) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \\ \chi_{s-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2), \end{cases} \tag{5.3}$$

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

Lo spin totale per i due fermioni è

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2 \tag{5.4}$$

e il suo modulo quadrato risulta, per la (IX.4.10) e la (IX.4.11),

$$S^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 = \tfrac{3}{4}\hbar^2 + \tfrac{3}{4}\hbar^2 + \tfrac{1}{2}\hbar^2 \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2, \tag{5.5}$$

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

$$\begin{aligned} S^2 &= \tfrac{3}{2}\hbar^2 + \tfrac{1}{2}\hbar^2(\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z}) \\ &= \tfrac{3}{2}\hbar^2 + \tfrac{1}{2}\hbar^2[2(\sigma_{1-}\sigma_{2+} + \sigma_{1+}\sigma_{2-}) + \sigma_{1z}\sigma_{2z}]. \end{aligned} \tag{5.6}$$

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

$$S_z\chi_a(1,2) = 0, \tag{5.7}$$

$$S^2\chi_a(1,2) = 0, \tag{5.8}$$

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

Similmente si può riconoscere che valgono le relazioni

$$S_z\chi_{sm_s}(1,2) = \hbar m_s\chi_{sm_s}(1,2), \tag{5.9}$$

$$S^2\chi_{sm_s}(1,2) = \hbar^2 S(S+1)\chi_{sm_s}(1,2), \tag{5.10}$$

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

Esercizio 5.1

Gli stati (5.2) e (5.3) si potrebbero anche costruire mediante la trasformazione dalla base non accoppiata di stati di spin di particella singola del tipo $|\frac{1}{2}\mu\rangle$ alla base in cui i due spin sono accoppiati a uno spin totale S. Utilizzando i coefficienti di Clebsch-Gordan dati nella Tab. IX.1, verificare che lo stato

$$|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}Sm_s\rangle = \sum_{\mu\mu'}(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\mu\mu'|Sm_s)|\tfrac{1}{2}\mu\rangle_1|\tfrac{1}{2}\mu'\rangle_2, \tag{5.11}$$

per $S = m_s = 0$ corrisponde al singoletto antisimmetrico (5.2) e per $S = 1$ al tripletto simmetrico (5.3).

Esercizio 5.2

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

$$H' = a\,\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2. \tag{5.12}$$

Esercizio 5.3

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

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

Se la hamiltoniana del sistema si compone di due parti separatamente simmetriche nelle coordinate di posizione e di spin e non c'è accoppiamento tra il moto spaziale e quello di spin, L^2 e S^2 sono costanti del moto e la funzione d'onda totale dei due fermioni deve essere antisimmetrica. In questo caso si può utilizzare lo *schema di accoppiamento* LS o *di Russell-Saunders*, [19] imponendo che la funzione d'onda totale sia il prodotto di una parte spaziale e di una parte di spin con le appropriate proprietà di simmetria. Se si costruisce la parte spaziale utilizzando la (3.9), si deve conseguentemente scegliere il singoletto di spin antisimmetrico (5.2); viceversa, per una parte spaziale antisimmetrica come la (3.10) occorre il tripletto simmetrico (5.3). Si ottiene dunque

$$\Psi(1,2) = u_s(1,2)\chi_a(1,2), \tag{5.13}$$

oppure

$$\Phi(1,2) = u_a(1,2)\chi_{sm_s}(1,2). \tag{5.14}$$

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

$$\begin{cases} \boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{L}_2, \\ \boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2, \\ \boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}, \end{cases} \tag{5.15}$$

con

$$[H, L^2] = [H, S^2] = [H, J^2] = 0, \tag{5.16}$$

può essere conveniente utilizzare lo schema LS in cui gli stati di due fermioni, oltre che autostati di S^2 come le (5.13) e le (5.14), siano anche autostati di L^2 e J^2. Ciò comporta per esempio che la parte spaziale u_s o u_a sia autostato di L^2 e venga accoppiata alla parte di spin con gli opportuni coefficienti di Clebsch-Gordan per produrre uno stato complessivo autostato anche di J^2. Più in generale, indicato con $|lsm_lm_s\rangle$ lo stato di un fermione, si costruisce lo stato di due fermioni in accoppiamento LS nel modo seguente:

$$\begin{aligned} |l_1l_2s_1s_2LSJM\rangle = \sum_{m_{l_1}m_{l_2}} \sum_{m_{s_1}m_{s_2}} \sum_{M_LM_S} & (l_1l_2m_{l_1}m_{l_2}|LM_L)(s_1s_2m_{s_1}m_{s_2}|SM_s) \\ & \times (LSM_LM_S|JM)|l_1s_1m_{l_1}m_{s_1}\rangle|l_2s_2m_{l_2}m_{s_2}\rangle, \end{aligned} \tag{5.17}$$

in cui i momenti angolari $\boldsymbol{L}_1$ e $\boldsymbol{L}_2$ sono accopppiati a $\boldsymbol{L}$, gli spin $\boldsymbol{s}_1$ e $\boldsymbol{s}_2$ a $\boldsymbol{S}$ e infine $\boldsymbol{L}$ e $\boldsymbol{S}$ sono accoppiati al momento angolare totale $\boldsymbol{J}$. In questo modo, oltre che dai singoli

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

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

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

$$\begin{cases} \boldsymbol{J}_1 = \boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{s}_1, \\ \boldsymbol{J}_2 = \boldsymbol{L}_2 + \boldsymbol{s}_2, \\ \boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2. \end{cases} \tag{5.18}$$

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

$$[H, J_1^2] = [H, J_2^2] = [H, J^2] = 0, \tag{5.19}$$

perché allora servono autostati di due particelle che siano anche autostati di J_1^2 e di J_2^2. Partendo dagli stessi stati di particella singola, $|lsm_lm_s\rangle$, nello schema di accoppiamento jj si accoppiano $\boldsymbol{l}_1$ con $\boldsymbol{s}_1$ per ottenere $\boldsymbol{j}_1$ e $\boldsymbol{l}_2$ con $\boldsymbol{s}_2$ per ottenere $\boldsymbol{j}_2$, per poi accoppiare $\boldsymbol{j}_1$ con $\boldsymbol{j}_2$ a un $\boldsymbol{J}$ totale, con il seguente risultato:

$$\begin{aligned} |l_1l_2s_1s_2j_1j_2JM\rangle = \sum_{m_{l_1}m_{s_1}} \sum_{m_{l_2}m_{s_2}} \sum_{m_1m_2} & (l_1s_1m_{l_1}m_{s_1}|j_1m_1)(l_2s_2m_{l_2}m_{s_2}|j_2m_2) \\ & \times (j_1j_2m_1m_2|JM)|l_1s_1m_{l_1}m_{s_1}\rangle|l_2s_2m_{l_2}m_{s_2}\rangle. \end{aligned} \tag{5.20}$$

Nell'accoppiamento jj dunque il momento angolare totale $\boldsymbol{J}$ è ottenuto dall'accoppiamento dei due momenti angolari totali $\boldsymbol{J}_1$ e $\boldsymbol{J}_2$ delle due particelle, eq. (5.18), mentre in accoppiamento LS lo stesso momento angolare risulta dall'accoppiamento del momento orbitale angolare totale $\boldsymbol{L}$ e dallo spin totale $\boldsymbol{S}$, eq. (5.15).

L'opportunità della scelta dello schema LS o dello schema jj dipende dalla hamiltoniana del sistema e dal verificarsi delle (5.16) o delle (5.19). Però da un punto di vista geometrico i due schemi sono perfettamente equivalenti e, fissato il sottospazio individuato dai numeri quantici $(l_1l_2s_1s_2)$, si passa da uno schema all'altro con una semplice trasformazione unitaria. [20] Procedendo in modo simile a quanto fatto nel paragrafo IX.6, si trova

$$\begin{aligned} |l_1l_2s_1s_2LSJM\rangle = \sum_{j_1j_2} & \sqrt{(2S+1)(2L+1)(2j_1+1)(2j_2+1)} \\ & \times \begin{Bmatrix} l_1 & s_1 & j_1 \\ l_2 & s_2 & j_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix} |l_1l_2s_1s_2j_1j_2JM\rangle, \end{aligned} \tag{5.21}$$

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

dove compare il *simbolo a 9-j* così definito:

$$\begin{aligned}
&\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} \\
&= \sum_{(m_{ij})} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix} .
\end{aligned} \tag{5.22}$$

Il simbolo a 9-j è scritto in termini di simboli a 3-j di Wigner (eq. (IX.6.23)) che indicano le varie possibilità di accoppiamento dei nove momenti angolari che intervengono nella trasformazione (5.21). Le proprietà del simbolo a 9-j derivano quindi direttamente da quelle dei simboli a 3-j. Perciò se non sono soddisfatte le proprietà triangolari dei simboli a 3-j, il simbolo si annulla identicamente. Inoltre se si scambiano due righe o due colonne nel simbolo a 9-j, le proprietà (IX.6.24) comportano la comparsa del seguente fattore di fase:

$$(-)^{j_{11}+j_{12}+j_{13}+j_{21}+j_{22}+j_{23}+j_{31}+j_{32}+j_{33}} . \tag{5.23}$$

Esercizio 5.4

Dimostrare la (5.22) esplicitando la trasformazione (5.21).

Esercizio 5.5

Dimostrare la seguente proprietà dei simboli a 9-j:

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{13} & j_{23} & j_{33} \end{Bmatrix} . \tag{5.24}$$

Esercizio 5.6

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

$$\begin{aligned}
&\sum_{j_{31} j_{32}} (2j_{31}+1)(2j_{32}+1) \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j'_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j'_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} \\
&\qquad = \frac{\delta_{j_{13} j'_{13}} \delta_{j_{23} j'_{23}}}{(2j_{13}+1)(2j_{23}+1)} .
\end{aligned} \tag{5.25}$$

Esercizio 5.7

Tenendo presente la relazione di ortogonalità (5.25) dei simboli a 9-j, dimostrare la relazione inversa della (5.21):

$$|l_1 l_2 s_1 s_2 j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{SL} \sqrt{(2S+1)(2L+1)(2j_1+1)(2j_2+1)} \times \begin{Bmatrix} l_1 & s_1 & j_1 \\ l_2 & s_2 & j_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix} |l_1 l_2 s_1 s_2 LSJM\rangle. \tag{5.26}$$

Esempio 5.1

Utilizzando le proprietà dei simboli a 9-j si possono prevedere i numeri quantici degli stati di due particelle permessi dal principio di Pauli. Se per esempio si considera il caso di due particelle identiche, a spin $s = \frac{1}{2}$, il principio di Pauli impone una funzione d'onda che cambia segno per lo scambio delle due particelle. In accoppiamento LS ciò significa riarrangiare i primi due coefficienti di Clebsch-Gordan nella (5.17). Se $l_1 = l_2$, ciò comporta l'introduzione della seguente fase:

$$(-)^{l_1+l_2-L+s_1+s_2-S} = (-)^{L+S+1}, \tag{5.27}$$

da cui risulta

$$L + S = \text{pari}, \tag{5.28}$$

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

In accoppiamento jj, lo scambio delle due particelle nella (5.20) impone il riarrangiamento del terzo coefficiente di Clebsch-Gordan: ciò comporta la fase

$$(-)^{j_1+j_2-J}. \tag{5.29}$$

Se si ha anche $j_1 = j_2$, la (5.29) impone stati con J = pari.

X.6 Il metodo di Hartree

Si supponga di voler conoscere lo stato fondamentale di un sistema di N particelle identiche, di cui per il momento si ignorano gli effetti di spin e le proprietà di simmetria derivanti dalla loro indistinguibilità. La hamiltoniana del sistema è la (2.1) e il calcolo dello stato fondamentale può essere affrontato con il metodo variazionale esposto al paragrafo VIII.1. Si tratta di scegliere in modo opportuno la funzione di prova che descrive lo stato fondamentale. Nel 1928 Hartree, [21] anche se interessato allo studio degli elettroni in un atomo, propose di usare un semplice prodotto di funzioni normalizzate di particella singola,

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \phi_{n_1}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{n_2}(\boldsymbol{r}_2)\ldots\phi_{n_N}(\boldsymbol{r}_N), \tag{6.1}$$

[21] Cfr. n. 6 p. 375.

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

Il valore di aspettazione della hamiltoniana (2.1) sullo stato (6.1) risulta

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle + \tfrac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle, \tag{6.2}$$

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

$$\langle \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle = \int d\boldsymbol{r}\, \phi_{n_i}^*(\boldsymbol{r}) \frac{p^2}{2m} \phi_{n_i}(\boldsymbol{r}), \tag{6.3}$$

$$\langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle = \int d\boldsymbol{r} \int d\boldsymbol{r}'\, \phi_{n_i}^*(\boldsymbol{r}) \phi_{n_j}^*(\boldsymbol{r}') V(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \phi_{n_i}(\boldsymbol{r}) \phi_{n_j}(\boldsymbol{r}'). \tag{6.4}$$

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

$$\delta \Big[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \langle \phi_{n_i} | \phi_{n_i} \rangle \Big] = 0. \tag{6.5}$$

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

$$\sum_{i=1}^{N} \langle \delta\phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \delta\phi_{n_i}\ \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle - \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \langle \delta\phi_{n_i} | \phi_{n_i} \rangle = 0, \tag{6.6}$$

e quindi

$$\Big[\frac{p^2}{2m} + \sum_{j(\neq i)} \int d\boldsymbol{r}'\, \phi_{n_j}^*(\boldsymbol{r}') V(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \phi_{n_j}(\boldsymbol{r}') - \epsilon_i \Big] \phi_{n_i}(\boldsymbol{r}) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, N). \tag{6.7}$$

La (6.7) è un sistema di N equazioni, note come *equazioni di Hartree*. Esse possono anche riscriversi nella forma di un sistema di equazioni agli autovalori,

$$h\, \phi_{n_i}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i \phi_{n_i}(\boldsymbol{r}) \quad (i = 1, 2, \ldots, N), \tag{6.8}$$

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

$$h = \frac{p^2}{2m} + V(\phi), \tag{6.9}$$

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

$$V(\phi) = \sum_{j(\neq i)} \int d\boldsymbol{r}' \phi^*_{n_j}(\boldsymbol{r}') V(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \phi_{n_j}(\boldsymbol{r}'). \tag{6.10}$$

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

La presenza del potenziale di Hartree (6.10) rende il sistema di equazioni (6.8) un sistema di N equazioni accoppiate e non lineari nelle N funzioni ϕ_{n_i}: c'è quindi un problema di compatibilità nella risoluzione delle equazioni agli autovalori (6.8), le cui soluzioni devono essere le stesse funzioni che determinano il potenziale che entra nella definizione della hamiltoniana (6.9). In questo senso le equazioni di Hartree sono equazioni non lineari e il metodo di Hartree viene detto *autocompatibile* o *autoconsistente*.

I moltiplicatori di Lagrange ϵ_i, adottati per la ricerca del minimo di E sottoposto alla condizione che le ϕ_{n_i} si mantengano normalizzate, acquistano nella (6.8) il significato di autovalori della hamiltoniana di Hartree h e rappresentano l'energia dello stato di particella singola corrispondente all'*orbitale* descritto da ϕ_{n_i}. Dalla (6.8) deriva che queste energie di particella singola si possono scrivere come valore di aspettazione della hamiltoniana di Hartree sullo stato ϕ_{n_i}:

$$\epsilon_i = \langle \phi_{n_i} | h | \phi_{n_i} \rangle = \langle \phi_{n_i} | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i} \rangle + \sum_{j(\neq i)} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | V_{ij} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle. \tag{6.11}$$

La soluzione $\Psi_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$ che approssima lo stato fondamentale ha dunque la struttura (6.1), ottenuta come prodotto delle N funzioni di particella singola che risolvono le equazioni di Hartree. Essa risulta autofunzione della hamiltoniana

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} h_i = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_i(\phi) \right], \tag{6.12}$$

appartenente all'autovalore

$$\epsilon = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i. \tag{6.13}$$

La (6.12) ha la stessa forma della (2.6), come somma di contributi di particelle indipendenti, in cui però il potenziale ausiliario U_i viene ora definito in modo non arbitrario mediante il potenziale autoconsistente di Hartree. Dunque la hamiltoniana (6.12) non coincide con la hamiltoniana totale H, ma ne differisce secondo la (2.9) per un'interazione residua,

$$V_{res} = \tfrac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{ij} - \sum_{i=1}^{N} V_i(\phi), \tag{6.14}$$

che può essere trattata successivamente come una perturbazione.

Al primo ordine della teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, si può calcolare l'energia E_0 dello stato fondamentale di H aggiungendo al valore ϵ della (6.13) il valore di aspettazione di V_{res} sullo stato $\Psi_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$ che deriva dalla risoluzione del metodo di Hartree:

$$\begin{aligned}\langle V_{res}\rangle &= \tfrac{1}{2}\sum_{i\neq j}\langle\phi_{n_i}\phi_{n_j}|V_{ij}|\phi_{n_i}\phi_{n_j}\rangle - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j(\neq i)}\langle\phi_{n_i}\phi_{n_j}|V_{ij}|\phi_{n_i}\phi_{n_j}\rangle \\ &= -\tfrac{1}{2}\sum_{i\neq j}\langle\phi_{n_i}\phi_{n_j}|V_{ij}|\phi_{n_i}\phi_{n_j}\rangle.\end{aligned} \tag{6.15}$$

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

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

che, per la (6.11), diventa

$$E_0 = \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left[\epsilon_i + \langle\phi_{n_i}|\frac{p_i^2}{2m}|\phi_{n_i}\rangle\right]. \tag{6.16}$$

Questo risultato può essere ottenuto anche utilizzando direttamente nella (6.2) la soluzione $\Psi_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$.

Per risolvere le equazioni di Hartree conviene procedere con metodo iterativo, partendo da un insieme di N funzioni di prova $\{\phi_{n_i}^{(0)}\}$, con cui costruire il potenziale di Hartree, $V(\phi^{(0)})$, e risolvendo una prima volta le (6.8). Ciò equivale in pratica a diagonalizzare la hamiltoniana di Hartree adottata in partenza. A questo punto si possiede uno spettro di autovalori $\epsilon_i^{(1)}$ della hamiltoniana di Hartree con i corrispondenti orbitali $\{\phi_{n_i}^{(1)}\}$. Occorre un criterio per decidere le N funzioni $\phi_{n_i}^{(1)}$ da utilizzare di nuovo per ricostruire il potenziale di Hartree, $V(\phi^{(1)})$, e procedere a una successiva iterazione. Il criterio con cui popolare gli orbitali dipende dal tipo di particelle in esame. Anche se finora si sono ignorate le conseguenze dell'indistinguibilità delle particelle, si può lo stesso pretendere che il metodo di Hartree sia un buon punto di partenza per descrivere un sistema quantistico di

molte particelle. Se si ha a che fare con bosoni, si possono disporre tutte le N particelle nell'orbitale di energia più bassa; nel caso di fermioni si popolano gli N orbitali rispettando il principio di Pauli. Una volta deciso quali siano gli N orbitali occupati, si può ricostruire con queste nuove funzioni il potenziale di Hartree, $V(\phi^{(1)})$, e risolvere di nuovo le (6.8). Il metodo prosegue iterativamente fino ad ottenere convergenza tra le funzioni di prova, $\{\phi_{n_i}^{(r-1)}\}$ e $\{\phi_{n_i}^{(r)}\}$, ottenute in due cicli successivi. Ad ogni ciclo di iterazione, nel costruire $V(\phi)$ è opportuno scegliere le N $\{\phi_{n_i}\}$ che corrispondono agli autovalori ϵ_i più bassi del ciclo precedente, in modo che l'energia E_0 sia la minima possibile a quello stadio di iterazione. Con una scelta giudiziosa degli orbitali di partenza, $\{\phi_{n_i}^{(0)}\}$, il metodo in generale converge rapidamente alla soluzione autoconsistente: con poche iterazioni le $\{\phi_{n_i}\}$ che si ricavano dalla risoluzione delle (6.8) finiscono per coincidere con quelle utilizzate per la costruzione di $V(\phi)$, all'interno dei limiti di precisione numerica adottata.

Esempio 6.1

Per un esame della bontà del metodo di Hartree, si vuole determinare lo stato fondamentale del sistema di due particelle sottoposte a un potenziale di oscillatore armonico comune e interagenti con una forza elastica. [22] Il problema riguarda la hamiltoniana (1.9),

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

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

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \phi(\boldsymbol{r}_1)\phi(\boldsymbol{r}_2). \tag{6.17}$$

Le equazioni di Hartree (6.7) si riducono alla sola equazione

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

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

$$\left[\frac{p_1^2}{2m} + \tfrac{1}{2}(k+\kappa)r_1^2\right]\phi(\boldsymbol{r}_1) + \tfrac{1}{2}\kappa\left[\int d\boldsymbol{r}_2\,\phi^*(\boldsymbol{r}_2)\,r_2^2\,\phi(\boldsymbol{r}_2)\right]\phi(\boldsymbol{r}_1) = \epsilon_1\,\phi(\boldsymbol{r}_1). \tag{6.18}$$

Data la simmetria sferica della hamiltoniana, la dipendenza angolare delle funzioni $\phi(\boldsymbol{r}_i)$ è determinata dalle armoniche sferiche. Essendo interessati allo stato fondamentale, è ragionevole assumere che intervenga solo la Y_{00}. Inoltre, nella prima iterazione per risolvere la (6.18) si può scegliere una funzione di prova $\phi(\boldsymbol{r}_2)$ corrispondente allo stato fondamentale di un oscillatore armonico tridimensionale:

$$\phi(\boldsymbol{r}) = f(r)Y_{00}, \quad f(r) = 2\pi^{-1/4}\beta^{-3/2}\,e^{-r^2/2\beta^2}, \tag{6.19}$$

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

dove β è un parametro variazionale. Così l'equazione (6.18) diventa un'equazione per la sola parte radiale $R(r_1) = r_1 f(r_1)$ di $\phi(\boldsymbol{r}_1)$, che in questo caso coincide con quella radiale per lo stato fondamentale di un oscillatore armonico tridimensionale (cfr. eq. (V.7.3)):

$$\left\{ \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\epsilon_1 - \tfrac{1}{2}(k+\kappa) r_1^2 - \tfrac{3}{4}\beta^2 \kappa \right] \right\} R(r_1) = 0. \tag{6.20}$$

Perciò, se si sceglie

$$\beta^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{m(k+\kappa)}}, \tag{6.21}$$

si trova

$$\epsilon_1 = \frac{3}{2}\hbar \sqrt{\frac{k+\kappa}{m}}\, \frac{3\kappa + 2k}{2\kappa + 2k}, \tag{6.22}$$

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

$$\Psi_0 = \pi^{-3/2} \beta^{-3}\, e^{-(r_1^2 + r_2^2)/2\beta^2} = \pi^{-3/2} \beta^{-3}\, e^{-(R^2 + r^2/4)/\beta^2}. \tag{6.23}$$

Al primo ordine della teoria delle perturbazioni l'energia dello stato fondamentale si ottiene, in accordo con la derivazione della (6.16), sottraendo a $2\epsilon_1$ il valore di aspettazione dell'interazione:

$$E_0 = 3\hbar \sqrt{\frac{k+\kappa}{m}} = 3\hbar\Omega \sqrt{1 + \frac{\kappa}{k}}, \tag{6.24}$$

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

$$E = \tfrac{3}{2}\hbar(\omega + \Omega) = \tfrac{3}{2}\hbar\Omega \left[1 + \sqrt{1 + \frac{2\kappa}{k}} \right], \tag{6.25}$$

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

$$E_0 \simeq 3\hbar\Omega \left(1 + \frac{\kappa}{2k} \right). \tag{6.26}$$

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

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

X.7 Atomo di elio

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

$$H = H_0 + V_{12}, \tag{7.1}$$

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}, \tag{7.2}$$

$$V_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{7.3}$$

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

$$\phi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = f_{nl}(r)Y_{lm}(\theta\phi), \tag{7.4}$$

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

$$\epsilon_n = -\frac{Z^2e^2}{2an^2}, \tag{7.5}$$

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

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

$$E_0 = 2\epsilon_1 = -\frac{Z^2e^2}{a} \tag{7.6}$$

e l'autofunzione corrispondente è il prodotto di due funzioni (7.4) per lo stato $1s$:

$$\Phi_0(1,2) = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \exp\left[-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)\right]. \tag{7.7}$$

Però occorre considerare anche il principio di Pauli. Non essendoci dipendenza dallo spin nell'intera hamiltoniana H, si può usare l'accoppiamento LS per descrivere i due elettroni. Allora la funzione dello stato fondamentale diventa un prodotto del tipo (5.13) in cui la funzione di singoletto di spin ($S = 0$) è moltiplicata per la funzione delle coordinate spaziali (7.7) che è già simmetrizzata (cfr. eq. (3.13)):

$$\Psi_0(1,2) = u_s(1,2)\chi_a(1,2). \tag{7.8}$$

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

L'energia dello stato fondamentale si può ora calcolare col metodo variazionale applicato alla (7.8) oppure col metodo perturbativo, fermandosi al primo ordine. Se $u_s(1,2)$ è data dalla (7.7), il risultato in ogni caso è

$$E = E_0 + Q, \tag{7.9}$$

dove E_0 è dato dalla (7.6) e

$$Q = \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{r}_2 |\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_2)|^2 \tag{7.10}$$

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

Si può continuare col metodo variazionale per studiare anche il primo livello eccitato dell'atomo di elio. A tale scopo è naturale scegliere una funzione di prova, costruita ponendo un elettrone sul livello fondamentale ($n = 1$) e un elettrone sul primo livello eccitato ($n = 2$) dello spettro di energia di particella singola. Si ottiene così una funzione di prova con $L = 0$, sicuramente ortogonale a quella che ha fornito il minimo di energia per lo stato fondamentale. In accordo con la (5.13) e la (5.14), ci sono due possibilità, corrispondenti a uno stato di singoletto o di tripletto di spin:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_2) + \phi_{1s}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_1)\right] \chi_a(1,2), \tag{7.11}$$

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_2) - \phi_{1s}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_1)\right] \chi_s(1,2). \tag{7.12}$$

Nel calcolo del valore di aspettazione della hamiltoniana H, che non dipende dallo spin, la parte di spin della funzione d'onda produce un fattore uguale a uno. Invece il segno + o − del termine di scambio nella parte spaziale si riflette sul segno di un contributo dell'energia di interazione. Si ottiene:

$$E_s = \langle \Psi(1,2)|H|\Psi(1,2)\rangle = \epsilon_1 + \epsilon_2 + Q + A, \tag{7.13}$$

$$E_a = \langle \Phi(1,2)|H|\Phi(1,2)\rangle = \epsilon_1 + \epsilon_2 + Q - A, \tag{7.14}$$

dove ϵ_1 e ϵ_2 sono le energie del livello fondamentale e del primo livello eccitato nello spettro di particella singola (7.5). Q è ancora l'integrale coulombiano,

$$Q = \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{r}_2 |\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_2)|^2, \tag{7.15}$$

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

$$A = \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{r}_2 \phi^*_{1s}(\boldsymbol{r}_1)\phi^*_{2s}(\boldsymbol{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{1s}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_1) \tag{7.16}$$

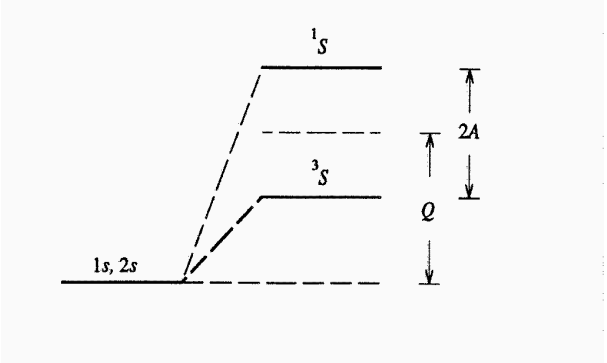

Fig. 7.1 Schema dei livelli eccitati di tripletto (^3S) e di singoletto (^1S) dell'atomo di elio, costruiti a partire dal primo livello eccitato nello schema di Hartree ($1s, 2s$).

è il cosiddetto *integrale di scambio*, in quanto scaturisce proprio dal termine di scambio nella funzione d'onda. Naturalmente il segno opposto con cui tale termine interviene nelle (7.13) e (7.14) trae origine dal diverso segno con cui il termine di scambio entra nelle funzioni (7.11) e (7.12) e causa la separazione dei due livelli corrispondenti al singoletto e al tripletto di spin. Siccome $A > 0$, ne risulta (fig. 7.1)

$$E_a < E_s, \tag{7.17}$$

cioè lo stato di tripletto ($^{2S+1}L = {}^3S$) corrisponde a un'energia più bassa di quella dello stato di singoletto ($^{2S+1}L = {}^1S$). Questa separazione tra livelli di spin diversi non ha un'origine dinamica, perché la hamiltoniana è indipendente dallo spin; essa è piuttosto dovuta a un tipo di correlazione particolare tra le particelle, introdotta nella funzione d'onda dal principio di Pauli.

Dei due stati originariamente degeneri ($E = \epsilon_1 + \epsilon_2$), quello che si abbassa rispetto all'altro quando si considerano l'interazione V_{12} e il principio di Pauli, è quello con simmetria spaziale antisimmetrica, cui necessariamente deve corrispondere uno stato di spin simmetrico e quindi con S massimo: il tripletto con $S = 1$. Si verifica qui un caso particolare della *regola di Hund* [23] che ha un ruolo fondamentale nella classificazione degli stati elettronici negli atomi (cfr. paragrafo X.9 e Tab. D.3).

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

[23] Friedrich Hund (1896–1997): *Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel [Spiegazione di spettri complessi, con particolare riferimento a quelli dallo scandio al nichel]*, Zeitschrift für Physik **33** (1925) 347–371.

Esercizio 7.1

Valutare gli integrali coulombiano (7.15) e di scambio (7.16) utilizzando le funzioni dell'atomo idrogenoide con $Z = 2$.

X.8 Il metodo di Hartree-Fock

Il metodo di Hartree non tiene conto delle giuste proprietà di simmetria imposte dal principio di Pauli alla funzione d'onda di un sistema di fermioni. D'altra parte l'esempio dell'atomo di elio dimostra che l'uso di funzioni totalmente antisimmetriche rispetto allo scambio di due particelle comporta, oltre a un integrale diretto dell'interazione, come l'integrale coulombiano Q della (7.15), anche l'integrale di scambio A della (7.16), con importanti conseguenze.

Nel 1930 Fock [24] ha proposto un miglioramento del metodo di Hartree per un insieme di fermioni. Come funzione di prova nel metodo variazionale viene utilizzato un determinante di Slater, (3.17), costruito con funzioni di particella singola del tipo

$$\phi_{n_i}(j) \equiv \phi_{n_i}(\boldsymbol{r}_j s_j). \tag{8.1}$$

Allora il valore di aspettazione (6.2) della hamiltoniana (2.1) diventa:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N} \langle \phi_{n_i}(1) | \frac{p_i^2}{2m} | \phi_{n_i}(1) \rangle \\ &\quad + \tfrac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2) | V_{ij}(1,2) | \phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2)\phi_{n_j}(1) \rangle, \end{aligned} \tag{8.2}$$

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

$$\begin{aligned} &\langle \phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2) | V_{ij}(1,2) | \phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2)\phi_{n_j}(1) \rangle \\ &= \sum_{(s)} \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{r}_2 \phi^*_{n_i}(\boldsymbol{r}_1 s_1)\phi^*_{n_j}(\boldsymbol{r}_2 s_2) V_{ij}(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2)\phi_{n_i}(\boldsymbol{r}_1 s_1)\phi_{n_j}(\boldsymbol{r}_2 s_2) \\ &\quad - \sum_{(s)} \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{r}_2 \phi^*_{n_i}(\boldsymbol{r}_1 s_1)\phi^*_{n_j}(\boldsymbol{r}_2 s_2) V_{ij}(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2)\phi_{n_i}(\boldsymbol{r}_2 s_2)\phi_{n_j}(\boldsymbol{r}_1 s_1), \end{aligned} \tag{8.3}$$

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

[24] Cfr. n. 7 p. 375.

la (6.5), si trova

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{N}\langle\delta\phi_{n_i}(1)|\frac{p_i^2}{2m}|\phi_{n_i}(1)\rangle \\
&\qquad+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j(\neq i)}\langle\delta\phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2)|V_{ij}(1,2)|\phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2)-\phi_{n_i}(2)\phi_{n_j}(1)\rangle \\
&\qquad\qquad-\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i\langle\delta\phi_{n_i}|\phi_{n_i}\rangle=0
\end{aligned} \tag{8.4}$$

e quindi si ottiene il seguente sistema di equazioni

$$\begin{aligned}
&\Big[\frac{p_1^2}{2m}+\sum_{j(\neq i)}\sum_{(s)}\int d\boldsymbol{r}_2\phi_{n_j}^*(2)V_{ij}(1,2)\phi_{n_j}(2)-\epsilon_i\Big]\phi_{n_i}(1) \\
&-\Big[\sum_{j(\neq i)}\sum_{(s)}\int d\boldsymbol{r}_2\phi_{n_j}^*(2)V_{ij}(1,2)\phi_{n_i}(2)\Big]\phi_{n_j}(1)=0\quad(i=1,2,\ldots,N),
\end{aligned} \tag{8.5}$$

noto come sistema di *equazioni di Hartree-Fock*. La presenza dell'integrale di scambio rende queste equazioni molto più complicate del sistema di equazioni differenziali non lineari accoppiate di Hartree (6.7): nell'integrando dell'integrale di scambio compare anche la funzione incognita $\phi_{n_i}(2)$, soluzione della stessa i-esima equazione. Perciò il sistema diventa ora un sistema di equazioni *non lineari integro-differenziali*.

La tecnica di risoluzione può essere ancora quella del metodo iterativo, ma non sempre questo si può facilmente applicare nella rappresentazione delle posizioni. Spesso può essere conveniente cambiare rappresentazione, utilizzando una base nota di funzioni di particella singola $\{u_\alpha\}$, e sviluppare su questa base le funzioni incognite (8.1):

$$\phi_{n_i}=\sum_\alpha X_\alpha^i u_\alpha. \tag{8.6}$$

In tal modo le incognite sono diventate i coefficienti di sviluppo X_α^i, che in linea di principio sono infiniti, ma in pratica possono essere in numero molto ridotto, se si esegue una scelta opportuna della base $\{u_\alpha\}$. Il vantaggio della rappresentazione (8.6) è che il problema di risolvere le equazioni di Hartree-Fock diventa ora un problema di diagonalizzazione della matrice che rappresenta la hamiltoniana di Hartree-Fock sulla base $\{u_\alpha\}$:

$$\sum_\alpha\langle u_\beta|h|u_\alpha\rangle X_\alpha^i=\epsilon_i X_\beta^i\qquad(i=1,2,\ldots,N), \tag{8.7}$$

dove

$$\begin{aligned}
\langle u_\beta|h|u_\alpha\rangle&=\langle u_\beta(1)|\frac{p^2}{2m}|u_\alpha(1)\rangle \\
&+\sum_{j(\neq i)}\sum_{\gamma\delta}\langle u_\beta(1)u_\delta(2)|V_{ij}(1,2)|u_\alpha(1)u_\gamma(2)-u_\alpha(2)u_\gamma(1)\rangle X_\delta^{j*}X_\gamma^j.
\end{aligned} \tag{8.8}$$

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

Nella pratica, la base $\{u_\alpha\}$ ha una dimensionalità M maggiore di N. Perciò la diagonalizzazione della matrice (8.8) produce M autostati e corrispondenti autovalori a ogni iterazione. Nel ricostruire il potenziale di Hartree-Fock per la successiva iterazione, si facilita la ricerca del minimo di E se si popolano gli N orbitali più bassi in accordo col principio di Pauli. A convergenza ottenuta, entro i limiti di precisione numerica imposti ai coefficienti X^i_α, si dispone di uno spettro di M orbitali di cui solo gli N più bassi risultano popolati: lo stato fondamentale di Hartree-Fock è il determinante di Slater Ψ_0 costruito con questi N orbitali.

Analogamente alla (6.13) per il metodo di Hartree, l'energia di Hartree-Fock ϵ risulta dalla somma delle energie degli orbitali occupati,

$$\epsilon = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i, \tag{8.9}$$

e rappresenta l'autovalore della hamiltoniana di Hartree-Fock

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} h_i, \tag{8.10}$$

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

$$\langle V_{res} \rangle = -\tfrac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2)|V_{ij}(1,2)|\phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2)\phi_{n_j}(1)\rangle, \tag{8.11}$$

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

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i - \tfrac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2)|V_{ij}(1,2)|\phi_{n_i}(1)\phi_{n_j}(2) - \phi_{n_i}(2)\phi_{n_j}(1)\rangle \\ &= \tfrac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left[\epsilon_i + \langle \phi_{n_i}(1)|\frac{p^2}{2m}|\phi_{n_i}(1)\rangle \right]. \end{aligned} \tag{8.12}$$

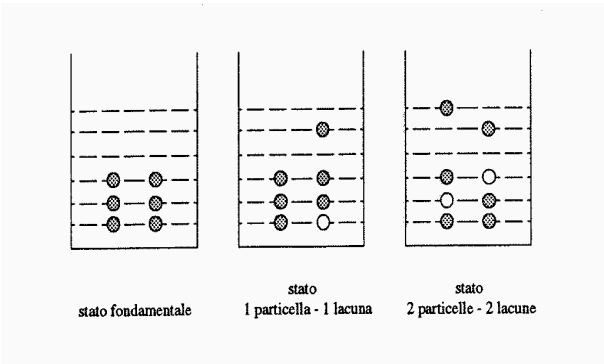

Fig. 8.1 Configurazioni diverse ottenute popolando diversamente gli orbitali di Hartree-Fock.

Esercizio 8.1

Verificare che la (8.12) può porsi nella forma

$$E_0 = \tfrac{1}{2} N \left[\mathrm{Tr}\,(\rho\, h) + \mathrm{Tr}\left(\rho\, \frac{p^2}{2m} \right) \right], \tag{8.13}$$

dove ρ è l'operatore densità a un corpo, definito nell'Esempio 3.5 (cfr. eq. (3.60)), corrispondente al determinante di Slater Ψ_0 che risolve il problema di Hartree-Fock. [25]

A partire dalla base degli M orbitali di Hartree-Fock ottenuti dalla diagonalizzazione della (8.8) e dal determinante di Slater che ha minimizzato l'energia, si possono costruire gli stati eccitati del sistema di N particelle promuovendo $1, 2, \ldots$ particelle in orbitali di energia superiore, nel rispetto del principio di Pauli. In tal modo si provocano $1, 2, \ldots$ lacune nella configurazione occupazionale di Hartree-Fock, andando a popolare contemporaneamente $1, 2, \ldots$ orbitali che nello stato di Hartree-Fock sono vuoti. I corrispondenti determinanti di Slater sono detti *stati a 1-particella–1-lacuna, 2-particelle–2-lacune,* ... e costituiscono

[25] In realtà la (8.12) e la (8.13) sono un caso particolare di una forma più generale, nota come *regola di somma per l'energia*,

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

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

una base adatta per lo sviluppo di uno stato eccitato di N particelle (fig. 8.1).

Esercizio 8.2

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

Esercizio 8.3

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

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

Esercizio 8.4

Dimostrare il *teorema di Koopmans*, [26] per il quale l'energia E_0' dello stato fondamentale di un sistema di $N-1$ particelle risulta

$$E_0' = E_0 - \epsilon_i, \tag{8.14}$$

dove ϵ_i è l'energia dell'orbitale mancante nello stato di $N-1$ particelle rispetto allo stato fondamentale di N particelle. Perciò ϵ_i acquista il significato di *energia di separazione* dell'i-esima particella.
[Suggerimento: si assumano uguali gli orbitali dei sistemi con N e $N-1$ particelle.]

Esempio 8.1

All'interno dell'insieme completo di determinanti di Slater per le N particelle in esame, il metodo di Hartree-Fock scopre il determinante di Slater che minimizza l'energia dello stato fondamentale. Ciò viene fatto, secondo la (8.4), facendo variare di volta in volta *una sola* funzione di particella singola tra le N che compongono il determinante di Slater di prova. Le equazioni di Hartree-Fock (8.5) che ne derivano sono equivalenti a risolvere la (VIII.1.23) nell'Esempio VIII.1.2 con la scelta per A di un operatore di particella singola,

$$A = \sum_{i=1}^{N} A_i. \tag{8.15}$$

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

Infatti in questo caso la (VIII.1.23) diventa

$$0 = \langle\Psi|\Big[\sum_{i=1}^{N} A_i, H\Big]|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{n}\Big[\langle\Psi|A_i|n\rangle\langle n\,|H|\Psi\rangle - \langle\Psi|H|n\rangle\langle n\,|A_i|\Psi\rangle\Big]\,, \tag{8.16}$$

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

$$\langle n\,|A_i|\Psi\rangle = \sum_{(s)}\int d\boldsymbol{r}\,\psi^*_{n_i}(\boldsymbol{r}\,s)A_i\phi_{n_i}(\boldsymbol{r}\,s) \tag{8.17}$$

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

$$\langle n\,|H|\Psi\rangle = 0, \tag{8.18}$$

che garantisce la (8.16), equivale anche alla condizione di Hartree-Fock. Il risultato (8.18), noto come *teorema di Brillouin*, [27] indica inoltre esplicitamente che la hamiltoniana totale del sistema di N particelle non è in grado di connettere lo stato di Hartree-Fock con stati a 1-particella–1-lacuna.

Esercizio 8.5

Scegliendo per A l'operatore densità a un corpo ρ dell'Esempio 3.5 (cfr. eq. (3.60)), verificare che la (8.16) equivale alla condizione

$$[h, \rho] = 0, \tag{8.19}$$

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

Esercizio 8.6

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

Sia il metodo di Hartree, sia il metodo di Hartree-Fock sono fondati sul metodo variazionale: dunque sono metodi che permettono di raggiungere una buona approssimazione per l'energia dello stato fondamentale anche partendo da una funzione d'onda relativamente buona. Infatti, se si riscrive la hamiltoniana (2.1) nella forma (2.9) utilizzando il potenziale di Hartree o di Hartree-Fock come potenziale ausiliario, l'interazione residua V_{res} che ne

[27] L.N. Brillouin: *Les problèmes de perturbations et les champs self-consistents, loc. cit.* (cfr. n. 6 p. 326).

consegue può essere trattata con metodi perturbativi, sia per migliorare l'approssimazione allo stato fondamentale, sia per costruire gli stati eccitati del sistema di molte particelle. È interessante che, per migliorare l'approssimazione (8.12) per l'energia dello stato fondamentale occorre andare al secondo ordine in V_{res}; ma, così facendo, per la (8.18) la correzione deve coinvolgere stati del tipo almeno 2-particelle–2-lacune. Tale correzione è negativa per la (VIII.3.9) e abbassa correttamente l'energia calcolata per lo stato fondamentale. Ciò conferma la bontà del metodo per la valutazione dell'energia. Altri criteri sono invece più utili se si è interessati ad avere una buona funzione d'onda per poter descrivere con accuratezza altre osservabili del sistema, [28] ma per questo argomento si rimanda a testi specialistici di teoria dei molti corpi. [29]

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

X.9 Modello a shell atomico

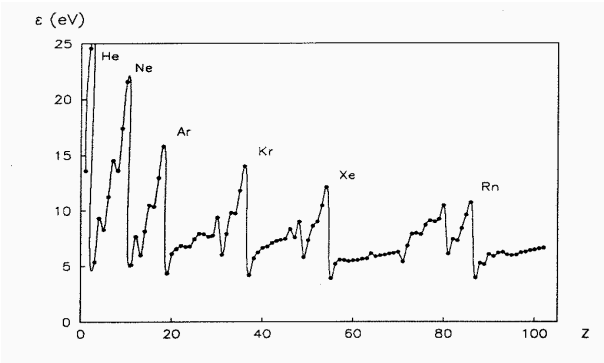

Fig. 9.1 Potenziale di ionizzazione degli atomi in funzione del numero atomico Z.

Se si osserva l'ammontare di energia necessaria per ionizzare gli atomi, si scoprono quantità particolarmente elevate in corrispondenza di ben precisi valori del numero Z di elettroni presenti nell'atomo stesso: $Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$ (fig. 9.1). Questi numeri, per la loro

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

[29] Oltre che il già citato testo di S. Boffi (n. 8 p. 375), si veda ad esempio quello di N.H. March, W.H. Young e S. Sampanthar: *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics*, The Cambridge University Press, Cambridge, 1967.

particolarità, sono stati definiti *numeri magici*.[30] Essi corrispondono altresì ad atomi di gas cosiddetti inerti per la loro scarsa affinità chimica con altri elementi. Questa loro particolare stabilità può essere interpretata proprio alla luce delle considerazioni fatte per determinare lo stato fondamentale di un sistema di particelle e che sono alla base del *modello a shell* atomico. Se si risolvono le equazioni di Hartree-Fock per un sistema di elettroni tra di loro interagenti, in presenza del campo coulombiano generato dagli Z protoni presenti nel nucleo atomico, i possibili livelli energetici per ognuno di questi elettroni si succedono con una sequenza assai simile a quella dell'atomo di idrogeno (fig. 9.2). In particolare, se non si considera l'interazione spin-orbita degli elettroni, la sequenza è tale da permettere livelli con uguale numero quantico principale n, ma diverso numero quantico orbitale l, in regioni energetiche ristrette, quasi a formare degli strati (in inglese: *shell*). Per ogni livello, o *orbitale*, fissati cioè n e l, in accordo con il principio di Pauli si possono sistemare $2(2l+1)$ elettroni. La configurazione fondamentale, soluzione del metodo di Hartree-Fock, si ottiene popolando con gli Z elettroni gli Z orbitali di energia più bassa. Ad esempio, per lo stato fondamentale dell'atomo di sodio, con $Z = 11$, si possono riempire con 2 elettroni l'orbitale $1s$, con 2 l'orbitale $2s$, con 6 l'orbitale $2p$ e infine l'undicesimo elettrone non può che andare nell'orbitale $3s$, immediatamente superiore nella scala di energia. Pertanto la configurazione fondamentale del sodio (Na) è data dalla sequenza $(1s)^2(2s)^2(2p)^6 3s$. In Tab. D.3 vengono indicate le sequenze fondamentali degli atomi della tabella di Mendeleev, in accordo con lo schema di popolamento proposto per gli orbitali di Hartree-Fock.

Esercizio 9.1

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

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

[30] L'evidenza dei numeri magici era stata affermata già da Bohr in connessione con la classificazione degli spettri atomici e fu una delle premesse per l'enunciato del principio di esclusione di Pauli. Lo schema a multipletti fu definito da Edmund Clifton Stoner (1889–1973) e successivamente ripreso da Pauli.
N. Bohr: *Atomic Structure [Struttura atomica]*, Nature **107** (1921) 104–107.
E.C. Stoner: *The Distribution of Electrons among Atomic Levels [La distribuzione degli elettroni nei livelli atomici]*, Philosophical Magazine **48** (1924) 719–726.

$7p$	(6)	(32)	.....	[118] ?
$6d$	(10)			
$5f$	(14)			
$7s$	(2)			
$6p$	(6)	(32)	.....	[86] Rn
$5d$	(10)			
$4f$	(14)			
$6s$	(2)			
$5p$	(6)	(18)	.....	[54] Xe
$4d$	(10)			
$5s$	(2)			
$4p$	(6)	(18)	.....	[36] Kr
$3d$	(10)			
$4s$	(2)			
$3p$	(6)	(8)	.....	[18] Ar
$3s$	(2)			
$2p$	(6)	(8)	.....	[10] Ne
$2s$	(2)			
$1s$	(2)	(2)	.....	[2] He

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

elettroni di valenza, cioè di quegli elettroni che popolano l'ultima shell incompleta e che sono dotati di maggiore mobilità di quelli che completano una shell.

La funzione d'onda di Hartree-Fock non ha la giusta proprietà di simmetria rispetto alle rotazioni né nello spazio ordinario, né in quello di spin. È però pur sempre possibile da essa costruire lo stato con i buoni numeri quantici associati ai vari momenti angolari orbitali e di spin. Tra i possibili accoppiamenti di momenti angolari, la natura delle forze in gioco nel caso atomico fa preferire l'accoppiamento LS. Inoltre, sperimentalmente si può verificare la seguente regola, detta *regola di Hund*: lo spin S, risultante dall'accoppiamento dei vari spin degli elettroni nello stato fondamentale di un atomo, ha il più grande valore possibile compatibilmente con il principio di esclusione di Pauli. Essa può essere compresa considerando che nello stato fondamentale la repulsione tra gli elettroni deve essere minima per massimizzare l'energia di legame. Ciò richiede massima antisimmetria nella parte orbitale della funzione d'onda rispetto allo scambio di due qualunque degli elettroni: corrispondentemente, la parte di spin deve possedere massima simmetria rispetto a questo scambio. La

situazione di massima simmetria si ottiene allineando tra di loro quanto più è possibile gli spin degli elettroni, ottenendo quindi il valore massimo per lo spin S risultante. [31]

La regola di Hund è già stata verificata nel caso dell'atomo di elio (paragrafo X.7) e può essere riscontrata nella Tab. D.3.

X.10 Forze nucleari

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

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

1. Il potenziale nucleare è a corto raggio d'azione. Il raggio di efficacia di tale potenziale non supera i 3 fm, oltre i quali i due nucleoni possono in pratica ignorarsi.
2. Il potenziale nucleare ha un nocciolo fortemente repulsivo alle corte distanze, tipicamente per distanze inferiori a ~ 0.4 fm. Ciò è indicato dal fatto che l'energia di legame dei nuclei atomici e il volume nucleare sono proporzionali al numero A ($= N + Z$) di nucleoni presenti nel nucleo.
3. L'interazione nucleare non è puramente centrale. Se lo fosse, l'unico sistema legato di due nucleoni, il deutone, costituito da un protone e da un neutrone, sarebbe descritto da un'onda s isotropa nello spazio, incapace di rendere conto del momento magnetico e del momento di quadrupolo elettrico del deutone stesso.
4. L'interazione nucleare dipende dallo spin. Infatti il deutone con $S = 1$ è un sistema legato, mentre protone e neutrone in uno stato con $S = 0$ non formano uno stato legato.
5. Il potenziale nucleare è indipendente dalla carica elettrica. Infatti tutti i dati sperimentali riguardanti i sistemi protone-protone, protone-neutrone e neutrone-neutrone vengono a coincidere se vengono spogliati degli effetti elettromagnetici dovuti alla presenza di una carica nel protone.

Quest'ultima proprietà giustifica il nome di nucleone e una trattazione unificata per protoni e neutroni, proposta da Heisenberg subito dopo la scoperta del neutrone, avvenuta nel 1932 per opera di Chadwick. [32]

---

[31] Per la struttura degli spettri atomici si rimanda al classico testo di E.U. Condon e G.H. Shortley: *Theory of Atomic Spectra*, The University Press, Cambridge, 1935, e successive edizioni. In particolare una riedizione ampliata è stata curata da Halis Odabasi, alla memoria di Condon.
E.U. Condon e H. Odabasi: *Atomic Structure*, The University Press, Cambridge, 1980.

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

Heisenberg propose di trattare protoni e neutroni come due stati quantistici della stessa particella, il nucleone, dotata di un grado di libertà a due valori come lo spin e chiamato *spin isotopico* o *isospin*. In perfetta analogia formale con gli operatori di spin, equazioni (IX.4.11)– (IX.4.13), si può introdurre l'operatore

$$\boldsymbol{t} = \tfrac{1}{2}\boldsymbol{\tau}, \tag{10.1}$$

con caratteristiche di momento angolare e con autovalore di t^2 dato da $t(t+1)$, con $t = \frac{1}{2}$. Analogamente alla (IX.4.23) si possono introdurre gli autostati di τ_z,

$$\tau_z \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} \tag{10.2}$$

per indicare lo stato di neutrone, e

$$\tau_z \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} \tag{10.3}$$

per indicare lo stato di protone. [33]

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

$$\tau_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \tau_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \tau_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{10.4}$$

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

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

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{t}_1 + \boldsymbol{t}_2. \tag{10.5}$$

I possibili autostati di T^2 e di T_z, analogamente a quanto succede per lo spin di due particelle, equazioni (5.2) e (5.3), sono il singoletto di isospin con $T = T_3 = 0$ e il tripletto di isospin con $T = 1, T_3 = 0, \pm 1$. Naturalmente il singoletto è uno stato antisimmetrico di un neutrone e un protone, mentre il tripletto è un sistema simmetrico di un neutrone e di un protone ($T_3 = 0$) oppure di due neutroni ($T_3 = 1$) o di due protoni ($T_3 = -1$).

(1932) 312.
W. Heisenberg: *Über den Bau der Atomkerne [Costituzione dei nuclei atomici]*, Zeitschrift für Physik **77** (1932) 1–11; **78** (1932) 156–169; **80** (1933) 587–596.

[33] Ovviamente è del tutto arbitrario scegliere l'uno o l'altro autostato di τ_z per descrivere il neutrone. In letteratura infatti spesso la scelta è opposta a quella qui adottata con le (10.2) e (10.3).

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

In una teoria del nucleo atomico fondata sull'equazione di Schrödinger non relativistica, le forze nucleari sono derivabili da un potenziale che deve obbedire alle caratteristiche 1–5 prima elencate; di conseguenza risulta che questo potenziale deve essere uno scalare nello spazio $\mathcal{H}_{\boldsymbol{r}} \bigotimes \mathcal{C}^{2s+1} \bigotimes \mathcal{C}^{2t+1}$. Trascurando termini di minore importanza, una forma abbastanza generale di questo potenziale è la seguente: [34]

$$V(1,2) = V_C(1,2) + V_T(1,2) + V_{LS}(1,2), \tag{10.6}$$

dove

$$V_C(1,2) = V_0(r) + V_\sigma(r)\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + V_\tau(r)\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2 + V_{\sigma\tau}(r)\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2, \tag{10.7}$$

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

$$V_T(1,2) = \Big[V_{T0}(r) + V_{T\tau}(r)\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2\Big] S_{12} \tag{10.8}$$

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

$$S_{12} = 3\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{r}) - \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2, \tag{10.9}$$

e infine

$$V_{LS}(1,2) = V_{LS}(r)\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S} \tag{10.10}$$

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

$$\boldsymbol{L} = (\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \times (\boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2). \tag{10.11}$$

In queste definizioni si è messa in evidenza la parte operatoriale che dipende dagli operatori di spin e di isospin, lasciando solo indicata come funzione della distanza reciproca r la dipendenza spaziale. Il termine $V_0(r)$ nella (10.7) è l'unico termine puramente centrale, ma anche per lui la forma esplicita è poco nota. Nella teoria mesonica delle forze nucleari, [35]

---

[34] Forme di questo tipo sono alla base di moderne espressioni fenomenologiche di forze nucleari, quali per esempio il potenziale denominato Argonne v_{18} elaborato nel seguente articolo.
R.B. Wiringa, V.G.J. Stoks, R. Schiavilla: *Accurate nucleon-nucleon potential with charge-independence breaking [Potenziale nucleone-nucleone accurato con rottura di independenza dalla carica]*, Physical Review C **51** (1995) 38–51.

[35] La teoria fu proposta nel 1935 dal fisico giapponese Hideki Yukawa (1907–1981): *On the Interaction of Elementary Particles. I. [Sull'interazione delle particelle elementari. I.]* Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan **17** (1935) 48–57.
Per la predizione dell'esistenza di mesoni sulla base del suo lavoro teorico sulle forze nucleari, Yukawa fu insignito del Premio Nobel per la Fisica nel 1949.

responsabile della mediazione della forza che un nucleone esercita sull'altro è una particella di massa m, intermedia tra quella del nucleone e quella dell'elettrone e perciò chiamata *mesone*; la funzione $V_0(r)$ acquista l'espressione del *potenziale di Yukawa*:

$$V_0(r) = V_0 \frac{e^{-\mu r}}{\mu r}, \tag{10.12}$$

dove $\mu = mc/\hbar$ è l'inverso della lunghezza d'onda Compton $\lambda\!\!\!^{-}$ del mesone scambiato. Tale mesone si sa oggi che è il pione, la cui massa è circa 280 volte quella dell'elettrone. [36] In effetti in una teoria quantistica del campo nucleare, basata sulla teoria relativistica dei campi quantistici, scaturisce in modo naturale l'idea che l'interazione tra due particelle sia imputabile allo scambio di altre particelle a carattere bosonico come il pione. Nel limite non relativistico tale interazione produce sempre un contributo del tipo (10.12), il cui raggio d'azione è determinato dalla lunghezza d'onda Compton $\lambda\!\!\!^{-} = 1/\mu$, associata alla particella scambiata: nel caso del pione per le forze nucleari risulta $\lambda\!\!\!^{-} \simeq 1.4$ fm e infatti per grandi valori di r tutti i potenziali nucleari fenomenologici hanno un comportamento del tipo (10.12). Per distanze più piccole, diventano possibili scambi di due o più pioni o anche scambi di oggetti più complessi e una teoria adeguata non è ancora disponibile. Si ricorre perciò a formulazioni fenomenologiche, parametrizzando le varie funzioni $V_\alpha(r)$ che intervengono nella definizione di $V(1,2)$, in modo da riprodurre i dati sperimentali. [37]

A tale scopo è forse più opportuno riscrivere il termine centrale (10.7) nella forma

$$V_C(1,2) = V_W(r) + V_M(r)P^M + V_B(r)P^B + V_H(r)P^H, \tag{10.13}$$

---

[36] Nella ricerca del mesone di Yukawa, fu identificato a Roma da Marcello Conversi (1917–1988), Ettore Pancini (1915–1981) e Oreste Piccioni (1915–2002) il leptone μ, o *muone*, che si presenta sia positivo che negativo con massa $mc^2 = 105.658\,367(4)$ MeV. Esso però non è in grado di interagire con i nucleoni se non per via elettromagnetica o debole e quindi, anche se inizialmente identificato con il mesone di Yukawa, non è il mediatore della forza forte nucleare.

Il mesone π, o *pione*, si presenta nella varietà neutra (π^0) e carica, sia positiva che negativa ($\pi^\pm$), con massa mc^2, rispettivamente, uguale a 134.976 6(6) MeV e 139.570 18(35) MeV. Esso fu scoperto a Bristol dal gruppo di Cecil Frank Powell (1903–1969), Césare Mansuelo Giulio Lattes (1924–2005) e Giuseppe Paolo Stanislao Occhialini (1907–1993) mediante analisi di lastre di emulsioni nucleari, impressionate da raggi cosmici.

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

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

Anche se frutto di una collaborazione attiva di tre ricercatori, il solo Powell fu insignito del Premio Nobel per la Fisica nel 1950 per lo sviluppo del metodo fotografico nello studio dei processi nucleari e le scoperte riguardanti i mesoni rese possibili da questo metodo.

[37] Va inoltre detto che da questi studi fenomenologici risulta sempre più evidente che le forze nucleari a due corpi non sono sufficienti per rendere conto dell'energia di legame dei nuclei. Occorre considerare anche un piccolo, ma determinante, contributo di forze a *tre* corpi, sulla cui natura per altro c'è ancora molta discussione. Per una recente rassegna dello stato dell'arte si veda per esempio il seguente lavoro.

Steven C. Pieper: *Quantum Monte Carlo Calculations of Light Nuclei [Calcoli Monte Carlo quantistici di nuclei leggeri]*, Nuclear Physics A **751** (2005) 516c–532c.

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

$$\begin{cases} P^M \Psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2) = \Psi(\boldsymbol{r}_2 s_1, \boldsymbol{r}_1 s_2), \\ P^B \Psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2) = \Psi(\boldsymbol{r}_1 s_2, \boldsymbol{r}_2 s_1), \\ P^H \Psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2) = \Psi(\boldsymbol{r}_2 s_2, \boldsymbol{r}_1 s_1). \end{cases} \tag{10.14}$$

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

Esercizio 10.1

Verificare che l'operatore

$$P^B = \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) \tag{10.15}$$

ha l'effetto di scambiare le coordinate di spin.

Esercizio 10.2

Verificare che l'operatore

$$P^\tau = \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2) \tag{10.16}$$

ha l'effetto di scambiare le coordinate di isospin.

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

$$P^H P^\tau \Psi(1,2) = \Psi(2,1) = -\Psi(1,2), \tag{10.17}$$

cioè

$$P^H \Psi(1,2) = -P^\tau \Psi(1,2). \tag{10.18}$$

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

$$P^H = -\tfrac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2). \tag{10.19}$$

Inoltre

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

e quindi l'azione di P^B equivale a

$$P^B = \begin{cases} 1, & \text{negli stati di tripletto di spin,} \\ -1, & \text{negli stati di singoletto di spin.} \end{cases} \tag{10.20}$$

Tab. 1

	tripletto pari	singoletto pari	tripletto dispari	singoletto dispari
$\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$	1	−3	1	−3
$\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2$	−3	1	1	−3
$\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2$	−3	−3	1	9
P^B	1	−1	1	−1
P^H	1	−1	−1	1
P^M	1	1	−1	−1

Allora, siccome è

$$P^M \Psi(1,2) = P^B P^H \Psi(1,2), \tag{10.21}$$

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

$$P^M = -\tfrac{1}{4}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)(\mathbb{1} + \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2). \tag{10.22}$$

Con le espressioni esplicite (10.15), (10.19) e (10.22), il confronto della (10.13) con la (10.7) permette di correlare le funzioni $V_0(r)$, $V_\sigma(r)$, $V_\tau(r)$ e $V_{\sigma\tau}(r)$, costruendo le seguenti combinazioni:

$$\begin{aligned} V_W(r) &= V_0(r) - V_\sigma(r) - V_\tau(r) + V_{\sigma\tau}(r), \\ V_M(r) &= -4V_{\sigma\tau}(r), \\ V_B(r) &= 2V_\sigma(r) - 2V_{\sigma\tau}(r), \\ V_H(r) &= -2V_\tau(r) + 2V_{\sigma\tau}(r), \end{aligned} \tag{10.23}$$

che vengono indicate rispettivamente come *forza di Wigner*, [38] *forza di Majorana*, [39] *forza di Bartlett* [40] e *forza di Heisenberg*, [41] giustificando quindi l'indice corrispondente.

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

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

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

[41] W. Heisenberg: *loc. cit.* (n. 32 p. 425–426).

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

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_s^\sigma &= \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} - P^B), \quad \mathcal{P}_t^\sigma = \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} + P^B), \\ \mathcal{P}_s^\tau &= \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} - P^\tau), \quad \mathcal{P}_t^\tau = \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} + P^\tau), \\ \mathcal{P}_d^r &= \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} - P^M), \quad \mathcal{P}_p^r = \tfrac{1}{2}(\mathbb{1} + P^M), \end{aligned} \tag{10.24}$$

che proiettano sugli stati di singoletto (s) o di tripletto (t) di spin (σ) o di isospin (τ) e sulle parti spaziali (r) pari (p) o dispari (d) della funzione d'onda. Si può allora equivalentemente riscrivere la (10.13), o la (10.7), nella forma

$$V_C(1,2) = V_{tp}(r)\mathcal{P}_p^r\mathcal{P}_t^\sigma + V_{sp}(r)\mathcal{P}_p^r\mathcal{P}_s^\sigma + V_{td}(r)\mathcal{P}_d^r\mathcal{P}_t^\sigma + V_{sd}(r)\mathcal{P}_d^r\mathcal{P}_s^\sigma, \tag{10.25}$$

dove

$$\begin{aligned} V_{tp}(r) &= V_0 - \ V_\sigma - 3V_\tau - 3V_{\sigma\tau} &= V_W + V_M + V_B + V_H, \\ V_{sp}(r) &= V_0 - 3V_\sigma + \ V_\tau - 3V_{\sigma\tau} &= V_W + V_M - V_B - V_H, \\ V_{td}(r) &= V_0 + \ V_\sigma + \ V_\tau + \ V_{\sigma\tau} &= V_W - V_M + V_B - V_H, \\ V_{sd}(r) &= V_0 - 3V_\sigma - 3V_\tau + 9V_{\sigma\tau} &= V_W - V_M - V_B + V_H. \end{aligned} \tag{10.26}$$

Con l'aiuto della Tab. 1 è possibile verificare il carattere di proiettore degli operatori $\mathcal{P}$. Il vantaggio della scrittura (10.25) è la visualizzazione immediata dei quattro casi possibili di tripletto o singoletto, pari o dispari.

Esercizio 10.3

Verificare che l'operatore tensoriale S_{12}, dato dalla (10.9), può scriversi anche nella forma seguente:

$$S_{12} = 6\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})^2 - 2\boldsymbol{S}^2. \tag{10.27}$$

Esercizio 10.4

Utilizzando gli stati di singoletto e di tripletto di spin, (5.2) e (5.3), e la definizione (10.9) dell'operatore tensoriale S_{12}, verificare che $S_{12}\chi_a = 0$ e

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

Esercizio 10.5

Verificare i seguenti valori di aspettazione dell'operatore tensoriale S_{12}, dato dalla (10.9), sugli stati di tripletto di spin:

$$\langle \chi_{s\pm1} | S_{12} | \chi_{s\pm1} \rangle = 3\cos^2\theta - 1,$$
$$\langle \chi_{s0} | S_{12} | \chi_{s0} \rangle = 2\,(1 - 3\cos^2\theta),$$

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

Per quanto riguarda il termine tensoriale (10.8), occorre ricordare che il suo ruolo è essenziale per spiegare le proprietà del deutone, la cui funzione d'onda è caratterizzata da $S = 1$, $T = 0$ e quindi deve essere quella di un tripletto pari. Se ci fosse solo l'interazione centrale, la parte spaziale sarebbe un'onda s con $L = 0$, invece la presenza del termine tensoriale impone anche un contributo di onda d con $L = 2$. Agendo su uno stato di singoletto di spin, l'operatore S_{12} dà risultato nullo (Esercizio 10.4); agendo su uno stato di tripletto esso dà valore massimo uguale a 2 se gli spin sono entrambi allineati con $\boldsymbol{r}$ (Esercizio 10.5). Inoltre la media angolare del termine tensoriale si azzera,

$$\frac{1}{4\pi}\int d\Omega_{\boldsymbol{r}} S_{12} = 0, \tag{10.28}$$

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

Esercizio 10.6

Usufruendo della (10.27) verificare la (10.28).

Il termine di spin-orbita (10.10) è essenziale per spiegare la distribuzione angolare dei nucleoni diffusi dopo l'urto con un altro nucleone quando si è in grado di misurarne anche la polarizzazione, cioè il grado di orientazione dello spin rispetto a una direzione prefissata. In termini microscopici l'origine del termine di spin-orbita è collegata anch'essa allo scambio di mesoni e quindi, come nel caso atomico, a effetti relativistici. È però tuttora incerta l'intensità di questo contributo all'interazione nucleare, che viene per lo più fissata solo da un'analisi fenomenologica. È pensabile che in ultima analisi l'interazione nucleare spin-orbita sia spiegabile alla luce della dinamica a quark e gluoni del nucleone.

X.11 Modello a shell nucleare

Lo studio del nucleo atomico in termini di un sistema costituito di $A = N + Z$ nucleoni non ebbe inizio subito dopo la scoperta del neutrone per varie ragioni. L'interesse per il neutrone aveva fatto concentrare principalmente la ricerca sui nuclei pesanti e sui fenomeni di fissione, col risultato che furono proposti modelli di tipo collettivo in cui i nucleoni avevano perso

completamente la loro individualità. Il cosiddetto modello a goccia, proposto nel 1939 da Bohr e Wheeler, [42] trattava infatti il nucleo atomico come una goccia di liquido in grado di subire rotazioni e vibrazioni di superficie: per grandi deformazioni la goccia può spezzarsi e simulare la fissione nucleare. La lunga parentesi della seconda guerra mondiale non permise di studiare in modo dettagliato le proprietà dei nuclei, se non con finalità extra scientifiche.

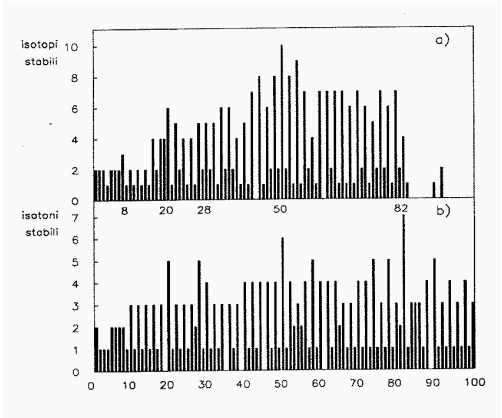

Fig. 11.1 Numero di nuclidi stabili in funzione del numero di protoni (*a*) e del numero di neutroni (*b*).

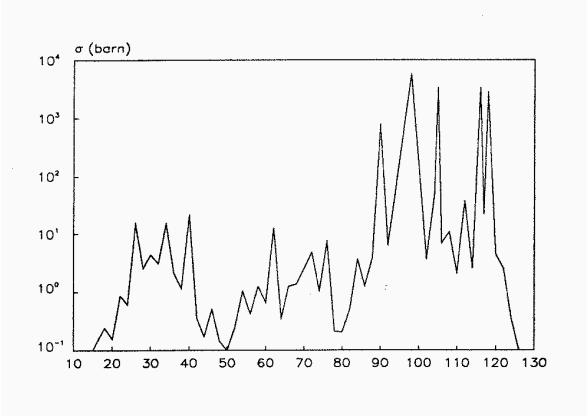

Fig. 11.2 Sezione d'urto di cattura di neutrone da parte di un nucleo pari in funzione del numero di neutroni.

[42] N. Bohr e John Archibald Wheeler (1911–2008): *The Mechanism of Nuclear Fission [Il meccanismo della fissione nucleare]*, Physical Review **56** (1939) 426–450.

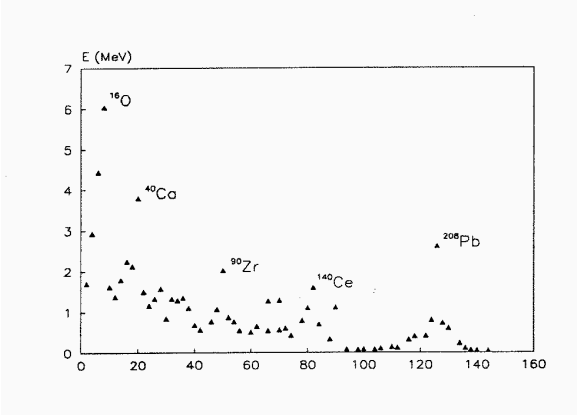

Fig. 11.3 Energia del primo livello eccitato dei nuclei pari-pari in funzione del numero di neutroni.

D'altra parte un'esame dei nuclidi stabili in funzione del numero Z di protoni e del numero N di neutroni indica chiaramente che per certi valori di Z e di N l'abbondanza è superiore [43] (fig. 11.1). Si presentano anche in fisica nucleare i numeri magici: N, Z = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Essi sono confermati per esempio osservando la probabilità di catturare un neutrone in funzione del numero di neutroni già presenti nel nucleo [44] (fig. 11.2). Questa probabilità ha minimi in corrispondenza dei numeri magici, quasi che il sistema non voglia alterare la sua stabilità. Ciò trova riscontro nell'energia del primo livello eccitato dei numeri pari-pari, cioè con N e Z pari, per i quali la configurazione magica è particolarmente stabile [45] (fig. 11.3).

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

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

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

[44] B.H. Flowers: *loc. cit.*

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

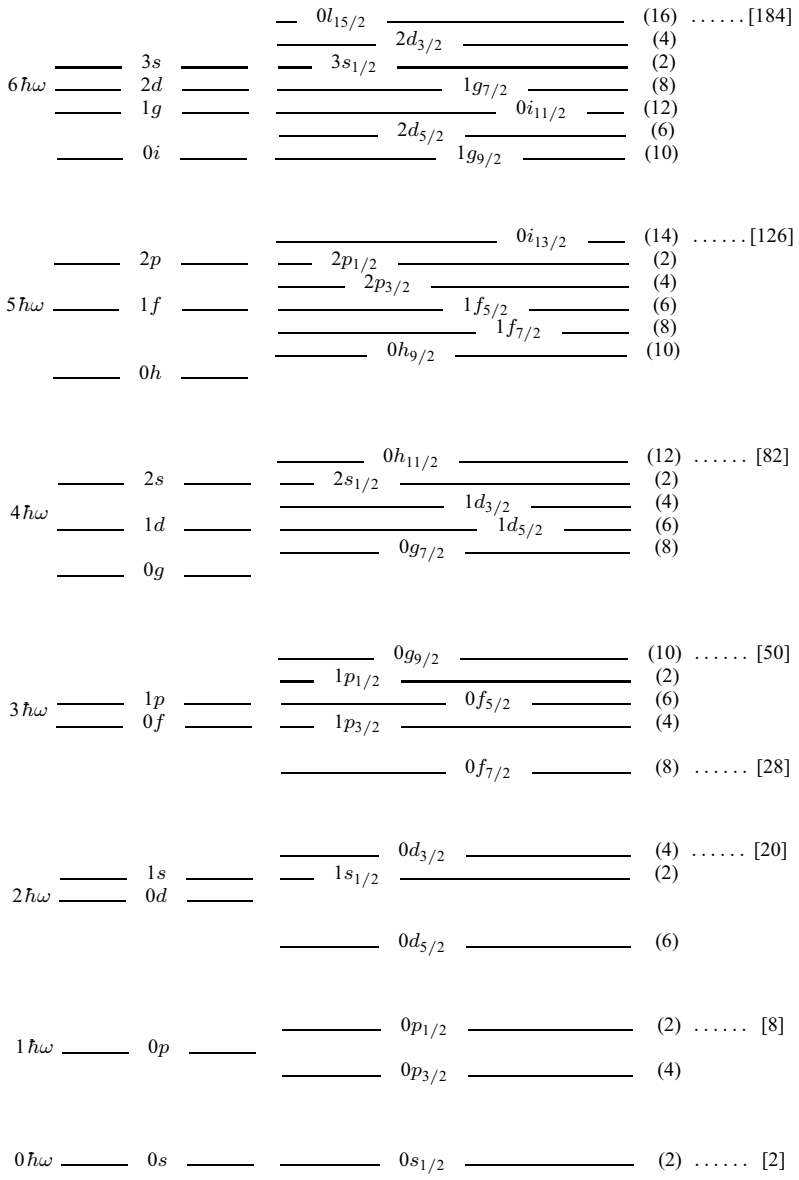

Fig. 11.4 Schema dei livelli di particella singola e numeri magici nucleari.

importanti. Secondo un suggerimento di Fermi, [46] se si inserisce un termine di spin-orbita in una hamiltoniana di particella singola, in cui il potenziale è quello di un oscillatore armonico tridimensionale isotropo, la disposizione dei livelli, raggruppati in strati con energia di eccitazione $n\hbar\omega$, si arricchisce per la rimozione della degenerazione prodotta dal potenziale di spin-orbita: la struttura a strati risultante spiega perfettamente l'esistenza dei numeri magici (fig. 11.4). Naturalmente in questo schema esiste uno spettro di particella singola per protoni e uno per neutroni, che però differiscono di poco, essenzialmente per correzioni dovute agli effetti coulombiani.

Il successo del modello a shell nucleare indusse la scuola di Copenhagen [47] a tentarne un'unificazione col modello a goccia, valida per nuclei non sferici, in cui i gradi di libertà collettivi di rotazione e di vibrazione si accoppiano ai gradi di libertà di eccitazione di particella singola.

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

È interessante rilevare che la parte radiale locale del potenziale di Hartree-Fock assomiglia al cosiddetto potenziale di Woods-Saxon [48] (fig. 11.5), la cui espressione analitica è la seguente:

$$V(r) = V_0 \left[1 + \exp \frac{r - R}{a} \right]^{-1} \tag{11.1}$$

e che nella regione di minimo ha un andamento simile a quello di un potenziale di oscillatore

[46] Nel 1949 Fermi diede questo suggerimento a Maria Mayer-Göppert (1906–1972), che ne sviluppò l'idea. Per avere dimostrato la struttura a strati dei livelli nucleari, la Mayer e Hans Daniel Jensen (1907–1973) condivisero il premio Nobel per la Fisica del 1963 con Wigner, che quell'anno vedeva riconosciuta la sua applicazione dei principi di simmetria nella costruzione di una teoria dei nuclei e delle particelle elementari.
M.G. Mayer: *On Closed Shells in Nuclei [Shell chiuse nei nuclei]*, Physical Review **74** (1949) 235–239; *On Closed Shells in Nuclei. II [Shell chiuse nei nuclei. II]*, Physical Review **75** (1949) 1969–1970.
O. Haxel, J.H.D. Jensen e H.E. Suess: *On the "Magic Numbers" in Nuclear Structure ["Numeri magici" nella struttura nucleare]*, Physical Review **75** (1949) 1766.

[47] Negli anni 1952–1953 Aage Niels Bohr (1922–2009), figlio di Niels Bohr, e Ben Mottelson (n. 1926) svilupparono un'idea di James Rainwater (1917–1986) che li portò allo sviluppo della teoria dei nuclei atomici basata sulla connessione tra moti collettivi e moti di particella singola: per questo i tre furono insigniti del premio Nobel per la Fisica del 1975.
J. Rainwater: *Nuclear Energy Level Argument for a Spheroidal Nuclear Model [Un argomento basato sui livelli energetici nucleari per un modello nucleare sferoidale]*, Physical Review **79** (1950) 432–434.
A. Bohr: *The Coupling of Nuclear Surface Oscillations to the Motion of Individual Nucleons [L'accoppiamento di oscillazioni nucleari di superficie al moto di nucleoni individuali]*, Matematisk-Fysiske Meddelelser det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab **26** n. 14 (1952) 1–40.
A. Bohr e B. Mottelson: *Collective and Individual-Particle Aspects of Nuclear Structure [Aspetti collettivi e di particella individuale della struttura nucleare]*, Matematisk-Fysiske Meddelelser det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab **27** n. 16 (1953) 1–174.

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

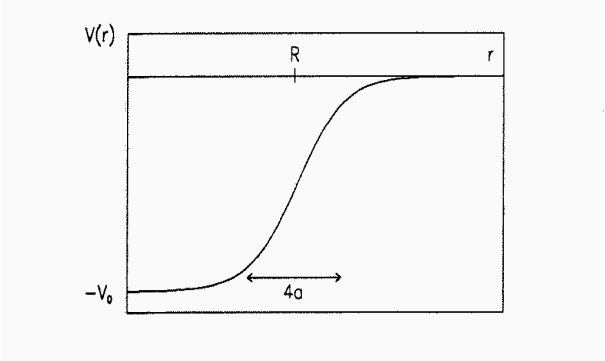

Fig. 11.5 Il potenziale di Woods-Saxon.

armonico (fig. V.4.1). Però il fatto che $V(r)$ vada a zero per $r \gg R$ permette di avere anche stati nel continuo. Tipici valori dei parametri del potenziale di Woods-Saxon sono:

$$\begin{aligned} R = r_0 A^{1/3}, \quad r_0 = 1.2 \text{ fm}, \\ V_0 = -50 \text{ MeV}, \quad a = 0.5 \text{ fm}, \end{aligned} \tag{11.2}$$

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

Capitolo XI

Perturbazioni dipendenti dal tempo

Per conoscere un sistema fisico l'informazione fondamentale è la sua risposta a una sollecitazione esterna che si sappia controllare. Dall'esame di questa risposta si può risalire alla determinazione degli autostati e degli autovalori della hamiltoniana che descrive il sistema. Questo è uno dei problemi centrali dell'indagine fisica e presuppone la conoscenza sicura dell'interazione che simula l'azione esterna.

I metodi teorici utilizzati per descrivere l'interazione con un sistema, cui questo capitolo è dedicato, preferiscono rovesciare l'impostazione del problema e partire dall'ipotesi che al sistema sia associata una hamiltoniana H_0 di cui si conoscono a priori autostati e autovalori. La sollecitazione esterna, in generale dipendente dal tempo t e sufficientemente morbida per non alterare distruttivamente le caratteristiche del sistema allo studio, viene descritta mediante un potenziale $V(t)$ che rappresenta l'interazione subita dal sistema. Per effetto di tale interazione il sistema può compiere transizioni da un autostato di H_0 a un altro. In questo schema l'equazione di Schrödinger, che descrive l'evoluzione temporale del sistema, coinvolge una hamiltoniana dipendente dal tempo e la sua risoluzione diventa in generale un problema formidabile. Tuttavia, se l'interazione subita dal sistema può considerarsi piccola, è possibile trattarla con metodo perturbativo. Il capitolo è dedicato allo sviluppo della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, che permette di fare previsioni sulle possibili transizioni indotte dalla sollecitazione esterna, valutando la probabilità di transizione da uno autostato a un altro del sistema. [1] Siccome non tutte le transizioni sono consentite da uno specifico potenziale d'interazione, sorge così il problema di riconoscere le regole di selezione che pilotano queste transizioni. In particolare, viene derivata la *regola d'oro* per il calcolo delle probabilità di transizione, così detta da Fermi [2] per la sua vasta utilità, e

---

[1] In un lavoro composito che tocca vari aspetti del formalismo quantistico la teoria fu sviluppata da Dirac ricorrendo alla descrizionne di interazione (cfr. n. 2 p. 374). La definizione di probabilità di transizione fu introdotta indipendentemente da Dirac in questo lavoro, ricevuto dalla rivista il 26 agosto, e da Max Born.

M. Born: *Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik [Il principio adiabatico in meccanica quantistica]*, Zeitschrift für Physik **40** (1926) 167–192, ricevuto dalla rivista il 16 ottobre 1926.

Ma già i lavori di Heisenberg, Born e Jordan sulla meccanica delle matrici avevano introdotto il concetto di probabilità di transizione con riferimento all'elemento di matrice tra due stati (cfr. nn. 4–6 p. 98).

[2] Enrico Fermi la definì in questo modo nelle sue lezioni di fisica nucleare: *Nuclear Physics*, The University of Chicago Press, Chicago, 1950.

viene dimostrato il teorema di Wigner-Eckart [3] che serve da guida per scoprire le regole di selezione.

Tipico caso qui discusso è l'interazione radiazione-materia. La trattazione quantistica di questa interazione richiederebbe una quantizzazione del campo elettromagnetico che qui non si può fare. Ciò nonostante, una teoria, che descrive il campo di radiazione in termini classici e il sistema allo studio in termini quantistici, risulta efficace e fornisce espressioni per le probabilità di emissione e di assorbimento di radiazione che sono in accordo con i risultati dell'elettrodinamica quantistica e confermano le conclusioni raggiunte da Einstein [4] applicando l'idea di fotone al campo di radiazione.

XI.1 Perturbazione di un sistema a due livelli

Il problema di risolvere l'equazione di Schrödinger con una hamiltoniana dipendente dal tempo è in generale molto difficile. Tuttavia, spesso nei casi concreti si riesce a distinguere nella hamiltoniana H un contributo H_0, operante nello stesso spazio di Hilbert di H e indipendente dal tempo, per il quale si sa risolvere l'equazione agli autovalori. Allora la differenza $H - H_0$, dipendente dal tempo, ha solo l'effetto di ruotare lo stato $|\Psi\rangle$ nello spazio di Hilbert di H_0, senza uscirne.

Per illustrare il procedimento di principio è conveniente limitarsi in un primo momento al caso di un sistema governato dalla hamiltoniana

$$H = H_0 + V(t), \tag{1.1}$$

che possegga solo due stati stazionari di H_0 con autovalori $E_1^{(0)} < E_2^{(0)}$:

$$H_0|1\rangle = E_1^{(0)}|1\rangle, \quad H_0|2\rangle = E_2^{(0)}|2\rangle. \tag{1.2}$$

Allora l'equazione di Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle, \tag{1.3}$$

può essere risolta sviluppando $|\Psi\rangle$ sulla base degli autostati di H_0:

$$|\Psi\rangle = a_1(t)\, e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar}|1\rangle + a_2(t)\, e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar}|2\rangle. \tag{1.4}$$

[3] Un primo enunciato del teorema è dovuto a Carl Henry Eckart (1902–1973). Il teorema è un'elegante conseguenza dell'uso della teoria dei gruppi in meccanica quantistica, un programma sviluppato da Wigner nel suo libro citato alla n. 4 p. 246.
C. Eckart: *The Application of Group Theory to the Quantum Dynamics of Monoatomic Systems [Applicazione della teoria dei gruppi alla dinamica quantistica di sistemi monoatomici]*, Reviews of Modern Physics **2** (1930) 305–380.

[4] Cfr. n. 13 p. 472.

Nello sviluppo (1.4), analogo alla (VII.1.13), i coefficienti $a_n(t)$ dipendono ora dal tempo a causa della presenza del potenziale $V(t)$: nei coefficienti dello sviluppo si è preferito mettere in evidenza il fattore di fase che rappresenta l'evoluzione temporale degli stati stazionari in assenza del potenziale $V(t)$. Inserendo la (1.4) nella (1.3) e moltiplicando scalarmente per $\langle 1|$ o per $\langle 2|$, si ottiene

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{da_1(t)}{dt}\, e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} = V_{11}(t)a_1(t)\, e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} + V_{12}(t)a_2(t)\, e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar}, \\ i\hbar \dfrac{da_2(t)}{dt}\, e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar} = V_{21}(t)a_1(t)\, e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} + V_{22}(t)a_2(t)\, e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar}, \end{cases} \tag{1.5}$$

dove

$$V_{\alpha\beta}(t) = \langle \alpha|V(t)|\beta\rangle. \tag{1.6}$$

Le (1.5) sono un sistema di due equazioni differenziali del primo ordine nel tempo, la cui soluzione permette di ricavare i coefficienti $a_{1,2}(t)$ dello sviluppo (1.4) in funzione del tempo. Le due equazioni risultano accoppiate a causa della presenza degli elementi non diagonali dell'interazione V: è proprio questa presenza che all'istante t permette di avere per esempio $a_2(t) \neq 0$, anche se inizialmente era $a_2(0) = 0$, con la corrispondente possibilità di una transizione del sistema dal suo stato fondamentale $|1\rangle$ allo stato eccitato $|2\rangle$.

Esempio 1.1

Prima di procedere può essere istruttivo considerare il sistema di equazioni (1.5) quando il potenziale $V(t) \equiv V_0$ sia *indipendente* dal tempo. In questo caso si può risolvere il sistema (1.5) esattamente. Si ponga per brevità

$$\hbar\omega_0 = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}. \tag{1.7}$$

Dalla hermiticità di V segue

$$V_{12} = V_{21}^*. \tag{1.8}$$

Allora il sistema (1.5) diventa

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{da_1(t)}{dt} = V_{11}a_1(t) + V_{12}a_2(t)\, e^{-i\omega_0 t}, \\ i\hbar \dfrac{da_2(t)}{dt} = V_{12}^* a_1(t)\, e^{i\omega_0 t} + V_{22}a_2(t), \end{cases} \tag{1.9}$$

le cui soluzioni sono del tipo

$$a_1(t) = A\, e^{-i\omega t}, \quad a_2(t) = B\, e^{-i(\omega-\omega_0)t}. \tag{1.10}$$

I coefficienti A e B e il valore di ω si ottengono inserendo la soluzione (1.10) nel sistema (1.9):

$$\begin{cases} (V_{11} - \hbar\omega)A + V_{12}B = 0, \\ V_{12}^* A + (V_{22} - \hbar\omega + \hbar\omega_0)B = 0. \end{cases} \tag{1.11}$$

L'azzerarsi del determinante dei coefficienti di questo sistema di equazioni fornisce i due valori di ω che lo risolvono:

$$\hbar\omega_{1,2} = \tfrac{1}{2}(V_{11} + V_{22} + \hbar\omega_0) \pm \hbar\,\delta, \tag{1.12}$$

con

$$\hbar\,\delta = \sqrt{\tfrac{1}{4}(V_{11} - V_{22} - \hbar\omega_0)^2 + |V_{12}|^2}. \tag{1.13}$$

Corrispondentemente,

$$B_{1,2} = \frac{\hbar\omega_{1,2} - V_{11}}{V_{12}} A_{1,2}. \tag{1.14}$$

Quindi la soluzione del sistema (1.9) risulta

$$\begin{cases} a_1(t) = A_1\, e^{-i\omega_1 t} + A_2\, e^{-i\omega_2 t}, \\ a_2(t) = \dfrac{1}{V_{12}}\, e^{i\omega_0 t} \left[(\hbar\omega_1 - V_{11})A_1\, e^{-i\omega_1 t} + (\hbar\omega_2 - V_{11})A_2\, e^{-i\omega_2 t}\right]. \end{cases} \tag{1.15}$$

Le costanti $A_{1,2}$ vengono fissate dalle condizioni iniziali. Se si impone che per $t = 0$ il sistema si trovi nello stato fondamentale $|1\rangle$, cioè $a_1(0) = 1$, $a_2(0) = 0$, si ottiene infine

$$\begin{cases} a_1(t) = \exp\left[-i\dfrac{(V_{11} + V_{22} + \hbar\omega_0)t}{2\hbar}\right]\left(\cos\delta t + i\dfrac{V_{22} - V_{11} + \hbar\omega_0}{2\hbar\,\delta}\sin\delta t\right), \\ a_2(t) = -i\dfrac{V_{12}^*}{\hbar\,\delta}\exp\left[-i\dfrac{(V_{11} + V_{22} - \hbar\omega_0)t}{2\hbar}\right]\sin\delta t. \end{cases} \tag{1.16}$$

Tenendo presente che i coefficienti $a_{1,2}(t)$ nella (1.4) rappresentano, a parte il fattore di fase unitario, l'ampiezza di probabilità di trovare all'istante t lo stato diretto come lo stato di base $|1, 2\rangle$, la probabilità di trovare all'istante t il sistema nel suo stato eccitato è dunque

$$|a_2(t)|^2 = \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2\delta^2}\sin^2\delta t, \tag{1.17}$$

mentre la probabilità di ritrovarlo nel suo stato fondamentale è

$$|a_1(t)|^2 = \cos^2\delta t + \frac{(V_{22} - V_{11} + \hbar\omega_0)^2}{4\hbar^2\delta^2}\sin^2\delta t.$$

Perciò

$$|a_1(t)|^2 = 1 - |a_2(t)|^2 \tag{1.18}$$

e il sistema continua a oscillare tra lo stato $|1\rangle$ e lo stato $|2\rangle$ con periodo π/δ.

Esercizio 1.1

Se nell'Esempio precedente $V_{12} = 0$, qual è la probabilità di trovare il sistema ancora nel suo stato fondamentale all'istante t?

Esercizio 1.2

Valutare il periodo di oscillazione tra i due stati di spin lungo l'asse z per una particella a spin $\frac{1}{2}$ sottoposta a un campo magnetico statico diretto come l'asse x (cfr. Esempio IX.5.2).

In generale è possibile analizzare in serie di Fourier il potenziale $V(t)$ associato alla perturbazione dipendente dal tempo. In questo modo lo studio dei suoi effetti può essere ricondotto al caso di una perturbazione periodica con frequenza ω. Si ponga dunque nelle equazioni (1.5) un potenziale dipendente dal tempo del tipo

$$V(t) = V_0\, e^{i\omega t}. \tag{1.19}$$

Si ottiene

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{da_1(t)}{dt} = V_{11} a_1(t)\, e^{i\omega t} + V_{12} a_2(t)\, e^{i\Delta\omega t}, \\ i\hbar \dfrac{da_2(t)}{dt} = V_{12}^* a_1(t)\, e^{-i\Delta\omega t} + V_{22} a_2(t)\, e^{i\omega t}, \end{cases} \tag{1.20}$$

dove

$$V_{\alpha\beta} = \langle \alpha | V_0 | \beta \rangle, \tag{1.21}$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \tag{1.22}$$

e ω_0 è definito nella (1.7). La risoluzione di questo sistema di equazioni è facilitata se la frequenza della perturbazione è prossima alla frequenza propria ω_0 del sistema, cioè se

$$|\Delta\omega| \ll \omega_0. \tag{1.23}$$

Allora nelle (1.20) i termini oscillanti con la frequenza ω si mediano a zero su tempi confrontabili con il periodo di oscillazione $2\tau = 2\pi/\omega$ e possono essere trascurati rispetto a quelli lentamente oscillanti con la frequenza $\Delta\omega$. Perciò, introducendo dei coefficienti mediati sul tempo,

$$c_{1,2}(t) = \frac{1}{2\tau} \int_{t-\tau}^{t+\tau} dt'\, a_{1,2}(t'), \tag{1.24}$$

il sistema di equazioni (1.20) diventa semplicemente

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{dc_1(t)}{dt} = V_{12} c_2(t)\, e^{i\Delta\omega t}, \\ i\hbar \dfrac{dc_2(t)}{dt} = V_{12}^* c_1(t)\, e^{-i\Delta\omega t}. \end{cases} \tag{1.25}$$

Si riesce a disaccoppiare le due variabili $c_{1,2}(t)$ derivando rispetto al tempo ciascuna delle due equazioni (1.25) e ricorrendo alle stesse equazioni per eliminare in ognuna l'altra variabile:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2 c_1(t)}{dt^2} - i\Delta\omega \dfrac{dc_1(t)}{dt} + \Omega^2 c_1(t) = 0, \\ \dfrac{d^2 c_2(t)}{dt^2} + i\Delta\omega \dfrac{dc_2(t)}{dt} + \Omega^2 c_2(t) = 0, \end{cases} \tag{1.26}$$

dove

$$\hbar^2\Omega^2 = |V_{12}|^2. \tag{1.27}$$

Le soluzioni sono perciò del tipo

$$\begin{cases} c_1(t) = e^{i\Delta\omega t/2}\left[A\cos\left(\frac{1}{2}\alpha t\right) + B\sin\left(\frac{1}{2}\alpha t\right)\right], \\ c_2(t) = e^{-i\Delta\omega t/2}\left[C\cos\left(\frac{1}{2}\alpha t\right) + D\sin\left(\frac{1}{2}\alpha t\right)\right], \end{cases} \tag{1.28}$$

dove

$$\alpha = \sqrt{(\Delta\omega)^2 + 4\Omega^2}. \tag{1.29}$$

Se inizialmente il sistema si trova nel suo stato fondamentale,

$$c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0, \tag{1.30}$$

si deve avere

$$A = 1, \quad C = 0. \tag{1.31}$$

Inserendo quindi la soluzione (1.28) nel sistema (1.25) si determinano gli altri coefficienti:

$$B = -i\frac{\Delta\omega}{\alpha}, \quad D = -2i\frac{V_{12}^*}{\hbar\alpha}. \tag{1.32}$$

I coefficienti $c_{1,2}(t)$ permettono di calcolare la probabilità di trovare all'istante t lo stato $|\Psi\rangle$ diretto come lo stato di base $|1,2\rangle$. La probabilità di trovare il sistema nel suo stato eccitato è dunque

$$|c_2(t)|^2 = \frac{4\Omega^2}{(\Delta\omega)^2 + 4\Omega^2}\sin^2\left(\frac{1}{2}\alpha t\right), \tag{1.33}$$

mentre quella di trovarlo ancora nel suo stato fondamentale è

$$|c_1(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{1}{2}\alpha t\right) + \frac{(\Delta\omega)^2}{(\Delta\omega)^2 + 4\Omega^2}\sin^2\left(\frac{1}{2}\alpha t\right). \tag{1.34}$$

L'andamento della (1.33) presenta un massimo molto pronunciato nel limite in cui $\Delta\omega \to 0$. È quindi un andamento tipicamente risonante, conseguente alla (1.23), che permette di individuare la spaziatura dei livelli del sistema mediante la corretta sintonizzazione della frequenza della perturbazione applicata. Naturalmente con lo scorrere del tempo il sistema oscilla tra stato fondamentale e stato eccitato con frequenza $\alpha/2\pi$.

Esercizio 1.3

Si consideri la perturbazione dovuta a un campo magnetico periodico,

$$V(t) = \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}\, e^{i\omega t},$$

su un elettrone descritto da una hamiltoniana

$$H_0 = \mu_B B_0 \sigma_z.$$

Studiare l'evoluzione temporale nei vari casi in cui $\boldsymbol{B}$ sia diretto lungo uno dei tre assi x, y, z.

XI.2 Equazione di Schrödinger con potenziale dipendente dal tempo

In linea di principio si può cercare di estendere al caso più generale le considerazioni qui svolte per un sistema a due livelli. Sia dunque assegnata la hamiltoniana

$$H = H_0 + V(t), \tag{2.1}$$

con l'ipotesi che sia noto lo spettro di H_0,

$$H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle, \tag{2.2}$$

e che l'interazione $V(t)$ non modifichi lo spazio di Hilbert associato a H_0. Allora l'equazione di Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle, \tag{2.3}$$

può essere risolta sviluppando $|\Psi\rangle$ sulla base $\{|n\rangle\}$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}|n\rangle. \tag{2.4}$$

A parte il fattore di fase unitario $\exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar)$ che regolerebbe l'evoluzione temporale in assenza di perturbazione, i coefficienti $a_n(t)$ rappresentano l'ampiezza di probabilità che all'istante t lo stato $|\Psi\rangle$ del sistema sia orientato come $|n\rangle$. L'interazione $V(t)$, modificandone i pesi $a_n(t)$, modifica nel tempo la sovrapposizione degli stati $|n\rangle$ che compongono $|\Psi\rangle$, dando origine a una rotazione di $|\Psi\rangle$ nello spazio di Hilbert. La risoluzione dell'equazione di Schrödinger (2.3) è dunque ricondotta alla determinazione dei coefficienti $a_n(t)$. Questi soddisfano un sistema di equazioni differenziali accoppiate del primo ordine nel tempo, che si ottiene sostituendo la (2.4) nella (2.3),

$$i\hbar\sum_m \frac{da_m(t)}{dt} e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar}|m\rangle = \sum_m a_m(t)V(t)e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar}|m\rangle.$$

Moltiplicando ambo i membri scalarmente per $\langle n\,|$ si ha

$$i\hbar\frac{da_n(t)}{dt} = \sum_m a_m(t)\langle n\,|V(t)|m\rangle e^{i\omega_{nm}t}, \tag{2.5}$$

dove

$$\hbar\omega_{nm} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)}. \tag{2.6}$$

La (2.5) può anche essere riscritta in forma più compatta,

$$i\hbar\frac{da_n(t)}{dt} = \sum_m a_m(t)\langle n\,|V_I(t)|m\rangle, \tag{2.7}$$

facendo comparire nel secondo membro l'elemento di matrice dell'operatore

$$V_I(t) = e^{iH_0t/\hbar}V(t)e^{-iH_0t/\hbar}, \tag{2.8}$$

che rappresenta la perturbazione nella descrizione di interazione. Integrando la (2.7) sul tempo tra 0 e t, si ottiene

$$a_n(t) = a_n(0) - \frac{i}{\hbar}\sum_m \int_0^t dt'\; a_m(t')\langle n\,|V_I(t')|m\rangle. \tag{2.9}$$

Naturalmente la (2.9) fornisce l'n-esimo coefficiente a_n dello sviluppo (2.4) se si conoscono le condizioni iniziali, $a_n(0)$, e anche *tutti* gli altri $a_m(t)$ nell'intervallo $(0, t)$. La (2.9) è perciò solo una soluzione formale del sistema (2.7), che nel prossimo paragrafo si dimostra equivalente a quella basata sugli operatori di evoluzione temporale introdotti nel capitolo VII.

XI.3 Sviluppo perturbativo

Per risolvere esplicitamente il sistema di equazioni (2.7) è opportuno ipotizzare che il contributo $V = H - H_0$ possa ritenersi "piccolo", in modo da ricondurre l'evoluzione temporale dello stato $|\Psi\rangle$ alla risoluzione di un processo perturbativo che coinvolge la parte di H dipendente dal tempo. [5]

Sia assegnata per esempio la condizione iniziale

$$a_n(0) = a_n^{(0)}. \tag{3.1}$$

All'istante t si può porre

$$a_n(t) = a_n^{(0)} + a_n^{(1)}(t) + a_n^{(2)}(t) + \ldots, \tag{3.2}$$

[5] P.A.M. Dirac: *On the theory of quantum mechanics, loc. cit.* (n. 1 p. 243).

dove i contributi dipendenti dal tempo, $a_n^{(r)}(t)$, svaniscono per $t = 0$,

$$a_n^{(1)}(0) = a_n^{(2)}(0) = \ldots = 0, \tag{3.3}$$

e rappresentano all'istante t la correzione all'ordine r nel potenziale $V(t)$, introdotta nello sviluppo (2.4). I coefficienti all'ordine $r + 1$, $a_n^{(r+1)}(t)$, si possono ottenere per iterazione dalla (2.7), una volta noti i coefficienti all'ordine r, $a_n^{(r)}(t)$:

$$i\hbar \frac{da_n^{(r+1)}(t)}{dt} = \sum_m a_m^{(r)}(t) \langle n\,|V_I(t)|m\rangle, \tag{3.4}$$

da cui

$$a_n^{(r+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_0^t dt'\; a_m^{(r)}(t') \langle n\,|V_I(t')|m\rangle. \tag{3.5}$$

Al primo ordine nel potenziale V si ottiene dunque

$$a_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m a_m^{(0)} \int_0^t dt'\; \langle n\,|V_I(t')|m\rangle. \tag{3.6}$$

Al secondo ordine si ha

$$\begin{aligned} a_n^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_l \int_0^t dt'\; a_l^{(1)}(t') \langle n\,|V_I(t')|l\rangle \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_l \sum_m a_m^{(0)} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt''\; \langle n\,|V_I(t')|l\rangle \langle l|V_I(t'')|m\rangle. \end{aligned}$$

Questa espressione può essere riformulata utilizzando l'operatore cronologico di Dyson (VII.4.21):

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{2!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_l \sum_m a_m^{(0)} \int_0^t dt' \int_0^t dt''\; P\Big[\langle n\,|V_I(t')|l\rangle \langle l|V_I(t'')|m\rangle\Big]. \tag{3.7}$$

In generale all'ordine r si ha

$$\begin{aligned} a_n^{(r)}(t) = \frac{1}{r!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^r \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_r} a_{m_r}^{(0)} \\ \times \int_0^t dt_1 \ldots \int_0^t dt_r\; P\Big[\langle n\,|V_I(t_1)|m_1\rangle \ldots \langle m_{r-1}|V_I(t_r)|m_r\rangle\Big]. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Allora la soluzione (3.2) risulta

$$\begin{aligned} a_n(t) = a_n^{(0)} + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^r \sum_{m_1} \dots \sum_{m_r} a_{m_r}^{(0)} \\ \times \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_r \; P\Big[\langle n\,|V_I(t_1)|m_1\rangle \dots \langle m_{r-1}|V_I(t_r)|m_r\rangle\Big]. \end{aligned} \tag{3.9}$$

Naturalmente lo schema perturbativo in cui ci si è posti fa presumere che ai fini pratici non sia necessario valutare tutta la serie che compare nella (3.9), bensì solo i primi termini, al limite solo il primo.

La soluzione (3.9) acquista un'espressione particolarmente significativa se nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger (2.3) si impone che per $t = 0$ lo stato $|\Psi\rangle$ coincida con lo stato $|i\rangle$, autostato di H_0 appartenente all'autovalore $E_i^{(0)}$. Allora la (3.1) diventa

$$a_n^{(0)} = \delta_{ni} \tag{3.10}$$

e la (3.8) si semplifica:

$$\begin{aligned} a_n^{(r)}(t) = \frac{1}{r!}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^r \sum_{m_1} \dots \sum_{m_{r-1}} \\ \times \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_r \; P\Big[\langle n|V_I(t_1)|m_1\rangle \dots \langle m_{r-1}|V_I(t_r)|i\rangle\Big]. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Perciò, per esempio, i coefficienti al primo e al secondo ordine nell'interazione V diventano

$$a_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' \langle n\,|V_I(t')|i\rangle, \tag{3.12}$$

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{2!}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^2 \sum_m \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \; P\Big[\langle n\,|V_I(t')|m\rangle\langle m|V_I(t'')|i\rangle\Big]. \tag{3.13}$$

Ne segue che la soluzione generale (3.9) risulta

$$\begin{aligned} a_n(t) = \delta_{ni} + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^r \sum_{m_1} \dots \sum_{m_{r-1}} \\ \times \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_r \; P\Big[\langle n\,|V_I(t_1)|m_1\rangle \dots \langle m_{r-1}|V_I(t_r)|i\rangle\Big]. \end{aligned} \tag{3.14}$$

Invocando la definizione di esponenziale di un operatore, la (3.14) si può riscrivere nella forma

$$a_n(t) = \langle n\,|\exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' \; P\,[V_I(t')]\Big\}|i\rangle, \tag{3.15}$$

cioè, ricordando la (VII.4.24), i coefficienti $a_n(t)$ si ottengono come elementi di matrice dell'operatore di evoluzione temporale della descrizione di interazione tra lo stato iniziale $|i\rangle$ all'istante 0 e il particolare stato finale $|n\rangle$ all'istante t:

$$a_n(t) = \langle n\,|U(t,0)|i\rangle. \tag{3.16}$$

A partire dallo stato $|i\rangle$, lo stato $|\Psi\rangle$ all'istante t si ricostruisce attraverso lo sviluppo (2.4) in cui intervengono anche le componenti $a_n(t)$ lungo le altre direzioni $|n\rangle \neq |i\rangle$, date dalla (3.16). Questo risultato conferma l'idea che lo stato $|\Psi\rangle$ all'istante t sia ottenuto come rotazione dello stato iniziale $|i\rangle$, indotta dall'operatore unitario di evoluzione temporale nella descrizione di interazione, $U(t,0)$.

Esercizio 3.1

Dimostrare la (3.16) utilizzando l'operatore di evoluzione temporale della descrizione di interazione per calcolare $|\Psi(t)\rangle$, sviluppandolo come nella (2.4), con la condizione iniziale che sia $|\Psi(0)\rangle = |i\rangle$.

Esercizio 3.2

Sulla base dell'Esercizio precedente, ritrovare le espressioni (3.12) e (3.13).

XI.4 Probabilità di transizione e regola d'oro

I coefficienti $a_n(t)$ dello sviluppo (2.4) rappresentano il peso all'istante t con cui lo stato $|n\rangle$ entra nella sovrapposizione che costruisce $|\Psi\rangle$. Di conseguenza la probabilità di trovare lo stato del sistema $|\Psi\rangle$ nella direzione finale $|f\rangle$ all'istante t è data da

$$P_{if}(t) = |a_f(t)|^2. \tag{4.1}$$

Se dunque inizialmente è $|\Psi\rangle = |i\rangle$, si può interpretare [6] $P_{if}(t)$ come la probabilità che il sistema compia la transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ per effetto della perturbazione $V(t)$ tra l'istante 0 e l'istante t.

Si può visualizzare la transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ considerandone l'ampiezza di probabilità agli ordini successivi che intervengono nella (3.14).

Il diagramma a) in fig. 4.1 rappresenta l'ampiezza $a_f(t)\exp(-iE_f^{(0)}t/\hbar)$, relativa allo stato $|f\rangle$ nella sovrapposizione (2.4) raggiunto all'istante t e calcolata al primo ordine secondo la (3.12). I segmenti forniscono l'evoluzione temporale del sistema secondo la hamiltoniana non perturbata H_0: dall'istante 0 all'istante t', compreso tra 0 e t, il sistema resta nello stato $|i\rangle$ e il suo vettore è semplicemente moltiplicato per il fattore di fase $\exp(-iE_i^{(0)}t'/\hbar)$. All'istante t', la perturbazione $V(t')$ lo fa passare dallo stato $|i\rangle$ allo stato

[6] Cfr. n. 1 p. 439.

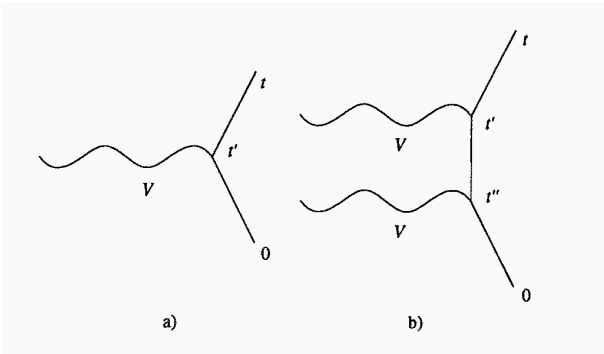

Fig. 4.1 Illustrazione dei contributi all'ampiezza di probabilità di transizione al primo (a) e al secondo (b) ordine nell'interazione.

$|f\rangle$: ciò comporta l'elemento di matrice $\langle f|V(t')|i\rangle$ e un fattore $-i/\hbar$. Infine il sistema evolve nello stato finale $|f\rangle$ dall'istante t' all'istante t, ancora secondo la hamiltoniana imperturbata H_0: ciò produce il fattore di evoluzione $\exp[-iE_f^{(0)}(t-t')/\hbar]$. Dato che l'istante t' è un generico istante compreso tra 0 e t, occorre sommare su tutti i possibili t', come nella (3.12):

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t)\, e^{-iE_f^{(0)}t/\hbar} &= -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, e^{-iE_f^{(0)}(t-t')/\hbar}\langle f|V(t')|i\rangle\, e^{-iE_i^{(0)}t'/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, \langle f|V_I(t')|i\rangle\, e^{-iE_f^{(0)}t/\hbar}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Allo stesso modo il diagramma b) rappresenta la stessa ampiezza calcolata al secondo ordine secondo la (3.13). In questo caso ci sono due interazioni con la perturbazione, all'istante t'' e all'istante $t' \geq t''$. La prima interazione fa compiere al sistema la transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato *intermedio* $|m\rangle$, mentre la seconda lo fa passare dallo stato $|m\rangle$ allo stato finale $|f\rangle$. Nello stato intermedio il sistema evolve tra t'' e t' secondo la hamiltoniana imperturbata; t' è sempre un istante successivo a t'' per effetto dell'operatore di ordinamento cronologico P. Sia lo stato intermedio $|m\rangle$, sia gli istanti t' e t'' vanno sommati in tutti i modi possibili, come nella (3.13). Lo stato intermedio è dunque uno stato *virtuale*, uno degli infiniti stati intermedi attraverso i quali il sistema può passare per raggiungere lo stato finale $|f\rangle$ e che contribuiscono all'ampiezza di probabilità della transizione.

Limitandosi al primo ordine in $V(t)$, eq. (3.12), la probabilità di transizione P_{if} (4.1) risulta

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt'\, \langle f|V_I(t')|i\rangle\right|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt'\, \langle f|V(t')|i\rangle e^{i\omega_{fi}t'}\right|^2. \tag{4.3}$$

Esempio 4.1

Se la perturbazione ha durata finita, cioè $V(t) \neq 0$ per $0 < t < \tau$, e quindi si ha $\langle f|V(t)|i\rangle = 0$ per $t = 0$ e $t = \tau$, la (4.3) può essere integrata per parti con il seguente risultato

$$P_{if}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left|\int_0^\tau dt\, e^{i\omega_{fi}t}\frac{d}{dt}\langle f|V(t)|i\rangle\right|^2. \tag{4.4}$$

Hanno interesse i seguenti casi limite.

a) Accensione e spegnimento adiabatici della perturbazione

La variazione di energia di interazione durante un periodo di oscillazione del sistema è in questo caso piccola rispetto al salto energetico tra gli stati coinvolti, cioè

$$\left|\frac{d}{dt}\langle f|V(t)|i\rangle\right| \ll \hbar\,\omega_{fi}^2. \tag{4.5}$$

Allora, siccome la derivata temporale dell'elemento di matrice della perturbazione è in pratica costante nell'intervallo $(0, \tau)$, il fattore $e^{i\omega_{fi}t}$ nella (4.4) è l'unico importante nel calcolo dell'integrale:

$$P_{if}(\tau) = \frac{4}{\hbar^2\omega_{fi}^4}\left|\frac{d}{dt}\langle f|V(t)|i\rangle\right|^2 \sin^2\left(\tfrac{1}{2}\omega_{fi}\tau\right). \tag{4.6}$$

Perciò nell'ipotesi (4.5) si ha

$$P_{if}(\tau) \ll 1, \tag{4.7}$$

cioè lo stato $|i\rangle$ non viene praticamente abbandonato nel tempo τ.

b) Accensione improvvisa della perturbazione

In tal caso è

$$\left|\frac{d}{dt}\langle f|V(t)|i\rangle\right| \gg \hbar\,\omega_{fi}^2. \tag{4.8}$$

Allora nell'integrale (4.4) il maggior contributo proviene dal valore dell'integrando all'istante in cui si accende la perturbazione. Indicando con V_{fi} il corrispondente valore di picco per l'elemento di matrice della perturbazione, si ottiene dunque

$$P_{if}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2}|V_{fi}|^2. \tag{4.9}$$

Occorre rilevare che l'uso della (4.9) è limitato comunque al caso in cui sia applicabile la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo troncata al primo ordine dello sviluppo (3.11). Può succedere infatti che l'improvvisa accensione della perturbazione, pur in accordo con la (4.8), non sia però trattabile in questo schema.

In generale è possibile analizzare in serie di Fourier la perturbazione dipendente dal tempo. In questo modo lo studio dei suoi effetti può essere ricondotto al caso di una perturbazione periodica con frequenza ω. Se si pone dunque

$$V(t) = V_0 e^{\pm i\omega t}, \tag{4.10}$$

dalla (4.3) si ottiene

$$P_{if}(t) = |\langle f|V_0|i\rangle|^2 \frac{4\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} \pm \omega)t\right]}{\hbar^2(\omega_{fi} \pm \omega)^2}. \tag{4.11}$$

In funzione di ω, il fattore temporale della (4.11) presenta un picco molto pronunciato in corrispondenza di $\omega = \mp\,\omega_{fi}$. Ciò indica che la probabilità di transizione all'istante t è sensibilmente diversa da zero per valori di energia dello stato finale $|f\rangle$ concentrati intorno all'energia dello stato iniziale $|i\rangle$, aumentata o diminuita di $\hbar\omega$. In queste condizioni si dice che c'è *risonanza* per $\omega = \mp\,\omega_{fi}$. Oltre che dal fattore temporale, il valore di tale probabilità è poi determinato dall'elemento di matrice $\langle f|V_0|i\rangle$.

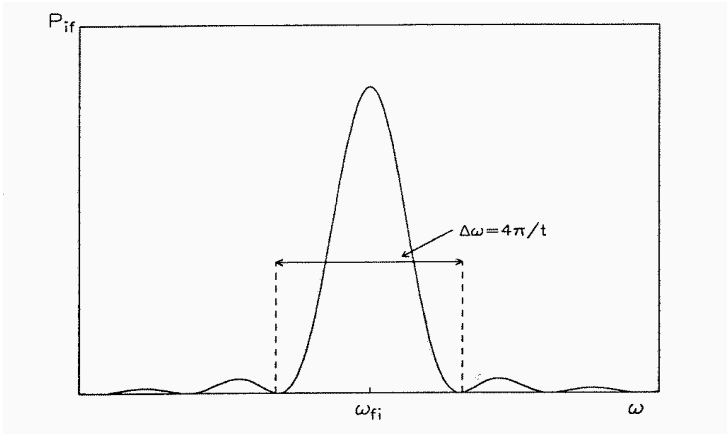

Fig. 4.2 Andamento in funzione di ω della probabilità di transizione P_{if} associata a una perturbazione periodica di pulsazione ω a un istante t fissato.

La fig. 4.2 mostra l'andamento di P_{if} in funzione di ω a un istante t fissato, nel caso in cui ci sia risonanza per $\omega = \omega_{fi} > 0$. In condizioni di risonanza, P_{if} raggiunge il suo massimo, uguale a $|\langle f|V_0|i\rangle|^2 t^2/\hbar^2$. Una misura dell'ampiezza $\Delta\omega$ della risonanza è fornita dalla condizione di annullamento di P_{if}, che si verifica per il valore di ω più prossimo a ω_{fi}, cioè $|\omega - \omega_{fi}| = 2\pi/t$. Perciò:

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{t}.$$

Al crescere di $|\omega - \omega_{fi}|$, P_{if} oscilla tra il valore $4|\langle f|V_0|i\rangle|^2/\hbar^2(\omega - \omega_{fi})^2$ e zero, con un andamento tipico delle curve di diffrazione.

Tuttavia, per uno stato finale $|f\rangle$ fissato, P_{if} dipende dal tempo: ciò significa che, al crescere di t, l'altezza del picco di risonanza cresce con t^2, mentre la larghezza $\Delta\omega$

decresce linearmente con l'inverso di t. Perché la risonanza sia pronunciata occorre che sia $\Delta\omega \ll \omega_{fi}$, cioè

$$t \gg \frac{1}{\omega_{fi}}. \tag{4.12}$$

Ciò implica che la perturbazione $V(t)$ agisca durante un intervallo di tempo t grande rispetto a $1/\omega \sim 1/\omega_{fi}$, che rappresenta il tempo proprio di oscillazione del sistema tra stato iniziale e finale. La durata finita t determina $\Delta\omega$ e quindi l'indeterminazione con cui viene fissato ω_{fi}. Tuttavia t non può crescere indefinitamente, perché altrimenti cresce indefinitamente anche P_{if} in condizioni di risonanza. Per la validità dell'approssimazione al primo ordine della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo occorre che sia $P_{if} \ll 1$, cioè

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle f|V_0|i\rangle|}. \tag{4.13}$$

Dalle (4.12) e (4.13) discende allora la condizione di applicabilità dell'approssimazione al primo ordine:

$$|\langle f|V_0|i\rangle| \ll \hbar\omega_{fi}. \tag{4.14}$$

Questa condizione coincide con la (VIII.3.6) che assicura l'applicabilità della teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, ma qui vale solo per la teoria al primo ordine.

Qualora lo stato finale $|f\rangle$ appartenga allo spettro continuo di H_0, P_{if} rappresenta una densità di probabilità: per avere una probabilità da confrontare con i risultati sperimentali occorre eseguire una somma su un gruppo di stati finali, cui appartiene $|f\rangle$, compatibili con la risoluzione energetica sperimentale. Ciò permette di rimuovere le limitazioni (4.12) e (4.13) sulla durata della perturbazione, allungando indefinitamente t. Allora il fattore temporale della (4.11), nel limite $t \to \infty$, converge a $\pi t\delta[\frac{1}{2}(\omega_{fi} \pm \omega)]$ perché rientra nella classe di funzioni (cfr. eq. (A.21)) che permettono di definire la delta di Dirac. Infatti, per $\alpha \neq 0$,

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = 0,$$

mentre, per $\alpha = 0$,

$$\frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = t,$$

che per $t \to \infty$ diverge. Inoltre

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{\sin^2 x}{x^2} = 1.$$

Perciò nel limite per $t \to \infty$, la (4.11) diventa

$$P_{if}(t) = \frac{\pi}{\hbar^2}|\langle f|V_0|i\rangle|^2\, t\, \delta\left[\tfrac{1}{2}(\omega_{fi} \pm \omega)\right] = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|V_0|i\rangle|^2\, t\, \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega\right). \tag{4.15}$$

È conveniente considerare la probabilità di transizione per unità di tempo,

$$w_{if} \equiv \frac{dP_{if}(t)}{dt}, \tag{4.16}$$

che per la (4.15) risulta

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|V_0|i\rangle|^2 \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega\right). \tag{4.17}$$

La presenza della delta nella (4.15) e nella (4.17) garantisce la conservazione dell'energia e conferma che il salto energetico compiuto dal sistema è determinato dalla frequenza della perturbazione.

Il carattere singolare della delta e la dipendenza lineare da t della (4.15) rendono maggiore di 1 la densità di probabilità $P_{if}(t)$, ma non creano problemi interpretativi quando si calcola la probabilità di transizione. In realtà lo stato finale $|f\rangle$ è in generale immerso in una distribuzione continua di stati $|E\rangle$, distribuiti con una densità $\rho(E)$. Allora nel calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo, w_{if}, occorre partire dalla (4.11) divisa per t e sommare su tutti gli stati finali $|E\rangle$ pesati con la densità $\rho(E)$. Ciò comporta l'espressione

$$w_{if} = \int dE\, \rho(E)\, |\langle E|V_0|i\rangle|^2 \frac{4\sin^2\left[\frac{1}{2}(E - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega)t/\hbar\right]}{(E - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega)^2 t},$$

da cui, nel limite per $t \to \infty$, si ottiene

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|V_0|i\rangle|^2 \rho\,(E_f^{(0)}), \tag{4.18}$$

dove si deve intendere $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} \mp \hbar\omega$.

In tal modo la probabilità di transizione risulta regolarizzata. La (4.18) è stata definita da Fermi come la *regola d'oro* per il calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo: il suo uso è molto utile in numerose applicazioni. [7]

Esempio 4.2

Per il calcolo della densità degli stati è utile ricondursi allo spazio delle fasi. Occorre ricordare che in una teoria quantistica la rappresentazione nello spazio delle fasi permette di individuare esclusivamente un volumetto di dimensioni $\Delta\boldsymbol{r} \cdot \Delta\boldsymbol{p} \sim h^3$, entro il quale ogni punto può essere rappresentativo della stessa particella in esame. Inoltre, stati del sistema quantistico, che sono rappresentati da un punto dello spazio delle fasi all'interno dello stesso volumetto $\Delta\boldsymbol{r} \cdot \Delta\boldsymbol{p}$, sono tra di loro indistinguibili.

[7] Cfr. n. 2 p. 439.

Allora la frazione di tali stati nell'elemento di volume dello spazio delle fasi è

$$dn = \frac{1}{h^3} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{p}. \tag{4.19}$$

Quando una particella subisce una transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$, nel calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo interviene la densità degli stati finali compatibili con la conservazione dell'energia. Se ci si riferisce all'unità di volume, il numero di stati finali risulta

$$\rho(E) = \frac{1}{V} \int dn\, \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega\right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\boldsymbol{p}\, \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega\right). \tag{4.20}$$

Per una particella libera, $E^{(0)} = p^2/2m$, per cui $d\boldsymbol{p} = p^2 dp\, d\Omega = mp\, dE\, d\Omega$. Allora si ottiene:

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\, m \int p\, dE \int d\Omega\, \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega\right). \tag{4.21}$$

Nel caso di un fotone, per cui $p = \hbar\omega/c$, si ha

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right) \int d\Omega\, \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega\right). \tag{4.22}$$

La trattazione si estende facilmente al caso di più particelle in cui lo spazio delle fasi è lo spazio prodotto degli spazi delle fasi di singola particella. Perciò per N particelle si ha:

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{1}{V^N} \int dn\, \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \omega) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d\boldsymbol{p}_1 \ldots \int d\boldsymbol{p}_N\, \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega\right) \delta\left(\sum \boldsymbol{p}\right), \end{aligned} \tag{4.23}$$

dove la $\delta\left(\sum \boldsymbol{p}\right)$ indica che gli integrali sugli impulsi sono da eseguirsi rispettando la conservazione dell'impulso totale, cioè vanno fatti solo sugli impulsi indipendenti.

XI.5 Il teorema di Wigner-Eckart

Il calcolo della probabilità di transizione viene notevolmente semplificato se si riesce a ricondurre l'operatore di transizione V_0 a una componente T_q^k di un operatore tensoriale irriducibile. Molto spesso gli stati che intervengono nell'elemento di matrice della transizione sono esprimibili in termini di autostati simultanei del modulo quadrato J^2 e della terza componente J_z del momento angolare. L'elemento di matrice stesso risulta in questo caso del tipo $\langle \alpha' j' m' | T_q^k | \alpha j m \rangle$, dove α, α' servono ad indicare la dipendenza da ogni altro numero quantico (per esempio l'energia E o il numero quantico principale n) necessario a caratterizzare completamente gli stati in esame.

Il *teorema di Wigner-Eckart* [8] stabilisce che tale elemento di matrice è uguale al prodotto di un coefficiente di Clebsch-Gordan per una quantità indipendente da m, m', q:

$$\langle \alpha' j' m' | T_q^k | \alpha j m \rangle = (jkmq|j'm') \langle \alpha' j' || \boldsymbol{T}^k || \alpha j \rangle. \tag{5.1}$$

La quantità $\langle \alpha' j' || \boldsymbol{T}^k || \alpha j \rangle$ è detta *elemento di matrice ridotto* di $\boldsymbol{T}^k$.

Per la dimostrazione del teorema occorre considerare i $(2k+1)(2j+1)$ vettori $T_q^k|\alpha j m\rangle$, ($|q| \leq k$, $|m| \leq j$) e le loro seguenti combinazioni lineari:

$$|\beta j'' m''\rangle = \sum_{qm} T_q^k |\alpha j m\rangle (jkmq|j''m''). \tag{5.2}$$

Non è detto che i vettori $T_q^k|\alpha j m\rangle$ siano tra di loro linearmente indipendenti perché alcuni vettori $|\beta j'' m''\rangle$ costruiti con la (5.2) possono risultare identicamente nulli. Infatti, utilizzando le relazioni di ortogonalità (IX.6.19) per i coefficienti di Clebsch-Gordan, la (5.2) può essere invertita:

$$T_q^k |\alpha j m\rangle = \sum_{j''m''} (jkmq|j''m'')|\beta j'' m''\rangle. \tag{5.3}$$

D'altra parte, in virtù delle relazioni (VI.6.13) e (VI.1.70), si ha:

$$\begin{aligned} J_\pm T_q^k |\alpha j m\rangle &= [J_\pm, T_q^k]|\alpha j m\rangle + T_q^k J_\pm |\alpha j m\rangle \\ &= \hbar\sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}\, T_{q\pm 1}^k |\alpha j m\rangle \\ &\quad + \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}\, T_q^k |\alpha j m \pm 1\rangle, \end{aligned} \tag{5.4}$$

da cui

$$\begin{aligned} &J_\pm |\beta j'' m''\rangle = \\ &= \sum_{qm} T_q^k |\alpha j m\rangle \hbar \Big\{ \sqrt{k(k+1) - q(q\mp 1)}(jkmq \mp 1|j''m'') \\ &\qquad + \sqrt{j(j+1) - m(m\mp 1)}(jkm\mp 1q|j''m'') \Big\}. \end{aligned} \tag{5.5}$$

Mediante le relazioni di ricorrenza (IX.6.21) tra coefficienti di Clebsch-Gordan la (5.5) si semplifica,

$$J_\pm |\beta j'' m''\rangle = \hbar\sqrt{j''(j''+1) - m''(m''\pm 1)}\,|\beta j'' m'' \pm 1\rangle, \tag{5.6}$$

in accordo con la (VI.1.70). Inoltre è

$$J_z |\beta j'' m''\rangle = \hbar m'' |\beta j'' m''\rangle. \tag{5.7}$$

[8] Cfr. n. 3 p. 440.

Dalle (5.6) e (5.7) segue allora che i $(2j'' + 1)$ vettori $|\beta j'' m''\rangle$ corrispondenti allo stesso j'' sono tutti nulli oppure sono autostati (non normalizzati) di J^2 e J_z che sottendono un sottospazio invariante per rotazioni. I prodotti scalari $\langle \alpha' j' m' | \beta j'' m'' \rangle$ possono essere perciò diversi da zero solo se $j' = j''$, $m' = m''$ e inoltre non dipendono da m', m''.

Dalla (5.3) si ottiene allora

$$\begin{aligned} \langle \alpha' j' m' | T^k_q | \alpha j m \rangle &= \sum_{j'' m''} (jkmq|j'' m'') \langle \alpha' j' m' | \beta j'' m'' \rangle \\ &= (jkmq|j' m') \langle \alpha' j' m' | \beta j' m' \rangle \end{aligned} \tag{5.8}$$

e quindi segue l'asserto (5.1), con

$$\langle \alpha' j' || \boldsymbol{T}^k || \alpha j \rangle = \langle \alpha' j' m' | \beta j' m' \rangle. \tag{5.9}$$

Nella (5.1) devono essere soddisfatte le proprietà triangolari implicite nel coefficiente di Clebsch-Gordan:

$$m' = m + q, \quad |j - k| \leq j' \leq j + k. \tag{5.10}$$

Dalle (5.10) dunque segue che il teorema di Wigner-Eckart limita il numero di elementi di matrice diversi da zero per un operatore tensoriale irriducibile, con la conseguenza di imporre regole di selezione sulle transizioni che tale operatore può indurre. In particolare per un operatore scalare T^0_0 il teorema impone $m = m'$, $j = j'$ nella (5.1), che diventa

$$\langle \alpha' j' m' | T^0_0 | \alpha j m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} (T^0_0)_{\alpha\alpha'}. \tag{5.11}$$

Esempio 5.1

Si supponga che il sistema in esame sia descritto da una hamiltoniana invariante per rotazioni; i suoi autostati $|\alpha j m\rangle \equiv |nlm\rangle$ sono quindi rappresentabili nello spazio delle posizioni da funzioni d'onda che si fattorizzano in una parte radiale f_{nl} e in una parte angolare fornita dalle armoniche sferiche Y_{lm}. Si vuole applicare il teorema di Wigner-Eckart al caso di un operatore del tipo $x^\alpha y^\beta z^\gamma$, che, a parte fattori numerici inessenziali, è pure esprimibile in termini di armoniche sferiche: $r^\lambda Y_{\lambda\mu}$, con $\lambda = \alpha + \beta + \gamma$, $|\mu| \leq \lambda$.

Gli elementi di matrice di un tale operatore sugli stati del sistema si fattorizzano in un integrale radiale e in un integrale angolare. L'integrale angolare richiede l'integrazione su tutto l'angolo solido del prodotto di tre armoniche sferiche:

$$I = \int d\Omega Y^*_{l_f m_f} Y_{\lambda\mu} Y_{l_i m_i}. \tag{5.12}$$

Il calcolo di questo integrale è facilitato dall'uso del *teorema di addizione vettoriale delle armoniche sferiche*, che qui non si dimostra. [9] Tale teorema consente di riscrivere il prodotto di

[9] Cfr. p. es. M.E. Rose: *Elementary Theory of Angular Momentum*, J.Wiley & Sons, New York, 1957, p. 61.

due armoniche sferiche, funzioni date degli stessi angoli (θ, ϕ), in termini di somme di armoniche sferiche pesate con opportuni coefficienti:

$$Y_{l_1 m_1}(\theta, \phi)\, Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi) = \\ = \sum_{LM} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)}} (l_1 l_2 00|L0)(l_1 l_2 m_1 m_2|LM) Y_{LM}(\theta, \phi). \tag{5.13}$$

Utilizzando la (5.13), nell'integrale (5.12) si può fruire dell'ortonormalità delle armoniche sferiche, eliminando la somma su L e ottenendo

$$I = \sqrt{\frac{(2l_i+1)(2\lambda+1)}{4\pi(2l_f+1)}} (l_i \lambda 00|l_f 0)(l_i \lambda m_i \mu|l_f m_f). \tag{5.14}$$

Questo risultato è un caso particolare del teorema di Wigner-Eckart (5.1) applicato al tensore irriducibile $T^\lambda_\mu = Y_{\lambda\mu}$. Confrontando con la (5.1), risulta che l'elemento di matrice ridotto delle armoniche sferiche è

$$\langle l' || \boldsymbol{Y}_\lambda || l \rangle = \sqrt{\frac{(2l+1)(2\lambda+1)}{4\pi(2l'+1)}} (l \lambda 00|l' 0). \tag{5.15}$$

Esempio 5.2

Il teorema di Wigner-Eckart è utile per stabilire regole di selezione sulle possibili transizioni indotte da un operatore che si possa esprimere come operatore tensoriale irriducibile. Qui si utilizzano i risultati dell'esempio precedente, validi quando tale operatore è riconducibile a un'armonica sferica.

Dalla (5.15) segue che l'integrale I della (5.14) si annulla, a meno che siano soddisfatte le seguenti relazioni:

$$|l_i - \lambda| \leq l_f \leq l_i + \lambda, \tag{5.16}$$

$$(-)^{l_f} = (-)^{l_i + \lambda}. \tag{5.17}$$

Inoltre nella (5.14) deve essere

$$m_f = m_i + \mu. \tag{5.18}$$

La (5.16) e la (5.18) sono conseguenza diretta delle proprietà triangolari del coefficiente di Clebsch-Gordan $(l_i \lambda m_i \mu|l_f m_f)$. La (5.17) deriva dalla prima dalle proprietà di simmetria (IX.6.22) dei coefficienti di Clebsch-Gordan applicata al coefficiente $(l_i \lambda 00|l_f 0)$.

Le (5.16) e (5.18) stabiliscono i momenti angolari e le loro terze componenti per stati collegati da transizioni permesse, mentre la (5.17) impone la parità $(-)^{l_f}$ dello stato finale consentito, a partire da quella, $(-)^{l_i}$, dello stato iniziale.

XI.6 Transizioni indotte dalla radiazione

Nello studio delle proprietà di un sistema fisico uno dei metodi più efficaci consiste nel sottoporre il sistema all'interazione con la radiazione elettromagnetica. L'interazione radiazione-materia è un fenomeno che può essere trattato con la teoria delle perturbazioni dipendenti dal

tempo. Una trattazione completamente quantistica richiede lo sviluppo dell'elettrodinamica quantistica, che è oggetto di corsi più avanzati. Qui viene delineata una trattazione semiclassica, in cui il sistema sottoposto alla radiazione viene descritto quantisticamente, mentre il campo di radiazione viene descritto classicamente dalle equazioni di Maxwell con l'ipotesi aggiuntiva che la sua energia sia distribuita in frequenze in accordo con l'idea di fotone. I risultati di questo e dei prossimi paragrafi però non vengono inficiati da questo approccio: essi trovano piuttosto completa giustificazione, se si tratta il campo di radiazione in termini quantistici.

Si consideri dunque il campo di radiazione elettromagnetica nel vuoto. Esso può essere descritto nel gauge di Coulomb,

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A} = 0, \tag{6.1}$$

con la scelta di un potenziale scalare identicamente nullo. Il potenziale vettore soddisfa l'equazione di d'Alembert:

$$\nabla^2 \boldsymbol{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{A}}{\partial t^2} = 0. \tag{6.2}$$

Volendo avere un potenziale vettore reale, si ha perciò

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{A}_0\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} + \boldsymbol{A}_0^*\, e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}, \tag{6.3}$$

dove

$$\omega = ck, \tag{6.4}$$

$$\boldsymbol{A}_0 \equiv A_0 \boldsymbol{\epsilon}. \tag{6.5}$$

Per la (6.1), $\boldsymbol{A}$ risulta trasverso, cioè la polarizzazione $\boldsymbol{\epsilon}$ del campo è ortogonale al vettore d'onda $\boldsymbol{k}$:

$$\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = 0. \tag{6.6}$$

Allora, noto il potenziale vettore, dalla (I.3.24) si può ricavare il campo elettrico,

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c}\boldsymbol{\epsilon}\Big[A_0\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} - A_0^*\, e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\Big], \tag{6.7}$$

e dalla (I.3.23) si ottiene il campo magnetico,

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A} = i\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{\epsilon}\Big[A_0\, e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} - A_0^*\, e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\Big]. \tag{6.8}$$

Nel sistema di unità di misura di Gauss, la densità di energia risulta

$$U = \frac{1}{8\pi}(E^2 + B^2), \tag{6.9}$$

cui corrisponde il vettore di Poynting

$$\boldsymbol{S} = \frac{c}{4\pi}\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B}. \tag{6.10}$$

L'intensità media della radiazione, I, è data dalla media temporale del modulo di $\boldsymbol{S}$ su un periodo di oscillazione del campo; così i termini oscillanti nella (6.10) si mediano a zero e si ottiene

$$I(\omega) \equiv \overline{S} = \frac{\omega^2}{2\pi c}|A_0|^2. \tag{6.11}$$

D'altra parte, l'intensità media della radiazione di frequenza ω è interpretabile come l'energia $\hbar\omega$ portata da una densità di fotoni,

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \tag{6.12}$$

che incidono (con velocità c) nella direzione in cui punta $\boldsymbol{S}$:

$$I(\omega) = n(\omega)\hbar\omega\, c. \tag{6.13}$$

Da (6.11) e da (6.13) si ottiene

$$\begin{aligned} A_0 &\equiv A_0(\omega) \\ &= \sqrt{\frac{2\pi c^2\hbar n(\omega)}{\omega}}. \end{aligned} \tag{6.14}$$

Noto il campo di radiazione attraverso il suo potenziale vettore, si può ora costruire la hamiltoniana di interazione $V(t)$ tra tale campo e una particella di massa m e carica $-e$. Trascurando, come sempre si è fatto finora, termini in $|A|^2$, si ha (cfr. eq. (IX.1.6))

$$V(t) = \frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}. \tag{6.15}$$

La dipendenza di V dal tempo è dovuta al potenziale vettore che dipende periodicamente dal tempo. Si può dunque studiare la probabilità di transizione da uno stato iniziale $|i\rangle$ a uno stato finale $|f\rangle$ della particella carica in interazione con la radiazione mediante la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo.

Al primo ordine nella perturbazione (6.15), dalla (3.12) si ha

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\langle f|V(t')|i\rangle\, e^{i\omega_{fi}t'} \\ &= -\frac{eA_0}{m\hbar c}\langle f|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|i\rangle\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}-\omega} - \frac{eA_0^*}{m\hbar c}\langle f|e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|i\rangle\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega}. \end{aligned} \tag{6.16}$$

I due termini risultanti dalla (6.16) hanno un andamento risonante in funzione di ω, ma non diventano mai grandi contemporaneamente per una stessa frequenza ω, perché se si azzera un denominatore, l'altro è senz'altro diverso da zero. Il primo termine corrisponde all'*assorbimento* di un fotone di energia $\hbar\omega$, in quanto $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} + \hbar\omega$. Il secondo

termine si riferisce all'*emissione* di un fotone di energia $\hbar\omega$ *indotta* dalla radiazione: $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} - \hbar\omega$.

Il calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo si può fare secondo le linee del paragrafo XI.4 in quanto ciascuno dei due termini della (6.16) conduce separatamente a un'espressione del tipo (4.11).

Tenendo presenti la (6.14) e la (6.16), dalla (4.17) si ottiene la probabilità di assorbimento di un fotone per unità di tempo,

$$w_a = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega} n(\omega) \left| \langle f | e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{p} | i \rangle \right|^2 \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega \right), \tag{6.17}$$

e la probabilità di emissione indotta di un fotone per unità di tempo,

$$w_{ei} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega} n(\omega) \left| \langle f | e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{p} | i \rangle \right|^2 \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega \right). \tag{6.18}$$

I due processi di assorbimento e di emissione indotta sono entrambi regolati da una probabilità proporzionale a $n(\omega)$: più intensa è la radiazione, maggiore risulta la probabilità di transizione. Ciò sembra ovvio nel caso dell'assorbimento, ma la (6.18) mostra che proprio la presenza di radiazione ($n(\omega) \neq 0$) è responsabile di una transizione con emissione di fotone. Inoltre, in ogni caso, la transizione deve essere energeticamente possibile e soddisfare la delta di conservazione dell'energia. Il tasso con cui il sistema può assorbire o emettere un fotone in presenza di radiazione è governato dall'elemento di matrice del corrispondente operatore tra stato iniziale e finale.

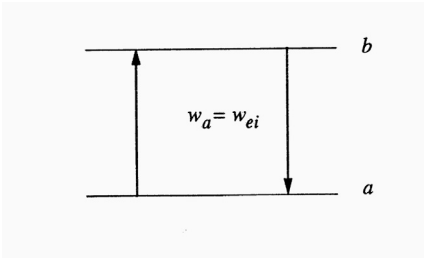

Fig. 6.1 Processi di assorbimento e di emissione di un fotone tra due stati.

Uno sguardo alle (6.17) e (6.18) mostra che tale tasso è lo stesso, se la transizione coinvolge sempre gli stessi due stati. Si supponga infatti che l'assorbimento di un fotone faccia compiere la transizione dallo stato $|a\rangle$ allo stato $|b\rangle$ (fig. 6.1). Ciò avviene con probabilità proporzionale a $|\langle b| \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|a\rangle|^2$, secondo la (6.17). L'emissione di un fotone indotta sullo stato $|b\rangle$ riporta il sistema in $|a\rangle$ con una probabilità proporzionale a $|\langle a| \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|b\rangle|^2$, secondo la (6.18). D'altra parte è

$$\langle b | e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p} | a \rangle = -i\hbar \int d\boldsymbol{r}\, u_b^*(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{\nabla} u_a(\boldsymbol{r}),$$

dove $u_a(\boldsymbol{r})$ e $u_b(\boldsymbol{r})$ sono le funzioni d'onda che descrivono la particella interagente con la radiazione negli stati $|a\rangle$ e $|b\rangle$, rispettivamente. Integrando per parti e tenendo presente la condizione (6.6) riguardante la trasversalità del campo di radiazione, si ha

$$\begin{aligned}\langle b|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|a\rangle &= -i\hbar\int d\boldsymbol{r}\,u_b^*(\boldsymbol{r})\,e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{\nabla}u_a(\boldsymbol{r}) = i\hbar\int d\boldsymbol{r}\,u_a(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{\nabla}\Big(u_b^*(\boldsymbol{r})\,e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\Big)\\ &= i\hbar\int d\boldsymbol{r}\,u_a(\boldsymbol{r})\,e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{\nabla}u_b^*(\boldsymbol{r}) = i\hbar\left[\int d\boldsymbol{r}\,u_a^*(\boldsymbol{r})\,e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{\nabla}u_b(\boldsymbol{r})\right]^*\\ &= \langle a|e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|b\rangle^*.\end{aligned}$$

Cioè in definitiva

$$\Big|\langle b|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|a\rangle\Big|^2 = \Big|\langle a|e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|b\rangle\Big|^2$$

e quindi

$$w_a(a\to b) = w_{ei}(b\to a). \tag{6.19}$$

Pertanto i due processi avvengono con uguale tasso.

XI.7 Approssimazione di grandi lunghezze d'onda

Per il calcolo della probabilità di assorbimento o di emissione di radiazione da parte di un sistema fisico spesso si riscontra che la lunghezza d'onda della radiazione coinvolta è molto maggiore delle dimensioni trasversali del sistema che interagisce con la radiazione. Ad esempio, per l'atomo di idrogeno in interazione con il campo elettromagnetico, l'ordine di grandezza delle dimensioni trasversali è definito dal raggio di Bohr a, mentre il modulo k del vettore d'onda della radiazione risulta definito dal salto energetico subito dall'elettrone:

$$k = \frac{1}{\hbar c}|E_f^{(0)} - E_i^{(0)}| = \frac{e^2}{2a\hbar c}\left|\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right|.$$

Dunque è

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} \lesssim ka \sim \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}.$$

Similmente, nei nuclei atomici, dove la spaziatura dei livelli è dell'ordine del MeV, le transizioni coinvolgono radiazione γ , la cui lunghezza d'onda è al più confrontabile con il raggio nucleare che è compreso tra 10^{-15} e 10^{-14} m.

Pertanto spesso si verifica la condizione

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} \ll 1, \tag{7.1}$$

che permette un'approssimazione di grandi lunghezze d'onda della radiazione. In questo caso si può sviluppare l'esponenziale che appare nel calcolo degli elementi di matrice nella (6.17) e nella (6.18), troncando la serie ai primissimi termini:

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 1 + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \dots. \tag{7.2}$$

Nell'esempio dell'atomo di idrogeno il secondo termine dello sviluppo (7.2) contribuirà con un peso dell'ordine della costante di struttura fine, $\alpha = e^2/\hbar c$, rispetto al peso 1 del primo termine.

Si adotti dunque l'approssimazione

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \simeq 1, \tag{7.3}$$

per cui

$$\langle f|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|i\rangle \simeq \langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|i\rangle.$$

D'altra parte

$$[H_0, \boldsymbol{r}] = -\frac{i\hbar}{m}\boldsymbol{p}.$$

Perciò

$$\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|i\rangle = \frac{im}{\hbar}\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot[H_0, \boldsymbol{r}]|i\rangle = \frac{im}{\hbar}\left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right]\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r}|i\rangle. \tag{7.4}$$

Nelle (6.17) e (6.18) si è ricondotti dunque al calcolo dell'elemento di matrice dell'operatore $-e\boldsymbol{r}$, che rappresenta l'*operatore di dipolo elettrico* associato ad una carica elettrica $-e$ posta in $\boldsymbol{r}$. Per tale ragione la (7.3) viene detta *approssimazione di dipolo elettrico*.

In tale approssimazione e regolarizzando la delta di energia con la densità degli stati finali (4.20) e (4.22), la probabilità di emissione indotta di un fotone per unità di tempo, (6.18), può riscriversi

$$\begin{aligned} w_{ei} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\boldsymbol{p}\,\delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega\right) \\ &\qquad \times \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega} n(\omega)\frac{m^2}{\hbar^2}\left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right]^2 |\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r}|i\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)\int d\Omega\,\delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega\right) \\ &\qquad \times \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega} n(\omega)\frac{m^2}{\hbar^2}\left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right]^2 |\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r}|i\rangle|^2 . \end{aligned} \tag{7.5}$$

L'integrale angolare comporta un fattore 4π. Per l'integrale su $\hbar\omega$ si può utilizzare la delta sull'energia, ottenendo infine

$$w_{ei} = \frac{2e^2\omega^3}{\hbar c^3} n(\omega)\,|\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r}|i\rangle|^2 , \tag{7.6}$$

dove si deve intendere

$$\hbar\omega = E_i^{(0)} - E_f^{(0)}. \tag{7.7}$$

Esempio 7.1

L'operatore responsabile della transizione di dipolo elettrico che compare nella (7.6) può essere utilmente riespresso usando coordinate polari

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{r} = \epsilon_x r \sin\theta \cos\phi + \epsilon_y r \sin\theta \sin\phi + \epsilon_z r \cos\theta,$$

dove θ e ϕ sono gli angoli polari della direzione di $\boldsymbol{r}$. Anche le componenti cartesiane del versore di polarizzazione $\boldsymbol{\epsilon}$ sono esprimibili in termini dei suoi angoli polari (Θ e Φ):

$$\begin{cases} \epsilon_x = \sin\Theta \cos\Phi, \\ \epsilon_y = \sin\Theta \sin\Phi, \\ \epsilon_z = \cos\Theta. \end{cases}$$

Ricordando l'espressione delle armoniche sferiche in coordinate polari (Tab. IV.2), si ottiene

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(\epsilon_z Y_{10}(\theta,\phi) + \frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{11}(\theta,\phi) + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1-1}(\theta,\phi) \right),$$

cioè

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \sum_m (-)^m \epsilon_{-m} Y_{1m}(\theta,\phi), \tag{7.8}$$

dove le componenti sferiche di $\boldsymbol{\epsilon}$,

$$\epsilon_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_x \pm i\,\epsilon_y) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\Theta\, e^{\pm i\Phi}, \qquad \epsilon_0 = \epsilon_z, \tag{7.9}$$

hanno la seguente proprietà:

$$\epsilon_{-m} = (-)^m \epsilon_m^*. \tag{7.10}$$

Esempio 7.2

Per ottenere una forma esplicita della probabilità di emissione indotta (7.6) occorre precisare il sistema che interagisce con la radiazione. Se il sistema in esame è descritto da una hamiltoniana H_0, invariante per rotazioni, nella rappresentazione delle posizioni gli stati $|i\rangle$ e $|f\rangle$ sono descritti da funzioni d'onda che si fattorizzano in una parte radiale f_{nl} e in una parte angolare fornita dalle armoniche sferiche Y_{lm}. Pertanto, mediante la (7.8), il calcolo dell'integrale angolare nella (7.6) è ricondotto all'integrazione su tutto l'angolo solido del prodotto di tre armoniche sferiche,

$$I = \int d\Omega\, Y^*_{l_f m_f} Y_{1m} Y_{l_i m_i}, \tag{7.11}$$

dove $m = 0, \pm 1$, a seconda dell'orientazione della polarizzazione $\boldsymbol{\epsilon}$. Il calcolo di questo integrale è facilitato dall'uso del teorema di Wigner-Eckart ed è ricondotto al risultato (5.14) con $\lambda = 1$. Allora per un sistema con hamiltoniana invariante per rotazioni risulta

$$\langle f|\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{r}|i\rangle = \sqrt{\frac{2l_i+1}{2l_f+1}} (l_i 100|l_f 0) \sum_m (-)^m \epsilon_{-m} (l_i 1 m_i m|l_f m_f) \int r^2 dr f^*_{n_f l_f} r\, f_{n_i l_i}.$$

Perciò in questo caso la (7.6) diventa

$$\begin{aligned} w_{ei} =& \frac{2e^2\omega^3}{\hbar c^3} n(\omega) \frac{2l_i+1}{2l_f+1} (l_i 100|l_f 0)^2 \\ & \times \left| \sum_m (-)^m \epsilon_{-m} (l_i 1 m_i m|l_f m_f) \right|^2 \left| \int dr f^*_{n_f l_f} r^3 f_{n_i l_i} \right|^2 . \end{aligned} \tag{7.12}$$

In pratica si utilizza radiazione non polarizzata, per cui occorre mediare sulle direzioni di $\boldsymbol{\epsilon}$. Inoltre, se non si osserva la direzione del momento angolare iniziale e finale del sistema, occorre anche mediare su m_i e sommare su m_f. Infine occorre sommare sulle due polarizzazioni possibili del fotone emesso. In queste condizioni si ha

$$\overline{w_{ei}} \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\boldsymbol{\epsilon}} \frac{1}{2l_i+1} \sum_{m_i} \sum_{m_f} 2\, w_{ei}. \tag{7.13}$$

D'altra parte, utilizzando la terza delle relazioni di simmetria (IX.6.22) e la relazione di ortogonalità (IX.6.16) dei coefficienti di Clebsch-Gordan, risulta

$$\frac{1}{2l_i+1} \sum_{m_i} \sum_{m_f} (l_i 1 m_i m|l_f m_f)(l_i 1 m_i m'|l_f m_f) = \frac{2l_f+1}{3(2l_i+1)} \delta_{mm'} .$$

Inoltre

$$\sum_m |\epsilon_{-m}|^2 = 1,$$

per cui infine si ottiene

$$\overline{w_{ei}} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} n(\omega)(l_i 100|l_f 0)^2 \left| \int dr f^*_{n_f l_f} r^3 f_{n_i l_i} \right|^2 . \tag{7.14}$$

Esercizio 7.1

Noti i numeri quantici dello stato iniziale, dedurre dalla (7.14) i possibili valori di momento angolare e parità dello stato finale.

Esercizio 7.2

Valutare la (7.14) per una transizione allo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

Nell'Esempio 7.2, si verifica che in approssimazione di dipolo elettrico le transizioni permesse coinvolgono uno stato finale che possiede parità $(-1)^{l_f}$ diversa dalla parità $(-1)^{l_i}$ dello stato iniziale, altrimenti si annulla il coefficiente di Clebsch-Gordan $(l_i 100|l_f 0)$ nella (7.14). Inoltre, per lo stesso motivo, il momento angolare finale l_f deve differire di una unità dal momento angolare iniziale l_i:

$$0 \leq l_f = l_i \pm 1. \tag{7.15}$$

Se queste condizioni non sono soddisfatte e quindi l'approssimazione di dipolo elettrico dà un risultato nullo, il secondo termine dello sviluppo (7.2), per quanto piccolo, non è più trascurabile. La transizione allora è determinata dall'elemento di matrice

$$i\,\langle f|(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})|i\rangle. \tag{7.16}$$

L'operatore che governa la transizione può scriversi

$$(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}) = \tfrac{1}{2}[(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}) + (\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p})] + \tfrac{1}{2}[(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}) - (\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p})]$$

cioè

$$(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}) = \tfrac{1}{2}[(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}) + (\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p})] + \tfrac{1}{2}(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{\epsilon})\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}). \tag{7.17}$$

Il primo termine è associato ad una distribuzione di tipo quadrupolare della carica elettrica e viene perciò detto *operatore di quadrupolo elettrico*. Il secondo termine è proporzionale al prodotto scalare tra il campo magnetico $\boldsymbol{B}$, che è proporzionale a $\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{\epsilon}$, e il momento angolare $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$. Pertanto rappresenta l'interazione di un dipolo magnetico col campo magnetico e viene detto appunto *operatore di dipolo magnetico*.

Esempio 7.3

Si suppongano $\boldsymbol{\epsilon}$ parallelo all'asse y e $\boldsymbol{k}$ parallelo all'asse x. Allora l'elemento di matrice (7.16) con la (7.17) diventa

$$i\langle f|(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})|i\rangle = \hbar k\tfrac{1}{2}\left[\langle f|x\frac{\partial}{\partial y} + y\frac{\partial}{\partial x}|i\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle f|L_z|i\rangle\right]. \tag{7.18}$$

Siccome

$$[xy, H_0] = \frac{\hbar^2}{m}\left(x\frac{\partial}{\partial y} + y\frac{\partial}{\partial x}\right),$$

la (7.18) può riscriversi

$$i\langle f|(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})|i\rangle = \frac{km}{2\hbar}\left(E_i^{(0)} - E_f^{(0)}\right)\langle f|xy|i\rangle + i\tfrac{1}{2}k\langle f|L_z|i\rangle. \tag{7.19}$$

Similmente, se si fossero scelti $\boldsymbol{\epsilon}$ parallelo a z e $\boldsymbol{k}$ parallelo a y, nella (7.19) comparirebbero yz al posto di xy e L_x al posto di L_z. Scegliendo $\boldsymbol{\epsilon}$ parallelo a x e $\boldsymbol{k}$ parallelo a z, si avrebbero invece zx e L_y.

Esercizio 7.3

Verificare che il contributo di quadrupolo elettrico può essere riscritto in termini di elementi di matrice di un'armonica sferica: $r^2 Y_{2m}$.

Esercizio 7.4

Invocando il teorema di Wigner-Eckart, verificare che dalle (5.16) e (5.17) si possono dedurre le seguenti regole di selezione per le transizioni di quadrupolo elettrico:

$$(-)^{l_i} = (-)^{l_f}, \qquad 0 \leq l_f = l_i, l_i \pm 2. \tag{7.20}$$

Esercizio 7.5

Il contributo di dipolo magnetico coinvolge gli elementi di matrice delle componenti del momento angolare. Ricordando che su stati del tipo $|nlm\rangle$ gli elementi di matrice non nulli degli operatori $L_\pm = L_x \pm iL_y$ sono (cfr. eq. (VI.1.69))

$$\langle n, l, m \pm 1|L_\pm|nlm\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}, \tag{7.21}$$

verificare i seguenti contributi:

$$\begin{aligned}\langle f|L_x|i\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\Big\{ &\sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i+1)}\delta_{n_i n_f}\delta_{l_i l_f}\delta_{m_f, m_i+1} \\ &+ \sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i-1)}\delta_{n_i n_f}\delta_{l_i l_f}\delta_{m_f, m_i-1}\Big\},\end{aligned} \tag{7.22}$$

$$\begin{aligned}\langle f|L_y|i\rangle = -i\tfrac{1}{2}\hbar\Big\{ &\sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i+1)}\delta_{n_i n_f}\delta_{l_i l_f}\delta_{m_f, m_i+1} \\ &- \sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i-1)}\delta_{n_i n_f}\delta_{l_i l_f}\delta_{m_f, m_i-1}\Big\},\end{aligned} \tag{7.23}$$

$$\langle f|L_z|i\rangle = \hbar m_i\, \delta_{n_i n_f}\delta_{l_i l_f}\, \delta_{m_i m_f}. \tag{7.24}$$

Lo sviluppo (7.2) può essere continuato a termini successivi. I relativi contributi si separano in multipoli elettrici e magnetici di ordine successivo, la cui importanza va rapidamente decrescendo nel calcolo delle probabilità di transizione, con regole di selezione che sono sempre dettate dal teorema di Wigner-Eckart. Indicando con $E\lambda$ l'operatore di multipolo elettrico di ordine λ ($E1$ = dipolo elettrico, $E2$ = quadrupolo elettrico, ecc.) e con $M\lambda$ l'operatore di multipolo magnetico ($M1$ = dipolo magnetico, ecc.), la probabilità di transizione all'ordine λ coinvolge in generale i termini puri $E\lambda$ ($\lambda = 1, 2, \ldots$) e $M\lambda$ ($\lambda = 1, \ldots$), ma anche termini di interferenza $E\lambda$-$M\lambda$. Il ruolo di questi termini di interferenza è spesso rilevante. Infatti, anche se i termini puri $E2$ e $M1$ sono piccoli rispetto al termine puro $E1$, l'interferenza $E1$-$E2$ e $E1$-$M1$ può essere importante.

XI.8 Regola di somma di dipolo elettrico

La probabilità di assorbimento per unità di tempo di un fotone dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ è data dalla regola d'oro

$$w_a = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|V(t)|i\rangle|^2\rho(E), \tag{8.1}$$

con il potenziale di interazione (6.15).

In approssimazione di dipolo elettrico, con polarizzazione del fotone $\boldsymbol{\epsilon}$ parallela a x e flusso di fotoni incidenti uguale a $c\,n(\omega)$, la probabilità di assorbire un fotone, integrata su un intervallino di energia dato dalla larghezza del livello $|f\rangle$, diventa

$$\overline{w_a} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{e^2}{m^2c^2}\frac{2\pi c^2\hbar}{\omega}n(\omega)\frac{1}{c\,n(\omega)}|\langle f|p_x|i\rangle|^2. \tag{8.2}$$

Come si è fatto per la (7.4), si può sostituire l'operatore p_x con $(im/\hbar)[H_0, x]$ e fare agire direttamente H_0 sugli stati $|i\rangle$ e $|f\rangle$, ottenendo

$$\overline{w_a} = 4\pi^2\alpha\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right)|\langle f|x|i\rangle|^2, \tag{8.3}$$

dove

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \tag{8.4}$$

è la costante di struttura fine.

Se non si rivela il particolare stato finale della transizione, ma si è interessati solo a conoscere la probabilità totale di assorbimento di un fotone indipendentemente dallo stato finale $|f\rangle$, occorre sommare la (8.3) su tutti gli stati finali $|f\rangle$ possibili. La probabilità totale di assorbimento risulta allora:

$$w = 4\pi^2\alpha\sum_f(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})|\langle f|x|i\rangle|^2. \tag{8.5}$$

Con alcuni passaggi si può fare assumere a w un'espressione particolarmente semplice:

$$\begin{aligned} w &= 4\pi^2\alpha\sum_f\langle i|x|f\rangle\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right)\langle f|x|i\rangle \\ &= 4\pi^2\alpha\sum_f\tfrac{1}{2}\Big\{\langle i|x|f\rangle\langle f|[H_0,x]|i\rangle - \langle i|[H_0,x]|f\rangle\langle f|x|i\rangle\Big\} \\ &= 2\pi^2\alpha\langle i|[x,[H_0,x]]|i\rangle = 2\pi^2\alpha\langle i|\left[x, -\frac{i\hbar}{m}p_x\right]|i\rangle. \end{aligned}$$

Perciò in definitiva si ottiene

$$w = 2\pi^2\alpha\frac{\hbar^2}{m}. \tag{8.6}$$

Il vantaggio della somma su tutti gli stati finali è che w diventa un valore di aspettazione sullo stato $|i\rangle$ di un certo operatore: l'approssimazione di dipolo elettrico consente di scrivere tale operatore come il doppio commutatore con H_0 dell'operatore di dipolo elettrico. Tale doppio commutatore è stato qui valutato nell'ipotesi che H_0 sia somma di un contributo di energia cinetica, responsabile del termine $(-i\hbar/m)p_x$, e di un contributo di energia potenziale dipendente dalla posizione, che commuta quindi con x. Il risultato (8.6) è un numero che dipende esclusivamente dalla massa della particella che interagisce con la radiazione e dalla costante di struttura fine che determina l'accoppiamento tra radiazione e materia.

Se, invece di una sola particella interagente con la radiazione, ve ne sono Z, come gli elettroni in un atomo, la trattazione qui presentata si sviluppa in modo perfettamente simile. Anziché partire dal potenziale di interazione (6.15), occorre utilizzare il potenziale

$$V(t) = -\sum_{j=1}^{Z} \frac{e}{mc} \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p}_j. \tag{8.7}$$

L'unica differenza risulta allora nella somma su j che produce Z contributi identici a quelli della (8.6):

$$w_{TRK} = 4\pi^2 \alpha \frac{\hbar^2}{2m} Z. \tag{8.8}$$

La (8.8) rappresenta la cosiddetta *regola di somma di Thomas-Reiche-Kuhn* per l'assorbimento totale di radiazione da parte di un atomo in approssimazione di dipolo elettrico. [10]

Nel caso di assorbimento di radiazione da parte di un nucleo atomico vale ancora una regola di somma analoga. Nel caso nucleare però, anche se solo i protoni sono dotati di carica ($e > 0$) e quindi possono interagire col campo elettrico applicato, l'operatore di dipolo elettrico va riferito al centro di massa del nucleo, con la conseguenza di far intervenire anche i neutroni. Indicando con

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^{A} \boldsymbol{r}_i \tag{8.9}$$

la posizione del centro di massa del nucleo con A nucleoni ($A = N$ neutroni $+Z$ protoni),

[10] La (8.8) è un risultato ottenuto nello studio della dispersione ottica e della sua interpretazione in termini non classici, che fa seguito al lavoro di N. Bohr, H.A. Kramers e J.C. Slater: *The quantum theory of radiation [Teoria quantistica della radiazione]*, Philosophical Magazine **47**(1924) 785–822.
La regola è spesso indicata con l'acronimo TRK costruito con le iniziali dei nomi di coloro che l'hanno proposta: Fritz Reiche (1883–1969), con il suo studente Willy Thomas, e Werner Kuhn (1899–1963).
W. Thomas: *Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustande zugeordnet sind [Sul numero di elettroni di dispersione appartenenti a uno stato stazionario]*, Die Naturwissenschaften **13** (1925) 627; F. Reiche e W. Thomas: *Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustande zugeordnet sind [Sul numero di elettroni di dispersione appartenenti a uno stato stazionario]*, Zeitschrift für Physik **34** (1925) 510–525; W. Kuhn: *Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien [Intensità totale delle righe di assorbimento prodotte a partire da uno stato]*, Zeitschrift für Physik **33** (1925) 408–412.

l'operatore di dipolo elettrico efficace risulta

$$\boldsymbol{D} = e\sum_{i=1}^{Z} \boldsymbol{r}_i - Ze\boldsymbol{R}, \tag{8.10}$$

cioè

$$\boldsymbol{D} = \frac{eN}{A}\sum_{i=1}^{Z} \boldsymbol{r}_i - \frac{eZ}{A}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i, \tag{8.11}$$

dove la prima somma coinvolge i protoni e la seconda i neutroni. Il risultato mostra che, depurando dal calcolo il centro di massa, si può procedere come se i protoni possedessero una *carica efficace* eN/A e i neutroni una *carica efficace* $-eZ/A$. Di conseguenza, partecipano alla regola di somma sia gli Z protoni che gli N neutroni:

$$Z\left(e\frac{N}{A}\right)^2 + N\left(-e\frac{Z}{A}\right)^2 = e^2\frac{NZ}{A}$$

e quindi la regola di somma TRK (8.8) per i nuclei diventerebbe

$$w_{TRK} = 4\pi^2\alpha\frac{\hbar^2}{2m}\frac{NZ}{A}. \tag{8.12}$$

Tuttavia nel caso nucleare occorre considerare un altro effetto: nella valutazione del doppio commutatore dell'operatore di dipolo elettrico con H_0 compaiono contributi che provengono da termini dipendenti dalla quantità di moto presenti nel potenziale di interazione tra i nucleoni. Tali termini hanno origine dallo scambio di pioni tra i nucleoni interagenti e sono essenziali per spiegare il comportamento del nucleo atomico e in particolare la sua energia di legame. Indicando con K tali contributi, il risultato finale per i nuclei è dunque: [11]

$$w_{TRK} = 4\pi^2\alpha\frac{\hbar^2}{2m}\frac{NZ}{A}(1+K). \tag{8.13}$$

Il coefficiente K, che nel caso atomico è identicamente nullo, nel caso nucleare vale circa 0.5 e costituisce una delle più sicure indicazioni sperimentali dell'importante ruolo giocato dallo scambio di pioni tra i nucleoni nel nucleo atomico. [12]

---

[11] Joseph S. Levinger (n. 1921) e Hans A. Bethe (1906–2005): *Dipole Transitions in the Nuclear Photo-Effect [Transizioni dipolari nel foto-effetto nucleare]*, Physical Review **78** (1950) 115–129.

[12] Per una rassegna sulla risposta di un nucleo atomico alla sollecitazione esterna prodotta da un campo elettromagnetico e sul ruolo dei pioni in fisica nucleare, si veda il testo di S. Boffi, C. Giusti, F.D. Pacati e M. Radici: *Electromagnetic Response of Atomic Nuclei*, Oxford University Press, Oxford, 1996.

XI.9 Emissione spontanea

Si consideri uno stato eccitato di un sistema che può interagire con la radiazione elettromagnetica. In generale le regole di selezione proibiscono alcune, ma non tutte le transizioni a livelli di energia inferiore, con il risultato che il sistema ha una certa probabilità finita di diseccitarsi. Lo stato iniziale pertanto si può in realtà considerare uno stato quasi-stazionario del tipo (IV.4.10). Trascorso un tempo t, la probabilità di trovare ancora lo stato eccitato iniziale è diminuita esponenzialmente secondo la (IV.4.8), dove ϵ rappresenta l'indeterminazione che si riscontra nella definizione dell'energia dello stato e costituisce quindi la larghezza di banda associata ad una misura di energia di quello stato. Per tempi brevi rispetto al tempo di vita medio,

$$T = \frac{\hbar}{\epsilon}, \tag{9.1}$$

si può sviluppare l'esponenziale e troncare lo sviluppo:

$$e^{-\epsilon t/\hbar} \simeq 1 - \frac{t}{T}. \tag{9.2}$$

Il tempo di vita medio può essere calcolato: il suo inverso infatti è uguale alla probabilità per unità di tempo che il sistema emetta fotoni, eseguendo transizioni dallo stato iniziale eccitato ad uno qualsiasi degli stati di energia inferiore. Se ci si limita a transizioni dirette con emissione di un singolo fotone, tale probabilità di emissione si può calcolare al primo ordine con la regola d'oro:

$$\frac{1}{T} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n{}' |\langle n\,|V(T)|i\rangle|^2 \rho(E), \tag{9.3}$$

dove la somma su n va intesa riferita a tutti gli stati $|n\rangle$ con energia inferiore a quella dello stato iniziale $|i\rangle$ eccitato.

Il fatto che la (9.3) non sia in generale zero fa sì che sperimentalmente si verifichi la possibilità di *emissione spontanea* di fotoni da parte di un sistema che non è nel suo stato fondamentale. Infatti, in equilibrio termico con l'ambiente alla temperatura T, sulla base della distribuzione canonica classica (I.2.49) o dell'operatore densità quantistico (VII.7.21) il sistema possiede una probabilità non nulla di trovarsi nel suo stato eccitato con energia E: tale probabilità è proporzionale al fattore di Boltzmann $\exp(-E/kT)$. Allora l'emissione spontanea va ad aggiungersi all'eventuale emissione indotta dalla radiazione già presente. Si indichi con

$$w_e = w_{ei} + w_{es} \tag{9.4}$$

la probabilità totale di emissione di un fotone per unità di tempo quale risulta dalla somma di emissione indotta (w_{ei}) e di emissione spontanea (w_{es}). Se il sistema è in equilibrio termico con la cavità che racchiude la radiazione alla temperatura T, si deve avere equilibrio tra i

processi di assorbimento e di emissione tra gli stati $|a\rangle$ e $|b\rangle$ con energia $E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$. Il processo di emissione sarà regolato dalla probabilità congiunta di popolazione del livello $|b\rangle$ e di emissione di un fotone, data dal prodotto $\exp(-E_b^{(0)}/kT)\, w_e$. Similmente per il processo di assorbimento la probabilità è il prodotto tra la probabilità di assorbimento w_a di un fotone nello stato $|a\rangle$ per la probabilità $\exp(-E_a^{(0)}/kT)$ che tale stato sia popolato. Pertanto in equilibrio deve essere:

$$w_e e^{-E_b^{(0)}/kT} = w_a e^{-E_a^{(0)}/kT}, \tag{9.5}$$

da cui

$$\frac{w_e}{w_a} = e^{\hbar\omega/kT}, \qquad \hbar\omega = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}. \tag{9.6}$$

Ricordando la (6.12), la (9.6) si può riscrivere

$$\frac{w_e}{w_a} = \frac{n(\omega)+1}{n(\omega)}. \tag{9.7}$$

D'altra parte, si è visto con la (6.17) e la (6.18) che sia w_{ei}, sia w_a sono proporzionali a $n(\omega)$ attraverso lo stesso fattore. Allora la (9.7) dice che w_{es} deve avere la stessa forma della (6.18), con la sola sostituzione di $n(\omega)$ con 1. Perciò risulta

$$\begin{aligned} w_e &= w_{ei} + w_{es} \\ &= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega}\,[n(\omega)+1]\left|\langle a|e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}|b\rangle\right|^2 \delta(E_a^{(0)} - E_b^{(0)} + \hbar\omega). \end{aligned} \tag{9.8}$$

Questo risultato è stato ottenuto in una teoria semiclassica dell'interazione radiazione-materia ricorrendo anche a considerazioni termodinamiche. Va sottolineato che il risultato (9.8) con il coefficiente $[n(\omega)+1]$ sarebbe scaturito in modo naturale descrivendo il processo di emissione in una trattazione completa di elettrodinamica quantistica. [13]

La possibilità di emissione spontanea, con successiva emissione indotta, ha trovato interessanti applicazioni tecniche nella costruzione di dispositivi di amplificazione con emissione stimolata di radiazione. Nel 1954 Townes e, indipendentemente, Basov e Prochorov inventarono il MASER utilizzando transizioni tra livelli della molecola di ammoniaca. [14]

---

[13] Qui si è seguito il ragionamento euristico con cui è stato ottenuto questo risultato per la prima volta da A. Einstein: *Zur Quantentheorie der Strahlung [Teoria quantistica della radiazione]*, Physikalische Zeitschrift **18** (1917) 121–128.

[14] L'americano Charles Hard Townes (n. 1915) e i russi Nikolaj Gennadievič Basov (1922–2001) e Aleksandr Mihailovič Prochorov (1916–2002) furono premiati per questo nel 1964 col premio Nobel. L'acronimo MASER deriva dalla definizione inglese M*icrowave* – o M*olecular* – A*mplification by* S*timulated* E*mission of* R*adiation* (= amplificazione di micro-onde – o molecolare – per emissione stimolata di radiazione) .
J.P. Gordon, H.J. Zeiger e C.H. Townes: *Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH_3 [Oscillatore molecolare a microonde e nuova struttura iperfine nello spettro a microonde di NH_3]*, Physical Review **95** (1954) 282–284; *The Maser – New Type of Microwave Amplifier,*

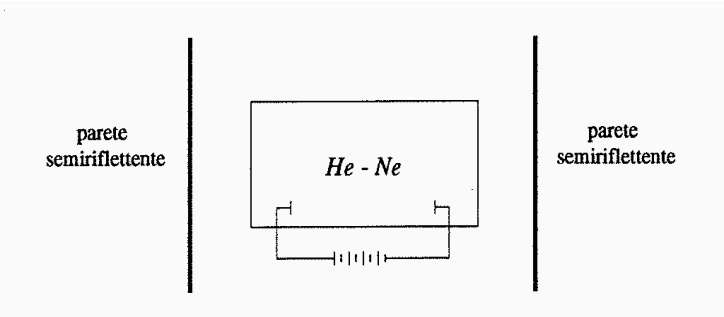

Fig. 9.1 Schema di una cella interferometrica di Fabry-Pérot per la produzione di un fascio laser dall'eccitazione di una miscela di gas di elio e neo.

Nel 1958 lo stesso Townes propose la realizzazione di un LASER a gas. [15]

In una delle versioni più semplici, la luce laser origina da una cella in cui è racchiusa una miscela di elio e di neo. La cella è posta all'interno di due pareti semiriflettenti che costituiscono un interferometro di Fabry-Pérot (fig. 9.1). Attraverso la cella una scarica elettrica tra due elettrodi eccita gli atomi di elio che urtano, e a loro volta eccitano, gli atomi di neo. Fotoni vengono emessi dalla diseccitazione degli atomi di neo. Lo schema dei livelli atomici interessati è riportato in fig. 9.2.

La distanza tra le pareti semiriflettenti è sintonizzata alla lunghezza d'onda della radiazione associata alla transizione prescelta: così la radiazione emessa dalle prime diseccitazioni spontanee resta intrappolata all'interno dell'interferometro e stimola a sua volta altre diseccitazioni ($n(\omega) \neq 0$), con un meccanismo di amplificazione.

Il funzionamento schematico coinvolge quattro livelli, la cui popolazione in condizioni di equilibrio termodinamico va decrescendo con l'energia di eccitazione, in quanto proporzionale al fattore di Boltzmann. Con riferimento alla fig. 9.3 e indicando con N_i la popolazione dell'i-esimo livello, in condizioni di equilibrio è

$$N_d < N_c < N_b < N_a.$$

Frequency Standard, and Spectrometer [Il maser – un nuovo tipo di amplificatore a microonde, standard di frequenza e spettrometro], Physical Review **99** (1954) 1264–1274.
N.G. Basov e A.M. Prochorov: Zhurnal Eksperimental'noi i Teoretichiskoi Fiziki **27** (1954) 431; **28** (1955) 249 (traduzione inglese: *Possible Methods of Obtaining Active Molecules for a Molecular Oscillator [Possibili metodi per ottenere molecole attive per un oscillatore molecolare]*, Soviet Physics JEPT **1** (1955) 184–185.
Il primo laser, a rubino, fu costruito da T.H. Maiman: *Stimulated Optical Radiation in Ruby [Radiazione ottica stimolata nel rubino]* Nature **187** (1960) 493–494; *Optical Maser Action in Ruby [Azione Maser ottica nel rubino]*, British Communications in Electronics **7** (1960) 674.

[15] L'acronimo LASER deriva dalla definizione inglese L*ight* A*mplification by* S*timulated* E*mission of* R*adiation* (= amplificazione di luce per emissione stimolata di radiazione).
A.L. Schawlow e C.H. Townes: *Infrared and optical masers [Maser a luce infrarossa e ottica]*, Physical Review **112** (1958) 1940–1949.

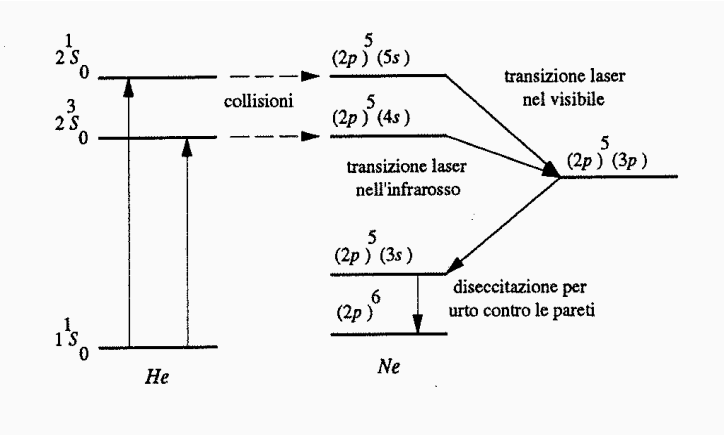

Fig. 9.2 Schema dei livelli degli atomi di elio e di neo coinvolti nella transizione laser.

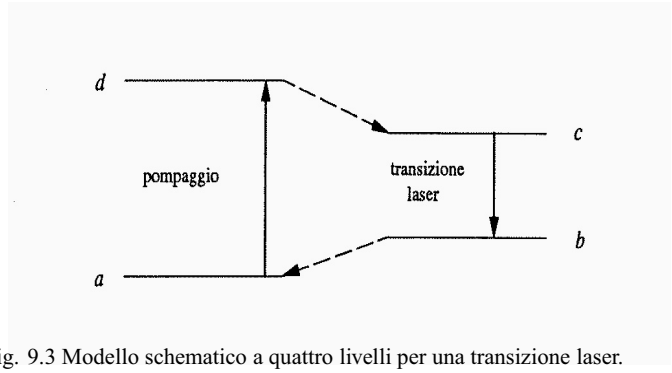

Fig. 9.3 Modello schematico a quattro livelli per una transizione laser.

Pompando energia nel sistema, si inducono transizioni da $|a\rangle$ a $|d\rangle$. Se le transizioni da $|d\rangle$ a $|c\rangle$ sono rapide rispetto a quelle da $|c\rangle$ a $|b\rangle$, il risultato netto del pompaggio è un'inversione di popolazione:

$$N_c \gg N_b.$$

La diseccitazione spontanea da $|c\rangle$ a $|b\rangle$ da parte di qualche atomo crea una popolazione di fotoni ($n(\omega) \neq 0$) con energia $\hbar\omega = E_c^{(0)} - E_b^{(0)}$, che induce emissione stimolata *in fase* da parte di altri atomi nello stato $|c\rangle$. L'ampiezza del campo elettrico risultante è la somma *coerente* delle ampiezze singole prodotte dalle varie diseccitazioni; pertanto l'ampiezza del campo elettrico è proporzionale al numero N di atomi in $|c\rangle$ che si diseccitano. L'intensità della radiazione emessa è quindi proporzionale a N^2, anzicché a N, come succede nel caso della radiazione prodotta da una sorgente termica, in cui le singole diseccitazioni avvengono in modo casuale senza alcuna correlazione reciproca. L'emissione stimolata

in fase dunque è responsabile delle particolari caratteristiche di intensità e di coerenza della luce laser. A livello microscopico essa si può giustificare alla luce di tre equazioni di evoluzione, accoppiate in modo nonlineare, che regolano le tre quantità importanti nel processo: l'ampiezza del campo elettrico, l'inversione di popolazione e la polarizzazione del mezzo ottico. Tenendo conto che il campo elettrico varia nel tempo più rapidamente delle altre due quantità, è possibile ridurre il problema a un'unica equazione differenziale del secondo ordine per l'ampiezza del campo elettrico della radiazione, del tipo

$$\frac{d^2\boldsymbol{E}}{dt^2} + (\gamma - g_0 - \beta|\boldsymbol{E}|^2)\frac{d\boldsymbol{E}}{dt} + \omega^2\boldsymbol{E} = F(t), \tag{9.9}$$

in cui il coefficiente della derivata prima contiene le perdite (γ) e un contributo di guadagno non lineare ($g_0+\beta|\boldsymbol{E}|^2$). Quando il guadagno supera le perdite, si innesca la radiazione laser di frequenza ω. L'annullarsi del coefficiente di $d\boldsymbol{E}/dt$ stabilizza l'ampiezza del campo $\boldsymbol{E}$. La forzante $F(t)$ tiene conto di processi stocastici nel sistema in interazione con le pareti. [16]

La luce laser su modo singolo, corrispondente cioè a una radiazione monocromatica, è descritta da un campo elettrico che, in una trattazione quantistica del campo, risulta in un autostato $|\alpha\rangle$ dell'operatore di distruzione a relativo alla transizione responsabile della radiazione stessa, transizione assimilata a un salto tra livelli di oscillatore armonico. Pertanto le proprietà statistiche della radiazione laser discendono dalle proprietà degli stati coerenti $\{|\alpha\rangle\}$, già discusse al paragrafo VI.3.

[16] La transizione di fase laser fu dimostrata da Robert Graham e Hermann Haken e da Vittorio Degiorgio e Marlon O. Scully.
R. Graham e H. Haken: *Quantum Theory of Light Propagation in a Fluctuating Laser-Active Medium [Teoria quantistica della propagazione di luce in un mezzo fluttuante attivo in fase laser]*, Zeitschrift für Physik **213** (1968) 420–450; *Laserlight – First Example of a Second-Order Phase Transition Far Away from Thermal Equilibrium [Luce laser – Primo esempio di una transizione di fase del secondo ordine molto lontana dall'equilibrio termico]*, Zeitschrift für Physik **237** (1970) 31–46.
V. Degiorgio e M.O. Scully: *Analogy between the Laser Threshold Region and a Second-Order Phase Transition [Analogia tra la regione di soglia laser e una transizione di fase del secondo ordine]*, Physical Review **A2** (1970) 1170–1177.

Capitolo XII

Processi d'urto

Una delle procedure più utili per ottenere informazioni sulla dinamica di un sistema fisico è quella di sollecitarlo con una sonda esterna, ad esempio un fascio di particelle (o onde) che incidono sul bersaglio costituito dal sistema in esame. La rivelazione delle particelle (o onde), diffuse nelle diverse direzioni dopo aver interagito con il sistema allo studio, ne definisce la risposta. Nel capitolo precedente si è già affrontato questo problema nel caso particolare dell'interazione radiazione-materia, dove la radiazione poteva essere trattata in modo semiclassico. Ma in generale anche la descrizione del proiettile deve essere quantistica: questa è un'esigenza che deve essere soddisfatta proprio da quelle particelle che denunciano un aspetto ondulatorio, come gli elettroni e le altre particelle del mondo atomico e subatomico.

La descrizione dell'interazione tra proiettile e bersaglio deve dunque ricorrere all'equazione di Schrödinger e deve essere in grado di riprodurre l'urto elastico, per il quale la distribuzione angolare delle particelle diffuse fornisce in prima approssimazione una mappa del potenziale di interazione tra proiettile e bersaglio. Ma l'urto può essere anche anelastico e provocare reazioni che portano a uno stato finale con dei prodotti diversi dal proiettile e dal bersaglio. Il formalismo sviluppato in questo capitolo è adatto, in linea di principio, per studiare tutte queste possibilità e riprodurre la situazione sperimentale raffigurata in fig. 1.1.

Dopo la definizione delle quantità necessarie per un confronto con l'esperienza, la teoria si sviluppa principalmente nel caso dell'urto elastico, esaminando metodi di approssimazione utili. Incidentalmente, fu proprio l'applicazione dell'equazione di Schrödinger al caso di un processo d'urto che permise a Max Born [1] di intuire la corretta interpretazione della funzione d'onda in termini di ampiezza di probabilità e di stabilire anche uno dei criteri più efficaci per un'utile approssimazione nel risolvere il problema d'urto.

L'approfondimento di aspetti più formali della teoria porta a stabilire una connessione tra gli stati imperturbati del proiettile e del bersaglio non interagenti e quelli che li descrivono in interazione. Questa connessione permette di definire la matrice di scattering, [2] o matrice

[1] Cfr. n. 18 p. 101.

[2] È ormai entrato nell'uso corrente il nome di gergo *scattering* per indicare il processo d'urto; letteralmente *scattering* significa *diffusione*.

S, che contiene in generale l'informazione fisica sul processo e che consente di estendere la trattazione al caso più generale.

XII.1 Sezione d'urto

Lo sperimentatore, che utilizza il dispositivo raffigurato in fig. 1.1 per lo studio di un certo processo α, con le sue misure accede alle seguenti quantità:

$m(\alpha) =$ numero totale di eventi α, registrati attraverso il conteggio del rivelatore, tarato in modo da selezionare solo le particelle in arrivo che hanno partecipato al processo α,

$N =$ numero delle particelle incidenti, misurato in pratica dal catturatore di fascio posto alle spalle del bersaglio,

$n =$ numero di centri diffusori del bersaglio per unità di superficie offerta all'arrivo del fascio incidente.

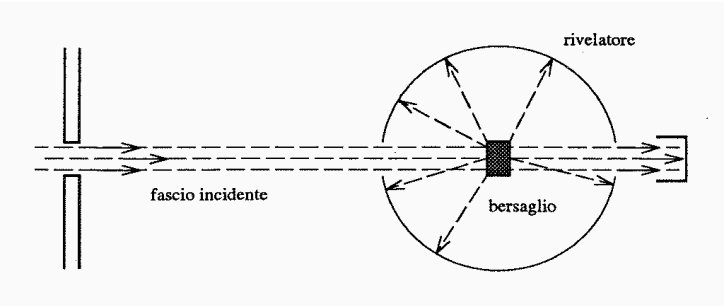

Fig. 1.1 Schema della disposizione sperimentale per la diffusione di particelle.

Con questi ingredienti, lo sperimentatore può costruire il rapporto

$$\sigma(\alpha) = \frac{m(\alpha)}{N\,n}, \tag{1.1}$$

che, tenendo conto delle definizioni e riferendo numeratore e denominatore della (1.1) all'unità di tempo e al singolo centro diffusore, può essere così interpretato:

$$\sigma(\alpha) = \frac{\text{numero totale di eventi } \alpha \text{ per unità di tempo e per centro diffusore}}{\text{numero di particelle incidenti per unità di tempo e per unità di superficie}}. \tag{1.2}$$

La (1.2) ha le dimensioni di una superficie: la superficie, di area $\sigma(\alpha)$, rappresenta la sezione offerta dal bersaglio al fascio incidente e responsabile dei processi di tipo α. Perciò $\sigma(\alpha)$

viene detta *sezione d'urto totale* per l'evento α e usualmente viene misurata in sottomultipli di barn: 1barn = 10^{-28}m^2.

Qualora la disposizione sperimentale del rivelatore, invece di abbracciare l'intero angolo solido di 4π, sia sensibile solo a una porzione $d\Omega$, si può definire la *sezione d'urto differenziale*:

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{\text{numero di eventi per unità di angolo solido}}{N\,n} \\ &= \frac{\text{numero di eventi per unità di tempo e per centro diffusore nell'unità di angolo solido}}{\text{numero di particelle incidenti per unità di tempo e per unità di superficie}}.\end{aligned} \tag{1.3}$$

La sezione d'urto differenziale è legata dunque alla distribuzione angolare dei prodotti di reazione e dà in generale un'informazione più dettagliata della sezione d'urto totale. Naturalmente si ha

$$\sigma = \int d\Omega\,\frac{d\sigma}{d\Omega}. \tag{1.4}$$

La definizione (1.2) e la seconda riga della (1.3) indicano che il dato sperimentale, ottenuto a partire dalle molte particelle del fascio e del bersaglio, può essere ricondotto alla singola interazione elementare tra una particella del fascio e una particella del bersaglio che agisce da centro diffusore per il processo. Nel sistema di riferimento del laboratorio si ha la situazione della fig. 1.2.

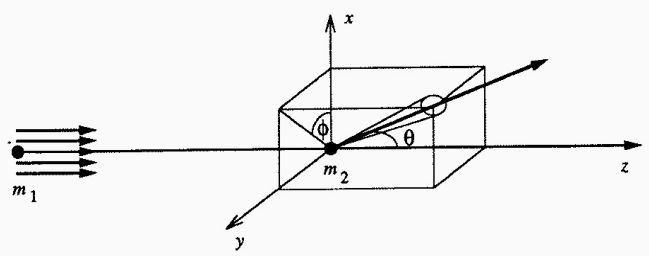

Fig. 1.2 La diffusione di particelle nel sistema del laboratorio.

Un processo d'urto può essere allora descritto in termini quantistici invocando la hamiltoniana H' associata alle due particelle di massa m_1 e m_2, interagenti con un potenziale $V(\boldsymbol{r})$, dove $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$ è il vettore posizione della particella 1 relativamente alla particella 2:

$$H' = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(\boldsymbol{r}). \tag{1.5}$$

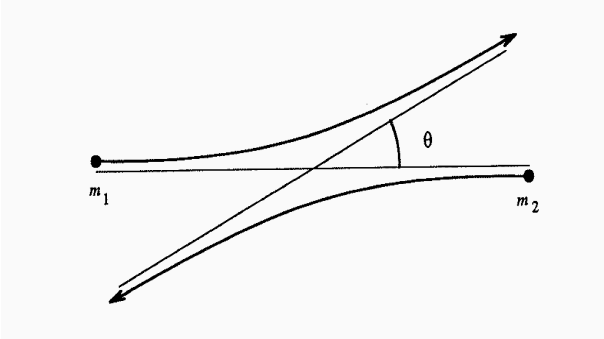

Fig. 1.3 L'urto di due particelle nel sistema del loro centro di massa.

Nel sistema del laboratorio, il problema agli autovalori per la hamiltoniana (1.5) è un problema a due corpi che, come si è fatto nel paragrafo X.1 (eq. (X.1.1)–(X.1.7)), viene semplificato passando al sistema di riferimento del centro di massa (fig. 1.3). In tal modo la hamiltoniana (1.5) può riscriversi come somma di un termine che descrive il moto libero del centro di massa (eq. (X.1.6)) e di un termine che descrive il moto di una particella di massa ridotta m,

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \tag{1.6}$$

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

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

L'informazione fisica sulla dinamica del sistema proiettile-bersaglio è contenuta nella hamiltoniana H del moto relativo e il problema a due corpi si spezza, come nel caso classico, nel moto libero del centro di massa (che d'ora innanzi sarà ignorato) e nel problema di una sola particella (di massa ridotta m). A seconda della forma del potenziale $V(\boldsymbol{r})$, l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana (1.7) può ammettere anche soluzioni a energia negativa corrispondenti a stati legati che si stabiliscono tra proiettile e bersaglio. Però in generale tale equazione ha sempre soluzioni a energia positiva ($\notin \mathcal{L}^2$) che descrivono stati non legati appartenenti allo spettro continuo di H.

Si escluderà nel seguito il caso di un potenziale a lungo raggio d'azione quale il potenziale coulombiano, per il quale peraltro è possibile trovare la soluzione esatta del problema agli autovalori a energie positive in termini di serie ipergeometrica confluente, come s'è visto per l'atomo di idrogeno (paragrafo V.8). Pertanto nella (1.7) verrà adottata l'ipotesi

$$rV(\boldsymbol{r}) \to 0 \qquad \text{per} \quad r \to \infty, \tag{1.8}$$

corrispondente al fatto che l'interazione tra proiettile e bersaglio è confinata ad una regione dello spazio in prossimità del bersaglio stesso, così che le particelle emergenti dopo l'urto, contate dal rivelatore, vi arrivino praticamente con moto libero.

Esercizio 1.1

Verificare la bontà dell'ipotesi (1.8) per l'urto nucleone-nucleone (cfr. eq. (X.10.12)).

Limitando la trattazione per il momento al caso dell'*urto elastico*, nella ricerca delle soluzioni dell'equazione agli autovalori per la (1.7), che nello spazio delle posizioni è un'equazione differenziale, occorre fissare le condizioni al contorno. È opportuno imporre che la soluzione a energia positiva si comporti a grandi distanze r nel modo seguente: [3]

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \sim e^{ikz} + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{1.9}$$

La (1.9) riflette la situazione sperimentale di un fascio di particelle incidenti (descritte da un'onda piana e^{ikz} che si propaga lungo l'asse z) e di particelle diffuse dopo l'urto in tutte le direzioni (descritte da un'onda sferica e^{ikr}/r, modulata da un coefficiente angolare $f(\theta,\phi)$). Ciò si può verificare calcolando la densità di corrente (III.3.25),

$$\boldsymbol{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi^*), \tag{1.10}$$

associata a ciascuno dei due termini in (1.9) e ricordando l'interpretazione data ad essa nel paragrafo IV.2 in connessione con lo spettro continuo (cfr. eq. (IV.2.87)). Allora e^{ikz} corrisponde a un flusso $v = \hbar k/m$ di particelle che si muovono nella direzione positiva dell'asse z con velocità costante v. [4] Il flusso associato al secondo termine della (1.9) e relativo a un angolo solido $d\Omega$ attorno alla direzione (θ,ϕ) prescelta, è ottenibile dalla densità di corrente,

$$\begin{aligned} j &= -\frac{i\hbar}{2m}\left\{f^*(\theta,\phi)\frac{e^{-ikr}}{r}\frac{d}{dr}\left[f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\right] - f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\frac{d}{dr}\left[f^*(\theta,\phi)\frac{e^{-ikr}}{r}\right]\right\} \\ &= \frac{\hbar k}{m}\frac{1}{r^2}|f(\theta,\phi)|^2, \end{aligned}$$

cioè

$$j = v\frac{1}{r^2}|f(\theta,\phi)|^2. \tag{1.11}$$

Il flusso che attraversa la superficie $r^2 d\Omega$ è pertanto

$$jr^2 d\Omega = v|f(\theta,\phi)|^2 d\Omega \tag{1.12}$$

[3] Questo comportamento asintotico della funzione d'onda per i processi d'urto è stato proposto da M. Born nei lavori citati alla n. 18 p. 101.

[4] Se nella (1.9) si fosse normalizzata la funzione in accordo con le prescrizioni del paragrafo IV.2, l'onda piana incidente $(2\pi)^{-3/2}e^{ikz}$ corrisponderebbe a un flusso di $(2\pi)^{-3}v$ particelle. La normalizzazione globale della (1.9) è però inessenziale nel calcolo della sezione d'urto, che è un rapporto tra flusso diffuso e flusso incidente (cfr. la derivazione della successiva eq. (1.13)).

e rappresenta il numero di particelle che attraversano tale superficie nell'unità di tempo. Dividendo dunque la (1.12) per il flusso v di particelle incidenti, si recupera esattamente la definizione (1.3) di sezione d'urto differenziale secondo lo sperimentatore. Risulta

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2. \tag{1.13}$$

La (1.13) fornisce il legame fondamentale tra la misura sperimentale e la descrizione del processo d'urto nella teoria quantistica non relativistica basata sull'equazione di Schrödinger. L'ingrediente fondamentale della teoria è costituito dunque dalla quantità $f(\theta, \phi)$, che viene detta *ampiezza di diffusione*. [5] Trovate le soluzioni dell'equazione agli autovalori per la hamiltoniana del problema d'urto (a energie positive), soluzioni che devono comportarsi asintoticamente come la (1.9), il modulo quadrato dell'ampiezza di diffusione $f(\theta, \phi)$ produce immediatamente la sezione d'urto differenziale. Naturalmente la sezione d'urto totale si ottiene poi per integrazione sull'angolo solido, come nella (1.4).

Esempio 1.1

Nella derivazione della (1.13) si sono considerati separatamente il flusso incidente e quello diffuso relativi a una funzione d'onda con il comportamento asintotico (1.9). Il procedimento è legittimo per angoli $\theta \neq 0$, per i quali può essere a priori evidente che a grandi distanze dal centro diffusore non ci siano contributi apprezzabili d'interferenza tra l'onda incidente lungo la direzione z e l'onda diffusa a un angolo $\theta \neq 0$. Può restare il dubbio che l'interferenza sia efficace ad angoli θ molto piccoli. Il dubbio può essere qui risolto, calcolando esplicitamente tutte le componenti della densità di corrente (1.10) per l'intera $\Psi(\boldsymbol{r})$ che compare nella (1.9) e dimostrando che tale interferenza è trascurabile. [6]

Utilizzando coordinate polari, il gradiente ha componenti (Esercizio III.7.1):

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r}, \qquad \nabla_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}, \qquad \nabla_\phi = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}. \tag{1.14}$$

Corrispondentemente, le componenti della densità di corrente sono:

$$\begin{aligned} j_r = {} & \frac{\hbar k}{m}\left(\cos\theta + \frac{|f|^2}{r^2}\right) \\ & + \frac{\hbar}{2m}\left\{ f[kr(1+\cos\theta)+i]\frac{e^{ik(r-z)}}{r^2} + f^*[kr(1+\cos\theta)-i]\frac{e^{-ik(r-z)}}{r^2}\right\}, \end{aligned} \tag{1.15}$$

$$\begin{aligned} j_\theta = {} & -\frac{\hbar k}{m}\sin\theta \\ & - \frac{i\hbar}{2m}\left\{\left(\frac{\partial f}{\partial\theta} - ikrf\sin\theta\right)\frac{e^{ik(r-z)}}{r^2} - \left(\frac{\partial f^*}{\partial\theta} + ikrf^*\sin\theta\right)\frac{e^{-ik(r-z)}}{r^2}\right\} \\ & - \frac{i\hbar}{2m}\frac{1}{r^3}\left(\frac{\partial f}{\partial\theta}f^* - f\frac{\partial f^*}{\partial\theta}\right), \end{aligned} \tag{1.16}$$

[5] Nel gergo corrente l'ampiezza di diffusione viene spesso indicata come *ampiezza di scattering*.

[6] Siegfried Flügge: *Practical Quantum Mechanics*, Springer, Berlino, 1971, vol. 1, p. 208.

$$
\begin{aligned}
j_\phi = &-\frac{i\hbar}{2m}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\partial f}{\partial\phi}e^{ik(r-z)} - \frac{\partial f^*}{\partial\phi}e^{-ik(r-z)}\right) \\
&-\frac{i\hbar}{2m}\frac{1}{r^3\sin\theta}\left(\frac{\partial f}{\partial\phi}f^* - f\frac{\partial f^*}{\partial\phi}\right).
\end{aligned}
\tag{1.17}
$$

Nella (1.17) è $\theta \neq 0$, altrimenti per $\theta = 0$ risulta f indipendente da ϕ e $j_\phi = 0$.

A grandi distanze, $r \to \infty$, i termini in r^{-3} presenti in j_θ e j_ϕ diventano trascurabili rispetto agli altri. Inoltre, per avere un'intensità finita del fascio di particelle rivelate in una certa direzione (θ, ϕ), occorre disporre di un rivelatore che necessariamente sottende un angolo solido $\delta\Omega$ finito, per quanto piccolo possa essere. Ciò comporta un'integrazione della densità di corrente sull'angolo solido di accettanza del rivelatore. Allora tutti i termini che contengono i fattori oscillanti $\exp[\pm ik(r-z)] = \exp[\pm ikr(1-\cos\theta)]$ si integrano a zero per $r \to \infty$. Le (1.15) – (1.17) perciò si riducono alla forma

$$
\begin{cases}
j_r = \dfrac{\hbar k}{m}\left(\cos\theta + \dfrac{|f|^2}{r^2}\right), \\
j_\theta = -\dfrac{\hbar k}{m}\sin\theta, \\
j_\phi = 0,
\end{cases}
\tag{1.18}
$$

in cui non c'è più traccia dei termini di interferenza tra onda incidente e onda diffusa. Il contributo dell'onda diffusa in j_r coincide con la (1.11). Gli altri contributi in j_r e in j_θ sono le componenti r e θ della corrente associata all'onda piana incidente.

In questo senso il procedimento per giungere alla definizione della sezione d'urto differenziale (1.13) è legittimo. Tuttavia va tenuto presente che il flusso di particelle diffuse in tutte le direzioni dello spazio, diverse da quella in avanti lungo il fascio incidente, è accompagnato da una diminuzione di flusso in avanti. Questa è provocata dall'interferenza distruttiva, anche se piccola, tra le onde incidenti e le onde diffuse in avanti. È proprio grazie a questa interferenza che viene garantita la conservazione del flusso totale e la validità del teorema ottico (cfr. paragrafo XII.8).

XII.2 Funzione di Green e ampiezza di diffusione

Il problema di base della teoria dell'urto è il calcolo dell'ampiezza di diffusione che interviene nella condizione asintotica (1.9). Non sempre tale problema è esattamente risolubile. Qui viene presentato un metodo generale di risoluzione dell'equazione agli autovalori che permette di inglobare automaticamente le condizioni al contorno desiderate.

Sia data la hamiltoniana

$$
H = H_0 + V \tag{2.1}
$$

e si supponga di conoscere le soluzioni per H_0,

$$
H_0|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle, \tag{2.2}
$$

dove n è un indice che caratterizza il complesso di numeri quantici necessari per distinguere le soluzioni, mentre E_n in generale appartiene allo spettro continuo di H_0. L'equazione agli autovalori per H,

$$(E - H_0)|\Psi\rangle = V|\Psi\rangle, \tag{2.3}$$

nella rappresentazione delle posizioni è un'equazione differenziale che va corredata con la condizione al contorno (1.9). Per inglobare automaticamente tale condizione, è conveniente introdurre l'operatore

$$G_0 \equiv \frac{1}{E - H_0}, \tag{2.4}$$

tale che sia

$$G_0(E - H_0) = (E - H_0)G_0 = \mathbb{1}. \tag{2.5}$$

L'operatore G_0, impropriamente chiamato spesso *funzione di Green*, [7] è perfettamente definito dalla conoscenza delle sue autofunzioni e dei suoi autovalori. Le sue autofunzioni coincidono con quelle della (2.2). Infatti, si ha

$$(E - H_0)|\Phi_n\rangle = (E - E_n)|\Phi_n\rangle,$$

da cui, moltiplicando ambo i membri per G_0, si ottiene

$$|\Phi_n\rangle = (E - E_n)G_0|\Phi_n\rangle,$$

cioè

$$G_0|\Phi_n\rangle = \frac{1}{E - E_n}|\Phi_n\rangle. \tag{2.6}$$

Viceversa si può mostrare in modo analogo che le autofunzioni di G_0 sono autofunzioni anche di H_0.

Dunque l'operatore G_0 ha la seguente risoluzione spettrale:

$$G_0 = \sum_n |\Phi_n\rangle \frac{1}{E - E_n} \langle\Phi_n|. \tag{2.7}$$

L'operatore G_0 dipende dal parametro E, che però non può essere assegnato ad arbitrio. Infatti, quando nella (2.6) o nella (2.7) si verifica che è $E = E_n$, si presenta un polo e la

[7] G_0 è un *operatore* indicato dai matematici come *risolvente*, in quanto permette la risoluzione della (2.3) (cfr. le successive eq. (2.20) e (2.24)), ma viene spesso indicato (soprattutto dai fisici) con il nome improprio di *funzione* di Green associata alla (2.2). Spesso i fisici usano anche il nome di *propagatore*, perché permette di trovare la soluzione fondamentale dell'equazione di Schrödinger (cfr. paragrafo VII.2).

definizione dell'operatore G_0 perde di significato, a meno di assegnare qualche criterio per aggirare la singolarità. [8]

Esempio 2.1

In questo esempio viene costruita la funzione di Green per la particella libera. Sia dunque data la hamiltoniana della particella libera,

$$H_0 = \frac{p^2}{2m}, \tag{2.8}$$

di cui sono noti autostati $|\boldsymbol{k}\rangle$ e autovalori

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{2.9}$$

Nella rappresentazione delle posizioni gli autostati sono onde piane,

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{2.10}$$

e la funzione di Green è definita mediante la matrice che rappresenta l'operatore (2.4):

$$G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \equiv \langle \boldsymbol{r}| \frac{1}{E - H_0} |\boldsymbol{r}'\rangle. \tag{2.11}$$

La matrice non diagonale $G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ indica che G_0 nella rappresentazione delle posizioni è in generale non locale, in quanto dipende da $\boldsymbol{r}$ e $\boldsymbol{r}'$ simultaneamente. La (2.11) può riscriversi

$$\begin{aligned} G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') &= \int d\boldsymbol{k} \int d\boldsymbol{k}' \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle \langle \boldsymbol{k}| \frac{1}{E - H_0} |\boldsymbol{k}'\rangle \langle \boldsymbol{k}'|\boldsymbol{r}'\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\boldsymbol{k} \int d\boldsymbol{k}' e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \langle \boldsymbol{k}| \frac{1}{E - H_0} |\boldsymbol{k}'\rangle e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\boldsymbol{k} \int d\boldsymbol{k}' e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{1}{E - E_k} e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'} \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'), \end{aligned}$$

[8] In realtà, per un operatore chiuso L e con z variabile complessa, l'operatore $G(z) = (z - L)^{-1}$, con dominio coincidente col codominio di $z - L$, non sempre esiste. Si presentano quattro possibilità, che corrispondono a quattro insiemi disgiunti.

1. $G(z)$ esiste, è definito su un dominio denso, è limitato. Si dice che z appartiene all'*insieme risolvente* $\rho(L)$.
2. $G(z)$ esiste, è definito su un dominio denso, non è limitato. Si dice che z appartiene allo *spettro continuo* $\sigma_{\mathrm{c}}(L)$.
3. $G(z)$ esiste, limitato o non limitato, ma non è definito su un dominio denso. Si dice che z appartiene allo *spettro residuo* $\sigma_{\mathrm{r}}(L)$.
4. $G(z)$ non esiste. Si dice che z appartiene allo *spettro discreto* $\sigma_{\mathrm{d}}(L)$.

Per un operatore chiuso L, inoltre, l'insieme risolvente $\rho(L)$ è un insieme aperto del piano complesso e $G(z)$ è analitico in ogni aperto connesso di $\rho(L)$. In particolare, lo spettro dell'operatore autoaggiunto L è tutto contenuto sull'asse reale del piano complesso di z e il suo spettro residuo $\sigma_{\mathrm{r}}(L)$ è *vuoto*. Perciò l'insieme risolvente $\rho(L)$ risulta il *complementare* dello spettro di L e in tale insieme $G(z)$ è *analitico* (cfr. Esempio 2.1).
Angus E. Taylor e David C. Lay: *Introduction to Functional Analysis*, Krieger Publ. Co., Malabar, Florida, 1986, cap. V.

da cui si ottiene la risoluzione spettrale per G_0:

$$G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\boldsymbol{k}\frac{e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{E-E_k}. \tag{2.12}$$

Si verifica subito che $G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ soddisfa l'equazione

$$(E-H_0)G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\boldsymbol{k}e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \tag{2.13}$$

che corrisponde alla (2.5) riscritta nello spazio delle posizioni, analogamente alla (2.12) che trascrive la (2.7) nella rappresentazione delle posizioni (cfr. anche Esercizio VII.2.5).

Nella (2.12) l'integrazione su $k = |\boldsymbol{k}|$ non è immediatamente possibile per la presenza di poli nell'integrando. Infatti, tenendo presente che anche E ha la stessa forma (2.9) di E_k e chiamando k' la variabile di integrazione, la (2.12) diventa

$$G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2m}{\hbar^2}\int d\boldsymbol{k}'\frac{e^{i\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{k^2-k'^2}, \tag{2.14}$$

che presenta appunto zeri del denominatore in corrispondenza di $k' = \pm k$.

Si possono evitare le divergenze nell'integrazione (2.14) adottanto per esempio la seguente prescrizione:

$$G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \lim_{\epsilon\to 0+}\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2m}{\hbar^2}\int d\boldsymbol{k}'\frac{e^{i\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{k^2-k'^2+i\epsilon}, \tag{2.15}$$

dove ϵ è una quantità positiva da far tendere a zero dopo avere eseguito l'integrazione. Il suo effetto è quello di spostare le singolarità dell'integrando nel piano complesso di k' fuori dall'asse reale:

$$k' = \pm\sqrt{k^2+i\epsilon} \simeq \pm\left(k+\frac{i\epsilon}{2k}+O(\epsilon^2)\right), \tag{2.16}$$

con $k > 0$. In tal modo l'integrale (2.15) è regolare e può essere eseguito. Integrando dapprima sugli angoli polari di $\boldsymbol{k}'$ si ottiene

$$\begin{aligned}
&G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\\
&\quad= \lim_{\epsilon\to 0+}\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2m}{\hbar^2}2\pi\int_0^\infty dk'k'^2\frac{1}{k^2-k'^2+i\epsilon}\frac{e^{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}-e^{-ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\\
&\quad= \lim_{\epsilon\to 0+}\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{2\pi}{i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\int_0^\infty dk'\frac{k'}{k^2-k'^2+i\epsilon}\left(e^{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}-e^{-ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right)\\
&\quad= \lim_{\epsilon\to 0+}\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{2\pi}{i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\int_{-\infty}^\infty dk'k'\frac{e^{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{k^2-k'^2+i\epsilon}.
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Grazie alla (2.16) l'integrale su k' si può ora eseguire nel piano complesso di $k' = k_1+ik_2$, $k_2 > 0$. Aggiungendo all'integrale sull'asse reale di k' l'integrale lungo una semicirconferenza di raggio infinito nel semipiano $k_2 > 0$, nulla cambia in quanto il fattore

$$e^{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = e^{ik_1|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|-k_2|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$$

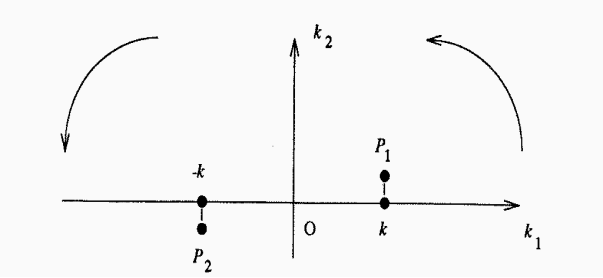

Fig. 2.1 Il piano complesso di $\boldsymbol{k}'$ e le singolarità della funzione di Green.

smorza a zero il contributo lungo la semicirconferenza di centro O e raggio $k_2 \to +\infty$ (fig. 2.1). Si può così valutare l'integrale nella (2.17) utilizzando il teorema di Cauchy applicato al residuo del polo P_1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk'\, k' \frac{e^{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{k^2 - k'^2 + i\epsilon} = \oint dk'\, k' \frac{e^{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{k^2 - k'^2 + i\epsilon} = 2\pi i \frac{e^{i\sqrt{k^2+i\epsilon}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{-2\sqrt{k^2+i\epsilon}} \sqrt{k^2+i\epsilon}$$
$$= -\pi i e^{i\sqrt{k^2+i\epsilon}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}.$$

Pertanto la (2.17) diventa

$$G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \lim_{\epsilon\to 0^+} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{2\pi}{i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} (-\pi i) e^{i\sqrt{k^2+i\epsilon}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|},$$

cioè

$$G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}. \tag{2.18}$$

Il risultato (2.18) semplifica la struttura non locale della funzione di Green, che appare funzione di $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ solamente, e non di $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$. Di conseguenza G_0 è invariante per traslazione del sistema di riferimento, in accordo col fatto che si sta descrivendo una particella libera. Inoltre, G_0 risulta anche invariante per rotazioni, come lo è la hamiltoniana (2.8).

Se si fosse adottata la prescrizione (2.15) con $\epsilon < 0$, all'integrale (2.17) avrebbe contribuito il polo P_2 con il risultato seguente:

$$G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{-ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}. \tag{2.19}$$

La soluzione generale della (2.3) può scriversi come somma di due contributi. Uno è dato da un integrale particolare dell'equazione differenziale completa (2.3) che può porsi nella forma

$$\frac{1}{E-H_0} V|\Psi\rangle = G_0 V|\Psi\rangle;$$

l'altro contributo proviene dalla soluzione generale dell'equazione differenziale omogenea corrispondente, cioè della (2.2), che si può indicare con $|\Phi\rangle$. Pertanto la (2.3) ha come soluzione generale

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + G_0 V|\Psi\rangle. \tag{2.20}$$

La (2.20) è solo una soluzione formale per la $|\Psi\rangle$. Tradotta nella rappresentazione delle posizioni, la (2.20) è piuttosto la trasformazione in equazione integrale dell'equazione differenziale corrispondente alla (2.3). Si riscriva infatti la (2.20) nella rappresentazione delle posizioni,

$$\langle \boldsymbol{r}|\Psi\rangle = \langle \boldsymbol{r}|\Phi\rangle + \int d\boldsymbol{r}' \int d\boldsymbol{r}'' \langle \boldsymbol{r}| \frac{1}{E - H_0} |\boldsymbol{r}'\rangle \langle \boldsymbol{r}'|V|\boldsymbol{r}''\rangle \langle \boldsymbol{r}''|\Psi\rangle, \tag{2.21}$$

e si tenga presente che in generale il potenziale V è locale, cioè

$$\langle \boldsymbol{r}'|V|\boldsymbol{r}''\rangle = V(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''). \tag{2.22}$$

Allora, posti

$$\langle \boldsymbol{r}|\Psi\rangle \equiv \Psi(\boldsymbol{r}), \quad \langle \boldsymbol{r}|\Phi\rangle \equiv \Phi(\boldsymbol{r}), \tag{2.23}$$

la (2.21) diventa

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \Phi(\boldsymbol{r}) + \int d\boldsymbol{r}' G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') V(\boldsymbol{r}') \Psi(\boldsymbol{r}'). \tag{2.24}$$

Simultaneamente però, nello scrivere la (2.20) (o la (2.24)), la necessità di definire il modo di aggirare le eventuali singolarità della funzione di Green permette di tenere conto delle condizioni al contorno. Ciò si può verificare nel prossimo Esempio, fruendo dei risultati ottenuti nell'Esempio 2.1.

Esempio 2.2

La prescrizione (2.15) per G_0 ha prodotto il risultato (2.18). Facendo tendere $r \to \infty$ si ha

$$|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'| = (r^2 - 2\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}' + r'^2)^{1/2} = r\left(1 - \frac{2\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2}\right)^{1/2} = r\left[1 - \frac{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'}{r^2} + O\left(\frac{r'^2}{r^2}\right)\right].$$

Siccome il potenziale $V(\boldsymbol{r})$ ha raggio d'azione limitato, nell'integrale su $\boldsymbol{r}'$ nella (2.24) si possono trascurare i contributi $O(r'^2/r^2)$. Pertanto

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} \Phi(\boldsymbol{r}) - \frac{e^{ikr}}{r}\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\int d\boldsymbol{r}' e^{-i\boldsymbol{k}_r\cdot\boldsymbol{r}'} V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}'), \tag{2.25}$$

dove si è posto

$$\boldsymbol{k}_r = k\frac{\boldsymbol{r}}{r}. \tag{2.26}$$

La (2.25), con la scelta

$$\Phi(\boldsymbol{r}) = e^{ikz}, \tag{2.27}$$

ha proprio la struttura (1.9) corrispondente alle condizioni al contorno desiderate nel problema d'urto, cioè di onda piana incidente (2.27) più un'onda sferica uscente, e^{ikr}/r, modulata con il fattore angolare,

$$f(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\int d\boldsymbol{r}' e^{-i\boldsymbol{k}_r\cdot\boldsymbol{r}'} V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}'), \tag{2.28}$$

che rappresenta l'ampiezza di diffusione.

La (2.18) corrisponde a imporre alla soluzione particolare (2.3) la condizione al contorno di onda sferica uscente. Se si fosse scelto $\epsilon < 0$ nella prescrizione (2.15) con il conseguente risultato (2.19), nella (2.25) sarebbe comparsa invece un'onda entrante, che pure è una soluzione accettabile matematicamente, ma corrispondente a condizioni al contorno qui non interessanti.

La (2.28) risolve formalmente il problema dell'urto elastico permettendo il calcolo della sezione d'urto. Resta aperto il problema di ottenere la $\Psi(\boldsymbol{r})$ per tutti gli $\boldsymbol{r}$, una volta noto $V(\boldsymbol{r})$. Comunque la struttura dell'ampiezza di diffusione (2.28) è, a parte fattori numerici, quella di un *elemento di matrice* del potenziale di interazione tra proiettile e bersaglio. Tale elemento di matrice è calcolato tra il ket $|\Psi\rangle$ che descrive lo stato diffuso $\Psi(\boldsymbol{r})$ con comportamento asintotico (1.9) e il bra $\langle\Phi_{k_r}|$ relativo allo stato libero $e^{i\boldsymbol{k}_r\cdot\boldsymbol{r}}$:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\langle\Phi_{k_r}|V|\Psi\rangle. \tag{2.29}$$

La forma dell'ampiezza di diffusione qui ottenuta nel caso dell'urto elastico è più generale e facilmente estendibile anche al caso di processi anelastici (v. oltre al paragrafo XII.14.).

XII.3 Equazione di Lippmann-Schwinger

Il metodo basato sulla funzione di Green esposto al paragrafo precedente permette di ottenere formalmente le soluzioni dell'equazione agli autovalori (2.3) nella forma (2.20). D'altra parte nella definizione della funzione di Green un ruolo essenziale rivestono le condizioni al contorno con cui si vuole risolvere la (2.3). Da un punto di vista matematico, sono ugualmente accettabili condizioni al contorno di onda sferica uscente oppure entrante: l'unica differenza formale sta nel modo con cui si spostano le singolarità nel piano complesso di E nel definire la (2.7). A seconda di quale condizione si sceglie, l'insieme degli autostati di H appartenenti alla porzione continua del suo spettro è costituito da stati di tipo

$$|\Psi_a^{(\pm)}\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - H_0 \pm i\epsilon}V|\Psi_a^{(\pm)}\rangle. \tag{3.1}$$

Le opportune condizioni al contorno di onda sferica uscente (+) o entrante (−) sono automaticamente garantite dal segno di ϵ, come si può verificare riscrivendo la (3.1) nella

rappresentazione delle posizioni e tenendo presente le considerazioni fatte nell'Esempio 2.1.

È da rilevare che la struttura della (3.1) è la stessa di quella prevista dallo sviluppo perturbativo di Brillouin-Wigner, eq. (VIII.5.8), di cui la (3.1) costituisce l'estensione alla parte continua dello spettro di H.

La (3.1) viene indicata come *equazione di Lippmann-Schwinger*. [9] Essa può essere trasformata in una forma equivalente, ricorrendo alla seguente identità operatoriale:

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{B}(B - A)\frac{1}{A}. \tag{3.2}$$

Ponendo

$$A = E - H_0 \pm i\epsilon, \qquad B = E - H \pm i\epsilon, \tag{3.3}$$

dalla (3.2) segue

$$\frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} = \frac{1}{E - H \pm i\epsilon} + \frac{1}{E - H \pm i\epsilon}(-V)\frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \tag{3.4}$$

Inoltre, per la (3.1), è

$$\frac{1}{E_a - H \pm i\epsilon} V \frac{1}{E_a - H_0 \pm i\epsilon} V |\Psi_a^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{E_a - H \pm i\epsilon} V \Big[|\Psi_a^{(\pm)}\rangle - |\Phi_a\rangle \Big]. \tag{3.5}$$

Applicando allora la (3.4) allo stato $V|\Psi_a^{(\pm)}\rangle$ e tenendo presente la (3.5), si ha

$$\frac{1}{E_a - H_0 \pm i\epsilon} V |\Psi_a^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{E_a - H \pm i\epsilon} V |\Phi_a\rangle, \tag{3.6}$$

che permette di riscrivere la (3.1) nella forma esplicita

$$|\Psi_a^{(\pm)}\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - H \pm i\epsilon} V |\Phi_a\rangle. \tag{3.7}$$

La (3.7) fornisce le soluzioni del problema d'urto partendo dalla situazione imperturbata e facendo intervenire la funzione di Green

$$G = \frac{1}{E - H}, \tag{3.8}$$

relativa alla hamiltoniana completa H, anziché la funzione di Green G_0 che compare nell'equazione implicita (3.1). Naturalmente la (3.7) equivale alla (3.1) e le difficoltà di risoluzione del problema restano inalterate. Tuttavia l'equazione di Lippmann-Schwinger

[9] B. Lippmann e J.S. Schwinger: *Variational Principles for Scattering Processes. I. [Principi variazionali per i processi d'urto. I.]*, Physical Review **79** (1950) 469–480.

(3.1) nella forma (3.7) può essere utile in applicazioni e, comunque, tutte le volte che sia possibile costruire esplicitamente G.

XII.4 Approssimazione di Born

Gli ingredienti fondamentali nel calcolo dell'ampiezza di diffusione (2.28) o (2.29) sono tre: l'onda incidente, in generale un'onda piana; il potenziale di interazione tra proiettile e bersaglio, che non sempre è noto; la funzione Ψ che risolve il problema agli autovalori per la hamiltoniana completa (2.1) e che interviene nel calcolo dell'ampiezza di diffusione con tutti i suoi valori al variare della posizione relativa proiettile-bersaglio. La determinazione della funzione Ψ è dunque l'aspetto più difficile e allo stesso tempo cruciale. D'altra parte l'ipotesi di un potenziale a corto raggio d'azione semplifica il calcolo dell'integrale (2.28) in quanto esalta, della funzione Ψ, la parte a corte distanze dall'origine del potenziale. Il fatto poi che l'ampiezza di diffusione dipenda dalla funzione Ψ solo attraverso un'integrazione suggerisce l'idea che anche una funzione approssimata possa fornire un accettabile valore dell'integrale.

In realtà si può tentare la valutazione della (2.28) o della (2.29) con un procedimento di tipo iterativo, simile a quello adottato al paragrafo XI.3 nella risoluzione del problema delle perturbazioni dipendenti dal tempo, partendo da una funzione approssimata da un'onda piana:

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \simeq e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{4.1}$$

Ciò equivale ad assumere che l'azione del potenziale $V(\boldsymbol{r})$ è in prima approssimazione piccola, tale da rendere trascurabile la distorsione provocata sull'onda piana incidente. La misura di quanto piccola debba essere questa azione si ottiene confrontando la norma del contributo di diffusione nella (2.24) con la norma di $\Phi(\boldsymbol{r})$, che per l'onda piana è uguale a uno. Inserendo la (2.18) e la (4.1) nella (2.24), si deve dunque avere

$$\frac{2m}{4\pi\hbar^2}\left|\int d\boldsymbol{r}'\,\frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\right| \ll 1. \tag{4.2}$$

Allora, se si può accettare la condizione (4.1), l'ampiezza di diffusione (2.28) viene scritta nell'*approssimazione di Born* [10]

$$f_B(\theta,\phi) = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2}\int d\boldsymbol{r}\,e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r}), \tag{4.3}$$

dove

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_r \tag{4.4}$$

[10] Anche quella che viene oggi indicata come approssimazione di Born, fu da lui proposta nei lavori citati alla n. 18 p. 101.

è l'opposto del *momento trasferito* dal proiettile al bersaglio. Nel caso dell'urto elastico qui considerato è

$$q^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}. \tag{4.5}$$

La (4.3) mostra che nell'approssimazione di Born l'ampiezza di diffusione fornisce una mappa del potenziale attraverso la sua trasformata di Fourier: una conoscenza della distribuzione angolare per tutti i valori di $\boldsymbol{q}$ permetterebbe l'inversione di Fourier e quindi la determinazione di $V(\boldsymbol{r})$.

Per precisare i limiti di validità dell'approssimazione di Born è utile ricordare che il potenziale $V(\boldsymbol{r})$ è efficace entro un raggio $r \lesssim d$. Scegliendo $\boldsymbol{r} = 0$, si esalta il contributo di $V(\boldsymbol{r})$ nell'integrale. Se $kd \sim 1$, gli esponenziali nella (4.2) variano lentamente nella regione in cui $V(\boldsymbol{r})$ contribuisce all'integrale e possono essere ritenuti costanti nell'integrazione. Perciò la (4.2) diventa

$$\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \left| \int d\boldsymbol{r}' \frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} V(\boldsymbol{r}') e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'} \right| \simeq \frac{2m}{\hbar^2} \left| \frac{1}{4\pi} \int d\boldsymbol{r}' \frac{V(\boldsymbol{r}')}{r'} \right| \ll 1, \tag{4.6}$$

cioè

$$\frac{2m}{\hbar^2} d^2 \overline{V} \ll 1, \tag{4.7}$$

dove si è definita la quantità

$$\overline{V} \equiv \frac{1}{4\pi d^2} \left| \int d\boldsymbol{r} \frac{V(\boldsymbol{r})}{r} \right| \tag{4.8}$$

come una sorta di valor medio del potenziale nella sfera di raggio d. Alla luce del principio di indeterminazione la quantità

$$\frac{\hbar^2}{2md^2} \simeq E \tag{4.9}$$

rappresenta l'energia cinetica di una particella in una regione di dimensioni lineari d (cfr. Esempio IV.6.1). Perciò la (4.7) implica

$$E \gg \overline{V}, \tag{4.10}$$

cioè l'energia cinetica del proiettile relativamente al bersaglio deve essere grande rispetto all'interazione reciproca media. L'approssimazione di Born è dunque un'approssimazione di *alta energia*.

Esercizio 4.1

Definita la quantità $\lambda\!\!\!^{-} = 1/k$, che, a parte un fattore 2π, rappresenta la lunghezza d'onda del proiettile nel suo moto rispetto al bersaglio, qual è l'ordine di grandezza di $\lambda\!\!\!^{-}$ perché sia valida l'approssimazione di Born?

Esercizio 4.2

Stabilire i limiti di validità dell'approssimazione di Born per il potenziale a simmetria sferica

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \leq d, \\ 0, & r > d. \end{cases}$$

Comunque l'approssimazione di Born è applicabile in concreto con successo anche con vincoli meno restrittivi della (4.10). Infatti, come s'è detto, è un'approssimazione dello stesso tipo usato nella teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo al primo ordine. Anzi, la sezione d'urto differenziale in approssimazione di Born,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_B(\theta, \phi)|^2 = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \left| \int d\boldsymbol{r}\, e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} V(\boldsymbol{r}) \right|^2, \tag{4.11}$$

è ottenibile utilizzando la regola d'oro. Si calcoli infatti la probabilità per unità di tempo al primo ordine per la transizione dallo stato $|\boldsymbol{k}\rangle$, corrispondente all'onda piana iniziale di vettore d'onda $\boldsymbol{k}$, allo stato $|\boldsymbol{k}'\rangle$ di onda piana finale di vettore d'onda $\boldsymbol{k}'$, con $|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}'|$, $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'$:

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \boldsymbol{k}'|V|\boldsymbol{k}\rangle|^2 d\rho. \tag{4.12}$$

Nella (4.12) tale probabilità di transizione è valutata per una densità degli stati finali $d\rho$ riferita all'unità di volume e per impulsi finali $\boldsymbol{k}'$ diretti nell'angolo solido $d\Omega$. Secondo la (XI.4.21), dopo aver eseguito l'integrazione sull'energia, risulta:

$$d\rho = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} mp\, d\Omega, \tag{4.13}$$

dove $p = \hbar k$ $(= \hbar k')$. Pertanto la sezione d'urto differenziale si ottiene riferendo la (4.12) all'angolo solido $d\Omega$ e dividendo per il flusso di particelle incidenti, $p/m = \hbar k/m$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{p/m} \frac{dw}{d\Omega} = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} |\langle \boldsymbol{k}'|V|\boldsymbol{k}\rangle|^2. \tag{4.14}$$

Esplicitando l'elemento di matrice di V nella rappresentazione delle posizioni, l'espressione (4.14) è identica alla (4.11). [11]

Esempio 4.1

Si consideri un potenziale a simmetria sferica: $V(\boldsymbol{r}) \equiv V(r)$. In tal caso è

$$\langle \boldsymbol{k}'|V|\boldsymbol{k}\rangle = \int d\boldsymbol{r}\, e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} V(\boldsymbol{r}) = 4\pi \int_0^\infty dr\, r^2 V(r) \frac{\sin qr}{qr}. \tag{4.15}$$

[11] Coerentemente con l'ipotesi di flusso incidente data da p/m, gli stati $|\boldsymbol{k}\rangle$ nella (4.14) sono normalizzati in modo da corrispondere alle onde piane $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ nella rappresentazione delle posizioni.

Si assuma inoltre la seguente espressione esplicita di $V(r)$:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} e^{-r/r_0}, \tag{4.16}$$

che può rappresentare il potenziale coulombiano tra due particelle di carica $Z_1 e$, $Z_2 e$, rispettivamente, con un'azione di smorzamento a distanze dell'ordine di r_0. Così il potenziale (4.16) soddisfa la condizione di applicabilità (1.8) della presente teoria dei processi d'urto. Il *potenziale coulombiano schermato* (4.16) si riduce a quello ordinario nel limite $r_0 \to \infty$. A un potenziale con questo tipo di dipendenza da r si arriva nella teoria di Yukawa delle forze nucleari, secondo la quale l'interazione tra due nucleoni avviene con lo scambio di un mesone (eq. (X.10.12)). In tale teoria, $r_0 = \hbar/mc$, dove m è la massa del pione scambiato. Il raggio d'azione del potenziale è dunque tanto più piccolo, quanto maggiore è la massa del bosone scambiato: per un pione carico, la cui massa è mc^2 = 139.57 MeV, risulta $r_0 \simeq 1.5 \times 10^{-15}$ m = 1.5 fm, mentre per i bosoni W e Z^0 si ha rispettivamente $mc^2 \simeq 80$ GeV e $mc^2 \simeq 91$ GeV, cui corrisponde $r_0 \simeq 2 \times 10^{-3}$ fm.

Allora col potenziale (4.16) la (4.15) diventa

$$\int d\boldsymbol{r}\, e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} V(\boldsymbol{r}) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{q^2 + r_0^{-2}} \underset{r_0 \to \infty}{\longrightarrow} \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{q^2}. \tag{4.17}$$

Il risultato (4.17) può essere considerato la trasformata di Fourier del potenziale coulombiano, che per via normale non è possibile ricavare a causa della sua divergenza in $r = 0$. [12] Adottando l'espressione (4.17) nel calcolo della sezione d'urto differenziale, si ottiene:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{m Z_1 Z_2 e^2}{2\hbar^2 k^2 \sin^2 \theta/2}\right]^2, \tag{4.18}$$

Questo risultato è noto come *formula di Rutherford*, in quanto già ottenuto in una trattazione classica da Rutherford nell'interpretare i risultati della diffusione di particelle α. [13] È da rilevare che l'approssimazione di Born fornisce in questo caso un risultato esatto. La (4.18) è fortemente piccata in avanti ($\theta = 0$), ma possiede valori non trascurabili anche a grandi angoli ($\theta \gtrsim \frac{1}{2}\pi$). Questo fatto indusse Rutherford a supporre che gli atomi abbiano un nucleo centrale che alle particelle α incidenti appare puntiforme rispetto alle dimensioni dell'intero atomo. Se il bersaglio fosse una sfera con carica uniformemente distribuita, sarebbe impedita la diffusione a grandi angoli, come nel modello atomico di J.J. Thomson, in cui elettroni e protoni spaziano nello stesso volume. Con l'ipotesi di un nucleo atomico concentrato, responsabile della diffusione, e di elettroni esterni, semplici spettatori inerti, si ottiene invece la (4.18) che riproduce i dati sperimentali di Geiger e Marsden. [14]

---

[12] G. Wentzel: *Zwei Bemerkungen über die Zerstreuung korpuskularer Strahlen als Beugungerscheinung [Due osservazioni sulla diffusione di raggi corpuscolari come fenomeno di diffrazione]*, Zeitschrift für Physik **40** (1926) 590–593.

[13] E. Rutherford: *loc. cit.* (cfr. n. 15 p. 58).

[14] H. Geiger e E. Marsden: *loc. cit.* (cfr. n. 15 p. 58); *The laws of deflection of α-particles through large angles [Le leggi della deflessione di particelle α a grandi angoli]*, Philosophical Magazine **25** (1913) 604–623.
J.J. Thomson: *loc. cit.* (cfr. n. 14 p. 58).

XII.5 Il metodo dello sviluppo in onde parziali

Nel caso di potenziale a simmetria sferica il calcolo dell'ampiezza di diffusione (2.28) o (2.29) può essere sviluppato senza approssimazioni con il metodo dello sviluppo in onde parziali. Esso consiste nello sviluppare la funzione d'onda sulla base delle soluzioni dell'equazione agli autovalori che siano anche autofunzioni del momento angolare.

Per l'onda piana vale in generale lo sviluppo (V.6.8),

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr) Y_{lm}(\theta,\phi) Y^*_{lm}(\alpha,\beta), \tag{5.1}$$

dove (θ,ϕ) sono gli angoli polari di $\boldsymbol{r}$, (α,β) quelli di $\boldsymbol{k}$ e $j_l(kr)$ è una funzione di Bessel sferica,

$$j_l(x) = (-)^l x^l \left(\frac{d}{xdx}\right)^l \frac{\sin x}{x}, \tag{5.2}$$

che possiede i seguenti andamenti asintotici (cfr. Esempio B.2):

$$j_l(x) \sim \frac{x^l}{(2l+1)!!}, \qquad x \ll l, \tag{5.3}$$

$$j_l(x) \sim \frac{1}{x}\sin(x - \tfrac{1}{2}l\pi), \qquad x \gg l. \tag{5.4}$$

Per il sistema di riferimento scelto, con z parallelo a $\boldsymbol{k}$, $\alpha = 0$, si ha

$$Y_{lm}(0,\beta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\,\delta_{m0}. \tag{5.5}$$

Siccome

$$Y_{l0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\,P_l(\cos\theta), \tag{5.6}$$

si può riscrivere la (5.1) nella forma

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\theta). \tag{5.7}$$

Se il potenziale è a simmetria sferica, anche per la soluzione del problema d'urto si può utilizzare uno sviluppo in onde parziali del tipo (5.7):

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{kr}\sum_{l}^{\infty} i^l (2l+1) R_l(r) P_l(\cos\theta), \tag{5.8}$$

dove $R_l(r)/kr$ è la parte radiale della funzione $\Psi(\boldsymbol{r})$. La funzione $R_l(r)$ soddisfa l'equazione radiale dell'equazione di Schrödinger stazionaria (V.5.12),

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right] R_l(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) R_l(r), \tag{5.9}$$

in cui l'autovalore di energia $E = \hbar^2 k^2/2m$ è positivo. Naturalmente occorre imporre alla funzione radiale condizioni di regolarità all'origine. Per potenziali $V(r) \sim 1/r^{1+\epsilon}$, ciò comporta che per $r \to 0$ sia $R_l(r) \sim r^{l+1}$ e quindi

$$R_l(0) = 0. \tag{5.10}$$

Però per conoscere l'ampiezza di diffusione non è necessario risolvere la (5.9): basta conoscere l'andamento asintotico della $R_l(r)$ a grandi r. Questo si può ottenere riconoscendo che $R_l(r)/kr$ deve ridursi a $j_l(kr)$ per $V(r) \equiv 0$. Per grandi r l'andamento asintotico (5.4) della funzione di Bessel sferica,

$$j_l(kr) \sim \frac{1}{kr} \sin(kr - \tfrac{1}{2} l\pi) = \frac{i}{2kr}\left[e^{-i(kr - l\pi/2)} - e^{i(kr - l\pi/2)}\right], \tag{5.11}$$

risulta somma di un contributo di onda sferica entrante e di uno di onda sferica uscente. Nel passaggio dal caso libero al caso dell'urto l'effetto del potenziale si traduce in una variazione di flusso uscente. Perciò l'onda sferica uscente viene modificata dal potenziale attraverso un fattore S_l, in generale complesso, mentre l'onda entrante risulta inalterata:

$$\frac{1}{kr} R_l(r) \sim \frac{i}{2kr}\left[e^{-i(kr - l\pi/2)} - S_l e^{i(kr - l\pi/2)}\right]. \tag{5.12}$$

La (5.12) può anche riscriversi nella forma

$$\frac{1}{kr} R_l(r) \sim \frac{1}{kr} \sin(kr - \tfrac{1}{2} l\pi) + \frac{i}{2k}(-i)^l (1 - S_l) \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{5.13}$$

che mette meglio in evidenza la modifica introdotta dal potenziale rispetto al caso libero. Infatti, il primo termine della (5.13) è il contributo asintotico l-esimo (5.11) all'onda piana incidente, mentre il secondo termine rappresenta il contributo l-esimo all'ampiezza di diffusione. Si ha dunque

$$f(\theta, \phi) \equiv f(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - S_l) P_l(\cos\theta). \tag{5.14}$$

La dipendenza da ϕ scompare nell'ampiezza di diffusione per la particolare simmetria cilindrica attorno all'asse z imposta dalle condizioni sperimentali: fascio incidente nella direzione z con un potenziale che è anche invariante per rotazioni intorno all'asse z.

Se l'urto è puramente elastico, c'è conservazione di flusso, per cui $|S_l| = 1$. Si può allora porre

$$S_l = e^{2i\delta_l}, \tag{5.15}$$

$$S_l - 1 = 2ie^{i\delta_l} \sin \delta_l. \tag{5.16}$$

Inoltre dalla (5.12) con la (5.15) si ottiene

$$R_l(r) \sim e^{i\delta_l} \sin(kr - \tfrac{1}{2}l\pi + \delta_l). \tag{5.17}$$

La (5.17) indica che la presenza del potenziale che provoca l'urto puramente elastico ha l'effetto di introdurre nell'onda parziale l-esima uno sfasamento δ_l rispetto al caso libero (5.11). Tale sfasamento δ_l dipende dal potenziale (oltre che dall'energia), ma il suo calcolo non richiede esplicitamente la risoluzione della (5.9) per tutti gli r.

Con la (5.15), l'ampiezza di diffusione (5.14) si riscrive in termini di sfasamenti:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos\theta). \tag{5.18}$$

La sezione d'urto differenziale diventa

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f(\theta)|^2 \\ &= \frac{1}{k^2} \sum_l \sum_{l'} (2l+1)(2l'+1) \cos(\delta_l - \delta_{l'}) \sin\delta_l \sin\delta_{l'} P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta). \end{aligned} \tag{5.19}$$

Ricordando l'ortogonalità tra i polinomi di Legendre,

$$\int d\Omega\, P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'}, \tag{5.20}$$

si può ricavare l'espressione della sezione d'urto totale:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \tag{5.21}$$

Alla sezione d'urto totale ogni onda porta il contributo indipendente

$$\sigma_l = 4\pi \lambdabar^2 (2l+1) \sin^2 \delta_l = \pi \lambdabar^2 (2l+1) |1 - S_l|^2, \tag{5.22}$$

dove $\lambdabar = 1/k$ è, a parte un fattore 2π, la lunghezza d'onda delle particelle che subiscono l'urto elastico nel moto relativo. Il fattore $(2l+1)$ nella (5.22) tiene conto della molteplicità associata all'onda l-esima ($|m| \leq l$) e il fattore $\pi \lambdabar^2$ rappresenta l'area del cerchio di raggio

$\lambda\!\!\!^{-}$, cioè l'area della sezione offerta dal bersaglio alla radiazione incidente di lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi\lambda\!\!\!^{-}$. Quindi la sezione d'urto totale per l'urto elastico è data dalla sezione del bersaglio esplorata dalla radiazione incidente, $\pi\lambda\!\!\!^{-2}$, ridotta per un fattore che tiene conto degli sfasamenti causati dal potenziale di interazione tra proiettile e bersaglio nelle varie onde parziali. Dato che, per la (5.15), al variare dell'energia alla quale avviene l'urto elastico, gli sfasamenti δ_l variano tra 0 e π (modulo π), il massimo di σ_l si ottiene quando $\delta_l = \pi/2$. In tali condizioni, il contributo l-esimo all'ampiezza di diffusione (5.18) è puramente immaginario.

XII.6 Determinazione degli sfasamenti per l'urto elastico

Per un potenziale a simmetria sferica il metodo delle onde parziali è esatto e nel caso di urto elastico ha il pregio di fornire la sezione d'urto in termini di sfasamenti, senza il bisogno di determinare la funzione d'onda in tutti i punti dello spazio. D'altra parte la sua utilità pratica risiede nella possibilità di far intervenire un numero finito di onde parziali, possibilmente basso, e nella capacità ulteriore di calcolare direttamente gli sfasamenti.

Una limitazione sul numero di onde parziali necessarie può essere riconosciuta in termini semiclassici. Se ci si pone a distanze $r \gg d$, dove d è il raggio d'azione del potenziale, nella (5.9) risulta efficace solo il termine centrifugo repulsivo $l(l+1)/r^2$; si può allora calcolare la distanza relativa di massimo avvicinamento tra proiettile e bersaglio, utilizzando la condizione che l'energia E deve essere non inferiore al contributo centrifugo,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}, \tag{6.1}$$

e quindi

$$r \geq \frac{1}{k}\sqrt{l(l+1)}. \tag{6.2}$$

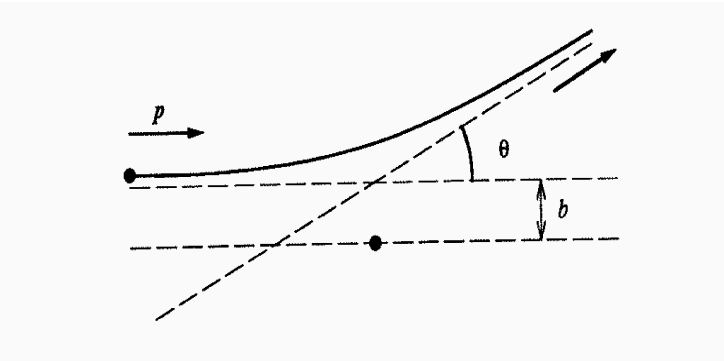

Fig. 6.1 Descrizione semiclassica dell'urto e definizione del parametro d'impatto b.

In termini classici, fissato il momento angolare con cui avviene il moto relativo, la distanza di massimo avvicinamento è legata al *parametro d'impatto* (o *d'urto*) b relativo alla traiettoria del proiettile (fig. 6.1), secondo la relazione

$$|\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}| = b\,p = b\hbar k. \tag{6.3}$$

Coinvolgendo l'autovalore del momento angolare, deve essere

$$b\hbar k \sim \hbar l, \tag{6.4}$$

che è in accordo con la (6.2). Dalla (6.4) segue che il contributo sostanziale alla sezione d'urto proviene dalle onde con

$$l \leq b\,k, \tag{6.5}$$

per le quali è sensibile l'interazione col bersaglio e apprezzabile lo sfasamento. Pertanto, per un dato potenziale, la limitazione sugli l è fissata dall'energia.

Per un'energia sufficientemente bassa potrebbe contribuire solo l'onda s ($l = 0$). In tal caso la sezione d'urto differenziale,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \lambda\!\!\!^{-2} \sin^2 \delta_0, \tag{6.6}$$

è isotropa. Se può contribuire anche l'onda p ($l = 1$) si ha:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \lambda\!\!\!^{-2} \Big[\sin^2 \delta_0 + 6 \sin\delta_0 \sin\delta_1 \cos(\delta_0 - \delta_1) \cos\theta + 9 \sin^2 \delta_1 \cos^2 \theta\Big], \tag{6.7}$$

in cui il primo termine è il puro contributo di onda s, il terzo è il puro contributo di onda p e il secondo rappresenta un termine di interferenza tra onda s e onda p. La distribuzione angolare corrispondente alla situazione (6.7) permette quindi di avere informazioni sui vari termini, con la possibilità di determinare sperimentalmente gli sfasamenti. È questo infatti il procedimento per estrarre l'informazione dai dati sperimentali. Scritta la sezione d'urto nella forma generale

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \lambda\!\!\!^{-2} \sum_m c_m \cos^m \theta, \tag{6.8}$$

si determinano i coefficienti c_m in modo da riprodurre l'andamento sperimentale. Il valore massimo di m è fissato dall'energia. I coefficienti c_m così ottenuti forniscono informazioni sugli sfasamenti delle onde coinvolte.

Esercizio 6.1

Dal confronto con i dati di un esperimento di diffusione elastica a una determinata energia si è trovato che basta limitare la somma nella (6.8) a $m = 2$, con $c_0 = 0.587$, $c_1 = 0.611$, $c_2 = 0.271$. Determinare gli sfasamenti delle onde parziali coinvolte.

Talvolta non è necessario ricorrere allo sviluppo (6.8), perché in corrispondenza di una particolare energia E_0 si presenta un picco pronunciato della sezione d'urto totale (fig. 6.2) e un esame della distribuzione angolare a questa energia indica un andamento ben descritto da un unico polinomio di Legendre, $P_l(\cos\theta)$, e quindi il prevalere della sola onda parziale l-esima. È già stato rilevato che gli sfasamenti $\delta_l(E)$, al variare dell'energia E, acquistano valori compresi tra 0 e π (modulo π) e quando assumono il valore $\pi/2$ determinano il massimo contributo alla sezione d'urto elastico per la corrispondente onda parziale l-esima. Se il passaggio di $\delta_l(E)$ attraverso il valore $\pi/2$ avviene rapidamente intorno al valore d'energia $E = E_0$, mentre tutti gli altri sfasamenti variano lentamente, il contributo dell'onda l-esima diventa dominante e fortemente piccato in corrispondenza dell'energia E_0. Si dice in tal caso che esiste una *risonanza* nell'onda parziale l-esima.

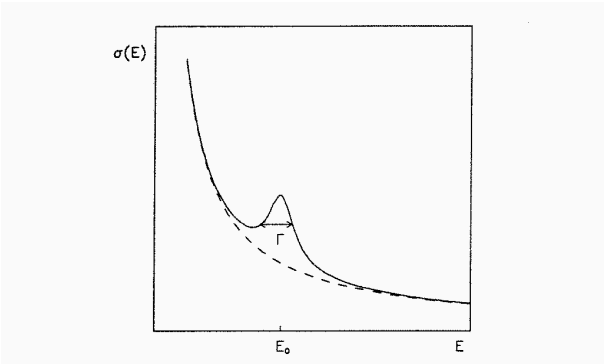

Fig. 6.2 Andamento risonante della sezione d'urto in funzione dell'energia.

Ricorrendo all'identità

$$e^{i\delta_l}\sin\delta_l = \frac{1}{\cot\delta_l - i} \tag{6.9}$$

e tenendo presente che, mentre δ_l varia tra 0 e π, la cotangente varia tra $+\infty$ e $-\infty$ e passa per lo zero in corrispondenza di E_0, nell'intorno di E_0 si può sviluppare la cotangente in serie di potenze di $E - E_0$, fermandosi al termine lineare:

$$\cot\delta_l \sim -\frac{2}{\Gamma}(E - E_0), \tag{6.10}$$

con

$$-\frac{2}{\Gamma} \equiv \frac{d}{dE}\cot\delta_l\Big|_{E=E_0} = -\frac{d\delta_l(E)}{dE}\Big|_{E=E_0}. \tag{6.11}$$

Con questa approssimazione l'ampiezza di diffusione per l'onda l-esima che compare nella (5.18) può scriversi

$$f_l(\theta) = -\frac{1}{k}(2l+1)\frac{\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2}P_l(\cos\theta). \tag{6.12}$$

Di conseguenza, il contributo l-esimo alla sezione d'urto totale risulta

$$\sigma_l = 4\pi \lambda\!\!\!^{-2}(2l+1)\frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2+\Gamma^2/4}. \tag{6.13}$$

La forma del picco di σ_l, centrato in $E = E_0$, è descritta da una *lorentziana*, la cui larghezza a mezza altezza è fissata da Γ.

Questa espressione di σ_l è la *formula di Breit-Wigner* [15] per una risonanza in $E = E_0$. Data l'approssimazione (6.10), essa è valida solo nell'intorno di $E = E_0$.

Da un punto di vista fisico la presenza di una risonanza nella sezione d'urto causata dall'onda parziale l-esima può essere interpretata come la formazione di uno stato metastabile in onda l tra proiettile e bersaglio, con vita media data da $T = \hbar/\Gamma$, come già discusso al paragrafo IV.4.

Da un punto di vista teorico generale, la determinazione degli sfasamenti implica la conoscenza del potenziale $V(r)$ che compare nella (5.9). Si può procedere nel modo seguente. Siano date la (5.9),

$$\frac{d^2R_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2}V(r)\right]R_l = 0, \tag{6.14}$$

e la corrispondente equazione per il caso libero,

$$\frac{d^2g_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]g_l = 0, \tag{6.15}$$

con le condizioni

$$R_l(0) = 0, \tag{6.16}$$

$$g_l(kr) = krj_l(kr), \qquad g_l(0) = 0. \tag{6.17}$$

Moltiplicata la (6.15) per R_l e la (6.14) per g_l, le si sottraggano membro a membro e si integri il risultato tra 0 e ρ. Si ottiene

$$\left[g_l\frac{dR_l}{dr} - R_l\frac{dg_l}{dr}\right]_{r=\rho} = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\rho dr\, g_l(r)V(r)R_l(r). \tag{6.18}$$

Inserendo gli andamenti asintotici per $kr \gg l$ delle due funzioni coinvolte, g_l e R_l, cioè

$$g_l(kr) \sim \sin(kr - \tfrac{1}{2}l\pi), \qquad R_l(r) \sim e^{i\delta_l}\sin(kr - \tfrac{1}{2}l\pi + \delta_l), \tag{6.19}$$

[15] Gregory Breit (1899–1981) e E.P. Wigner: *Capture of Slow Neutrons [Cattura di neutroni lenti]*, Physical Review **49** (1936) 519–531.

per ρ sufficientemente grande la (6.18) fornisce lo sfasamento δ_l tramite la relazione

$$k\, e^{i\delta_l} \sin\delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\rho dr\, g_l(r)V(r)R_l(r). \tag{6.20}$$

Esempio 6.1

Oltre alla conoscenza di $V(r)$, il calcolo dell'integrale nella (6.20) richiede quella di R_l limitatamente all'intervallo $(0,\rho)$, definito in pratica dal raggio d'azione del potenziale $V(r)$. Si può allora cercare una stima dello sfasamento utilizzando l'approssimazione di Born, senza risolvere esplicitamente la (6.14) per R_l. Ciò significa sostituire R_l con g_l nell'equazione (6.20):

$$k\, e^{i\delta_l} \sin\delta_l \simeq -\frac{2mk^2}{\hbar^2}\int_0^\rho dr\, r^2 V(r)[j_l(kr)]^2. \tag{6.21}$$

Utilizzando la (6.21), si può verificare che gli sfasamenti vanno rapidamente decrescendo al crescere di l con l'energia. Si assuma infatti per semplicità un potenziale del tipo

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \le d, \\ 0, & r > d. \end{cases} \tag{6.22}$$

Per $kd \ll 1$, come nell'ipotesi di bassa energia, e tenendo presente la (5.3), si può riscrivere la (6.21) nella forma

$$e^{i\delta_l} \sin\delta_l \simeq \frac{2md^2}{\hbar^2} V_0 \frac{(kd)^{2l+1}}{(2l+3)\,[(2l+1)!!]^2}. \tag{6.23}$$

Per l'onda s si ottiene

$$\sin\delta_0 \simeq \frac{2md^2}{\hbar^2} V_0 \tfrac{1}{3} kd, \tag{6.24}$$

che permette l'ulteriore approssimazione: $\sin\delta_0 \simeq \delta_0$. Per l'onda p si ha

$$\sin\delta_1 \simeq \delta_1 \simeq \delta_0 \frac{(kd)^2}{15} \ll \delta_0, \tag{6.25}$$

e così via per le onde successive, i cui sfasamenti sono via via ridotti ogni l successivo di un fattore $(kd)^2$.

Esempio 6.2

Si presenta qui un caso estremo di bassa energia per cui nella diffusione elastica contribuisce solo l'onda s ($l = 0$). Quindi la funzione radiale per l'urto elastico da potenziale a simmetria sferica soddisfa l'equazione

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right) R_0(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) R_0(r), \tag{6.26}$$

con la condizione

$$R_0(0) = 0. \tag{6.27}$$

A grandi r l'andamento asintotico è

$$R_0(r) \sim C \sin(kr + \delta_0). \tag{6.28}$$

Allora, per il potenziale (6.22) e con le definizioni

$$K^2 = k^2 + K_0^2, \qquad K_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \tag{6.29}$$

la soluzione della (6.26) risulta

$$R_0(r) = C_1 \sin(Kr), \quad r \leq d. \tag{6.30}$$

Lo sfasamento δ_0 è ottenibile imponendo la continuità della funzione e della sua derivata in $r = d$ tra la parte interna al potenziale e quella che si riferisce all'andamento asintotico. Ciò equivale a imporre la continuità della derivata logaritmica di R_0 in $r = d$, cioè

$$k \cot(kd + \delta_0) = K \cot Kd \equiv D^{-1}, \tag{6.31}$$

da cui

$$kD = \tan(kd + \delta_0)$$

e quindi

$$\delta_0 = \tan^{-1}(kD) - kd. \tag{6.32}$$

Per l'ipotesi di bassa energia, $kd \ll 1$, la (6.32) può essere riscritta

$$\tan \delta_0 \simeq k(D - d) = kd\left[\frac{\tan Kd}{Kd} - 1\right]. \tag{6.33}$$

Noto lo sfasamento, si può calcolare la sezione d'urto. Tenendo presente che δ_0 è piccolo, per cui si può confondere $\sin \delta_0$ con $\tan \delta_0$, si ha

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 \simeq 4\pi(D - d)^2 = 4\pi d^2 \left[1 - \frac{\tan Kd}{Kd}\right]^2. \tag{6.34}$$

Se si verifica la condizione

$$\tan Kd = Kd, \tag{6.35}$$

la sezione d'urto elastico (6.34) si annulla. Ciò è noto come *effetto Ramsauer*, [16] dal nome di chi nel 1921 notò che nell'urto elastico di elettroni da atomi di gas inerti, come Ar, Kr, Xe, la sezione d'urto è praticamente nulla in corrispondenza di un'energia di 0.7 eV degli elettroni incidenti. La condizione (6.35) si realizza allora per tale energia e ciò fornisce informazioni sulla profondità V_0 e sul raggio d'azione d del potenziale (6.22).

[16] Karl Ramsauer (1879–1955): *Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen [Sezione d'urto di molecole di gas sottoposte a elettroni lenti]*, Annalen der Physik **64** (1921) 513–540; **66** (1921) 546–558; **72** (1923) 345–352.

In generale però è

$$\tan Kd \neq Kd \tag{6.36}$$

e la sezione d'urto non si annulla, ma anzi può essere riscritta nella forma

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 \simeq 4\pi a^2, \tag{6.37}$$

dove a prende il nome di *lunghezza di diffusione* (= *scattering length*). Il significato della lunghezza di diffusione è quello delle dimensioni lineari del bersaglio, efficaci a bassa energia nel determinare la sezione d'urto elastico. Da un punto di vista matematico, la lunghezza di diffusione è deducibile dall'estrapolazione verso l'origine dell'andamento asintotico (6.28) di $R_0(r)$,

$$R_0(r) \sim C \sin(kr + \delta_0) = C \sin \delta_0 (\cos kr + \cot \delta_0 \sin kr).$$

Siccome $kr \ll 1$, si può porre

$$R_0(r) \sim C \sin \delta_0 \left(1 - \frac{r}{a}\right), \tag{6.38}$$

dove si è definito

$$\tan \delta_0 \equiv -ka. \tag{6.39}$$

Dalla (6.39) segue la (6.37). Dunque la lunghezza di diffusione è determinata dal valore di r che azzera l'estrapolazione verso l'origine della parte asintotica di $R_0(r)$.

Esempio 6.3

Nell'interpretazione della (6.37) si possono distinguere vari casi, a seconda del valore di Kd, e quindi della profondità della buca di potenziale.

a) $0 < Kd < \frac{\pi}{2}$

Dalla (6.33) segue $\delta_0 > 0$ e quindi dalla (6.39) è $a < 0$. La situazione, illustrata in fig. 6.3, indica che in tali condizioni non si può instaurare uno stato legato tra proiettile e bersaglio, mentre è possibile l'urto elastico.

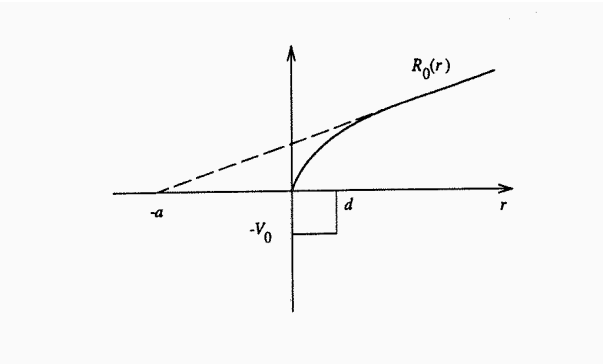

Fig. 6.3 Una lunghezza di diffusione negativa corrisponde a uno stato che descrive la diffusione.

b) $Kd = \dfrac{\pi}{2}$

Ciò comporta $\delta_0 \to \pi/2$ e quindi anche $a \to -\infty$ (fig. 6.4), $\sigma \to \infty$, con la conseguenza che nel limite di energia che tende a zero si può avere anche uno stato legato tra proiettile e bersaglio in onda s: ciò provoca un andamento risonante nella sezione d'urto. In generale la risonanza si verifica per

$$Kd = (2n+1)\frac{\pi}{2}$$

e sono possibili stati legati in onda s, di cui il primo per $E \simeq 0$. [17]

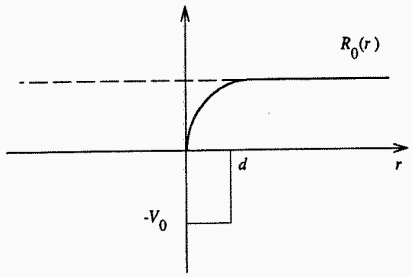

Fig. 6.4 Stato risonante.

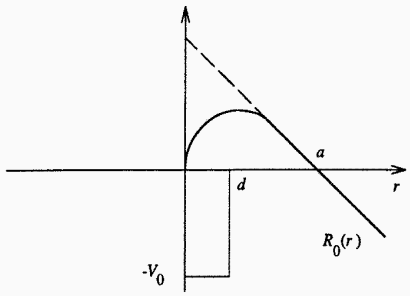

Fig. 6.5 Una lunghezza di diffusione positiva permette la formazione di uno stato legato.

[17] È questo un caso particolare del *teorema di Levinson*: esso stabilisce che il numero n_l di stati legati in onda l, possibili per un dato potenziale, è dato dalla relazione: $\delta_l(0) - \delta_l(\infty) = n_l\pi$, dove gli sfasamenti $\delta_l(E)$ sono calcolati a energia uguale a 0 e ad altissima energia. D'altra parte è ragionevole supporre $\delta_l(\infty) = 0$, per cui $\delta_l(0)$ fornisce direttamente n_l.
Norman Levinson (1912–1975): *On the Uniqueness of the Potential in a Schrödinger Equation for a Given Asymptotic Phase [Unicità del potenziale in un'equazione di Schrödinger per una data fase asintotica]*, Matematisk-Fysiske Meddelelser det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab **25** (1949), n. 9, pp. 1–29.

c) $\frac{\pi}{2} < Kd < \pi$

In questo caso $\delta_0 < 0$ e quindi $a > 0$ (fig. 6.5). L'estrapolazione all'origine, (6.38), corrisponde in questo caso a una funzione che per $r \gg d$ possiede un andamento asintotico del tipo $e^{-r/a} \sim e^{-kr}$, tipico di uno stato legato.

Esempio 6.4

Le considerazioni degli Esempi 6.2 e 6.3 si possono applicare al sistema nucleone-nucleone. Lo studio della diffusione a bassa energia consente di verificare che l'unico sistema legato possibile per l'urto neutrone-protone è quello per lo stato simmetrico di spin $^3S_1$ (tripletto, $S = 1$), che può dare origine allo stato fondamentale del deuterio: in tal caso la lunghezza di diffusione è

$$a_t = 5.419(7) \text{ fm}.$$

Invece lo stato antisimmetrico di spin $^1S_0$ (singoletto, $S = 0$) per l'urto neutrone-protone fornisce una lunghezza di diffusione negativa,

$$a_s = -23.740(20) \text{ fm}.$$

Anche il sistema protone-protone e il sistema neutrone-neutrone hanno una lunghezza di diffusione negativa: [18]

$$a_p = -7.8149(29) \text{ fm},$$
$$a_n = -18.9(4) \text{ fm}.$$

XII.7 Diffusione con assorbimento

Il metodo delle onde parziali fin qui è stato utilizzato nel caso di urto puramente elastico. Ciò implica la definizione di sfasamento dell'onda diffusa tramite la posizione (5.15). Essa corrisponde al fatto che tutte le particelle incidenti hanno solo due possibilità: o proseguono indisturbate oltre il bersaglio, oppure vengono deflesse conservando la loro energia cinetica iniziale. Globalmente il flusso entrante uguaglia il flusso uscente. Se, accanto all'urto elastico, può avvenire anche una diffusione anelastica, in quanto cambia semplicemente l'energia cinetica della particella diffusa, oppure si verificano reazioni di vario tipo che coinvolgono proiettile e bersaglio, allora in un esperimento atto a rivelare solo l'urto elastico si ha perdita di flusso rispetto a quello incidente. Ciò significa che il

[18] Rispetto alle altre lunghezze di diffusione la minore precisione del valore di a_n, ricavato dall'analisi delle reazioni $D(\pi^-, \gamma)2n$ e $D(n, p)2n$, è dovuta alle difficoltà che si incontrano nella rivelazione di particelle neutre e nell'estrarre il contributo dei neutroni per sotttrazione da quello dei protoni in un processo d'urto su deuterio. Tutti i valori numerici citati in questo Esempio sono valori sperimentali tratti dalla compilazione esposta in Tab. XIV del seguente lavoro.
R. Machleidt: *High-precision, charge-dependent Bonn nucleon-nucleon potential [Potenziale nucleone-nucleone di Bonn dipendente dalla carica e ad alta precisione]*, Physical Review C **63** (2001) 024001.

coefficiente S_l dell'onda sferica uscente nella (5.12) ha in generale modulo inferiore o al massimo uguale a uno, cioè

$$|S_l| \leq 1.$$

Volendo preservare il concetto di sfasamento, si può porre

$$S_l = \eta_l e^{2i\delta_l}, \qquad 0 \leq \eta_l \leq 1. \tag{7.1}$$

Il coefficiente reale η_l, detto *parametro di anelasticità*, permette di tenere conto della perdita di flusso nel canale elastico provocata dai processi anelastici. Se non vengono singolarmente osservati, questi hanno solo un effetto di assorbimento, che per ogni onda l è uguale a $(1 - \eta_l^2)$.

L'ampiezza di diffusione elastica in presenza di assorbimento deriva dalla (5.14) mediante la (7.1):

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l P_l(\cos\theta), \tag{7.2}$$

dove

$$a_l = \tfrac{1}{2} i(1 - S_l) = \tfrac{1}{2} i(1 - \eta_l \cos 2\delta_l - i\eta_l \sin 2\delta_l). \tag{7.3}$$

Dalle (5.21) e (5.22) con la (7.1), la sezione d'urto elastico è:

$$\begin{aligned} \sigma_{el} &= \pi \lambda\!\!\!^{-2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)|1 - S_l|^2 \\ &= \pi \lambda\!\!\!^{-2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 + \eta_l^2 - 2\eta_l \cos 2\delta_l). \end{aligned} \tag{7.4}$$

Siccome per ogni onda $(1 - \eta_l^2)$ rappresenta la perdita di flusso nel canale elastico e quindi il flusso relativo ai processi anelastici, si può ottenere la sezione d'urto totale per il complesso di tutti i processi anelastici con la seguente espressione:

$$\sigma_{anel} = \pi \lambda\!\!\!^{-2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \eta_l^2). \tag{7.5}$$

La sezione d'urto totale, somma del contributo elastico (7.4) e di tutto il contributo anelastico (7.5), risulta

$$\sigma_{tot} = \sigma_{el} + \sigma_{anel} = 2\pi \lambda\!\!\!^{-2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \eta_l \cos 2\delta_l). \tag{7.6}$$

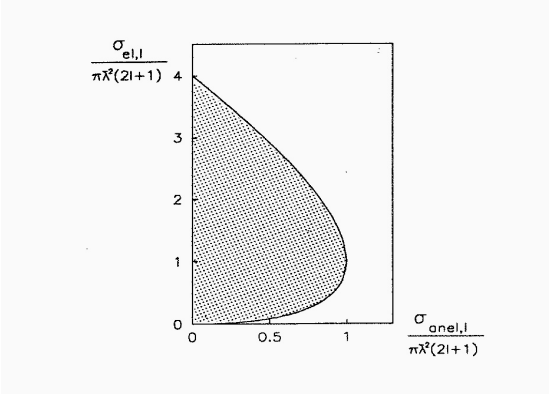

Fig. 7.1 La regione ombreggiata corrisponde alle situazioni possibili in presenza di diffusione anelastica.

È interessante considerare i contributi dell'onda l-esima alle sezioni d'urto elastica e anelastica (fig. 7.1). Per le (7.4) e (7.5) si trova

$$\sigma_{el,l} = \pi \lambda\!\!\!^{-2}(2l+1)(1+\eta_l^2 - 2\eta_l \cos 2\delta_l) \leq 4\pi \lambda\!\!\!^{-2}(2l+1), \tag{7.7}$$

$$\sigma_{anel,l} = \pi \lambda\!\!\!^{-2}(2l+1)(1-\eta_l^2) \leq \pi \lambda\!\!\!^{-2}(2l+1). \tag{7.8}$$

Si possono trarre alcune conseguenze:

a) ogni reazione, o comunque ogni processo anelastico ($\eta_l < 1, \sigma_{anel} \neq 0$), è sempre accompagnato da urto elastico ($\sigma_{el} \neq 0$);
b) il massimo del contributo elastico (7.7) è ottenibile solo in assenza di processi anelastici ($\eta_l = 1$). Esso è quattro volte maggiore del massimo del contributo anelastico totale (7.8), in conseguenza della coerenza tra onda incidente e onda diffusa nel canale elastico che produce interferenza costruttiva;
c) il massimo di $\sigma_{anel,l}$ si ottiene per $\eta_l = 0$. In tal caso risulta

$$\sigma_{anel,l} = \sigma_{el,l} = \pi \lambda\!\!\!^{-2}(2l+1) \qquad (\eta_l = 0). \tag{7.9}$$

Come si può verificare con l'aiuto della fig. 7.2, tale risultato rappresenta l'area della zona trasversale l-esima offerta dal bersaglio al fascio incidente di lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi \lambda\!\!\!^{-}$:

$$\pi \lambda\!\!\!^{-2}(l+1)^2 - \pi \lambda\!\!\!^{-2} l^2 = \pi \lambda\!\!\!^{-2}(2l+1).$$

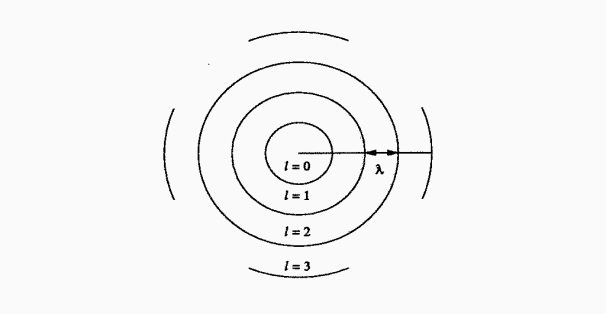

Fig. 7.2 Il bersaglio è visto dal fascio incidente secondo corone circolari di ordine l.

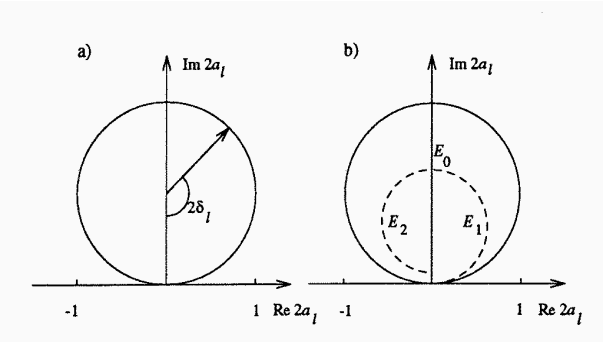

Fig. 7.3 Grafico di Argand per la rappresentazione dell'ampiezza di diffusione: a) caso puramente elastico, b) risonanza di Breit-Wigner nel caso anelastico.

Esempio 7.1

L'ampiezza di diffusione (7.3) per l'onda parziale l-esima può essere utilmente rappresentata nel piano complesso ($2\,\mathrm{Re}\,a_l, 2\,\mathrm{Im}\,a_l$) ricorrendo al cosiddetto *grafico di Argand* [19] (fig. 7.3). Per l'urto puramente elastico ($\eta_l = 1$), i punti del grafico giacciono su di una circonferenza di raggio unitario con centro in $a_l = +i$ e sono individuati dall'angolo $2\delta_l$. Al crescere dello sfasamento δ_l con l'energia, la circonferenza viene ripetutamente percorsa in senso antiorario.

[19] G. Höhler, G. Hebel e J. Zwingerberger: *Applications of the Dispersion Relations for πN Forward Scattering [Applicazione delle relazioni di dispersione per la diffusione in avanti πN]*, in *The International Conference on Elementary Particles* (Aix-en-Provence, 1961), ed. E. Cremieu-Alcan, P. Falk-Vairant e O. Lebey, CEA, Saclay, 1962, vol. 1, pp. 485–486.
Il nome deriva da quello del matematico svizzero Jean Robert Argand (1768–1822) che inventò la rappresentazione geometrica dei numeri complessi, disponendo le radici n-esime dell'unità su di una circonferenza di raggio unitario. J.R. Argand: *Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques*, Parigi, 1806. Il libro apparve anonimo e fu ristampato col nome dell'autore solo nel 1874.

Se c'è una risonanza di Breit-Wigner all'energia E_0, e quindi per la (6.12)

$$a_l = -\frac{\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2}, \tag{7.10}$$

in condizioni di risonanza allo sfasamento $\delta_l = \frac{1}{2}\pi$ corrisponde il punto più alto del cerchio, mentre i punti che si ottengono per $\delta_l = \frac{1}{4}\pi$, cioè quando $E = E_1 = E_0 - \frac{1}{2}\Gamma$, e per $\delta_l = \frac{3}{4}\pi$, cioè quando $E = E_2 = E_0 + \frac{1}{2}\Gamma$, corrispondono al primo e al terzo quarto di circonferenza, determinando con la loro posizione il valore di Γ: $\Gamma = E_2 - E_1$.

In presenza di anelasticità ($\eta_l < 1$), al variare dell'energia i punti del grafico descrivono una traiettoria spiraleggiante contenuta all'interno del cerchio unitario elastico. Nel caso ideale di un'unica risonanza di Breit-Wigner in presenza di anelasticità, il punto corrispondente alla risonanza ($\delta_l = \frac{1}{2}\pi$) è quello più alto di una circonferenza di raggio $\eta_l(E_0)$, centrata sull'asse immaginario e contenente la spirale tracciata in senso antiorario al crescere dell'energia. Nel caso più generale anelastico, la risonanza può essere accompagnata da contributi non risonanti, lentamente variabili con l'energia, che modificano la situazione alterando il comportamento dell'ampiezza di diffusione e della corrispondente traiettoria nel piano complesso. Ciò rende più difficoltosa l'estrazione dal grafico di Argand del parametro di anelasticità e della posizione e della larghezza della risonanza stessa.

Esempio 7.2

A titolo di esempio si consideri la diffusione da parte di un disco nero di raggio d a bordi nitidi. Ciò significa che il disco assorbe totalmente tutte le onde che vi incidono fino a un certo valore massimo L di l:

$$\eta_l = 0, \qquad l \leq L. \tag{7.11}$$

La condizione di bordo nitido permette di fissare L mediante la considerazione che il parametro di impatto massimo efficace deve essere d, cioè

$$L = kd. \tag{7.12}$$

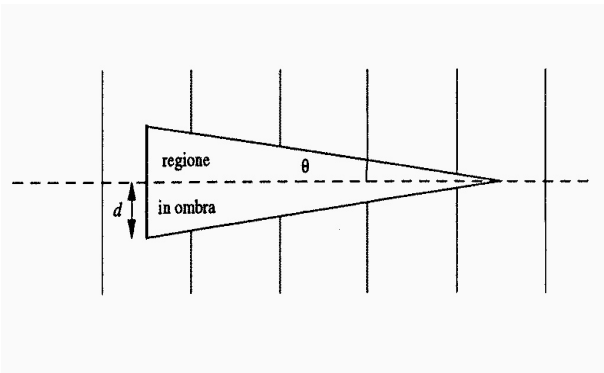

Fig. 7.4 Effetto ombra.

La condizione (7.11) tuttavia non esclude la possibilità di urto elastico. Anzi come già osservato nella (7.9), le sezioni d'urto elastica (7.4) e anelastica (7.5) diventano uguali tra di loro:

$$\sigma_{el} = \sigma_{anel} = \pi \lambda\!\!\!^{-2} \sum_{l=0}^{L} (2l+1).$$

Si ha

$$\sigma_{el} = \sigma_{anel} \simeq \pi \lambda\!\!\!^{-2} L^2 = \pi d^2. \tag{7.13}$$

La sezione d'urto anelastica corrisponde all'area del disco nero e al risultato che ci si aspetta anche classicamente. Però anche in presenza di assorbimento totale fino ad una certa onda $l = L$, il contributo di diffusione elastica non è nullo. Anzi è tale da rendere la sezione d'urto totale *doppia* rispetto all'area del disco nero:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{el} + \sigma_{anel} = 2\pi d^2. \tag{7.14}$$

Il fattore 2 che compare nella (7.14) è noto come *effetto ombra* ed è di natura tipicamente ondulatoria. In una teoria classica della propagazione ondulatoria, l'ombra prodotta dal disco svanisce a grandi distanze dopo il disco e il disco non si *vede* più. Ciò avviene ad una distanza $R \sim d^2/\lambda\!\!\!^{-}$ alla quale il disco è visto da un angolo $\theta \sim d/R$. Il fenomeno si spiega con la diffusione dell'onda elastica che compensa l'ombra creata dall'assorbimento: è come se il disco emettesse onde elastiche che interferiscono col fascio incidente provocando il raddoppio della sezione d'urto totale (fig. 7.4).

XII.8 Teorema ottico per l'urto elastico

Molti risultati ottenuti nella trattazione quantistica dei processi d'urto sono riconducibili a situazioni già note nell'ottica classica. Questo fatto non stupisce se si considera che la descrizione ondulatoria del moto di particelle ha caratteristiche comuni con quella classica della propagazione di un'onda che può subire diffusione, attenuazione, assorbimento. Un esempio delle possibili analogie è costituito dal cosiddetto *teorema ottico*, il cui risultato viene qui riconosciuto nel caso dell'urto elastico per semplice confronto di relazioni scritte nei paragrafi precedenti per l'ampiezza di diffusione e la sezione d'urto totale.

Dalla (5.18), tenendo presente che i polinomi di Legendre si riducono all'unità per $\theta = 0$, segue

$$\mathrm{Im}\, f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \tag{8.1}$$

Confrontando questo risultato con la (5.21) si trova

$$\sigma = \frac{4\pi}{k}\, \mathrm{Im}\, f(0). \tag{8.2}$$

Questo risultato, noto appunto come teorema ottico, indica che la sezione d'urto totale per l'urto elastico è determinata dalla parte immaginaria dell'ampiezza di diffusione in avanti ($\theta = 0$). La sezione d'urto totale rappresenta il flusso di particelle rimosso dal fascio incidente; in ottica ciò corrisponde alla misura dell'estinzione del fascio di luce incidente e si ottiene dal rapporto tra la potenza dissipata e la potenza incidente per unità di superficie dell'oggetto illuminato. La rimozione di flusso, come misurata a grandi distanze dal bersaglio, può avvenire solo come risultato di un'interferenza distruttiva tra l'onda incidente e quella diffusa elasticamente. Il contributo di interferenza è rilevante solo per la direzione in avanti, dove c'è effettiva sovrapposizione tra l'onda incidente e quella diffusa (Esempio 1.1). Il risultato (8.2) indica che tale interferenza è lineare nella parte immaginaria dell'ampiezza di diffusione.

Il teorema ottico è stato qui riscontrato nel caso di urto puramente elastico, ma vale anche per la diffusione con assorbimento trattata nel paragrafo XII.7. A tal fine basta confrontare la (7.2) e la (7.3) per $\theta = 0$ con la (7.6) per ritrovare ancora la (8.2). Anzi il teorema ottico ha una validità del tutto generale che verrà dimostrata al paragrafo XII.13 anche in presenza di ogni processo anelastico incluso nel calcolo della sezione d'urto totale. Per ora ciò si intuisce dall'analogia con l'ottica e con l'interpretazione della sezione d'urto come flusso rimosso dal fascio incidente.

Esercizio 8.1

L'approssimazione di Born (4.3) per l'ampiezza di diffusione rispetta il teorema ottico?

Il risultato (8.2) indica anche la necessità di una parte immaginaria non nulla dell'ampiezza di diffusione elastica in avanti. Di conseguenza, l'approssimazione di Born, basata sull'ampiezza di diffusione (4.3) che per $\theta = 0$ diventa puramente reale, viola il teorema ottico. Tuttavia questa grossa difficoltà di principio non ostacola l'uso generalizzato dell'approssimazione di Born, con risultati numerici utili per il confronto con i dati sperimentali a $\theta \neq 0$. D'altra parte, misure di urto elastico ad angoli in avanti hanno un grande interesse proprio in virtù del teorema ottico, ma sono anche estremamente difficili per la necessità di distinguere tra particelle che hanno subito l'urto elastico e particelle appartenenti al fascio incidente indisturbato.

XII.9 Urto elastico di particelle identiche

Finora si sono studiati i processi d'urto senza prendere in considerazione gradi di libertà interni delle particelle in gioco. In linea di principio non è difficile tenere conto di altri numeri quantici oltre all'energia e alla quantità di moto e ciò sarà fatto in generale nei paragrafi XII.12 – XII.14. D'altra parte le particelle quantistiche, sia i bosoni che i fermioni, sono tra di loro indistinguibili. Pertanto, anche a prescindere dal loro eventuale spin, da un punto di vista sperimentale non si è in grado di distinguere tra le due situazioni in fig. 9.1 che si possono verificare quando si rivelano le particelle diffuse ad un angolo θ nel sistema del centro di massa.

In generale la descrizione deve essere invariante per lo scambio $\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$, con $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$, e quindi per $\theta \to \pi - \theta$ e $\phi \to \phi + \pi$. Allora asintoticamente la funzione d'onda non può più essere semplicemente data dalla condizione (1.9), ma deve essere una funzione simmetrica per lo scambio delle due particelle:

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \sim N\left\{e^{ikz} + e^{-ikz} + \left[f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right]\frac{e^{ikr}}{r}\right\}, \tag{9.1}$$

dove N è un fattore di normalizzazione. Se si impone $N = 1$, ognuno dei due fasci di particelle che si urtano elasticamente nel sistema del centro di massa ha flusso uguale a $\hbar k/m$.

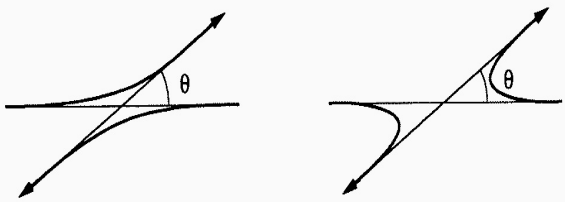

Fig. 9.1 Urto elastico di particelle identiche.

Il flusso di particelle raccolte nell'angolo solido $d\Omega$ dopo l'urto risulta

$$\frac{\hbar k}{m}|f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi)|^2 d\Omega$$

e quindi

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi)|^2. \tag{9.2}$$

Rispetto al caso di particelle distinguibili, la sezione d'urto (9.2) presenta, oltre al termine dovuto alla diffusione nella direzione indicata dagli angoli θ e ϕ, un termine prodotto dal rinculo del bersaglio nella direzione indicata dagli angoli $\pi - \theta$ e $\phi + \pi$ e un termine di interferenza, di natura squisitamente quantistica, dovuto all'effetto di scambio tra particelle identiche.

Esempio 9.1

L'effetto dell'indistinguibilità può essere meglio apprezzato riconsiderando il potenziale coulombiano schermato (4.16). In approssimazione di Born con $r_0 \to \infty$, si ha

$$f(\theta) = \frac{mZ_1Z_2e^2}{2\hbar^2k^2\sin^2\theta/2}, \qquad f(\pi-\theta) = \frac{mZ_1Z_2e^2}{2\hbar^2k^2\cos^2\theta/2}, \tag{9.3}$$

da cui

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{mZ_1Z_2e^2}{2\hbar^2k^2}\right]^2 \left[\frac{1}{\sin^4\theta/2} + \frac{1}{\cos^4\theta/2} + \frac{2}{\sin^2\theta/2\cos^2\theta/2}\right]. \tag{9.4}$$

La (9.4) è essenzialmente la *formula di Mott* [20] per l'urto elastico di particelle cariche da bersagli carichi puntiformi. Il primo termine della (9.4) è quello che già compare nella formula di Rutherford (4.18) ed è fortemente piccato in avanti; il secondo termine è dovuto al puro contributo di scambio ed è tipicamente piccato all'indietro ($\theta = \pi$), mentre il terzo termine, che proviene dall'interferenza tra quello diretto e quello di scambio, esalta la sezione d'urto a $\theta = \pi/2$ rispetto al caso in cui si trascura lo scambio.

La situazione è più complessa se si considera lo spin. Si supponga che proiettile e bersaglio siano fermioni identici con spin $s = \frac{1}{2}$. In questo caso, per la parte di spin, si possono realizzare stati di singoletto e di tripletto, in accordo con le (X.5.2) e (X.5.3). Dato che la funzione d'onda complessiva deve essere antisimmetrica, occorre combinare la parte spaziale simmetrica (antisimmetrica) con quella di spin antisimmetrica (simmetrica). Di conseguenza, la funzione d'onda nel caso degli stati di tripletto ha il seguente andamento asintotico

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \sim N\left\{e^{ikz} - e^{-ikz} + \left[f(\theta,\phi) - f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right]\frac{e^{ikr}}{r}\right\}\chi_{sm_s}, \tag{9.5}$$

mentre quella per lo stato di singoletto risulta

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \sim N\left\{e^{ikz} + e^{-ikz} + \left[f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right]\frac{e^{ikr}}{r}\right\}\chi_a. \tag{9.6}$$

---

[20] In realtà Sir Neville Francis Mott (1905–1996) ricavò un'espressione della sezione d'urto che tiene conto dell'azione del potenziale coulombiano efficace anche a grandi distanze tra proiettile e bersaglio. Di conseguenza il fascio incidente non può più essere descritto semplicemente da un'onda piana. Inoltre, considerando elettroni, occorre tenere presente anche il loro spin. La formula di Mott contiene allora, al posto del termine interferenziale $2\sin^{-2}\theta/2\cos^{-2}\theta/2$ della (9.4), il termine

$$-4\frac{\cos(\eta\ln\tan^2\theta/2)}{\sin^2\theta},$$

dove

$$\eta = \frac{mZ_1Z_2e^2}{\hbar^2k},$$

e m è la massa ridotta del sistema delle due particelle identiche.
N.F. Mott: *The collision between two electrons [L'urto di due elettroni]*, Proceedings of the Royal Society of London **A126** (1930) 259–267.
Le prime verifiche sperimentali della formula di Mott sono state ottenute da James Chadwick e Patrick Maynard Stuart Blackett (1897–1974).
J. Chadwick: *The scattering of α-Particles in Helium [La diffusione di particelle α in elio]*, Proceedings of the Royal Society of London **A128** (1930) 114–122.
P.M.S. Blackett e F.C. Champion: *The scattering of slow alpha particles by helium [La diffusione di particelle alfa lente da parte di elio]*, Proceedings of the Royal Society of London **A130** (1931) 380–388.

Corrispondentemente si ottiene la *sezione d'urto di tripletto*

$$\sigma_t = |f(\theta, \phi) - f(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2, \tag{9.7}$$

relativa al caso in cui le due particelle hanno spin parallelo ($S = 1$), e la *sezione d'urto di singoletto*

$$\sigma_s = |f(\theta, \phi) + f(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2, \tag{9.8}$$

relativa al caso in cui le due particelle hanno spin antiparallelo ($S = 0$).

Si noti che le due diverse sezioni d'urto di tripletto e di singoletto sono una pura conseguenza del principio di Pauli, senza che ci sia bisogno di una dipendenza dallo spin del potenziale responsabile della diffusione. Se tale potenziale dipende dallo spin, anche l'ampiezza di diffusione $f(\theta, \phi)$ ne viene a dipendere.

Spesso le particelle che si urtano elasticamente non sono polarizzate: ciò significa che non si osservano gli spin iniziali e finali e quindi si misura una sezione d'urto mediata sulle possibili orientazioni degli spin. Ci sono quattro stati possibili, tre con spin totale 1 e uno con spin totale 0, ugualmente probabili. Perciò la sezione d'urto mediata risulta

$$\overline{\sigma} = \tfrac{1}{4}\sigma_s + \tfrac{3}{4}\sigma_t. \tag{9.9}$$

Esercizio 9.1

Utilizzando i dati dell'Esempio 6.4, determinare la sezione d'urto media nell'urto neutrone-protone a bassa energia.

Esercizio 9.2

Dimostrare che nello spazio di spin l'ampiezza di diffusione elastica per una particella di spin $\frac{1}{2}$ ha la seguente struttura:

$$f(\theta, \phi) = g(\theta, \phi)\, \mathbb{1} + ih(\theta, \phi)\, \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{n}}, \tag{9.10}$$

dove $\hat{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{k} \times \boldsymbol{k}' / |\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{k}'|$ è il versore normale al piano di diffusione.

XII.10 Operatori di Møller

In questo paragrafo viene presentato un metodo proposto da Møller [21] per stabilire un legame tra le soluzioni ad energie positive del problema imperturbato e le soluzioni di diffusione corrispondenti allo stesso valore di energia appartenente alla porzione continua dello

[21] Christian Møller (1904–1980): *General Properties of the Characteristic Matrix in the Theory of Elementary Particles. I & II. [Proprietà generali della matrice caratteristica nella teoria delle particelle elementari. I & II.]*, Matematisk-Fysiske Meddelelser det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab **23** (1945) no. 1, pp. 1–48; **26** (1946) no. 19, pp. 1–46.

spettro della hamiltoniana totale del problema d'urto. Il risultato è ottenuto in uno schema indipendente dal tempo, ma fa uso di un operatore che è costruito a partire dall'operatore di evoluzione temporale introdotto nella descrizione di interazione,

$$U(t, t_0) = e^{iH_0 t/\hbar} e^{-iH(t-t_0)/\hbar} e^{-iH_0 t_0/\hbar}, \tag{10.1}$$

dove H e H_0 sono le hamiltoniane totale (2.1) e imperturbata, rispettivamente. Sia $|\Phi_a\rangle$ una soluzione della (2.2) corrispondente all'autovalore E_a che appartiene alla parte continua dello spettro di H_0: $|\Phi_a\rangle$ può essere considerato lo stato che descrive proiettile e bersaglio non interagenti, all'istante iniziale $t_0 < 0$. Per effetto dell'operatore di evoluzione temporale (10.1), all'istante $t = 0$ sotto l'azione dell'intera hamiltoniana H lo stato è evoluto nel modo seguente:

$$U(0, t_0)|\Phi_a\rangle = e^{iHt_0/\hbar} e^{-iH_0 t_0/\hbar} |\Phi_a\rangle = e^{-iE_a t_0/\hbar} e^{iHt_0/\hbar} |\Phi_a\rangle. \tag{10.2}$$

L'idea di Møller è che quando $t_0 \to -\infty$ la (10.2) produce un autostato $|\Psi\rangle$ dell'intera hamiltoniana H, con le giuste proprietà asintotiche imposte dal problema d'urto.

Per studiare un'espressione del tipo (10.2) occorre conoscere come agisce H su $|\Phi_a\rangle$. D'altra parte, gli autostati di H costituiscono un insieme completo, sulla base del quale è possibile sviluppare $|\Phi_a\rangle$. La hamiltoniana H può avere in generale sia uno spettro discreto, con autostati $|\Psi_b\rangle$, sia uno spettro continuo. Siano

$$|\Psi_c^{(+)}\rangle \sim |\Phi_c\rangle + \text{onda sferica uscente} \tag{10.3}$$

gli autostati del continuo, con un comportamento asintotico del tipo richiesto per descrivere la situazione di diffusione. In base all'equazione di Lippmann-Schwinger (3.1), esiste una relazione tra gli stati $|\Psi_c^{(+)}\rangle$ e gli stati $|\Phi_c\rangle$ che appartengono ad H_0 con lo stesso autovalore di energia dello spettro continuo:

$$|\Psi_c^{(+)}\rangle = |\Phi_c\rangle + \frac{1}{E_c - H_0 + i\epsilon} V |\Psi_c^{(+)}\rangle. \tag{10.4}$$

In modo simile si può introdurre l'altro insieme di autostati di H per lo spettro continuo, corrispondente a condizioni al contorno di onda sferica entrante,

$$|\Psi_c^{(-)}\rangle = |\Phi_c\rangle + \frac{1}{E_c - H_0 - i\epsilon} V |\Psi_c^{(-)}\rangle. \tag{10.5}$$

Interviene a questo punto un'affermazione fondamentale che in generale non è dimostrata, ma che costituisce un'ipotesi ragionevole in quanto si pretende che H sia un operatore autoaggiunto: si ammette cioè che sia l'insieme di tutti gli stati $|\Psi_b\rangle$ con tutti gli stati $|\Psi_c^{(+)}\rangle$, sia l'insieme di tutti gli stati $|\Psi_b\rangle$ con tutti gli stati $|\Psi_c^{(-)}\rangle$ costituiscano un insieme completo. Naturalmente i due insiemi non sono indipendenti tra di loro.

Tale ipotesi è fondamentale per la teoria, perché permette di disporre di una base a scelta, a seconda delle convenienti condizioni al contorno. D'ora innanzi si utilizzerà l'insieme con le condizioni al contorno (10.3), ma il risultato finale potrà facilmente essere trascritto in termini dell'insieme con le condizioni al contorno di onda entrante. Si può allora scrivere lo sviluppo

$$|\Phi_a\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_c A_c|\Psi_c^{(+)}\rangle + \sum_b B_b|\Psi_b\rangle, \tag{10.6}$$

dove il simbolo $\sum\!\!\!\!\!\!\int_c$ indica la necessità di eseguire almeno un'integrazione in corrispondenza dell'indice continuo dell'energia, che è mascherato nell'indice c insieme con tutti gli altri numeri quantici che caratterizzano lo stato. Esplicitamente i coefficienti di sviluppo A_c e B_b sono dati dalle relazioni

$$A_c = \langle\Psi_c^{(+)}|\Phi_a\rangle, \qquad B_b = \langle\Psi_b|\Phi_a\rangle. \tag{10.7}$$

Per la valutazione di A_c si ricorre alla (10.4):

$$\begin{aligned} A_c &= \langle\Psi_c^{(+)}|\Phi_a\rangle = \langle\Phi_c|\Phi_a\rangle + \langle\frac{1}{E_c - H_0 + i\epsilon}V\Psi_c^{(+)}|\Phi_a\rangle \\ &= \langle\Phi_c|\Phi_a\rangle + \langle\Psi_c^{(+)}|V\frac{1}{E_c - H_0 - i\epsilon}\Phi_a\rangle, \end{aligned}$$

cioè

$$A_c = \delta(c-a) + \frac{1}{E_c - E_a - i\epsilon}\langle\Psi_c^{(+)}|V|\Phi_a\rangle, \tag{10.8}$$

dove nella delta di Dirac sono contenute anche eventuali delta di Kronecker. Utilizzando lo sviluppo (10.6) e i coefficienti A_c e B_b, la (10.2) diventa

$$\begin{aligned} U(0,t_0)|\Phi_a\rangle &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_c A_c\, e^{i(E_c-E_a)t_0/\hbar}|\Psi_c^{(+)}\rangle + \sum_b B_b\, e^{i(E_b-E_a)t_0/\hbar}|\Psi_b\rangle \\ &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_c \delta(c-a)e^{i(E_c-E_a)t_0/\hbar}|\Psi_c^{(+)}\rangle + \sum\!\!\!\!\!\!\int_c \langle\Psi_c^{(+)}|V|\Phi_a\rangle\frac{e^{i(E_c-E_a)t_0/\hbar}}{E_c - E_a - i\epsilon}|\Psi_c^{(+)}\rangle \\ &\quad + \sum_b \langle\Psi_b|\Phi_a\rangle\, e^{i(E_b-E_a)t_0/\hbar}|\Psi_b\rangle. \end{aligned} \tag{10.9}$$

Ciò che qui interessa è il comportamento della (10.9) quando t_0 tende a $-\infty$, cioè il $\lim_{t_0\to-\infty} U(0,t_0)|\Phi_a\rangle$. In tali condizioni si può dimostrare che il secondo e il terzo addendo nella (10.9) si annullano.

Si consideri dapprima il secondo addendo e si ricorra al seguente *teorema*: se in un integrale rispetto a ω c'è nell'integrando un fattore del tipo $e^{-i\omega t_0}/(\omega + i\epsilon)$, con $\epsilon > 0$

piccolo a piacere ma necessario per la convergenza dell'integrale, allora questo fattore può essere sostituito sotto il segno di integrale nel modo seguente:

$$\frac{e^{-i\omega t_0}}{\omega + i\epsilon} \longrightarrow \begin{cases} -2\pi i\delta(\omega), & t_0 \to +\infty, \\ 0, & t_0 \to -\infty. \end{cases} \tag{10.10}$$

Il teorema (10.10) si dimostra subito tenendo presente che è

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon\to 0+} \frac{e^{-i\omega t_0}}{\omega + i\epsilon} &= -ie^{-i\omega t_0} \lim_{\epsilon\to 0+} \int_0^{+\infty} dx\, e^{(i\omega-\epsilon)x} \\ &= -i \int_0^{+\infty} dx\, e^{i\omega(x-t_0)} = -i \int_{-t_0}^{+\infty} dz\, e^{i\omega z}. \end{aligned}$$

Siccome

$$\lim_{t_0\to+\infty} \int_{-t_0}^{+\infty} dz\, e^{i\omega z} = \int_{-\infty}^{+\infty} dz\, e^{i\omega z} = 2\pi\delta(\omega),$$

$$\lim_{t_0\to-\infty} \int_{-t_0}^{+\infty} dz\, e^{i\omega z} = 0,$$

si ottiene dunque la (10.10).

Un fattore del tipo (10.10) appare proprio nel secondo addendo della (10.9). Pertanto

$$\lim_{t_0\to-\infty} U(0,t_0)|\Phi_a\rangle = |\Psi_a^{(+)}\rangle + \lim_{t_0\to-\infty} \sum_b \langle\Psi_b|\Phi_a\rangle\, e^{i(E_b-E_a)t_0/\hbar}|\Psi_b\rangle. \tag{10.11}$$

L'ultimo termine nella (10.11) non è determinato a causa del fattore oscillante nel tempo. D'altra parte va rilevato che la situazione ideale di una descrizione dello stato con un'energia ben definita, immersa nella porzione continua dello spettro, non è realizzabile se non con tempi di osservazione infinitamente lunghi. In pratica la situazione sperimentale permette una certa collimazione in energia, che corrisponde a una descrizione del sistema in termini di pacchetto di onde, piuttosto che in termini di onde monocromatiche. Quindi è più realistico utilizzare un pacchetto di onde ottenuto dalla sovrapposizione di stati del tipo (10.6):

$$|\overline{\Phi}\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_a \langle\Phi_a|\overline{\Phi}\rangle|\Phi_a\rangle. \tag{10.12}$$

Facendo agire l'operatore di evoluzione temporale sulla (10.12), la (10.11) viene riscritta in termini di pacchetti di onde:

$$\lim_{t_0\to-\infty} U(0,t_0)|\overline{\Phi}\rangle = |\overline{\Psi}^{(+)}\rangle + \lim_{t_0\to-\infty} \sum_b \sum\!\!\!\!\!\!\int_a \langle\Phi_a|\overline{\Phi}\rangle\langle\Psi_b|\Phi_a\rangle\, e^{i(E_b-E_a)t_0/\hbar}|\Psi_b\rangle, \tag{10.13}$$

dove si è posto

$$|\overline{\Psi}^{(+)}\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_a \langle\Phi_a|\overline{\Phi}\rangle|\Psi_a^{(+)}\rangle. \tag{10.14}$$

Adesso si può riconoscere che il secondo addendo nella (10.13) è nullo. Ciò è conseguenza del *teorema di Riemann-Lebesgue*, per il quale, se l'integrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ |f(x)|$$

è convergente, allora

$$\lim_{\lambda\to+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ f(x)\cos\lambda x = \lim_{\lambda\to+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ f(x)\sin\lambda x = 0,$$

cioè

$$\lim_{\lambda\to+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ f(x)e^{\pm i\lambda x} = 0. \tag{10.15}$$

Dunque si può concludere che

$$\lim_{t_0\to-\infty}\sum\!\!\!\!\!\!\int_a \langle\Phi_a|\overline{\Phi}\rangle\langle\Psi_b|\Phi_a\rangle\, e^{i(E_b-E_a)t_0/\hbar} = 0$$

se è convergente l'integrale

$$\sum\!\!\!\!\!\!\int_a |\langle\Phi_a|\overline{\Phi}\rangle|\cdot|\langle\Psi_b|\Phi_a\rangle|.$$

Ma questa condizione è realizzata sempre quando si ha a che fare con pacchetti di onde $|\overline{\Phi}\rangle$ e stati legati $|\Psi_b\rangle$, che hanno sempre le giuste proprietà di integrabilità.

Pertanto la (10.13) diventa

$$\lim_{t_0\to-\infty} U(0,t_0)|\overline{\Phi}\rangle = |\overline{\Psi}^{(+)}\rangle. \tag{10.16}$$

Questo risultato per i pacchetti di onde è esatto: esso definisce l'*operatore di Møller*,

$$U(0,-\infty) = \lim_{t_0\to-\infty} U(0,t_0), \tag{10.17}$$

che collega il pacchetto di onde $|\overline{\Phi}\rangle$, costruito con autostati di H_0, al pacchetto di onde $|\overline{\Psi}\rangle$, costruito con autostati di H. Si può dare una versione formale della (10.16) che riprende gli stati $|\Phi_a\rangle$ e $|\Psi_a^{(+)}\rangle$, immaginando di concentrare il pacchetto sempre più strettamente attorno al valore di energia E_a. Il risultato formale è allora:

$$U(0,-\infty)|\Phi_a\rangle = |\Psi_a^{(+)}\rangle. \tag{10.18}$$

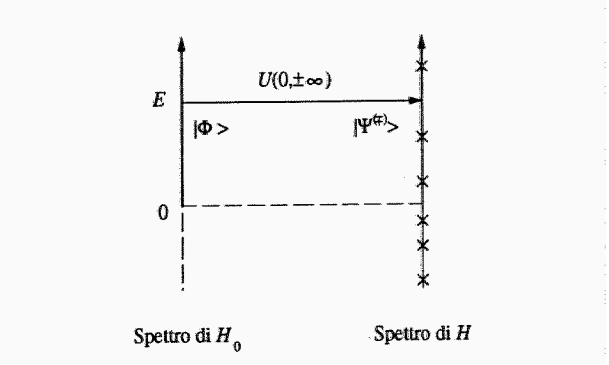

Fig. 10.1 Azione degli operatori di Møller $U(0, \pm\infty)$ nel passaggio da un autostato $|\Phi\rangle$ di H_0 a un autostato $|\Psi^{(\mp)}\rangle$ di $H = H_0 + V$ appartenenti allo stesso autovalore di energia $E > 0$.

Se si fosse partiti nella (10.6) con uno sviluppo sugli stati $|\Psi_c^{(-)}\rangle$, si sarebbe arrivati in modo simile al seguente risultato finale:

$$U(0, +\infty)|\Phi_a\rangle = |\Psi_a^{(-)}\rangle, \tag{10.19}$$

dove

$$U(0, +\infty) = \lim_{t_0 \to +\infty} U(0, t_0). \tag{10.20}$$

Anche questo risultato, come quello nella (10.18), è puramente formale e va inteso esattamente valido solo per i pacchetti di onde. In tal senso anche nel seguito verranno utilizzati i limiti (10.18) e (10.19).

Gli operatori $U(0, \pm\infty)$, agendo su una soluzione $|\Phi_a\rangle$ del continuo per la hamiltoniana imperturbata H_0, producono le soluzioni $|\Psi_a^{(\mp)}\rangle$ della hamiltoniana perturbata H corrispondenti alla stessa energia. Gli operatori di Møller $U(0, \pm\infty)$ dunque forniscono le soluzioni delle equazioni di Lippmann-Schwinger (10.4) e (10.5), stabilendo una connessione tra gli autostati $|\Phi_a\rangle$ di H_0 e gli autostati $|\Psi_a^{(\mp)}\rangle$ di H appartenenti allo stesso autovalore di energia E_a della porzione continua dello spettro (fig. 10.1).

L'operatore di evoluzione temporale (10.1) è unitario e agisce in tutto lo spazio di Hilbert. Gli operatori di Møller operano invece solo su stati che appartengono alla porzione continua dello spettro di H_0. Dalle (10.18) e (10.19) si può dedurre infatti

$$U(0, \mp\infty) = \sum\!\!\!\!\!\!\int_a |\Psi_a^{(\pm)}\rangle\langle\Phi_a|, \tag{10.21}$$

da cui appare evidente la restrizione al sottospazio di energia positiva. Similmente si possono costruire gli operatori

$$U^\dagger(0, \mp\infty) = U(\mp\infty, 0) = \sum\!\!\!\!\!\!\int_a |\Phi_a\rangle\langle\Psi_a^{(\pm)}|. \tag{10.22}$$

Gli operatori di Møller $U(0,\pm\infty)$ sono *unitari a sinistra* se operano nel sottospazio corrispondente allo spettro continuo di H_0:

$$\begin{aligned} U^\dagger(0,\mp\infty)U(0,\mp\infty) = U(\mp\infty,0)U(0,\mp\infty) &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a,c} |\Phi_a\rangle\langle\Psi_a^{(\pm)}|\Psi_c^{(\pm)}\rangle\langle\Phi_c| \\ &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a,c} |\Phi_a\rangle\delta(a-c)\langle\Phi_c| = \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a} |\Phi_a\rangle\langle\Phi_a|, \end{aligned}$$

cioè

$$U^\dagger(0,\mp\infty)U(0,\mp\infty) = \mathbb{1}. \tag{10.23}$$

Pertanto in questo sottospazio l'inverso a sinistra di $U(0,\mp\infty)$ è $U^\dagger(0,\mp\infty)$.

Invece gli operatori $U(0,\mp\infty)$ *non* sono unitari a destra:

$$\begin{aligned} U(0,\mp\infty)U^\dagger(0,\mp\infty) = U(0,\mp\infty)U(\mp\infty,0) &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a,c} |\Psi_a^{(\pm)}\rangle\langle\Phi_a|\Phi_c\rangle\langle\Psi_c^{(\pm)}| \\ &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a,c} |\Psi_a^{(\pm)}\rangle\delta(a-c)\langle\Psi_c^{(\pm)}| = \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a} |\Psi_a^{(\pm)}\rangle\langle\Psi_a^{(\pm)}|, \end{aligned}$$

cioè

$$U(0,\mp\infty)U^\dagger(0,\mp\infty) = \mathbb{1} - \sum_b |\Psi_b\rangle\langle\Psi_b|. \tag{10.24}$$

L'unitarietà a destra è possibile solo se H non possiede stati legati $|\Psi_b\rangle$. In tal caso gli operatori di Møller sono unitari e stabiliscono una corrispondenza biunivoca tra gli autostati di H e quelli di H_0, tutti appartenenti allo spettro puramente continuo. In generale però gli operatori di Møller non sono unitari, come è giusto, in quanto devono trasformare uno stato imperturbato in uno perturbato.

Esercizio 10.1

Verificare la seguente rappresentazione nello spazio delle posizioni per gli operatori di Møller associati a una particella:

$$\langle \boldsymbol{r}|U(0,\mp\infty)|\boldsymbol{r}'\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\boldsymbol{k}\, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\, \Psi^{(\pm)}(\boldsymbol{r}).$$

Esercizio 10.2

Alla luce dell'esercizio precedente, verificare che nella rappresentazione delle posizioni gli operatori (non locali) di Møller sono operatori integrali.

Esercizio 10.3

Verificare la seguente proprietà:

$$HU(0, \mp\infty) = U(0, \mp\infty)H_0.$$

[Suggerimento: si facciano operare ambo i membri dell'equazione su uno stato arbitrario, sviluppandolo sulla base $\{|\Phi_a\rangle\}$.]

Esercizio 10.4

Dimostrare che gli stati $|\Psi_a^{(\pm)}\rangle$ soddisfano le stesse condizioni di ortonormalizzazione degli stati $|\Phi_a\rangle$.

XII.11 La matrice di scattering

In una descrizione dipendente dal tempo il processo d'urto collega una situazione del passato infinitamente remoto, in cui proiettile e bersaglio non interagiscono, a una situazione, corrispondente a un istante infinitamente lontano nel futuro, in cui di nuovo manca l'interazione tra i prodotti del processo di diffusione. L'interazione tra proiettile e bersaglio risulta efficace a tempi finiti: essa è responsabile della modifica dello stato imperturbato iniziale e della sua trasformazione rivelata a processo avvenuto. In termini quantitativi, per $t \to -\infty$, lo stato del sistema proiettile-bersaglio è descritto da uno stato di tipo $|\Phi\rangle$; sia esso $|\Phi_i\rangle$. L'evoluzione a tempi finiti di tale stato coinvolge l'applicazione di un operatore di Møller: $U(t, -\infty)|\Phi_i\rangle$. A tempi infinitamente lontani nel futuro, lo stato diventa $U(+\infty, -\infty)|\Phi_i\rangle$. Esso deve, d'altra parte, essere ancora uno stato di tipo $|\Phi\rangle$. Ci si chiede la probabilità che esso sia per esempio lo stato $|\Phi_f\rangle$.

Per definizione, l'ampiezza di probabilità di trovare il sistema nello stato $|\Phi_f\rangle$ è

$$S_{fi} = \langle\Phi_f|U(+\infty, -\infty)|\Phi_i\rangle. \tag{11.1}$$

La (11.1) può anche essere riguardata come l'elemento di matrice tra gli stati $|\Phi_i\rangle$ e $|\Phi_f\rangle$ di un operatore S così definito:

$$S_{fi} = \langle\Phi_f|S|\Phi_i\rangle, \tag{11.2}$$

$$S = \lim_{\substack{t_0 \to -\infty \\ t \to +\infty}} U(t, t_0). \tag{11.3}$$

La (11.3), introdotta nel 1943 da Heisenberg, [22] è detta *matrice di scattering* o *matrice S*. Essa contiene tutta l'informazione relativa al processo. La (11.2) ne definisce gli elementi

[22] W. Heisenberg: *Die "beobachtbaren Grössen" in der Theorie der Elementarteilchen [Le "grandezze osservabili" nella teoria delle particelle elementari]*, Zeitschrift für Physik **120** (1943) 513–538.

di matrice sulla base degli stati imperturbati. D'altra parte la definizione (11.1) permette di verificare che S_{fi} è strettamente legata agli stati che descrivono l'urto. Infatti, dalle (10.18) e (10.19) e dalle proprietà degli operatori di Møller, segue

$$\begin{aligned} S_{fi} &= \langle \Phi_f | U(+\infty, -\infty) | \Phi_i \rangle \\ &= \langle \Phi_f | U(+\infty, 0) U(0, -\infty) | \Phi_i \rangle \\ &= \langle \Phi_f | U^\dagger(0, +\infty) U(0, -\infty) | \Phi_i \rangle \\ &= \langle U(0, +\infty) \Phi_f | U(0, -\infty) \Phi_i \rangle, \end{aligned} \tag{11.4}$$

cioè

$$S_{fi} \equiv \langle \Psi_f^{(-)} | \Psi_i^{(+)} \rangle. \tag{11.5}$$

Un'altra forma della matrice S è ottenibile dalla terza riga della (11.4) e dalle espressioni (10.21) e (10.22) per gli operatori di Møller:

$$S = \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a,c} |\Phi_a\rangle \langle \Psi_a^{(-)} | \Psi_c^{(+)} \rangle \langle \Phi_c |. \tag{11.6}$$

In questa forma viene meglio sottolineata la relazione tra stati iniziali e finali imperturbati che vengono collegati dalla matrice S nel descrivere il processo.

La matrice S è una matrice *unitaria*. Infatti è

$$\begin{aligned} SS^\dagger &= U(+\infty, -\infty) U^\dagger(+\infty, -\infty) \\ &= U(+\infty, 0) U(0, -\infty) [U(+\infty, 0) U(0, -\infty)]^\dagger \\ &= U(+\infty, 0) U(0, -\infty) U^\dagger(0, -\infty) U^\dagger(+\infty, 0) \\ &= U(+\infty, 0) \Big[\mathbb{1} - \sum_b |\Psi_b\rangle \langle \Psi_b| \Big] U^\dagger(+\infty, 0), \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto della (10.24); quindi per la (10.23) e con le espressioni (10.21) e (10.22) per gli operatori di Møller, si ha

$$\begin{aligned} SS^\dagger &= U(+\infty, 0) U(0, +\infty) - \sum_b U(+\infty, 0) |\Psi_b\rangle \langle \Psi_b | U(0, +\infty) \\ &= \mathbb{1} - \sum_b \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a,c} |\Phi_a\rangle \langle \Psi_a^{(-)} | \Psi_b \rangle \langle \Psi_b | \Psi_c^{(-)} \rangle \langle \Phi_c |. \end{aligned}$$

Il secondo termine è però nullo per l'ortogonalità tra gli stati di tipo $|\Psi_b\rangle$ e quelli di tipo $|\Psi_{a,c}^{(-)}\rangle$. Perciò

$$SS^\dagger = \mathbb{1}.$$

Similmente

$$\begin{aligned}
S^\dagger S &= U^\dagger(+\infty,-\infty)U(+\infty,-\infty)\\
&= [U(+\infty,0)U(0,-\infty)]^\dagger U(+\infty,0)U(0,-\infty)\\
&= U^\dagger(0,-\infty)U^\dagger(+\infty,0)U(+\infty,0)U(0,-\infty)\\
&= U^\dagger(0,-\infty)U(0,+\infty)U^\dagger(0,+\infty)U(0,-\infty)\\
&= U(-\infty,0)\Big[\mathbb{1} - \sum_b |\Psi_b\rangle\langle\Psi_b|\Big]U(0,-\infty)\\
&= U(-\infty,0)U(0,-\infty) - \sum_b \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a,c} |\Phi_a\rangle\langle\Psi_a^{(+)}|\Psi_b\rangle\langle\Psi_b|\Psi_c^{(+)}\rangle\langle\Phi_c|,
\end{aligned}$$

e quindi

$$S^\dagger S = \mathbb{1}.$$

In definitiva è dunque

$$SS^\dagger = S^\dagger S = \mathbb{1}. \tag{11.7}$$

L'unitarietà della matrice S è importante per la teoria perché garantisce la conservazione della probabilità totale. Indicata infatti con

$$P_{if} = |S_{fi}|^2 \tag{11.8}$$

la probabilità di transizione dallo stato $|\Phi_i\rangle$ iniziale allo stato $|\Phi_f\rangle$ finale, in accordo con la (11.1), si ha

$$\sum_f P_{if} = \sum_f |S_{fi}|^2 = \sum_f S^*_{fi}S_{fi} = \sum_f (S^\dagger)_{if}S_{fi},$$

cioè

$$\sum_f P_{if} = 1. \tag{11.9}$$

Tramite la (11.9), l'unitarietà della matrice S assicura la certezza che il sistema, inizialmente nello stato $|i\rangle$, autostato di H_0, alla fine dell'azione del potenziale V si ritrovi ancora nello stesso spazio di Hilbert, in uno dei possibili autostati di H_0.

XII.12 L'operatore di transizione

L'espressione (11.5) per la matrice S può essere rielaborata in modo da mettere in evidenza il contributo della transizione tra stati iniziale e finale. Ciò porta a definire una nuova matrice, la *matrice di transizione* o *matrice T*, e a dimostrare il teorema ottico nella sua più completa generalità. Dunque:

$$\begin{aligned}
S_{fi} &= \langle\Psi_f^{(-)}|\Psi_i^{(+)}\rangle = \langle\Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle + \langle\Psi_f^{(-)} - \Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle\\
&= \delta_{fi} + \langle\Psi_f^{(-)} - \Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle.
\end{aligned} \tag{12.1}$$

Il primo termine della (12.1) indica che tra gli stati possibili al sistema nel lontano futuro si può sempre considerare anche uno stato $|\Phi_f\rangle$ che coincide con lo stato iniziale $|\Phi_i\rangle$ e che quindi rappresenta il fascio iniziale *non diffuso* in presenza di bersaglio indisturbato. Nel caso della teoria della diffusione da potenziale del paragrafo XII.1 ciò corrisponde all'onda piana incidente e^{ikz}. L'informazione fisica sul processo di diffusione è perciò tutta contenuta nel secondo termine della (12.1), che si può valutare ricorrendo all'equazione di Lippmann-Schwinger nella forma (3.7):

$$\begin{aligned}\langle\Psi_f^{(-)} - \Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle &= \langle\Phi_f|\left[\frac{1}{E_f - H - i\epsilon}V - \frac{1}{E_f - H + i\epsilon}V\right]^\dagger|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= \langle\Phi_f|V\left[\frac{1}{E_f - E_i + i\epsilon} - \frac{1}{E_f - E_i - i\epsilon}\right]|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= \langle\Phi_f|V\frac{-2i\epsilon}{(E_f - E_i)^2 + \epsilon^2}|\Psi_i^{(+)}\rangle.\end{aligned} \tag{12.2}$$

Nella (12.2) occorre prendere il limite per $\epsilon \to 0$, per cui è utile la relazione

$$\lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2} = \pi\delta(\omega), \tag{12.3}$$

che deriva dalla (A.52). Pertanto la (12.2) diventa

$$\langle\Psi_f^{(-)} - \Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle = -2\pi i\delta(E_i - E_f)\langle\Phi_f|V|\Psi_i^{(+)}\rangle. \tag{12.4}$$

Conviene introdurre la matrice T definita mediante i suoi elementi:

$$T_{fi} = \langle\Phi_f|V|\Psi_i^{(+)}\rangle. \tag{12.5}$$

In tal modo la matrice S della (12.1) può essere riespressa in termini di matrice T:

$$S_{fi} = \delta_{fi} - 2\pi i\delta(E_i - E_f)T_{fi}. \tag{12.6}$$

La presenza della delta sull'energia indica che nella transizione da $|\Phi_i\rangle$ a $|\Phi_f\rangle$ indotta dal processo d'urto l'energia totale si conserva, anche se altri numeri quantici possono cambiare.

Se per arrivare alla (12.6), invece di operare sul bra della (12.1), si fosse sostituito allo stato $|\Psi_i^{(+)}\rangle$ lo stato $|\Psi_i^{(-)}\rangle + |\Psi_i^{(+)} - \Psi_i^{(-)}\rangle$, si sarebbe giunti alla definizione

$$T_{fi} = \langle\Psi_f^{(-)}|V|\Phi_i\rangle, \tag{12.7}$$

equivalente alla (12.5).

Come per la matrice S, anche per la matrice T si possono riesprimere gli elementi (12.5) o (12.7) in termini di un *operatore di transizione* T che collega stati imperturbati $|\Phi_i\rangle$ e $|\Phi_f\rangle$:

$$T_{fi} = \langle\Phi_f|T|\Phi_i\rangle. \tag{12.8}$$

Le tre forme (12.5), (12.7) e (12.8) sono forme equivalenti che definiscono gli elementi della matrice che rappresenta l'operatore di transizione T. In particolare la (12.8) mette in evidenza il significato fisico di *ampiezza di transizione* che si può attribuire all'elemento di matrice T_{fi}. Ma si può anche altrettanto bene ricavare un'equazione che permette di definire T in termini operatoriali e non solo mediante i suoi elementi di matrice. Infatti, si parta ad esempio dalla (12.5) e si usi l'equazione di Lippmann-Schwinger nella forma (3.1):

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle \\ &= \langle \Phi_f | V | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_f | V \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} V | \Psi_i^{(+)} \rangle \\ &= \langle \Phi_f | V | \Phi_i \rangle + \sum\!\!\!\!\!\!\int_a \langle \Phi_f | V | \Phi_a \rangle \frac{1}{E_i - E_a + i\epsilon} \langle \Phi_a | V | \Psi_i^{(+)} \rangle, \end{aligned}$$

che può riscriversi

$$T_{fi} = V_{fi} + \sum\!\!\!\!\!\!\int_a V_{fa} \frac{1}{E_i - E_a + i\epsilon} T_{ai}. \tag{12.9}$$

Ma questa è un'equazione tra elementi di matrice, che equivale all'equazione operatoriale:

$$T = V + V \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} T. \tag{12.10}$$

Introducendo la funzione di Green G_0 per il caso imperturbato, la (12.10) può anche porsi nella forma

$$T = V + V G_0 T. \tag{12.11}$$

Se si parte invece dalla (12.7), si ottiene equivalentemente

$$T = V + T G_0 V. \tag{12.12}$$

Si arriva a una terza espressione per l'operatore di transizione T utilizzando l'equazione di Lippmann-Schwinger nella forma (3.7) e partendo ad esempio dalla (12.5):

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle \\ &= \langle \Phi_f | V | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_f | V \frac{1}{E_i - H + i\epsilon} V | \Phi_f \rangle, \end{aligned}$$

e quindi

$$T = V + V G V, \tag{12.13}$$

dove G è la funzione di Green del problema completo di $H = H_0 + V$.

Le tre equazioni (12.11), (12.12) e (12.13) definiscono l'operatore di transizione T a partire dal potenziale V che stabilisce l'interazione tra proiettile e bersaglio. La (12.11) e la (12.12) coinvolgono la funzione di Green G_0 per il caso imperturbato, che spesso può

essere nota, ma sono equazioni implicite per T. La (12.13) fornisce direttamente T, ma richiede la conoscenza della funzione di Green G del sistema interagente proiettile-bersaglio e quindi implica già la soluzione del problema completo. Sono perciò necessari metodi di approssimazione per determinare T, basati in generale su sviluppi perturbativi. Se il potenziale V è da ritenersi "piccolo", al primo ordine di uno sviluppo perturbativo in V tutte e tre le equazioni (12.11), (12.12) e (12.13) producono l'approssimazione

$$T \simeq V, \tag{12.14}$$

che equivale all'approssimazione di Born del paragrafo XII.4.

Esercizio 12.1

Per un urto puramente elastico, verificare che con l'approssimazione (12.14) l'elemento di matrice (12.8) coincide con quello che interviene nella sezione d'urto (4.11) in approssimazione di Born.

XII.13 Sezione d'urto e teorema ottico

Una volta nota la probabilità di transizione dallo stato iniziale allo stato finale (11.8), per il calcolo della sezione d'urto del processo occorre costruire la probabilità di transizione per unità di tempo:

$$w_{if} = \frac{d}{dt} P_{if}. \tag{13.1}$$

Nella valutazione di w_{if} conviene far intervenire l'operatore T secondo la (12.6):

$$\begin{aligned} P_{if} &= \Big(\delta_{if} - 2\pi i \delta(E_i - E_f) T_{fi}\Big)^* \Big(\delta_{if} - 2\pi i \delta(E_i - E_f) T_{fi}\Big) \\ &= \Big[i\delta_{if}(T^*_{fi} - T_{fi}) + 2\pi\delta(E_i - E_f)|T_{fi}|^2\Big] 2\pi\delta(E_i - E_f), \end{aligned} \tag{13.2}$$

dove nel secondo passaggio si sono considerati solo i termini dipendenti da T_{fi} che corrispondono a un'effettiva transizione provocata dall'interazione proiettile-bersaglio. Inoltre si è messo in evidenza il fattore $2\pi\delta(E_i - E_f)$ che può essere riscritto nella forma:

$$2\pi\delta(E_i - E_f) = \lim_{t \to +\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2\left(\dfrac{E_i - E_f}{2\hbar}\right) t}{\left(\dfrac{E_i - E_f}{2\hbar}\right)^2 t}.$$

Tenendo presente la condizione $E_i = E_f$, dovuta alla δ_{if} e all'altra delta sull'energia che moltiplicano i termini entro parentesi quadrata nella (13.2), la derivata temporale di un tale fattore, richiesta dalla (13.1), comporta semplicemente un fattore $\hbar^{-1}$. Perciò si ha

$$w_{if} = \frac{2}{\hbar}\delta_{if} \operatorname{Im} T_{ii} + \frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_i - E_f)|T_{fi}|^2. \tag{13.3}$$

Il primo termine coinvolge la parte immaginaria di T_{ii}, che è l'elemento dell'operatore T tra gli stessi stati $|\Phi_i\rangle$ iniziale e finale: T_{ii} pertanto non può che descrivere un urto elastico in avanti ($\theta = 0$). Per $i \neq f$ sopravvive solo il secondo termine e w_{if} acquista un'espressione che ricorda la regola d'oro (XI.4.18). Infatti per $i \neq f$ la (13.3) può essere riscritta sostituendo la delta con la densità degli stati finali:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|T_{fi}|^2\rho(E) \qquad (i \neq f). \tag{13.4}$$

Però la (13.4) è più generale della (XI.4.18), in quanto espressa in termini dell'operatore T e non semplicemente mediante gli elementi di matrice del potenziale di interazione V. D'altra parte la (XI.4.18) è stata ottenuta nella teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo limitandosi a considerare il primo ordine dello sviluppo. Anche qui, se si adotta l'approssimazione (12.14), la (13.4) ricade esattamente nella regola d'oro e nell'approssimazione di Born.

Nota la probabilità di transizione per unità di tempo, w_{if}, la sezione d'urto per la transizione dallo stato $|\Phi_i\rangle$ allo stato $|\Phi_f\rangle$, $i \neq f$, si ottiene dividendo w_{if} per il flusso incidente $\hbar k_i/m$, m essendo la massa ridotta del sistema bersaglio-proiettile:

$$\sigma_{if} = \frac{w_{if}}{\hbar k_i/m} = \frac{2\pi m}{\hbar^2 k_i}|T_{fi}|^2\rho(E). \tag{13.5}$$

Esercizio 13.1

Verificare che la (13.5) coincide con la (4.11) se si adotta l'approssimazione di Born (12.14).

Il teorema ottico può essere ora dimostrato in tutta la sua generalità. La conservazione della probabilità (11.9), collegata all'unitarietà della matrice S, è anche responsabile del teorema ottico. Infatti, se si somma la (13.1) su tutti i possibili stati finali f e si tiene presente la (11.9), deve essere

$$\sum_f w_{if} = \frac{d}{dt}\sum_f P_{if} = 0. \tag{13.6}$$

Perciò dalla (13.3) segue

$$\frac{2}{\hbar}\,\mathrm{Im}\,T_{ii} + \frac{2\pi}{\hbar}\sum_f |T_{fi}|^2\delta(E_i - E_f) = 0. \tag{13.7}$$

D'altra parte, per la (13.5) è

$$\sum_f \sigma_{if} = \frac{2\pi m}{\hbar^2 k_i}\sum_f |T_{fi}|^2\rho(E). \tag{13.8}$$

Pertanto, dal confronto tra (13.7) e (13.8) e con la solita sostituzione della delta d'energia con la densità degli stati, si ricava

$$\sum_f \sigma_{if} = \sigma_{tot} = -\frac{2m}{\hbar^2 k_i} \operatorname{Im} T_{ii}. \tag{13.9}$$

Se si riesprime l'ampiezza di diffusione elastica (2.29) coinvolgendo l'operatore T, cioè

$$f(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} T_{fi}, \tag{13.10}$$

si verifica immediatamente che la forma (8.2) del teorema ottico per l'urto elastico è un caso particolare del teorema ottico (13.9). Indicando allora in generale con

$$A_{fi} \equiv -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} T_{fi}, \tag{13.11}$$

l'*ampiezza di reazione* per un generico processo descritto dall'operatore di transizione T, il teorema ottico ha la seguente espressione generale:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k_i} \operatorname{Im} A_{ii}, \tag{13.12}$$

dove A_{ii} rappresenta l'ampiezza di diffusione elastica in avanti.

XII.14 L'urto anelastico

Come applicazione delle precedenti considerazioni viene qui discusso un caso particolare in cui una particella puntiforme incide su un bersaglio con possibili gradi di libertà interni. In tal caso la hamiltoniana imperturbata H_0 è somma di due contributi:

$$H_0 = H_r + H_i. \tag{14.1}$$

La hamiltoniana H_r corrisponde all'energia cinetica del moto relativo proiettile-bersaglio:

$$H_r |\boldsymbol{k}\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |\boldsymbol{k}\rangle. \tag{14.2}$$

La hamiltoniana H_i descrive il moto interno del bersaglio e dipende dalle coordinate interne, collettivamente indicate con ξ:

$$H_i |\phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\phi_\alpha\rangle. \tag{14.3}$$

Nello spazio delle posizioni gli autostati di H_r e H_i sono

$$\langle \boldsymbol{r} | \boldsymbol{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{14.4}$$

$$\langle \xi | \phi_\alpha \rangle = \phi_\alpha(\xi). \tag{14.5}$$

Gli stati imperturbati, autostati di H_0,

$$H_0 |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle, \tag{14.6}$$

sono costruiti mediante il prodotto diretto di autostati di H_r e H_i:

$$|\Phi\rangle = |\phi_\alpha; \boldsymbol{k}\rangle, \tag{14.7}$$

$$E \equiv E_{k\alpha} = E_\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{14.8}$$

A seconda delle condizioni al contorno riflesse nel segno di $i\epsilon$, nello spazio delle posizioni si può costruire la corrispondente funzione di Green,

$$G_0^{(\pm)}(\boldsymbol{r}\xi; \boldsymbol{r}'\xi') = \langle \boldsymbol{r}\xi | \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} | \boldsymbol{r}'\xi' \rangle, \tag{14.9}$$

che è fondamentale per cercare la soluzione del problema dell'urto. Inserendo nella (14.9) opportune completezze per spettralizzare l'identità, si ricava

$$\begin{aligned} G_0^{(\pm)}(\boldsymbol{r}\xi; \boldsymbol{r}'\xi') &= \sum_{\alpha\beta} \int d\boldsymbol{k} \int d\boldsymbol{k}' \langle \boldsymbol{r}\xi | \phi_\alpha; \boldsymbol{k}\rangle \langle \phi_\alpha; \boldsymbol{k} | \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} | \phi_\beta; \boldsymbol{k}'\rangle \langle \phi_\beta; \boldsymbol{k}' | \boldsymbol{r}'\xi'\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha\beta} \int d\boldsymbol{k} \int d\boldsymbol{k}' \phi_\alpha(\xi) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{\delta_{\alpha\beta}\delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')}{E - E_{k\alpha} \pm i\epsilon} \phi_\beta^*(\xi') e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'}, \end{aligned}$$

cioè

$$G_0^{(\pm)}(\boldsymbol{r}\xi; \boldsymbol{r}'\xi') = \sum_\alpha \phi_\alpha(\xi)\phi_\alpha^*(\xi') \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\boldsymbol{k} \frac{e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{E - E_{k\alpha} \pm i\epsilon}. \tag{14.10}$$

Si può confrontare questo risultato con la (2.15) che si riferisce a un bersaglio puntiforme. Se è lecito considerare $E_{k\alpha}$ indipendente dall'indice α, come nel caso di bersaglio puntiforme, la somma su α è la relazione di completezza per gli stati $\phi_\alpha(\xi)$:

$$\sum_\alpha \phi_\alpha(\xi)\phi_\alpha^*(\xi') = \delta(\xi - \xi'). \tag{14.11}$$

Allora le variabili ξ diventano ridondanti e la (14.10) ricade nella (2.15).

In analogia con quanto fatto al paragrafo XII.2, si può eseguire l'integrale su $\boldsymbol{k}$ nella (14.10) e ottenere

$$G_0^{(\pm)}(\boldsymbol{r}\xi; \boldsymbol{r}'\xi') = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_\alpha \phi_\alpha(\xi)\phi_\alpha^*(\xi') \frac{e^{\pm iK_\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{4\pi|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}, \tag{14.12}$$

dove K_α è definito dalle relazioni

$$E - E_{k\alpha} \equiv \frac{\hbar^2}{2m}(K_\alpha^2 - k^2), \qquad K_\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_\alpha) > 0. \tag{14.13}$$

Come nel paragrafo XII.2, a grandi r si ottiene l'andamento asintotico

$$\frac{e^{\pm iK_\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \sim \frac{e^{\pm iK_\alpha r}}{r} e^{\mp i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'}, \tag{14.14}$$

dove

$$\boldsymbol{k}_f \equiv K_\alpha \frac{\boldsymbol{r}}{r}. \tag{14.15}$$

Quando si accende l'interazione V tra proiettile e bersaglio, gli autostati della hamiltoniana totale $H = H_0 + V$ si devono ottenere da un'equazione di Lippmann-Schwinger del tipo (3.1). Nello spazio delle posizioni interessa dunque la seguente funzione:

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{r}\xi|\frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon}V|\Psi_i^{(+)}\rangle &= \int d\boldsymbol{r}' \int d\xi' G_0^{(+)}(\boldsymbol{r}\xi;\boldsymbol{r}'\xi')\langle \boldsymbol{r}'\xi'|V|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= \sum_\alpha \int d\boldsymbol{k} \int d\boldsymbol{r}' \int d\xi' G_0^{(+)}(\boldsymbol{r}\xi;\boldsymbol{r}'\xi')\langle \boldsymbol{r}'\xi'|\phi_\alpha;\boldsymbol{k}\rangle\langle\phi_\alpha;\boldsymbol{k}|V|\Psi_i^{(+)}\rangle.\end{aligned}$$

Sostituendo le (14.12), (14.4) e (14.5), si ha

$$\begin{aligned}&\langle \boldsymbol{r}\xi|\frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon}V|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\sum_\alpha \phi_\alpha(\xi)\int d\boldsymbol{r}' \frac{e^{iK_\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\langle\phi_\alpha;\boldsymbol{k}|V|\Psi_i^{(+)}\rangle.\end{aligned} \tag{14.16}$$

Per il calcolo dell'ampiezza di diffusione occorre l'andamento della (14.16) per grandi r. Utilizzando allora le (14.14) e (14.15), la (14.16) diventa

$$\begin{aligned}&\langle \boldsymbol{r}\xi|\frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon}V|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &\quad\sim -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\sum_\alpha \phi_\alpha(\xi)\frac{e^{iK_\alpha r}}{r} \\ &\qquad\qquad \times \int d\boldsymbol{r}' e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'}\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\langle\phi_\alpha;\boldsymbol{k}|V|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &\quad= -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\sum_\alpha \phi_\alpha(\xi)\frac{e^{iK_\alpha r}}{r}(2\pi)^{3/2}\langle\phi_\alpha;\boldsymbol{k}_f|V|\Psi_i^{(+)}\rangle.\end{aligned} \tag{14.17}$$

La (14.17) può porsi nella forma

$$\langle \boldsymbol{r}\xi | \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} V | \Psi_i^{(+)} \rangle \sim \sum_\alpha A_{fi}^{(\alpha)} \frac{e^{iK_\alpha r}}{r} \phi_\alpha(\xi), \tag{14.18}$$

dove si è definita l'ampiezza di diffusione

$$A_{fi}^{(\alpha)} = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^{3/2} \langle \phi_\alpha; \boldsymbol{k}_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle. \tag{14.19}$$

Risulta

$$A_{fi}^{(\alpha)} = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} T_{fi}, \tag{14.20}$$

in accordo con la (13.11).

Una volta nota l'ampiezza di diffusione, la sezione d'urto si ottiene dividendo il flusso uscente nell'angolo solido $d\Omega$,

$$\frac{\hbar k_f}{m} |A_{fi}^{(\alpha)}|^2 d\Omega,$$

per il flusso incidente $\hbar k_i/m$. Perciò

$$d\sigma_{if} = \frac{k_f}{k_i} |A_{fi}^{(\alpha)}|^2 d\Omega,$$

e quindi

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \frac{k_f}{k_i} |T_{fi}|^2. \tag{14.21}$$

La (14.21) è in accordo con la (13.5) e rispetta il teorema ottico, come si può verificare, tenendo presente che nell'angolo solido $d\Omega$ la densità degli stati finali è $d\rho = m\hbar k_f/(2\pi\hbar)^3 d\Omega$ come nella (4.13).

XII.15 L'effetto fotoelettrico

Il formalismo fin qui sviluppato per i processi d'urto è applicabile a qualunque tipo di proiettile, indipendentemente dal fatto che in senso classico possa considerarsi una particella oppure un'onda. In particolare, i processi originati dall'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia, già trattati nell'ambito della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo nel capitolo XI, possono essere studiati valutandone la sezione d'urto secondo le linee esposte in questo capitolo. Come esempio si può considerare l'effetto fotoelettrico, cioè quel processo in cui l'urto del fotone proiettile avviene con un elettrone in uno stato legato atomico e risulta nell'assorbimento del fotone stesso: la sua energia viene totalmente ceduta all'elettrone che può essere espulso dall'atomo lasciandolo ionizzato.

Il calcolo della sezione d'urto per l'emissione dell'elettrone, in accordo con le considerazioni svolte nel paragrafo XII.13, richiede il rapporto tra la probabilità di transizione per unità di tempo e il flusso incidente. La probabilità di assorbimento di un fotone per unità di tempo è stata valutata nella (XI.6.17); qui viene ritrascritta ricorrendo alla densità degli stati finali per l'elettrone, di quantità di moto $p_f = \hbar k_f$, che si immagina di rivelare nell'angolo solido $d\Omega$:

$$dw_a = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega} n(\omega) \left| \langle f | \, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{p} | i \rangle \right|^2 \frac{m\hbar k_f}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega. \tag{15.1}$$

Il flusso incidente è $n(\omega)c$, per cui la sezione d'urto risulta

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{n(\omega)c} \frac{dw_a}{d\Omega} = \frac{e^2 k_f}{2\pi m\omega c} \left| \langle f | \, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\nabla} | i \rangle \right|^2. \tag{15.2}$$

Lo stato finale $|f\rangle$ appartiene allo spettro continuo della hamiltoniana atomica. Si può supporre che l'energia del fotone $\hbar\omega$ sia sufficientemente maggiore dell'energia di ionizzazione ϵ_i dell'atomo, che per un atomo idrogenoide è $\epsilon_i = Z^2 me^4/2\hbar^2$ (cfr. eq. (V.8.17)), in modo che l'energia cinetica dell'elettrone emesso sia molto maggiore di ϵ_i:

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = \hbar\omega - \frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2} \gg \frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2}, \tag{15.3}$$

cioè

$$k_f \frac{a}{Z} \gg 1, \tag{15.4}$$

dove $a = \hbar^2/me^2$ è il raggio di Bohr. Tuttavia l'energia del fotone non deve neppure essere troppo grande da divenire confrontabile con la massa a riposo dell'elettrone e introdurre effetti relativistici che qui sono ignorati. In queste condizioni nella rappresentazione delle posizioni si può approssimare allora lo stato finale dell'elettrone con un'onda piana,

$$\langle \boldsymbol{r} | f \rangle = e^{i\boldsymbol{k}_f \cdot \boldsymbol{r}}. \tag{15.5}$$

Per lo stato iniziale $|i\rangle$ si assume qui lo stato corrispondente al livello più basso di un atomo idrogenoide, la cosiddetta *shell* K,

$$\langle \boldsymbol{r} | i \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}. \tag{15.6}$$

Allora l'elemento di matrice che compare nella (15.2) si può valutare integrando dapprima per parti:

$$\begin{aligned} \langle f | \, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\nabla} | i \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \int d\boldsymbol{r} \, e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\nabla} \, e^{-Zr/a} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} i\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{k}_f \int d\boldsymbol{r} \, e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}} \, e^{-Zr/a}, \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto che l'onda eletromagnetica è trasversale, $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{k} = 0$. L'integrale si può ora eseguire con metodi elementari:

$$\int d\boldsymbol{r}\, e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\, e^{-Zr/a} = \frac{8\pi(Z/a)}{\left[(Z/a)^2 + q^2\right]^2},$$

dove

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_f \tag{15.7}$$

è il momento trasferito dal fotone all'elettrone. Con questi risultati la sezione d'urto diventa

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{32e^2 k_f}{m\omega c}(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{k}_f)^2 \left(\frac{Z}{a}\right)^5 \frac{1}{\left[(Z/a)^2 + q^2\right]^4}. \tag{15.8}$$

Se si indica con θ l'angolo di emissione dell'elettrone rispetto alla direzione del fotone incidente, cioè l'angolo tra $\boldsymbol{k}_f$ e $\boldsymbol{k}$ nel piano di reazione, e con ϕ l'angolo tra il piano di polarizzazione individuato da $\boldsymbol{k}$ e $\boldsymbol{\epsilon}$ e il piano di reazione individuato da $\boldsymbol{k}$ e $\boldsymbol{k}_f$, si ha

$$q^2 = k^2 + k_f^2 - 2kk_f \cos\theta, \tag{15.9}$$

$$(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{k}_f)^2 = k_f^2 \sin^2\theta \cos^2\phi. \tag{15.10}$$

Inoltre nelle condizioni della (15.3) si può assumere $\hbar\omega \simeq \hbar^2 k_f^2/2m$, per cui

$$k = \frac{\omega}{c} \simeq \frac{\hbar k_f^2}{2mc} = \tfrac{1}{2}\beta k_f, \tag{15.11}$$

dove $\beta = \hbar k_f/mc = v_f/c \ll 1$. Perciò, per la (15.4) e all'ordine β,

$$(Z/a)^2 + q^2 \simeq k_f^2(1 - \beta\cos\theta).$$

Mediando sulla polarizzazione del fotone incidente, o equivalentemente sull'angolo ϕ $[(1/2\pi)\int_0^{2\pi}\cos^2\phi = \frac{1}{2}]$, la sezione d'urto risulta infine

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 16\alpha\frac{\hbar}{m\omega}\frac{1}{k_f^5}\left(\frac{Z}{a}\right)^5 \frac{\sin^2\theta}{(1-\beta\cos\theta)^4}, \tag{15.12}$$

dove si è messa in evidenza la costante di struttura fine $\alpha = e^2/\hbar c$.

La sezione d'urto risulta massima per l'emissione di fotoelettroni in direzione perpendicolare a quella di incidenza dei fotoni ($\theta = \frac{1}{2}\pi, \phi = 0$), parallelamente alla direzione del vettore elettrico del campo elettromagnetico. Il termine dipendente da θ nel denominatore provoca un piccolo spostamento del picco di emissione nella direzione in avanti rispetto al fascio di fotoni, che aumenta col crescere della velocità degli elettroni. Si presenta inoltre

una crescita della sezione d'urto secondo Z^5 e una rapida diminuzione come $\omega k_f^5 \sim \omega^{3.5}$ al crescere dell'energia dei fotoni. Queste caratteristiche permangono anche in una trattazione più raffinata in cui lo stato finale sia calcolato esattamente e si tenga conto di effetti relativistici.

XII.16 Proprietà di simmetria e matrice di transizione

Le proprietà di simmetria della hamiltoniana H_0 e del potenziale V hanno importanti conseguenze sulla struttura della matrice di transizione e danno origine a semplificazioni di calcolo per la sezione d'urto. Se alla simmetria di H_0 e V è associato un operatore unitario U, per cui

$$UH_0U^\dagger = H_0, \quad UVU^\dagger = V, \tag{16.1}$$

dalla (12.11) o dalla (12.13) segue immediatamente che anche l'operatore di transizione T gode della stessa simmetria:

$$UTU^\dagger = T. \tag{16.2}$$

Perciò se si indicano con

$$|\Phi_i'\rangle = U|\Phi_i\rangle, \quad |\Phi_f'\rangle = U|\Phi_f\rangle \tag{16.3}$$

gli stati trasformati secondo U degli stati iniziali e finali di un problema d'urto, per gli elementi della matrice di transizione si ottiene

$$\langle\Phi_f'|T|\Phi_i'\rangle = \langle\Phi_f|U^\dagger TU|\Phi_i\rangle = \langle\Phi_f|U^\dagger UTU^\dagger U|\Phi_i\rangle,$$

cioè

$$\langle\Phi_f'|T|\Phi_i'\rangle = \langle\Phi_f|T|\Phi_i\rangle. \tag{16.4}$$

Per esempio, nel caso dell'urto elastico, gli stati iniziale $|\boldsymbol{k}\rangle$ e finale $|\boldsymbol{k}'\rangle$ possono essere etichettati col valore dei vettori d'onda incidente $\boldsymbol{k}$ e uscente $\boldsymbol{k}'$, rispettivamente. Se la simmetria è la parità e U è l'operatore di parità P, gli stati trasformati corrispondenti sono $|-\boldsymbol{k}\rangle$ e $|-\boldsymbol{k}'\rangle$. Allora la simmetria impone

$$\langle-\boldsymbol{k}'|T|-\boldsymbol{k}\rangle = \langle\boldsymbol{k}'|T|\boldsymbol{k}\rangle. \tag{16.5}$$

Ciò significa che l'ampiezza di transizione ha lo stesso valore per il processo diretto $\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k}'$ e per quello in cui tutte le quantità di moto sono invertite.

Nel metodo dello sviluppo in onde parziali, utilizzato al paragrafo XII.5 per la costruzione dell'ampiezza di diffusione elastica in presenza di potenziale V invariante per rotazioni, la simmetria sferica del problema si riflette nell'indipendenza dal numero quantico m dei singoli contributi relativi alle varie onde parziali l nell'ampiezza di diffusione (5.14). I coefficienti S_l non sono altro che gli elementi (diagonali) della matrice S sulla base sferica che tiene conto della simmetria del problema.

Simmetrie della hamiltoniana associate a operatori unitari implicano la possibilità di costruire un insieme completo di autostati simultanei della hamiltoniana e dei generatori delle operazioni di simmetria. Su questa base di autostati allora la matrice T e anche la matrice S risultano diagonali. Nel caso della simmetria di rotazione, per cui il momento angolare commuta con la hamiltoniana, come autostati simultanei di H e del momento angolare si possono allora scegliere gli stati $\{|n\,lm\rangle\}$ su cui rendere diagonali anche T e S. Questo è appunto quanto è stato fatto con lo sviluppo in onde parziali nel paragrafo XII.5.

Importanti conseguenze sulla matrice di transizione sono anche prodotte quando H_0 e V sono invarianti per inversione temporale. Dato che l'operatore di inversione temporale $\mathcal{T}$ è antiunitario (cfr. eq. (VI.7.10)), nella (12.11) o nella (12.13) l'inversione temporale provoca un cambiamento di segno nel termine $i\epsilon$ che compare nella funzione di Green, per cui

$$\mathcal{T}\,T\,\mathcal{T}^{-1} = T^{\dagger}. \tag{16.6}$$

Questa proprietà permette di collegare gli elementi della matrice di transizione per un processo diretto,

$$T_{ba} = \langle\Phi_b|T|\Phi_a\rangle, \tag{16.7}$$

con gli elementi della matrice di transizione per il processo inverso,

$$T_{\overline{a}\overline{b}} = \langle\overline{\Phi}_a|T|\overline{\Phi}_b\rangle, \tag{16.8}$$

dove

$$|\overline{\Phi}_a\rangle = \mathcal{T}|\Phi_a\rangle, \quad |\overline{\Phi}_b\rangle = \mathcal{T}|\Phi_b\rangle \tag{16.9}$$

sono gli stati ottenuti per inversione temporale dagli stati $|\Phi_a\rangle$ e $|\Phi_b\rangle$. Infatti, scegliendo

$$|\psi_a\rangle = T|\Phi_a\rangle, \quad |\psi_b\rangle = |\Phi_b\rangle$$

e quindi

$$|\overline{\psi}_a\rangle = \mathcal{T}T|\Phi_a\rangle = \mathcal{T}\,T\,\mathcal{T}^{-1}\mathcal{T}|\Phi_a\rangle = T^{\dagger}|\overline{\Phi}_a\rangle, \qquad |\overline{\psi}_b\rangle = |\overline{\Phi}_b\rangle,$$

si ottiene, grazie alla (VI.7.11),

$$T_{\overline{a}\overline{b}} = T_{ba}. \tag{16.10}$$

Analoga relazione sussiste tra gli elementi della matrice S:

$$S_{\overline{a}\overline{b}} = S_{ba}. \tag{16.11}$$

La probabilità per unità di tempo di un processo che porta dallo stato $|\Phi_a\rangle$ allo stato $|\Phi_b\rangle$ è proporzionale al modulo quadrato della matrice di transizione T_{ba}, moltiplicato per la densità degli stati finali $\rho(E_b)$. Allora la (16.10) implica la relazione

$$\frac{|T_{ba}|}{\rho(E_b)} = \frac{|T_{\overline{a}\overline{b}}|}{\rho(E_a)}, \tag{16.12}$$

nota come *teorema di reciprocità*, che collega la probabilità per la transizione diretta con quella della transizione inversa temporalmente. Le due probabilità coincidono se le densità degli stati finali per i due processi sono le stesse.

Se la hamiltoniana è anche invariante per inversione spaziale, l'operazione congiunta di inversione spaziale e di inversione temporale lascia inalterate le quantità di moto, ma cambia di segno le coordinate e i momenti angolari. In sistemi privi di spin allora il modulo degli elementi di matrice della transizione $a \to b$ e della transizione inversa $b \to a$ sono gli stessi, per cui vale l'uguaglianza

$$\frac{|T_{ba}|}{\rho(E_b)} = \frac{|T_{ab}|}{\rho(E_a)}, \tag{16.13}$$

nota come *bilancio dettagliato*.

Esercizio 16.1

Verificare la validità del bilancio dettagliato per l'urto elastico provocato da un potenziale invariante per operazione di parità.

Esercizio 16.2

Verificare che nell'approssimazione di Born vale il bilancio dettagliato.

Appendice A

Distribuzioni e delta di Dirac

Per ragioni pratiche, ispirate dalla necessità di considerare autofunzioni improprie appartenenti alla parte continua dello spettro di operatori che intervengono nel formalismo della meccanica quantistica, Dirac fece ricorso a una funzione generalizzata, detta poi *delta di Dirac*, così definita: [1]

$$\delta(x) = 0, \quad x \neq 0, \tag{A.1}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \delta(x) = 1. \tag{A.2}$$

La delta di Dirac non è una funzione nel senso proprio del termine; in realtà essa rientra nella classe di oggetti che i matematici hanno poi studiato e definito come *distribuzioni*. [2] Essa acquista significato solo in espressioni integrali del tipo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x)\delta(x) = f(0), \tag{A.3}$$

o, in generale,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x)\delta(x-a) = f(a). \tag{A.4}$$

Nel formalismo della meccanica quantistica, che è basato sulla valutazione di prodotti scalari tra funzioni, queste espressioni integrali intervengono tutte le volte che si abbia a che fare con autofunzioni improprie, appartenenti cioè alla parte continua dello spettro di un operatore quantistico.

In questa appendice, dopo un breve richiamo alla teoria delle distribuzioni, vengono ricordate le proprietà più rilevanti che ne derivano per la delta di Dirac. In particolare si illustrano i vantaggi dell'uso della delta di Dirac come generalizzazione formale della delta di Kronecker e come ausilio nel calcolo delle trasformate di Fourier.

---

[1] P.A.M. Dirac: *The physical interpretation of the quantum mechanics, loc. cit.* (n. 1 p. 243).

[2] Laurent Schwartz (1915–2002): *Théorie des distributions*, Hermann, Parigi, 1950, vol. 1, 1951, vol. 2.

A.1 Distribuzioni

Le distribuzioni sono dei *funzionali lineari e continui* $\phi(f)$ su un dominio di funzioni $\mathcal{D}$ opportunamente scelto. La linearità implica

$$\phi(a_1 f_1 + a_2 f_2) = a_1 \phi(f_1) + a_2 \phi(f_2), \quad \forall f_1, f_2 \in \mathcal{D}, \tag{A.5}$$

dove a_1 e a_2 possono essere in generale numeri complessi. La continuità indica che, per una successione qualsiasi di funzioni $\{f_n\} \in \mathcal{D}$, convergente in senso opportuno a $f = \lim_{n\to\infty} f_n \in \mathcal{D}$, si ha

$$\lim_{n\to\infty} \phi(f_n) = \phi(f). \tag{A.6}$$

L'insieme dei funzionali lineari così costruiti costituisce dunque uno *spazio lineare*, che si chiama *spazio duale* di $\mathcal{D}$.

La denominazione di *distribuzione* è più propriamente riservata ai funzionali lineari e continui, definiti sull'insieme di funzioni a valori non nulli in un dominio finito delle loro variabili e che posseggono derivata di ogni ordine rispetto a queste variabili, cioè l'insieme C_0^∞ delle *funzioni infinitamente derivabili a supporto compatto*.

Si chiamano *distribuzioni temperate* i funzionali lineari e continui, definiti sull'insieme $\mathcal{S}$ delle *funzioni infinitamente derivabili e a decrescenza rapida*, cioè l'insieme delle funzioni che sono continue con tutte le loro derivate e che si annullano all'infinito con tutte le loro derivate più rapidamente di ogni potenza costruita con le loro variabili. Per funzioni a una sola variabile, $x \in \mathbb{R}$, ciò significa l'insieme $\mathcal{S}(\mathbb{R})$ per cui

$$\lim_{x\to\pm\infty} x^r \frac{d^s}{dx^s} f(x) = 0 \qquad (r, s = 0, 1, 2, \ldots). \tag{A.7}$$

Evidentemente risulta $C_0^\infty \subset \mathcal{S}$. D'altra parte la convergenza a $f \in C_0^\infty$ di una successione $\{f_n\}$ implica anche la convergenza della stessa successione a $f \in \mathcal{S}$. Perciò restringendo una distribuzione temperata a C_0^∞ si ottiene una distribuzione: in questo senso si può dire che le distribuzioni temperate sono una sottoclasse delle distribuzioni.

A ogni funzione $\psi(x)$ *localmente integrabile*, cioè tale che esista il suo integrale (nel senso di Lebesgue) su ogni intervallo finito della sua variabile $x \in \mathbb{R}$, corrisponde una distribuzione $\phi(f)$, definita dalla relazione

$$\phi(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(x) f(x). \tag{A.8}$$

Due funzioni localmente integrabili definiscono la stessa distribuzione se differiscono al più su un insieme di misura nulla. Se il tipo di funzioni ψ che intervengono nella (A.8) è a *crescenza algebrica*, cioè $|\psi(x)| < c|x|^k$ per $|x| > a$ con a, c e k numeri positivi, la distribuzione definita dalla (A.8) è una distribuzione temperata.

Le funzioni f della meccanica quantistica, che intervengono nella valutazione di un prodotto scalare, sono in generale funzioni a quadrato sommabile, $f \in \mathcal{L}^2$. Grazie alla (A.8), queste funzioni definiscono delle distribuzioni temperate. Precisamente si ha

$$\langle \psi | f \rangle \equiv \phi^*(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(x) f(x). \tag{A.9}$$

Le distribuzioni che soddisfano la (A.8) sono dette *distribuzioni regolari*, per distinguerle da quelle non riducibili alla forma (A.8), che vengono dette *distribuzioni singolari*. Un esempio di distribuzione (temperata) singolare è proprio la delta di Dirac, che in questo contesto è definita dal funzionale lineare e continuo

$$\phi(f) = f(0), \tag{A.10}$$

in accordo con la (A.3).

Una successione di distribuzioni (o di distribuzioni temperate) converge a una distribuzione (o a una distribuzione temperata) quando

$$\lim_{n \to \infty} \phi_n(f) = \phi(f), \quad \forall f \in C_0^\infty(\mathcal{S}). \tag{A.11}$$

Si dimostra che *ogni distribuzione può essere sempre ottenuta come limite di una successione di distribuzioni regolari* del tipo (A.8), cioè $\forall \phi(f)$ si può trovare una successione di funzioni $\{\psi_n(x)\}$ tali che

$$\lim_{n \to \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi_n(x) f(x) = \phi(f). \tag{A.12}$$

In particolare tale successione può essere sempre realizzata con funzioni $\psi_n(x) \in C_0^\infty$.

Questo teorema, la cui dimostrazione viene qui omessa, è fondamentale nell'uso pratico e permette di visualizzare tutte le distribuzioni, e quindi anche la delta di Dirac, come *funzioni generalizzate*. Unito alla completezza rispetto alle operazioni di passaggio al limite, definite nello spazio dei funzionali lineari e continui che costituisce l'insieme delle distribuzioni, questo teorema consente infatti di estendere alle distribuzioni molte delle operazioni caratteristiche sulle funzioni ordinarie, quali per esempio quelle di sostituzione di variabile, di derivazione e di integrazione.

In particolare, ricorrendo alla (A.8), si verificano le seguenti relazioni

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(-x) f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(x) f(-x), \tag{A.13}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(ax) f(x) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(x) f\left(\frac{x}{a}\right), \quad a > 0, \tag{A.14}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(y(x)) f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy\, \psi(y) \frac{f(x(y))}{|dy/dx|}, \tag{A.15}$$

che corrispondono rispettivamente alle sostituzioni

$$x \to -x, \tag{A.16}$$

$$x \to ax, \quad a > 0, \tag{A.17}$$

$$x \to y(x). \tag{A.18}$$

Analogamente si giustifica la definizione di derivata di una distribuzione,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right) f(x) = -\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(x) \frac{df(x)}{dx}, \tag{A.19}$$

e la validità, anche per le distribuzioni, di tutte le proprietà della derivata di una funzione. Pertanto le distribuzioni sono derivabili a tutti gli ordini e la derivazione, in quanto agente su funzionali lineari e continui, è un'operazione lineare e continua nello spazio delle distribuzioni.

Se una distribuzione $\phi(f, t)$ dipende da un parametro t che varia in modo continuo nel dominio $\mathcal{T}$ e se l'integrale $\Phi(f)$ di questa distribuzione esiste su $\mathcal{T}$ per qualunque funzione f del dominio di definizione del funzionale lineare e continuo associato, $\Phi(f)$ risulta ancora una distribuzione:

$$\Phi(f) = \int_{\mathcal{T}} dt\, \phi(f, t). \tag{A.20}$$

In particolare, se $\psi(x, t)$ è una funzione localmente integrabile in x e integrabile in $t \in \mathcal{T}$, la distribuzione

$$\phi(f, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi(x, t) f(x)$$

è integrabile in $t \in \mathcal{T}$ e il suo integrale $\Phi(f)$ è la distribuzione associata alla funzione

$$\Psi(x) = \int_{\mathcal{T}} dt\, \psi(x, t).$$

A.2 La delta di Dirac

L'uso comune, che segue la definizione data da Dirac, prevede la notazione $\delta(x)$ per indicare la distribuzione definita nella (A.10). Per soddisfare le proprietà (A.1) e (A.2), la delta di Dirac può essere pensata come limite di una successione di funzioni $\{\psi_n(x)\}$, dipendenti da un parametro e tali da essere significativamente diverse da zero solo su un piccolo intervallo intorno a $x = 0$, con un picco che diventa sempre più pronunciato per $n \to \infty$. Se si

mantiene uguale a 1, l'integrale (A.8), calcolato con $\psi = \psi_n$, nel limite $n \to \infty$ definisce una distribuzione che soddisfa i requisiti della delta di Dirac (fig. A.1).

Si considerino, ad esempio, le funzioni del tipo

$$\delta_K(x) = \frac{\sin(Kx)}{\pi x} = \frac{1}{2\pi} \int_{-K}^{+K} dk\, e^{ikx}. \tag{A.21}$$

Tali funzioni permettono di ottenere

$$\lim_{x \to \pm\infty} \delta_K(x) = 0, \tag{A.22}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \delta_K(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, \frac{\sin \xi}{\xi} = 1. \tag{A.23}$$

Inoltre per $K \to \infty$ le oscillazioni si smorzano e il picco centrale per $x = 0$ si innalza. Pertanto si ha

$$\delta(x) = \lim_{K \to \infty} \delta_K(x), \tag{A.24}$$

e quindi

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, e^{ikx}. \tag{A.25}$$

La (A.25) costituisce anche la *rappresentazione di Fourier* della delta di Dirac.

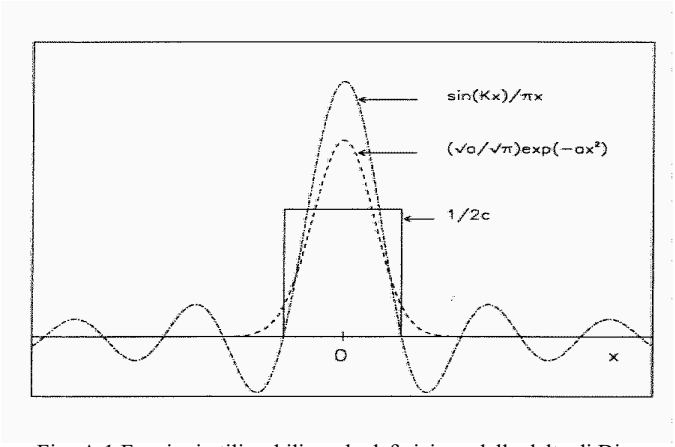

Fig. A.1 Funzioni utilizzabili per la definizione della delta di Dirac.

Un'altra possibile successione di funzioni utili per la definizione della delta di Dirac è la seguente:

$$\delta_a(x) = \sqrt{\frac{a}{\pi}}\, e^{-ax^2}, \tag{A.26}$$

con le proprietà

$$\lim_{x\to\pm\infty} \delta_a(x) = 0, \tag{A.27}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \delta_a(x) = 1. \tag{A.28}$$

Pertanto

$$\delta(x) = \lim_{a\to\infty} \delta_a(x). \tag{A.29}$$

Un'altra definizione della delta di Dirac è legata alla funzione gradino di Heaviside, così definita:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0\,, \\ 1, & x > 0\,. \end{cases} \tag{A.30}$$

La derivata della funzione gradino ha ovviamente una discontinuità per $x = 0$, altrimenti è identicamente nulla. Pertanto

$$\delta(x) = \frac{d}{dx}\Theta(x). \tag{A.31}$$

Anche la successione delle funzioni costanti su un intervallo finito converge a una delta di Dirac quando si restringe l'intervallo mantenendo l'integrale costante:

$$\delta_c(x) = \begin{cases} \dfrac{1}{2c}, & |x| \le c, \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \tag{A.32}$$

Sono utili le seguenti proprietà della delta di Dirac:

$$\delta(-x) = \delta(x), \tag{A.33}$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x), \quad a > 0, \tag{A.34}$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2a}\left[\delta(x-a) + \delta(x+a)\right], \quad a > 0. \tag{A.35}$$

Queste proprietà derivano tutte dalle proprietà generali (A.13), (A.14) e (A.15). Anzi, la (A.35) è un caso particolare della relazione

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|df(x)/dx|_{x=x_i}}, \tag{A.36}$$

dove x_i sono gli zeri dell'equazione: $f(x) = 0$.

Altre proprietà utili sono:

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a), \tag{A.37}$$

$$\int dy\, \delta(x-y)\, \delta(y-a) = \delta(x-a). \tag{A.38}$$

In particolare, dalla (A.37) segue la possibilità di definire la delta di Dirac mediante l'equazione

$$x\, \delta(x) = 0. \tag{A.39}$$

Dalla derivabilità della delta seguono inoltre le seguenti proprietà:

$$\delta'(x) = -\delta'(-x), \tag{A.40}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x)\, \delta'(x) = -f'(0), \tag{A.41}$$

e, in generale,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x)\, \delta'(x-a) = -f'(a). \tag{A.42}$$

Se nella (A.42) si prende $f(x) = x$ e $a = 0$, si ottiene

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x\, \delta'(x) = 1. \tag{A.43}$$

Ma $-x\, \delta'(x)$, considerata come funzione di x, si annulla sempre eccetto quando $|x| \to 0$. Perciò $-x\, \delta'(x)$ ha tutte le proprietà della $\delta(x)$ e si può scrivere:

$$-x\, \delta'(x) = \delta(x). \tag{A.44}$$

Vale infine lo sviluppo di Fourier:

$$\delta'(x) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, k\, e^{ikx}. \tag{A.45}$$

Esempio A.1

Spesso si ha la necessità di valutare integrali del tipo

$$\lim_{\epsilon \to 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{f(x)}{x \pm i\epsilon}. \tag{A.46}$$

Utilizzando l'identità

$$\frac{1}{x \pm i\epsilon} = \frac{x}{x^2+\epsilon^2} \mp i \frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2}, \tag{A.47}$$

l'integrale (A.46) può essere riscritto

$$\lim_{\epsilon\to 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{f(x)}{x \pm i\epsilon} = \lim_{\epsilon\to 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x) \frac{x}{x^2+\epsilon^2} \mp i \lim_{\epsilon\to 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x) \frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2}. \tag{A.48}$$

Il primo addendo a secondo membro della (A.48) può essere decomposto nella somma seguente:

$$\begin{aligned} &\lim_{\epsilon\to 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x) \frac{x}{x^2+\epsilon^2} \\ &\quad = \lim_{\epsilon\to 0+} \left[\int_{-\infty}^{-\epsilon} dx\, \frac{f(x)}{x} + \int_{+\epsilon}^{+\infty} dx\, \frac{f(x)}{x} \right] + f(0) \lim_{\epsilon\to 0+} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx\, \frac{x}{x^2+\epsilon^2}. \end{aligned} \tag{A.49}$$

Ma l'ultimo termine della (A.49) è identicamente nullo perché l'integrando è una funzione dispari. Inoltre si è soliti indicare con $\mathcal{P}$ la *parte principale* di un integrale, definita come

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{f(x)}{x} = \lim_{\epsilon\to 0+} \left[\int_{-\infty}^{-\epsilon} dx\, \frac{f(x)}{x} + \int_{+\epsilon}^{+\infty} dx\, \frac{f(x)}{x} \right]. \tag{A.50}$$

Perciò la (A.49) diventa

$$\lim_{\epsilon\to 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x) \frac{x}{x^2+\epsilon^2} = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{f(x)}{x}. \tag{A.51}$$

Il secondo addendo della (A.48) coinvolge funzioni del tipo

$$\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2}, \tag{A.52}$$

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2} = 1, \tag{A.53}$$

che per $\epsilon \to 0+$ costituiscono una successione di funzioni utile per la definizione della delta di Dirac:

$$\lim_{\epsilon\to 0+} \delta_\epsilon(x) = \delta(x). \tag{A.54}$$

Perciò il secondo addendo della (A.48) diventa

$$\mp i \lim_{\epsilon\to 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x) \frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2} = \mp i\pi f(0). \tag{A.55}$$

In definitiva dunque l'integrale (A.46) risulta

$$\lim_{\epsilon \to 0+} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{f(x)}{x \pm i\epsilon} = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{f(x)}{x} \mp i\pi f(0). \tag{A.56}$$

Questo risultato può essere riassunto ricorrendo alla formula simbolica

$$\lim_{\epsilon \to 0+} \frac{1}{x \pm i\epsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x). \tag{A.57}$$

Esempio A.2

La delta di Dirac si può considerare una generalizzazione a indici continui della delta di Kronecker, [3]

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j\,, \end{cases} \tag{A.58}$$

che viene usata per esempio per indicare gli elementi $(\mathbb{1})_{ij}$ della matrice identità e che più in generale viene coinvolta nella scrittura degli elementi di una matrice M_{ij} diagonale (cfr. Appendice C):

$$M_{ij} = f_i \delta_{ij}. \tag{A.59}$$

Quando si usano matrici con indici continui per le righe e le colonne, come succede nella rappresentazione matriciale di operatori quantistici che abbiano uno spettro continuo, diventa necessario esprimere gli elementi di matrice della matrice identità mediante la delta di Dirac. Infatti la matrice identità $\mathbb{1}$ per definizione è la matrice che, moltiplicata per una qualsiasi matrice M, di elementi $M(\alpha, \alpha')$, secondo la regole del prodotto di matrici righe per colonne, deve riprodurre la matrice M, cioè

$$\int d\alpha'' \mathbb{1}(\alpha, \alpha'') M(\alpha'', \alpha') = M(\alpha, \alpha'). \tag{A.60}$$

Perciò si vede che gli elementi della matrice identità sono

$$\mathbb{1}(\alpha, \alpha') = \delta(\alpha - \alpha'). \tag{A.61}$$

In generale una matrice $M(\alpha, \alpha')$ a indici continui è diagonale se ha diversi da zero solo gli elementi diagonali, che risultano del tipo $f(\alpha)\,\delta(\alpha - \alpha')$. A tale matrice sono per esempio riconducibili la relazione di chiusura (IV.2.9) e la condizione di ortonormalizzazione tra autofunzioni improprie (IV.2.15).

[3] Leopold Kronecker (1823–1891) diede importanti contributi alla teoria dei numeri.

A.3 Trasformate di Fourier

Per una qualsiasi funzione (reale o complessa) $f(x)$ della variabile $x \in I\!R$, l'espressione

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x)\, e^{-ikx}, \tag{A.62}$$

se esiste, è detta *trasformata di Fourier* di $f(x)$.[4] Sotto opportune condizioni di convergenza, $f(x)$ può a sua volta essere dedotta da $\tilde{f}(k)$ per mezzo della *trasformata di Fourier inversa*:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, \tilde{f}(k)\, e^{ikx}. \tag{A.63}$$

La (A.63) è detta anche *rappresentazione di Fourier* della $f(x)$. Questa definizione di trasformata di Fourier può essere considerata una generalizzazione degli sviluppi in serie di Fourier validi per funzioni a quadrato sommabile su un intervallo finito. Per $f(x) \in \mathcal{L}^2(-a, a)$, si ha infatti

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n\, e^{in\pi x/a}, \tag{A.64}$$

con i coefficienti di Fourier dati dalla relazione

$$f_n = \frac{1}{\sqrt{2a}} \int_{-a}^{+a} dx\, f(x)\, e^{-in\pi x/a}. \tag{A.65}$$

Se si pone

$$k = k_n = n\,\pi/a, \quad \Delta k = k_{n+1} - k_n = \pi/a, \quad \tilde{f}(k_n) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} f_n, \tag{A.66}$$

la (A.64) e la (A.65) diventano

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \Delta k\, \tilde{f}(k_n)\, e^{ik_n x}, \tag{A.67}$$

$$\tilde{f}(k_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-a}^{+a} dx\, f(x)\, e^{-ik_n x}. \tag{A.68}$$

Nel passaggio al limite per $a \to \infty$, in modo che la distanza Δk che separa i valori di k_n tenda a zero lasciando k costante, la (A.67) e la (A.68) diventano rispettivamente la (A.63) e

[4] Si veda, per esempio, il testo di Georgi P. Tolstov: *Fourier Series*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962 (traduzione inglese di Richard A. Silverman); Dover, New York, 1976.

la (A.62). Tra sviluppi di Fourier e trasformate di Fourier si può così stabilire formalmente il seguente limite:

$$\frac{1}{\sqrt{2a}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk. \tag{A.69}$$

In realtà l'esistenza della (A.62) e della sua inversa (A.63) sono garantite per funzioni $\in \mathcal{S}(I\!R) \subset \mathcal{L}^2(I\!R)$. Ma siccome $\mathcal{S}(I\!R)$ è denso in $\mathcal{L}^2(I\!R)$ secondo la topologia di $\mathcal{L}^2(I\!R)$, si possono estendere le definizioni (A.62) e (A.63) anche alle funzioni $\in \mathcal{L}^2(I\!R)$. Precisamente, se $\{f_n(x)\}$ è una successione $\in \mathcal{S}(I\!R)$ che converge in $\mathcal{L}^2(I\!R)$ verso $f(x)$, si pone

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x)\, e^{-ikx} = \lim_{n\to\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f_n(x)\, e^{-ikx}, \tag{A.70}$$

dove il limite va inteso come limite in media, secondo cioè la topologia di $\mathcal{L}^2(I\!R)$.

Queste considerazioni si estendono direttamente al caso tridimensionale. Per una $f(\boldsymbol{r}) \in \mathcal{L}^2(I\!R^3)$ si definisce la trasformata di Fourier,

$$\tilde{f}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\boldsymbol{r} f(\boldsymbol{r})\, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{A.71}$$

e la sua inversa,

$$f(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\boldsymbol{k} \tilde{f}(\boldsymbol{k})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{A.72}$$

Corrispondentemente, la (A.69) nel caso di uno sviluppo di Fourier su un volume finito V diventa

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{+\infty} \to \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{k}. \tag{A.73}$$

Con queste premesse, si può anche definire la trasformata di Fourier di una distribuzione temperata. Se $\phi(\tilde{f})$ è un funzionale dello stesso tipo di $\phi(f)$, la trasformata di Fourier $\tilde{\phi}(f)$ della distribuzione temperata $\phi(f)$ si definisce

$$\tilde{\phi}(f) = \phi(\tilde{f}), \tag{A.74}$$

cioè la trasformata di Fourier della distribuzione $\phi(f)$ è la distribuzione associata alla trasformata di Fourier della funzione f.

A parte l'eventuale diversità con la definizione (A.63) per un fattore $\sqrt{2\pi}$, la (A.25) costituisce la rappresentazione di Fourier della delta di Dirac:

$$\sqrt{2\pi}\, \delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, e^{ikx}. \tag{A.75}$$

Essa può interpretarsi come la trasformata inversa della funzione costante $f(x) = 1$. E infatti per la (A.62) la sua trasformata di Fourier risulta

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[\sqrt{2\pi}\, \delta(x)\right] e^{-ikx} = 1, \tag{A.76}$$

in accordo d'altra parte con la definizione della delta di Dirac.

Esempio A.3

Come prima applicazione della delta di Dirac si consideri un pacchetto di onde piane,

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk'\, A(k') e^{i(k'x-\omega t)}, \tag{A.77}$$

e si supponga che $A(k)$ abbia una delle forme indicate in (A.21) oppure (A.26). Nel limite in cui $K \to \infty$ (eq. (A.24)) oppure $a \to \infty$ (eq. (A.29)), il corrispondente pacchetto di onde (A.77) diventa, in virtù della (A.4), un'onda piana con $k' = k$ corrispondente al valore centrale della delta di Dirac:

$$A(k') \to \delta(k-k'), \qquad \Psi(x,t) \to e^{i(kx-\omega t)}. \tag{A.78}$$

L'onda piana dunque, che pure non appartiene a $\mathcal{L}^2$, si può considerare come limite di un pacchetto di onde ($\in \mathcal{L}^2$) quando i coefficienti di Fourier $A(k')$ convergono a una delta di Dirac, quando cioè in termini fisici i contributi delle varie onde piane nel pacchetto sono dominati da quello di una singola onda. Questo aspetto dell'onda piana, unito alla proprietà di locale integrabilità (III.3.32), permette di usarla anche in luogo del pacchetto di onde, pur di sottintendere un processo di limite del tipo (A.78).

Esempio A.4

Si considerino due funzioni $f, g \in \mathcal{L}^2(I\!R)$ e il loro prodotto scalare

$$\langle f|g\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f^*(x) g(x). \tag{A.79}$$

Vale la proprietà

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f^*(x) g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, \tilde{f}^*(k) \tilde{g}(k). \tag{A.80}$$

Anche se si può dimostrare la (A.80) con metodi elementari, può essere utile farlo ricorrendo alle proprietà della delta di Dirac. Per definizione di trasformata di Fourier, (A.62), si ha

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} dk\, \tilde{f}^*(k)\tilde{g}(k) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f^*(x)\, e^{ikx} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, g(x')\, e^{-ikx'} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, f^*(x) g(x')\, \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk\; e^{ik(x-x')}.\end{aligned}$$

La (A.80) è dunque dimostrata se si tiene conto della rappresentazione di Fourier (A.25) e della proprietà (A.4) della delta di Dirac.

Il risultato (A.80) è interessante per il formalismo della meccanica quantistica, in quanto nella teoria il prodotto scalare risulta in generale legato ai valori di aspettazione degli operatori quantistici; la (A.80) indica la possibilità di descrivere lo stesso prodotto scalare secondo rappresentazioni diverse, per esempio nello spazio diretto delle posizioni o nello spazio reciproco delle trasformate di Fourier, che, per il legame $p = \hbar k$, è lo spazio degli impulsi.

Appendice B

Equazioni differenziali lineari omogenee del secondo ordine

In questa appendice sono richiamati alcuni risultati generali della teoria delle equazioni differenziali lineari omogenee del secondo ordine, di interesse per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger. [1] Un'equazione differenziale lineare omogenea del secondo ordine si può porre nella forma

$$\frac{d^2u}{dz^2} + p(z)\frac{du}{dz} + q(z)u(z) = 0, \tag{B.1}$$

dove la funzione $u(z)$, integrale della (B.1), è una funzione (in generale a valori complessi) della variabile complessa z nel dominio S e le funzioni $p(z)$ e $q(z)$ sono funzioni analitiche in S, con eccezione al più di un numero finito di punti isolati.

Tutti i punti di S in cui $p(z)$ e $q(z)$ sono analitiche vengono detti *punti regolari*. L'integrale della (B.1) in un punto regolare è una funzione analitica. Ogni altro punto di S che non sia regolare viene detto *punto singolare*. Si dimostra che i soli punti singolari possibili al finito per l'integrale $u(z)$ sono quelli individuati dalle singolarità di $p(z)$ e $q(z)$. È opportuno distinguere, tra le possibili singolarità di $p(z)$ e $q(z)$, quelle denominate *singolarità fuchsiane* (o inessenziali), [2] caratterizzate dal fatto che in tali punti $p(z)$ presenta al più un polo del primo ordine e $q(z)$ al più un polo del secondo ordine. Pertanto, se z_0 è un punto di singolarità fuchsiana per la (B.1), in un intorno di z_0 deve essere

$$p(z) = \frac{P(z)}{z - z_0}, \qquad q(z) = \frac{Q(z)}{(z - z_0)^2}, \tag{B.2}$$

dove $P(z)$ e $Q(z)$ sono funzioni analitiche in z_0.

Ogni altro punto di singolarità che non soddisfi le condizioni (B.2) è detto punto di *singolarità essenziale*.

---

[1] Dimostrazioni di teoremi enunciati e ulteriori dettagli si possono trovare in testi classici, quali ad esempio quelli di Francesco Giacomo Tricomi (*Equazioni differenziali*, Einaudi, Torino, 1953) e di Edmund Taylor Whittaker (1873–1956) e George Neville Watson (1886–1965) (*A Course of Modern Analysis*, Cambridge University Press, 4. ed., 1927).

[2] Il nome deriva da quello del matematico Immanuel Lazarus Fuchs (1833–1902), noto per i suoi studi sulle equazioni differenziali.

Se il dominio comprende il punto all'infinito, è utile eseguire la trasformazione di variabile

$$z = \frac{1}{z'} \tag{B.3}$$

e studiare il comportamento per $z' = 0$. Con la trasformazione (B.3), l'equazione (B.1) diventa

$$z'^4 \frac{d^2u}{dz'^2} + \left[2z'^3 - z'^2 p\left(\frac{1}{z'}\right)\right] \frac{du}{dz'} + q\left(\frac{1}{z'}\right) u = 0. \tag{B.4}$$

Allora la condizione perché il punto all'infinito sia regolare è che $2z - z^2 p(z)$ e $z^4 q(z)$ siano analitiche all'infinito; si ha una singolarità fuchsiana se $z\,p(z)$ e $z^2 q(z)$ sono analitiche all'infinito oppure se $p(z)$ vi ha uno zero del primo ordine e $q(z)$ uno zero del secondo ordine.

B.1 Soluzione nell'intorno di un punto regolare

Nell'intorno di un punto regolare, $z = c$, esiste ed è unica la soluzione analitica della (B.1) che per $z = c$ assume il valore $u(c) = a_0$, con $(du/dz)|_c = a_1$, dove a_0 e a_1 sono due costanti arbitrarie.

Questa soluzione può essere cercata sotto forma di sviluppo in serie di potenze:

$$u(z) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r (z - c)^r. \tag{B.5}$$

Dato che $z = c$ è un punto regolare, anche $p(z)$ e $q(z)$ possono essere sviluppate in serie di potenze nell'intorno di c:

$$p(z) = \sum_{s=0}^{\infty} p_s (z - c)^s, \qquad q(z) = \sum_{s=0}^{\infty} q_s (z - c)^s. \tag{B.6}$$

Sostituendo gli sviluppi (B.5) e (B.6) nella (B.1) si ottiene

$$\sum_{r=2}^{\infty} r(r-1) a_r (z-c)^{r-2} + \sum_{s=0}^{\infty} p_s (z-c)^s \sum_{r=1}^{\infty} r a_r (z-c)^{r-1} + \sum_{s=0}^{\infty} q_s (z-c)^s \sum_{r=0}^{\infty} a_r (z-c)^r = 0.$$

Eseguendo i prodotti tra serie e raccogliendo i termini di uguale potenza, si ha

$$\sum_{r=0}^{\infty} \left\{ (r+2)(r+1) a_{r+2} + \sum_{k=0}^{r} \left[p_k (r+1-k) a_{r+1-k} + q_k a_{r-k} \right] \right\} (z-c)^r = 0.$$

Si possono pertanto uguagliare a zero i coefficienti delle varie potenze,

$$(r+2)(r+1)a_{r+2} + \sum_{k=0}^{r} \Big[p_k(r+1-k)a_{r+1-k} + q_k a_{r-k} \Big] = 0, \tag{B.7}$$

stabilendo una relazione di ricorrenza che permette di determinare il coefficiente a_{r+2} a partire da $a_0, a_1, \ldots a_{r+1}$. In tal modo, noti a_0 e a_1, si possono determinare tutti i coefficienti a_r della serie (B.5).

Dato che la relazione di ricorrenza (B.7) è lineare, le due soluzioni $u_1(z)$ e $u_2(z)$, ottenute rispettivamente ponendo $a_0 = 1, a_1 = 0$ e $a_0 = 0, a_1 = 1$, sono tra di loro linearmente indipendenti. Esse costituiscono un *sistema fondamentale di integrali* della (B.1). La soluzione generale della (B.1) può ottenersi nella forma

$$u(z) = c_1 u_1(z) + c_2 u_2(z), \tag{B.8}$$

dove c_1 e c_2 sono costanti arbitrarie.

Prolungando analiticamente la soluzione (B.8), si può trovare la soluzione della (B.1) per ogni altro punto regolare che appartiene all'intersezione dei domini di analiticità delle funzioni $p(z)$ e $q(z)$. Tale soluzione è dunque analitica, con un raggio di convergenza della serie (B.5) non inferiore alla distanza di c dal più vicino punto singolare di $p(z)$ o di $q(z)$.

B.2 Eventuale polidromia degli integrali

La presenza di punti di singolarità in S impedisce di prolungare analiticamente, con risultato univoco in tutto S, la soluzione $u(z)$ trovata nell'intorno del punto regolare $z = c$. In presenza di singolarità, il prolungamento analitico può fornire risultati diversi a seconda del cammino percorso da c fino al generico punto z; si dice in tal caso che la funzione ottenuta è *polidroma* e la singolarità costituisce un punto di *diramazione* della funzione.

Le eventuali polidromie degli integrali di un'equazione differenziale lineare omogenea del secondo ordine sono però di natura semplice. Si supponga di conoscere il sistema fondamentale $u_1(z)$ e $u_2(z)$ di integrali della (B.1) nell'intorno del punto singolare $z = z_0$ e siano $U_1(z)$ e $U_2(z)$ il risultato del prolungamento analitico di $u_1(z)$ e $u_2(z)$ lungo un qualsiasi cammino chiuso che aggiri il punto z_0. Deve essere

$$U_1(z) = a u_1(z) + b u_2(z), \qquad U_2(z) = c u_1(z) + d u_2(z), \tag{B.9}$$

con

$$ad - bc \neq 0. \tag{B.10}$$

Si dice *invariantivo* un integrale della (B.1) che si alteri soltanto per un fattore moltiplicativo λ rispetto a un qualunque cammino chiuso che aggiri z_0. Condizione necessaria e sufficiente affinché un certo integrale della (B.1) sia invariantivo è che sia

$$\begin{vmatrix} a-\lambda & c \\ b & d-\lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{B.11}$$

Infatti, per la lineare indipendenza di $u_1(z)$ e $u_2(z)$ e di $U_1(z)$ e $U_2(z)$, un integrale del tipo (B.8),

$$u(z) = c_1 u_1(z) + c_2 u_2(z),$$

si trasforma nell'integrale

$$U(z) = c_1 U_1(z) + c_2 U_2(z),$$

che per ipotesi deve essere invariantivo, cioè

$$U(z) = \lambda u(z).$$

Per le (B.9) ciò si traduce nel sistema di equazioni algebriche lineari omogenee,

$$\begin{cases} (a - \lambda)c_1 + c\, c_2 = 0, \\ b\, c_1 + (d - \lambda)c_2 = 0, \end{cases}$$

per la cui soluzione deve valere la (B.11). Per ciascuna delle due soluzioni non nulle della (B.11), λ_1 e λ_2, si ottiene una coppia di valori c_1 e c_2 che conducono ai due integrali invariantivi della (B.1).

Si suppongano λ_1 e λ_2 radici distinte della (B.11). La funzione

$$(z - z_0)^r = \rho^r e^{ir\theta}$$

è una funzione polidroma per r non intero, che si moltiplica per $e^{2\pi i r}$ girando intorno a z_0, cioè si moltiplica anch'essa per λ se r è scelto in modo che sia

$$e^{2\pi i r} = \lambda.$$

Allora due integrali particolari della (B.1), linearmente indipendenti e invariantivi nell'intorno del punto z_0, sono rappresentabili con formule del tipo

$$u_1(z) = (z - z_0)^{r_1}\phi_1(z), \qquad u_2(z) = (z - z_0)^{r_2}\phi_2(z), \tag{B.12}$$

dove

$$r_1 = \frac{1}{2\pi i}\log\lambda_1, \quad r_2 = \frac{1}{2\pi i}\log\lambda_2 \tag{B.13}$$

e $\phi_1(z)$, $\phi_2(z)$ sono funzioni analitiche nell'intorno di z_0.

Qualora le due radici della (B.11) coincidessero, lo stesso procedimento permette di determinare solo uno degli integrali invariantivi, che viene moltiplicato per $\lambda = \lambda_1 (= \lambda_2)$. Il secondo si trova tenendo presente che deve essere

$$U_1 = \lambda u_1, \qquad U_2 = c u_1 + d u_2;$$

inoltre per la (B.11) è $d = \lambda_1$. Pertanto

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{u_2}{u_1} + \frac{c}{\lambda_1},$$

cioè il rapporto u_2/u_1 si altera per la costante aggiuntiva c/λ_1 nel prolungamento analitico lungo il cammino che aggira z_0. Questa situazione è simile a quella della funzione $A\log(z - z_0)$ e quindi la funzione

$$v(z) = \frac{u_2}{u_1} - A\log(z - z_0)$$

non si altera per una rotazione intorno a z_0. Perciò quando la (B.11) ammette una radice doppia, il sistema fondamentale della (B.1) è costituito dalle funzioni

$$u_1(z) = (z - z_0)^{r_1}\phi_1(z), \qquad u_2(z) = u_1(z)[A\log(z - z_0) + v(z)]. \tag{B.14}$$

In ogni caso, dunque, l'eventuale polidromia degli integrali della (B.1) si può confinare in fattori esplicitamente determinabili. Le funzioni $\phi_1(z)$, $\phi_2(z)$ e $v(z)$ inoltre, pur potendo presentare una singolarità in z_0, sono rappresentabili nell'intorno di z_0 mediante sviluppo in serie, in quanto funzioni analitiche.

B.3 Soluzione nell'intorno di un punto di singolarità fuchsiana

Il fatto che il punto $z = z_0$ sia un punto di singolarità fuchsiana per l'equazione (B.1) è *condizione necessaria e sufficiente* affinché esista un sistema fondamentale di integrali $u_1(z)$ e $u_2(z)$ rappresentabili nell'intorno di z_0 mediante formule del tipo (B.12) e (B.14), in cui $\phi_1(z)$, $\phi_2(z)$ e $v(z)$ sono funzioni analitiche dotate al più di un polo in z_0.

Con questo teorema viene esclusa la possibilità di una singolarità essenziale in z_0 per le funzioni $\phi_1(z)$, $\phi_2(z)$ e $v(z)$. Inoltre si ha un criterio per cercare l'integrale della (B.1) nell'intorno di z_0. Basta infatti adottare per $u(z)$ lo sviluppo in serie

$$u(z) = (z - z_0)^{\alpha}\sum_{r=0}^{\infty} a_r(z - z_0)^r. \tag{B.15}$$

Tenendo presenti le (B.2) e il corrispondente sviluppo in serie per le funzioni $P(z)$ e $Q(z)$,

$$P(z) = \sum_{s=0}^{\infty} p_s(z - z_0)^s, \qquad Q(z) = \sum_{s=0}^{\infty} q_s(z - z_0)^s, \tag{B.16}$$

la sostituzione dello sviluppo (B.15) nella (B.1) fornisce

$$\sum_{r=0}^{\infty}(\alpha + r)(\alpha + r - 1)a_r(z - z_0)^r + \sum_{s=0}^{\infty} p_s(z - z_0)^s \sum_{r=0}^{\infty}(\alpha + r)a_r(z - z_0)^r$$
$$+ \sum_{s=0}^{\infty} q_s(z - z_0)^s \sum_{r=0}^{\infty} a_r(z - z_0)^r = 0.$$

Eseguendo i prodotti tra serie e raccogliendo i termini di uguale potenza, si ottiene

$$\sum_{r=0}^{\infty}\left\{(\alpha+r)(\alpha+r-1)a_r+\sum_{k=0}^{r}\Big[(\alpha+k)p_{r-k}+q_{r-k}\Big]a_k\right\}(z-z_0)^r=0.$$

Si possono pertanto uguagliare a zero separatamente i coefficienti delle varie potenze. In particolare per $r = 0$ si ottiene

$$[\alpha(\alpha-1)+\alpha p_0+q_0]a_0=0,$$

cioè, essendo $a_0 \neq 0$,

$$\alpha^2-\alpha(1-p_0)+q_0=0, \tag{B.17}$$

che è l'*equazione determinante*, di secondo grado nell'esponente α. In corrispondenza delle due radici della (B.17) si possono determinare tutti i coefficienti a_r della (B.15) dalla relazione di ricorrenza

$$\begin{aligned}&[(\alpha+r)(\alpha+r-1)+(\alpha+r)p_0+q_0]a_r\\&\qquad+\sum_{k=0}^{r-1}[(\alpha+k)p_{r-k}+q_{r-k}]a_k=0,\quad r\neq 0,\end{aligned} \tag{B.18}$$

che si ottiene azzerando i coefficienti delle successive potenze di $(z-z_0)$. Le due soluzioni, ricavate in corrispondenza delle due radici α_1 e α_2 della (B.17), sono linearmente indipendenti.

Eccezionalmente può verificarsi che le due radici o coincidano o differiscano per un intero, cioè che sia $\alpha_1 = \alpha_2+p$ con $p = 0, 1, 2, \ldots$. In tal caso, una volta costruita la soluzione di tipo (B.15) per $\alpha = \alpha_1$, nella (B.18) con $\alpha = \alpha_2$ viene ad annullarsi il coefficiente a_p per $r = p$ e l'equazione diventa impossibile. Si ricorre allora al secondo integrale del sistema fondamentale (B.14).

Il fatto che z_0 sia un punto di singolarità fuchsiana permette di ottenere subito l'equazione determinante (B.17) e di costruire esplicitamente le soluzioni (B.12) o (B.14), mentre in generale per una singolarità essenziale può non essere facile determinare i coefficienti che intervengono nella (B.11).

B.4 Equazioni totalmente fuchsiane

Le equazioni del tipo (B.1) con soli punti singolari isolati di tipo fuchsiano sono dette equazioni *totalmente fuchsiane*.

Indicando con $z_1, z_2, \ldots z_n$ gli n punti di singolarità fuchsiana al finito e posto

$$P_n(z)=(z-z_1)(z-z_2)\ldots(z-z_n), \tag{B.19}$$

i coefficienti $p(z)$ e $q(z)$ della (B.1) devono essere funzioni della forma

$$p(z)=\frac{Q_{n-1}(z)}{P_n(z)},\qquad q(z)=\frac{R_{2n-2}(z)}{P_n^2(z)}, \tag{B.20}$$

dove per rispettare le (B.2) $Q_{n-1}(z)$ e $R_{2n-2}(z)$ sono polinomi qualsiasi di grado uguale ai rispettivi indici ($n \geq 1$).

Esempio B.1

Si consideri ad esempio l'equazione

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \frac{h}{z - z_0}\frac{du}{dz} + \frac{k}{(z - z_0)^2}u(z) = 0, \tag{B.21}$$

per cui dunque è

$$p(z) = \frac{h}{z - z_0}, \qquad q(z) = \frac{k}{(z - z_0)^2}. \tag{B.22}$$

Il punto $z = z_0$ è un punto di singolarità fuchsiana in virtù della (B.2) e in accordo con la (B.20). La corrispondente equazione determinante (B.17) diventa

$$\alpha^2 - \alpha(1 - h) + k = 0, \tag{B.23}$$

la cui soluzione permette di scrivere l'integrale generale della (B.21) nella forma

$$u(z) = c_1(z - z_0)^{\alpha_1} + c_2(z - z_0)^{\alpha_2}. \tag{B.24}$$

Questo integrale è regolare o no in $z = z_0$ a seconda dei valori assunti dalle costanti h e k. Infatti $u(z)$ è regolare per $h = -2, k = 2$ (da cui $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = 2$), è singolare per $h = 4, k = 2$ (da cui $\alpha_1 = -1, \alpha_2 = -2$), mentre $c_1(z - z_0)^{\alpha_1}$ è regolare, ma non $c_2(z - z_0)^{\alpha_2}$, per $h = 1, k = -1$ (da cui $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = -1$). Ciò conferma che in un punto di singolarità dei coefficienti $p(z)$ e $q(z)$ dell'equazione (B.1) si possono, ma non necessariamente si devono, localizzare le singolarità dell'integrale della (B.1).

Anche il punto all'infinito della (B.21) è un punto di singolarità fuchsiana, come si può verificare con la trasformazione (B.3). La (B.21) è la più generale equazione differenziale lineare omogenea del secondo ordine con *due* singolarità fuchsiane (una al finito in $z = z_0$ e una all'infinito).

La condizione (B.20) garantisce anche che $p(z)$ sia uno zero del primo ordine e $q(z)$ uno zero del secondo ordine quando $z \to \infty$; perciò le (B.20) includono anche il punto all'infinito tra le singolarità fuchsiane e l'equazione (B.1) con le (B.20) diventa un'equazione *totalmente fuchsiana* con $n + 1$ punti di singolarità fuchsiana (uno all'infinito e n al finito in $z_1, z_2, \ldots z_n$).

Si dimostra che per un'equazione totalmente fuchsiana con $n + 1$ punti di singolarità fuchsiana *la somma delle radici di tutte le equazioni determinanti* (B.17) *è uguale a* $n - 1$.

Dalla (B.17) segue che la somma delle due radici vale 1 meno il residuo p_0 di $p(z)$ nel punto di singolarità z_0 ($\alpha_1 + \alpha_2 = 1 - p_0$) e il loro prodotto vale $\alpha_1\alpha_2 = q_0 = \lim_{z\to z_0}(z - z_0)^2 q(z)$. Si possono allora riscrivere le (B.20) in termini delle radici di tutte le equazioni determinanti dei punti di singolarità al finito. Per il punto all'infinito occorre ricordare che $p(z)$ deve essere uno zero del primo ordine e $q(z)$ uno zero del secondo ordine.

Da queste considerazioni segue che la più generale equazione differenziale lineare omogenea del secondo ordine con *cinque* singolarità fuchsiane, di cui quattro al finito e una all'infinito, può scriversi nella forma

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \sum_{r=1}^{4} \frac{1 - \alpha_1^{(r)} - \alpha_2^{(r)}}{z - z_r}\frac{du}{dz} + \left\{\sum_{r=1}^{4} \frac{\alpha_1^{(r)}\alpha_2^{(r)}}{(z - z_r)^2} + \frac{Az^2 + Bz + C}{\prod_{r=1}^{4}(z - z_r)}\right\}u(z) = 0, \tag{B.25}$$

dove $\alpha_1^{(r)}$ e $\alpha_2^{(r)}$ sono le due radici relative al punto di singolarità al finito z_r e A è fissato dall'equazione

$$\mu^2 + \mu\Big\{\sum_{r=1}^{4}\Big[\alpha_1^{(r)} + \alpha_2^{(r)}\Big] - 3\Big\} + \sum_{r=1}^{4}\alpha_1^{(r)}\alpha_2^{(r)} + A = 0, \tag{B.26}$$

che rappresenta l'equazione determinante per il punto all'infinito con radici μ_1 e μ_2. Deve essere inoltre $(n - 1 = 3)$

$$\sum_{r=1}^{4}\Big[\alpha_1^{(r)} + \alpha_2^{(r)}\Big] + \mu_1 + \mu_2 = 3. \tag{B.27}$$

Le costanti B e C in (B.25) sono due costanti arbitrarie.

Si presenta a volte il caso che un'equazione differenziale derivi da un'altra quando si facciano coincidere due o più singolarità di quest'ultima. In tal caso si dice che è avvenuta una *confluenza* e l'equazione in esame è la forma *confluente* dell'altra.

Molte equazioni differenziali di interesse per le applicazioni di meccanica quantistica sono forme confluenti della (B.25), con le radici dell'equazione determinante (B.17) per ciascuna singolarità che differiscono tra di loro di $\frac{1}{2}$:

$$\alpha_2^{(r)} = \alpha_1^{(r)} + \tfrac{1}{2}, \quad \mu_2 = \mu_1 + \tfrac{1}{2}.$$

Perciò la (B.25) diventa l'*equazione generalizzata di Lamé*: [3]

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \sum_{r=1}^{4}\frac{\frac{1}{2} - 2\alpha_1^{(r)}}{z - z_r}\frac{du}{dz} + \Big\{\sum_{r=1}^{4}\frac{\alpha_1^{(r)}(\alpha_1^{(r)} + \frac{1}{2})}{(z - z_r)^2} + \frac{Az^2 + Bz + C}{\prod_{r=1}^{4}(z - z_r)}\Big\}u(z) = 0. \tag{B.28}$$

Quando due punti di singolarità confluiscono, per esempio $z_1 = z_2$, la singolarità risultante è tale che le radici dell'equazione determinante corrispondente soddisfano le relazioni

$$1 - p_0 = 2(\alpha_1^{(1)} + \alpha_1^{(2)}),$$
$$q_0 = \alpha_1^{(1)}(\alpha_1^{(1)} + \tfrac{1}{2}) + \alpha_1^{(2)}(\alpha_1^{(2)} + \tfrac{1}{2}) + \frac{Az_1^2 + Bz_1 + C}{(z_1 - z_3)(z_1 - z_4)},$$

cioè la differenza $\alpha_1 - \alpha_2$ tra le radici non è più in generale uguale a $\frac{1}{2}$, ma assume qualunque valore in dipendenza dalle costanti arbitrarie B e C. Inoltre, combinando 3 o più singolarità fuchsiane, si possono ottenere singolarità essenziali. Pertanto dall'equazione (B.28) mediante confluenza si possono ottenere sei tipi di equazioni, con s_1 singolarità

[3] Gabriel Lamé (1795–1870) si è occupato di molti problemi matematici e ha legato il suo nome, oltre che a questo tipo di equazione differenziale, anche alle curve di tipo ellissoide e alle funzioni che compaiono nella teoria delle armoniche ellissoidi.

fuchsiane con radici che differiscono di $\frac{1}{2}$, s_2 singolarità fuchsiane con radici diverse e s_3 singolarità essenziali, secondo lo schema seguente.

s_1	s_2	s_3	nome
3	1	0	Lamé
2	0	1	Mathieu
1	2	0	Legendre
0	1	1	Bessel
1	0	1	Weber
0	0	1	Stokes

Per l'equazione di Lamé la confluenza avviene per $z_4 \to \infty$ con il punto all'infinito che resta una singolarità fuchsiana, sia pure con radici diverse; per l'equazione di Mathieu, [4] $z_3 = z_4 \to \infty$ e il punto all'infinito diventa una singolarità essenziale; per l'equazione di Legendre, [5] $z_1 = z_2 = 1$ e $z_3 = z_4 = 0$ sono singolarità fuchsiane con radici diverse; per l'equazione di Bessel, [6] $z_1 = z_2 = 0$, $z_3 = z_4 \to \infty$ e quindi il punto all'infinito diventa una singolarità essenziale; per l'equazione di Weber, [7] $z_1 = 0$ e le altre singolarità confluiscono all'infinito, che così risulta una singolarità essenziale; l'equazione di Stokes [8] ha un'unica singolarità essenziale nel punto all'infinito, nel quale sono confluite tutte le singolarità.

B.5 Equazioni con tre singolarità fuchsiane

L'equazione di Legendre citata al paragrafo precedente è un caso particolare di equazione totalmente fuchsiana con tre punti di singolarità. La più generale equazione totalmente fuchsiana con tre punti di singolarità, di cui uno all'infinito, può scriversi nella forma

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \frac{h_1 z + h_0}{(z - z_1)(z - z_2)}\frac{du}{dz} + \frac{k_2 z^2 + k_1 z + k_0}{(z - z_1)^2(z - z_2)^2}u(z) = 0, \tag{B.29}$$

che deriva dalle (B.20) con $n = 2$. Pertanto le corrispondenti radici delle equazioni determinanti (B.17) (α_1, α_2 per z_1, β_1, β_2 per z_2 e μ_1, μ_2 per $z \to \infty$) soddisfano la relazione

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \mu_1 + \mu_2 = 1. \tag{B.30}$$

[4] Émile Léonard Mathieu (1835–1890) è noto per i suoi studi sui gruppi semplici che portano il suo nome.

[5] Adrien-Marie Legendre (1752–1833) ha dato importanti contributi sulle funzioni e gli integrali ellittici; di lui si ricordano le trasformate e i polinomi che portano il suo nome; fu però anche il primo a usare la parallasse per misurare la distanza di una stella.

[6] Del matematico e astronomo Friedrich Wilhelm Bessel (1784–1846) si ricordano principalmente le funzioni che portano il suo nome.

[7] Wilhelm Eduard Weber (1804–1891) fu principalmente un fisico che si occupò di acustica e di magnetismo: a lui è intitolata l'unità di misura del flusso magnetico.

[8] George Gabriel Stokes (1819–1903), matematico e fisico irlandese, si occupò di meccanica dei fluidi, dei solidi elastici e della propagazione delle onde nei mezzi elastici. A lui si debbono il teorema che porta il suo nome e la riscoperta delle equazioni oggi intitolate a Claude Louis Marie Henri Navier (1785-1836) e a lui.

Siccome i coefficienti h_0, h_1 e k_0, k_1, k_2 sono determinati se si conoscono le radici delle equazioni determinanti, si può caratterizzare completamente l'equazione mediante il simbolo

$$P\begin{pmatrix} z_1 & z_2 & \infty & \\ \alpha_1 & \beta_1 & \mu_1; & z \\ \alpha_2 & \beta_2 & \mu_2 & \end{pmatrix}, \tag{B.31}$$

introdotto da Riemann. [9]

Se i tre punti di singolarità sono tutti al finito, la forma più generale è la seguente

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \frac{2z^2 + h_1 z + h_0}{(z - z_1)(z - z_2)(z - z_3)}\frac{du}{dz} + \frac{k_2 z^2 + k_1 z + k_0}{(z - z_1)^2(z - z_2)^2(z - z_3)^2}u(z) = 0, \tag{B.32}$$

in accordo con le (B.20) e col fatto che ora il punto all'infinito deve essere un punto regolare.

È notevole il fatto che la trasformazione di variabile

$$z' = \frac{az + b}{cz + d}, \tag{B.33}$$

con $ad - bc \neq 0$, non modifica la natura delle (B.29) e (B.32): solamente ne sposta i punti di singolarità senza alterarne le radici. Con una scelta opportuna dei coefficienti a, b, c, d si passa dalla (B.29) alla (B.32) e viceversa, conservando la (B.30). È allora sempre possibile ricondursi al caso in cui i punti singolari sono situati in $z_1 = 0$, $z_2 = 1$ e nel punto all'infinito. Per la (B.29) ciò si realizza con la trasformazione

$$z' = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1}, \tag{B.34}$$

mentre per la (B.32) occorre la trasformazione

$$z' = \frac{(z - z_1)(z_2 - z_3)}{(z - z_3)(z_2 - z_1)}. \tag{B.35}$$

Un'altra notevole proprietà è l'invarianza della posizione dei punti singolari della (B.29) rispetto alla sostituzione di funzione incognita del tipo

$$u(z) = (z - z_1)^\rho (z - z_2)^\sigma f(z). \tag{B.36}$$

Così pure per la (B.32) la sostituzione

$$u(z) = \left(\frac{z - z_1}{z - z_3}\right)^\rho \left(\frac{z - z_2}{z - z_3}\right)^\sigma f(z) \tag{B.37}$$

[9] Georg Friedrich Bernhard Riemann (1826–1866) ha legato il suo nome a numerosi risultati matematici, dalla geometria all'analisi.

non altera la posizione delle singolarità. Però le sostituzioni (B.36) e (B.37) modificano le radici ($i = 1, 2$),

$$\alpha_i \to \alpha_i - \rho, \quad \beta_i \to \beta_i - \sigma, \quad \mu_i \to \mu_i + \rho + \sigma, \tag{B.38}$$

pur conservando la (B.30). Perciò con trasformazioni di tipo (B.36) o (B.37) ci si può sempre ricondurre al caso

$$\alpha_1 = \beta_1 = 0. \tag{B.39}$$

L'uso combinato delle (B.34) o (B.35) con (B.36) o (B.37), permette dunque di ridurre sempre l'equazione totalmente fuchsiana con tre singolarità alla forma

$$z(1-z)\frac{d^2u}{dz^2} + [c - (a+b+1)z]\frac{du}{dz} - abu(z) = 0, \tag{B.40}$$

che è la cosiddetta *equazione ipergeometrica*, i cui punti singolari sono $0, 1, \infty$, con radici, rispettivamente,

$$\begin{aligned} &\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 1 - c, && \text{per } z = 0, \\ &\beta_1 = 0, \quad \beta_2 = c - a - b, && \text{per } z = 1, \\ &\mu_1 = a, \quad \mu_2 = b, && \text{per } z \to \infty. \end{aligned} \tag{B.41}$$

In termini di simbolo di Riemann si ha

$$P\begin{pmatrix} 0 & 1 & \infty & \\ 0 & 0 & a; & z \\ 1-c & c-a-b & b & \end{pmatrix}, \tag{B.42}$$

Le soluzioni dell'equazione ipergeometrica (B.40) nell'intorno di ogni punto di singolarità si possono sviluppare in serie di potenze nella forma (B.15), con esclusione dei casi di c intero, $c - a - b$ intero e $a - b$ intero, in cui possono presentarsi dei termini logaritmici come nella (B.14). Queste soluzioni sono tutte esprimibili mediante la serie

$$F(a, b; c; z) = 1 + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{a(a+1)\dots(a+r-1)b(b+1)\dots(b+r-1)}{c(c+1)\dots(c+r-1)} \frac{z^r}{r!}, \tag{B.43}$$

che è detta *serie ipergeometrica*. Nel caso particolarissimo $a = 1, b = c$ la serie (B.43) si riduce alla serie geometrica $\sum_n z^n$, donde il suo nome. Se $a = -p$ oppure $b = -p$, essa si riduce a un polinomio di grado p. Se $b = c$, si ha

$$F(a, b; b; z) = 1 + \sum_{r=1}^{\infty} \binom{-a}{r} (-z)^r = (1-z)^{-a}. \tag{B.44}$$

Inoltre

$$F(1, 1; 2; z) = -\frac{1}{z}\log(1-z). \tag{B.45}$$

Dunque, la soluzione della (B.40) nell'intorno del punto $z = 0$ corrispondente alla radice $\alpha_1 = 0$ si ottiene riconoscendo che la relazione di ricorrenza (B.18) non è altro che la relazione di ricorrenza per i coefficienti della serie ipergeometrica (B.43). Invece per l'altra soluzione della (B.40) nell'intorno del punto $z = 0$ corrispondente alla radice $\alpha_1 = 1 - c$, la (B.18) definisce la serie ipergeometrica con i parametri $a \to a-c+1$, $b \to b-c+1$, $c \to 2-c$. Pertanto le soluzioni della (B.40) risultano

$$\begin{aligned} u_1^{(0)}(z) &= F(a, b; c; z), \\ u_2^{(0)}(z) &= z^{1-c} F(a - c + 1, b - c + 1; 2 - c; z). \end{aligned} \tag{B.46}$$

Nell'intorno del punto $z = 1$ si può procedere allo stesso modo con la sostituzione $z' = 1 - z$, riconducendosi alla soluzione per $z = 0$. Si ottiene così

$$\begin{aligned} u_1^{(1)}(z) &= F(a, b; 1 + a + b - c; 1 - z), \\ u_2^{(1)}(z) &= (1 - z)^{c-a-b} F(c - a, c - b; 1 + c - a - b; 1 - z). \end{aligned} \tag{B.47}$$

Similmente, con la sostituzione $z' = 1/z$ si trovano le soluzioni nell'intorno del punto all'infinito:

$$\begin{aligned} u_1^{(\infty)}(z) &= \left(\frac{1}{z}\right)^a F\left(a, 1 + a - c; 1 + a - b; \frac{1}{z}\right), \\ u_2^{(\infty)}(z) &= \left(\frac{1}{z}\right)^b F\left(b, 1 + b - c; 1 + b - a; \frac{1}{z}\right). \end{aligned} \tag{B.48}$$

La serie ipergeometrica (B.43) ha raggio di convergenza unitario; ciò comporta il prolungamento analitico di ciascuna soluzione per connetterla alle altre. Le sei soluzioni (B.46) – (B.48) non sono perciò tra di loro indipendenti: ciascuna di esse può essere espressa come combinazione lineare di due qualsiasi delle altre. Per esempio, $u_1^{(0)}(z)$ e $u_2^{(0)}(z)$ si possono prolungare analiticamente e pensare come integrali particolari deducibili da quello generale nell'intorno di $z = 1$, cioè

$$\begin{aligned} u_1^{(0)}(z) &= A_1^{(1)} u_1^{(1)}(z) + A_2^{(1)} u_2^{(1)}(z), \\ u_2^{(0)}(z) &= B_1^{(1)} u_1^{(1)}(z) + B_2^{(1)} u_2^{(1)}(z). \end{aligned} \tag{B.49}$$

Si dimostra che i coefficienti sono dati dalle seguenti relazioni

$$\begin{aligned} A_1^{(1)} &= \frac{\Gamma(c - a - b)\Gamma(c)}{\Gamma(c - a)\Gamma(c - b)}, \\ A_2^{(1)} &= \frac{\Gamma(a + b - c)\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)}, \\ B_1^{(1)} &= \frac{\Gamma(c - a - b)\Gamma(2 - c)}{\Gamma(1 - a)\Gamma(1 - b)}, \\ B_2^{(1)} &= \frac{\Gamma(a + b - c)\Gamma(2 - c)}{\Gamma(a + 1 - c)\Gamma(b + 1 - c)}, \end{aligned}$$

dove $\Gamma(z)$ è la funzione speciale *gamma*. [10] Essa generalizza il fattoriale al caso di argomento non intero,

$$\Gamma(z+1) = z\,\Gamma(z), \tag{B.50}$$

con i casi particolari

$$\Gamma(1) = 1, \tag{B.51}$$

$$\Gamma(\tfrac{1}{2}) = \sqrt{\pi}. \tag{B.52}$$

Similmente, si può porre

$$\begin{aligned} u_1^{(0)}(z) &= A_1^{(\infty)} u_1^{(\infty)}(z) + A_2^{(\infty)} u_2^{(\infty)}(z), \\ u_2^{(0)}(z) &= B_1^{(\infty)} u_1^{(\infty)}(z) + B_2^{(\infty)} u_2^{(\infty)}(z), \end{aligned} \tag{B.53}$$

con i seguenti coefficienti:

$$\begin{aligned} A_1^{(\infty)} &= \frac{\Gamma(b-a)\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)}\, e^{i\pi a}, \\ A_2^{(\infty)} &= \frac{\Gamma(a-b)\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)}\, e^{i\pi b}, \\ B_1^{(\infty)} &= \frac{\Gamma(b-a)\Gamma(2-c)}{\Gamma(1-a)\Gamma(1+b-c)}\, e^{i\pi(1+a-c)}, \\ B_2^{(\infty)} &= \frac{\Gamma(a-b)\Gamma(2-c)}{\Gamma(1-b)\Gamma(1+a-c)}\, e^{i\pi(1+b-c)}. \end{aligned}$$

B.6 Funzione ipergeometrica confluente

Quando in un'equazione totalmente fuchsiana con tre singolarità due punti di singolarità confluiscono nel punto all'infinito, si dà origine a una singolarità essenziale all'infinito. Se l'altra singolarità è in $z = 0$, la più generale equazione di questo tipo ha la forma

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \frac{h_1 z + h_0}{z}\frac{du}{dz} + \frac{k_2 z^2 + k_1 z + k_0}{z^2} u(z) = 0, \tag{B.54}$$

che effettivamente per $z = 0$ presenta una singolarità fuchsiana, mentre per $z \to \infty$ i coefficienti $p(z)$ e $q(z)$ non presentano lo zero del primo e del secondo ordine richiesto da un'eventuale singolarità fuchsiana. Conviene operare la seguente sostituzione di funzione

$$u(z) = z^{\alpha} e^{\beta z} \phi(z), \tag{B.55}$$

[10] Per una rassegna delle funzioni speciali e delle loro proprietà, si veda il testo di Wilhelm Magnus, Fritz Oberhettinger e Raj Pal Soni: *Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics*, Springer, Berlino, 1966.

con α che soddisfa l'equazione determinante per $z = 0$:

$$\alpha^2 - \alpha(1 - h_0) + k_0 = 0. \tag{B.56}$$

Nella (B.55) β risulta dall'*equazione caratteristica* che si ottiene sostituendo la (B.55) nella (B.54) e imponendo $z \to \infty$:

$$\beta^2 + h_1\beta + k_2 = 0. \tag{B.57}$$

Con l'ulteriore cambiamento di variabile

$$z' = -(h_1 + 2\beta)z, \tag{B.58}$$

l'equazione (B.54) si riconduce a un'equazione per la $\phi(z')$. Questa equazione ha la struttura

$$z\frac{d^2u}{dz^2} + (c - z)\frac{du}{dz} - au(z) = 0 \tag{B.59}$$

e viene chiamata equazione *ipergeometrica confluente*. Essa è una delle più importanti dell'analisi matematica, perché abbraccia una classe contenente moltissime funzioni speciali di interesse nella fisica matematica.

In $z = 0$ essa ammette due radici dell'equazione determinante uguale a 0 e a $1 - c$. Perciò, se c non è intero, esistono due soluzioni della (B.59) linearmente indipendenti, della forma

$$\begin{aligned} u_1(z) &= F(a, c; z), \\ u_2(z) &= z^{1-c}F(a - c + 1, 2 - c; z), \end{aligned} \tag{B.60}$$

dove la *funzione ipergeometrica confluente* $F(a, c; z)$ è data dallo sviluppo

$$F(a, c; z) = 1 + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{a(a+1)\dots(a+r-1)}{c(c+1)\dots(c+r-1)}\frac{z^r}{r!}. \tag{B.61}$$

La (B.61) è il limite per $b \to \infty$ della serie ipergeometrica (B.43) in funzione di z/b:

$$\lim_{b\to\infty} F(a, b; c; z/b) = F(a, c; z). \tag{B.62}$$

Se c è intero, la seconda delle (B.60) ha la forma della seconda delle (B.14).

Per $z \to \infty$, vale lo sviluppo asintotico

$$F(a, c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)}e^z z^{a-c} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c - a)}(-z)^{-a}. \tag{B.63}$$

Sono utili le seguenti relazioni:

$$F(a, a; z) = e^z, \tag{B.64}$$

$$F(a, c; z) = e^z F(c - a, c; -z), \tag{B.65}$$

$$F(-n, \alpha + 1; z) = \left[\binom{\alpha + n}{n}\right]^{-1} L_n^\alpha(z). \tag{B.66}$$

Nella (B.66) n è un numero intero non negativo e $L_n^\alpha(z)$ è il *polinomio di Laguerre*: [11]

$$L_n^\alpha(x) = \frac{e^x x^{-\alpha}}{n!} \frac{d^n}{dx^n}\left(e^{-x} x^{n+\alpha}\right). \tag{B.67}$$

Esempio B.2

Un caso particolare di equazione riconducibile ad un'ipergeometrica confluente è *l'equazione di Bessel*: [12]

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \frac{1}{z}\frac{du}{dz} + \left(1 - \frac{\nu^2}{z^2}\right)u(z) = 0. \tag{B.68}$$

L'equazione determinante per $z = 0$,

$$\alpha^2 - \nu^2 = 0, \tag{B.69}$$

ha radici $\alpha = \pm\nu$. L'equazione caratteristica per $z \to \infty$,

$$\beta^2 + 1 = 0, \tag{B.70}$$

fornisce $\beta = \pm i$. Perciò la sostituzione (B.55) e il cambiamento di variabile (B.58), $z' = 2iz$, permettono di ricondurre la (B.68) all'equazione

$$z\frac{d^2u}{dz^2} + (1 + 2\nu - z)\frac{du}{dz} - (\nu + \tfrac{1}{2})u(z) = 0, \tag{B.71}$$

che è l'equazione ipergeometrica confluente (B.59) con

$$a = \nu + \tfrac{1}{2}, \qquad c = 2a. \tag{B.72}$$

Soluzioni speciali della (B.68) sono le *funzioni di Bessel*, così definite:

$$J_\nu(z) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r (z/2)^{\nu+2r}}{r!\Gamma(\nu + r + 1)}. \tag{B.73}$$

Altre soluzioni speciali si ottengono come combinazioni lineari di funzioni di Bessel. Precisamente si hanno le *funzioni di Neumann*, [13] $Y_\nu(z)$, e le *funzioni di Hankel* [14] *di prima e di seconda specie*,

[11] Cfr. n. 9 p. 233.

[12] G.N. Watson: *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*, The University Press, Cambridge, 1922 (prima edizione), 1944 (seconda edizione) e successive ristampe.

[13] Carl Gottfried Neumann (1832–1925) ha dato importanti contributi nella teoria delle equazioni differenziali alle derivate parziali.

[14] Hermann Hankel (1839–1873) si occupò di teoria dei numeri e delle funzioni.

$H_\nu^{(1)}(z)$ e $H_\nu^{(2)}(z)$. Nel caso $\nu \neq p$ con p intero incluso lo zero, esse sono definite dalle relazioni seguenti:

$$Y_\nu(z) = [\sin(\pi\nu)]^{-1}\Big[J_\nu(z)\cos(\pi\nu) - J_{-\nu}(z)\Big], \tag{B.74}$$

$$H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) + iY_\nu(z), \tag{B.75}$$

$$H_\nu^{(2)}(z) = J_\nu(z) - iY_\nu(z). \tag{B.76}$$

Nelle applicazioni hanno interesse particolare le funzioni di Bessel di argomento reale x e di ordine semintero, cioè ν (che in generale è un numero complesso) diventa $\nu = n + \frac{1}{2}$, con n intero non negativo: si ottengono così quelle che sono chiamate *funzioni di Bessel sferiche*,

$$j_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{n+1/2}(x), \tag{B.77}$$

e *funzioni di Neumann sferiche*,

$$\eta_n(x) = (-1)^{n+1}\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{-n-1/2}(x). \tag{B.78}$$

Corrispondentemente, si possono definire le *funzioni di Hankel sferiche di prima e di seconda specie*:

$$\begin{aligned} h_l^{(1)}(x) &= j_l(x) + i\eta_l(x), \\ h_l^{(2)}(x) &= j_l(x) - i\eta_l(x). \end{aligned} \tag{B.79}$$

Le funzioni di Bessel sferiche hanno comportamento regolare nell'origine, mentre le funzioni di Neumann sferiche sono irregolari. I due tipi di funzione possono essere generati esplicitamente ricorrendo alla seguente rappresentazione:

$$j_n(x) = (-1)^n x^n \left(\frac{d}{xdx}\right)^n \frac{\sin x}{x}, \tag{B.80}$$

$$\eta_n(x) = (-1)^{n+1} x^n \left(\frac{d}{xdx}\right)^n \frac{\cos x}{x}. \tag{B.81}$$

Nella Tab. 1 sono riportate le funzioni di Bessel e di Neumann sferiche per $n \leq 2$.

Inoltre valgono gli andamenti asintotici per $x \ll l$,

$$j_l(x) \sim \frac{x^l}{(2l+1)!!}, \qquad \eta_l(x) \sim \frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}}, \tag{B.82}$$

e per $x \gg l$,

$$j_l(x) \sim \frac{1}{x}\cos\left[x - \frac{\pi}{2}(l+1)\right], \qquad \eta_l(x) \sim \frac{1}{x}\sin\left[x - \frac{\pi}{2}(l+1)\right]. \tag{B.83}$$

Tab. 1 Funzioni di Bessel e di Neumann sferiche di ordine $n \leq 2$.

$j_0(x) = \dfrac{\sin x}{x}$	$\eta_0(x) = -\dfrac{\cos x}{x}$
$j_1(x) = \dfrac{\sin x}{x^2} - \dfrac{\cos x}{x}$	$\eta_1(x) = -\dfrac{\cos x}{x^2} - \dfrac{\sin x}{x}$
$j_2(x) = \left(\dfrac{3}{x^3} - \dfrac{1}{x}\right)\sin x - \dfrac{3}{x^2}\cos x$	$\eta_2(x) = -\left(\dfrac{3}{x^3} - \dfrac{1}{x}\right)\cos x - \dfrac{3}{x^2}\sin x$

Appendice C

Calcolo matriciale e operatori quantistici

Il calcolo matriciale, che viene utilizzato in meccanica quantistica in connessione con le rappresentazioni degli operatori associati alle osservabili fisiche, può ritenersi una generalizzazione agli spazi di Hilbert di un algoritmo già noto nell'usuale spazio $I\!R^3$. Anche se c'è la necessità di principio di utilizzare uno spazio a infinite dimensioni, in questa appendice vengono richiamate le nozioni sul calcolo matriciale più rilevanti ai fini del formalismo quantistico, limitando la trattazione a uno spazio vettoriale (o lineare) complesso a n dimensioni, $\mathcal{C}^n$, i cui elementi $\boldsymbol{v}$ sono definiti da una n-pla di numeri complessi $(v_1, v_2, \ldots, v_n)$ che possono essere ordinati secondo uno schema a colonna:

$$\boldsymbol{v} = \begin{vmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{vmatrix}. \tag{C.1}$$

I numeri $(v_1, v_2, \ldots, v_n)$ costituiscono le componenti del vettore $\boldsymbol{v}$ su una base di n versori $\{\boldsymbol{e}_i\}$ $(i = 1, 2, \ldots n)$, linearmente indipendenti e mutuamente ortogonali:

$$\boldsymbol{v} = \sum_{i=1}^{n} v_i \boldsymbol{e}_i. \tag{C.2}$$

Anche i versori $\boldsymbol{e}_i$ possono essere rappresentati nello stesso schema a colonne:

$$\boldsymbol{e}_1 = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \boldsymbol{e}_2 = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \ldots, \quad \boldsymbol{e}_n = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{vmatrix}. \tag{C.3}$$

Si consideri ora la trasformazione indotta dall'applicazione

$$\boldsymbol{w} = A\,\boldsymbol{v}, \tag{C.4}$$

che fa corrispondere a ogni vettore $\boldsymbol{v} \in \mathcal{C}^n$ ancora un vettore $\boldsymbol{w} \in \mathcal{C}^n$. Qui interessano applicazioni lineari,

$$A\,(c_1\boldsymbol{v}_1 + c_2\boldsymbol{v}_2) = c_1 A\,\boldsymbol{v}_1 + c_2 A\,\boldsymbol{v}_2, \tag{C.5}$$

con c_1 e c_2 numeri complessi. Allora la (C.4) implica un legame lineare tra le componenti di $\boldsymbol{w}$ e $\boldsymbol{v}$,

$$w_i = \sum_{k=1}^{n} A_{ik} v_k \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{C.6}$$

dove gli n^2 numeri complessi A_{ik} possono essere ordinati in uno schema quadrato, detto *matrice*, che *rappresenta* l'applicazione A in $\mathcal{C}^n$:

$$A = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \ldots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \ldots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \ldots & A_{nn} \end{vmatrix}. \tag{C.7}$$

Si può in generale definire *matrice* $n \times m$ (a n righe e a m colonne) uno schema di numeri complessi formato da n righe e m colonne:

$$M = \begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} & \ldots & M_{1m} \\ M_{21} & M_{22} & \ldots & M_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{n1} & M_{n2} & \ldots & M_{nm} \end{vmatrix}. \tag{C.8}$$

Se $n = m$, come nella (C.7), la matrice si dice *quadrata*. La (C.1) è invece un esempio di matrice $n \times 1$.

In tal modo la (C.4) può anche porsi nella forma matriciale

$$\begin{vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \ldots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \ldots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \ldots & A_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{vmatrix}, \tag{C.9}$$

dove il prodotto tra la matrice $n \times n$ che rappresenta A e la matrice $n \times 1$ che rappresenta $\boldsymbol{v}$ deve intendersi eseguito *righe per colonne*, in accordo con la (C.6).

Nei prossimi paragrafi vengono ricordate le definizioni e le proprietà del calcolo matriciale relativo a matrici con numero finito di righe e colonne; si illustrano poi il significato e le conseguenze di un cambiamento di base nello spazio. Viene infine discussa la diagonalizzazione di una matrice, che è un'operazione di fondamentale importanza nel formalismo quantistico.

C.1 Proprietà delle matrici

Data la matrice (C.8), se ne definisce la matrice *complessa coniugata*, M^*, quella ottenuta prendendone gli elementi complessi coniugati:

$$(M^*)_{ik} = (M_{ik})^*. \tag{C.10}$$

La matrice *trasposta*, M^T, è quella ottenuta da M scambiando righe con colonne:

$$(M^T)_{ik} = M_{ki}. \tag{C.11}$$

Combinando lo scambio di righe e colonne con la complessa coniugazione, si definisce la matrice *coniugata hermitiana*,

$$M^\dagger = (M^T)^* = (M^*)^T, \tag{C.12}$$

cioè

$$(M^\dagger)_{ik} = M^*_{ki}. \tag{C.13}$$

Una matrice quadrata A che coincida con la sua coniugata hermitiana,

$$A^\dagger = A, \tag{C.14}$$

si dice *hermitiana*. Per una matrice hermitiana risulta dunque

$$A_{ik} = A^*_{ki}. \tag{C.15}$$

La moltiplicazione di M per un numero complesso c è ancora una matrice $n \times m$, i cui elementi sono dati dalla relazione

$$(cM)_{ik} = c\, M_{ik}. \tag{C.16}$$

Se due matrici M e N hanno lo stesso numero di righe e di colonne, [1] si può definire la loro somma:

$$(M + N)_{ik} = M_{ik} + N_{ik}. \tag{C.17}$$

Il prodotto tra due matrici M e N si può definire tutte le volte che il numero m di colonne di M è uguale al numero di righe di N. In tal caso risulta

$$(M \cdot N)_{ik} = \sum_{j=1}^{m} M_{ij} N_{jk}, \tag{C.18}$$

secondo la regola del prodotto righe per colonne. Il suo significato consiste nell'applicazione *successiva* di N e M: prima si applica N e quindi M.

Nel caso di matrici quadrate le (C.16), (C.17) e (C.18) definiscono l'algebra del loro insieme, che è in generale un'algebra *non commutativa*, cioè

$$A \cdot B \neq B \cdot A. \tag{C.19}$$

[1] In questo caso si dice talvolta che M e N sono *simili*.

Invece valgono sia la proprietà associativa,

$$A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C, \tag{C.20}$$

sia quella distributiva,

$$\begin{aligned} (A + B) \cdot C &= A \cdot C + B \cdot C, \\ C \cdot (A + B) &= C \cdot A + C \cdot B. \end{aligned} \tag{C.21}$$

Inoltre il prodotto di due matrici può annullarsi, senza che per questo si debba necessariamente annullare una delle due matrici.

Si definisce matrice *simmetrica* la matrice quadrata che coincide con la sua trasposta e che quindi soddisfa la relazione

$$A_{ik} = A_{ki}. \tag{C.22}$$

Una matrice reale simmetrica è anche hermitiana.

Si può verificare che la matrice trasposta e la matrice coniugata hermitiana del prodotto di due matrici quadrate si ottengono dalle relazioni seguenti:

$$(A \cdot B)^T = B^T \cdot A^T, \tag{C.23}$$

$$(A \cdot B)^\dagger = B^\dagger \cdot A^\dagger. \tag{C.24}$$

La somma degli elementi diagonali di una matrice quadrata viene chiamata *traccia* e si indica col simbolo Tr :

$$\mathrm{Tr}\, A = \sum_{i=1}^{n} A_{ii}. \tag{C.25}$$

È immediato verificare che la traccia del prodotto di due matrici è indipendente dall'ordine dei fattori:

$$\mathrm{Tr}\,(A \cdot B) = \sum_{i,j=1}^{n} = A_{ij} B_{ji} = \mathrm{Tr}\,(B \cdot A). \tag{C.26}$$

Più in generale, la traccia è invariante per permutazioni cicliche delle matrici che compaiono nel prodotto sotto il segno di traccia. Per esempio,

$$\mathrm{Tr}\,(ABC) = \mathrm{Tr}\,(BCA) = \mathrm{Tr}\,(CAB). \tag{C.27}$$

Per una matrice quadrata si definisce il *determinante*, che può essere ottenuto per esempio sviluppando secondo gli elementi della prima riga:

$$\det A = \sum_{k=1}^{n} A_{1k} \tilde{A}_{1k}, \tag{C.28}$$

dove $\tilde{A}_{1k}$ è il complemento algebrico dell'elemento A_{1k}, cioè il *minore* di A con segno, che si ottiene prendendo il determinante della matrice, in cui si sono soppresse la prima riga e la k-esima colonna della matrice A, e pesando col fattore $(-1)^{1+k}$. Il determinante del prodotto di due matrici quadrate è il prodotto dei determinanti delle due matrici:

$$\det(A \cdot B) = \det A \cdot \det B. \tag{C.29}$$

Inoltre

$$\det A^T = \det A. \tag{C.30}$$

Una matrice si dice *diagonale* se possiede diversi da zero solo gli elementi posti sulla diagonale principale:

$$A = \begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \alpha_n \end{vmatrix}. \tag{C.31}$$

Essa verifica n relazioni del tipo

$$A\boldsymbol{e}_i = \alpha_i \boldsymbol{e}_i, \tag{C.32}$$

dove gli $\boldsymbol{e}_i$ sono i versori di base definiti nella (C.3).

La matrice

$$\mathbb{1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} \tag{C.33}$$

è la *matrice identità*, con elementi dati dalla delta di Kronecker:

$$(\mathbb{1})_{ik} = \delta_{ik}. \tag{C.34}$$

La matrice identità è a determinante unitario,

$$\det \mathbb{1} = 1, \tag{C.35}$$

e a traccia uguale al numero n delle sue righe (o delle sue colonne),

$$\mathrm{Tr}\, \mathbb{1} = n. \tag{C.36}$$

Inoltre essa verifica la relazione

$$\mathbb{1} \cdot A = A \cdot \mathbb{1}, \quad \forall A, \tag{C.37}$$

e quindi commuta con ogni matrice simile.

Data una matrice quadrata A con $\det A \neq 0$, esiste una matrice B tale che sia

$$BA = AB = \mathbb{1}.$$

Allora la matrice B ha l'effetto di annullare l'applicazione di A e quindi è la matrice *inversa* di A:

$$B = A^{-1}.$$

Dunque

$$A^{-1}A = AA^{-1} = \mathbb{1}. \tag{C.38}$$

La matrice inversa risulta definita dai suoi elementi:

$$(A^{-1})_{ik} = \frac{\tilde{A}_{ki}}{\det A}. \tag{C.39}$$

La (C.39) si dimostra risolvendo la (C.4) rispetto a $\boldsymbol{v}$ con la regola di Cramer.

La (C.39) indica inoltre che la condizione $\det A \neq 0$ è condizione necessaria per l'esistenza della matrice inversa A^{-1}. Dalla condizione

$$\det(AA^{-1}) = \det A \det A^{-1} = 1$$

segue

$$\det A^{-1} = (\det A)^{-1}. \tag{C.40}$$

C.2 Cambiamento di base

Lo spazio $\mathcal{C}^n$ è strutturato a spazio di Hilbert introducendo la definizione di prodotto scalare. Indicato con $\langle \boldsymbol{w}|\boldsymbol{v}\rangle$ il prodotto scalare tra due vettori $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{w} \in \mathcal{C}^n$, esso gode delle seguenti proprietà:

1) $\langle \boldsymbol{w}|c_1\boldsymbol{v}_1 + c_2\boldsymbol{v}_2\rangle = c_1\langle \boldsymbol{w}|\boldsymbol{v}_1\rangle + c_2\langle \boldsymbol{w}|\boldsymbol{v}_2\rangle$, con c_1 e c_2 numeri complessi,
2) $\langle \boldsymbol{w}|\boldsymbol{v}\rangle = \langle \boldsymbol{v}|\boldsymbol{w}\rangle^*$,
3) $\langle \boldsymbol{v}|\boldsymbol{v}\rangle \geq 0$, con il segno di uguale che vale se e solo se $\boldsymbol{v} \equiv 0$.

Coerentemente con queste proprietà e con la regola del prodotto righe per colonne, si può utilizzare la seguente notazione matriciale per esprimere il prodotto scalare:

$$\langle \boldsymbol{w}|\boldsymbol{v}\rangle = |w_1^*, \quad w_2^*, \quad , \ldots, \quad w_n^*| \cdot \begin{vmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{vmatrix} = \sum_{i=1}^{n} w_i^* v_i. \tag{C.41}$$

Allora gli elementi A_{ik} della matrice A data dalla (C.7) si possono visualizzare come il prodotto scalare tra il vettore ottenuto dall'applicazione di A al versore $\boldsymbol{e}_k$ e il versore $\boldsymbol{e}_i$,

$$A_{ik} = \langle \boldsymbol{e}_i|A\boldsymbol{e}_k\rangle, \tag{C.42}$$

oppure come il prodotto scalare tra il versore $\boldsymbol{e}_k$ e il vettore ottenuto dall'applicazione della coniugata hermitiana di A al versore $\boldsymbol{e}_i$,

$$A_{ik} = \langle A^\dagger \boldsymbol{e}_i | \boldsymbol{e}_k \rangle. \tag{C.43}$$

Similmente a quanto avviene in $\mathbb{R}^3$ si può eseguire un cambiamento di base in $\mathcal{C}^n$, sviluppando i versori della nuova base sulla vecchia:

$$\boldsymbol{e}'_i = \sum_{k=1}^{n} U_{ki} \boldsymbol{e}_k. \tag{C.44}$$

Per l'ortogonalità dei versori di base $\{\boldsymbol{e}_k\}$,

$$\langle \boldsymbol{e}_k | \boldsymbol{e}_i \rangle = \delta_{ik}, \tag{C.45}$$

i coefficienti U_{ki} dello sviluppo (C.44) si possono ricavare facendo il prodotto scalare con $\boldsymbol{e}_k$:

$$U_{ki} = \langle \boldsymbol{e}_k | \boldsymbol{e}'_i \rangle. \tag{C.46}$$

Perciò i coefficienti U_{ki} sono la generalizzazione a $\mathcal{C}^n$ dei coseni direttori dei nuovi versori rispetto ai vecchi in $\mathbb{R}^3$. Siccome necessariamente la nuova base ha la stessa dimensionalità della vecchia, i coefficienti U_{ki} definiscono una matrice quadrata $n \times n$, U. D'altra parte, per l'ortogonalità dei versori di base $\{\boldsymbol{e}'_i\}$, si ha

$$\delta_{ji} = \langle \boldsymbol{e}'_j | \boldsymbol{e}'_i \rangle = \sum_{k=1}^{n} \langle \boldsymbol{e}'_j | \boldsymbol{e}_k \rangle U_{ki} = \sum_{k=1}^{n} U^*_{kj} U_{ki},$$

cioè

$$\sum_{k=1}^{n} (U^\dagger)_{jk} U_{ki} = \delta_{ji}, \tag{C.47}$$

o, in notazione matriciale,

$$U^\dagger U = \mathbb{1}. \tag{C.48}$$

Anche i vecchi versori possono essere sviluppati sulla base dei nuovi:

$$\boldsymbol{e}_i = \sum_{k=1}^{n} U'_{ki} \boldsymbol{e}'_k, \tag{C.49}$$

dove, per l'ortogonalità dei versori $\{\boldsymbol{e}'_k\}$, i coefficienti U'_{ki} sono

$$U'_{ki} = \langle \boldsymbol{e}'_k | \boldsymbol{e}_i \rangle = U^*_{ik}, \tag{C.50}$$

cioè

$$U' = U^\dagger. \tag{C.51}$$

D'altra parte, per l'ortogonalità dei versori di base $\{\boldsymbol{e}_i\}$, si ha

$$\delta_{ji} = \langle \boldsymbol{e}_j | \boldsymbol{e}_i \rangle = \sum_{k=1}^{n} \langle \boldsymbol{e}_j | \boldsymbol{e}'_k \rangle U'_{ki} = \sum_{k=1}^{n} U'^*_{kj} U'_{ki} = \sum_{k=1}^{n} U_{jk} U^*_{ik},$$

cioè

$$\sum_{k=1}^{n} U_{jk} (U^\dagger)_{ki} = \delta_{ji}, \tag{C.52}$$

o, in notazione matriciale,

$$UU^\dagger = \mathbb{1}. \tag{C.53}$$

Una matrice che gode simultaneamente delle proprietà (C.48) e (C.53) viene detta matrice *unitaria*. Dato che la trasformazione indotta dalla U' nella (C.49) è palesemente l'inversa della trasformazione U indotta nella (C.44),

$$U' = U^{-1},$$

la trasformazione unitaria è definita dalla condizione

$$U^\dagger = U^{-1}, \tag{C.54}$$

che garantisce simultaneamente la (C.48) e la (C.53).

Una matrice unitaria ha autovalori di modulo uno. Infatti, se U è una matrice unitaria, si ha

$$\sum_{k=1}^{n} U^\dagger_{ik} U_{kj} = \delta_{ij}$$

e, nella rappresentazione in cui U è diagonale ($U_{ij} = a_i \delta_{ij}$, $U^\dagger_{ij} = a_i^* \delta_{ij}$), deve essere

$$\sum_{k=1}^{n} a_i^* \delta_{ik} a_j \delta_{kj} = a_i^* a_j \delta_{ij},$$

cioè $a_i^* a_i = 1$ e quindi

$$a_i = e^{i\alpha_i}. \tag{C.55}$$

Ogni vettore $\boldsymbol{v} \in \mathcal{C}^n$ può essere espresso ugualmente bene sulla vecchia e sulla nuova base:

$$\boldsymbol{v} = \sum_{k=1}^{n} v_k \boldsymbol{e}_k = \sum_{i=1}^{n} v'_i \boldsymbol{e}'_i. \tag{C.56}$$

Le nuove e le vecchie componenti sono legate dalle relazioni

$$v_k = \sum_{i=1}^{n} U_{ki} v'_i, \qquad v'_i = \sum_{k=1}^{n} U^\dagger_{ik} v_k, \tag{C.57}$$

che derivano dalla (C.44) e dalla (C.49).

Allora gli elementi di una matrice A, definiti nella (C.42) in dipendenza dalla base scelta, sotto l'azione di un cambiamento di base si trasformano nel modo seguente:

$$\begin{aligned} A'_{ik} = \langle \boldsymbol{e}'_i | A \boldsymbol{e}'_k \rangle &= \Big\langle \sum_{l=1}^{n} U_{li} \boldsymbol{e}_l \Big| A \sum_{l'=1}^{n} U_{l'k} \boldsymbol{e}_{l'} \Big\rangle = \sum_{l,l'=1}^{n} U^*_{li} \langle \boldsymbol{e}_l | A \boldsymbol{e}_{l'} \rangle U_{l'k} \\ &= \sum_{l,l'=1}^{n} U^*_{li} A_{ll'} U_{l'k}. \end{aligned}$$

Perciò la matrice A si trasforma per trasformazioni unitarie secondo la relazione

$$A' = U^{-1} A U. \tag{C.58}$$

Se A è una matrice hermitiana, anche A' lo è:

$$A'^\dagger = (U^{-1} A U)^\dagger = U^\dagger A U = A'.$$

Il prodotto scalare tra due vettori $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{w} \in \mathcal{C}^n$ risulta indipendente dalla base scelta:

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{w} | \boldsymbol{v} \rangle &= \sum_{k=1}^{n} w'^*_k v'_k = \sum_{k=1}^{n} \Big(\sum_{l=1}^{n} U^\dagger_{kl} w_l \Big)^* \sum_{l'=1}^{n} U^\dagger_{kl'} v_{l'} \\ &= \sum_{l=1}^{n} \sum_{l'=1}^{n} w^*_l v_{l'} \delta_{ll'} = \sum_{l=1}^{n} w^*_l v_l. \end{aligned}$$

Anche il determinante e la traccia di una matrice A sono invarianti per trasformazioni unitarie:

$$\mathrm{Tr}\, A' = \mathrm{Tr}\, (U^{-1} A U) = \mathrm{Tr}\, (U U^{-1} A) = \mathrm{Tr}\, A,$$

$$\det A' = \det(U^{-1} A U) = \det U^{-1} \cdot \det A \cdot \det U = \det A.$$

C.3 Diagonalizzazione di una matrice

Il problema di diagonalizzare una matrice interviene in meccanica quantistica in occasione del problema della risoluzione dell'equazione agli autovalori di un operatore,

$$A \boldsymbol{u} = \alpha \boldsymbol{u}, \tag{C.59}$$

in cui l'applicazione dell'operatore, rappresentato dalla matrice A, al vettore $\boldsymbol{u}$ lo trasforma nello stesso vettore moltiplicato per il numero α; il vettore $\boldsymbol{u}$ è detto *autovettore* di A appartenente all'*autovalore* α. In $\mathcal{C}^n$ l'equazione (C.59) si traduce nel sistema di n equazioni algebriche,

$$\sum_{k=1}^{n} A_{ik} u_k = \alpha u_i, \tag{C.60}$$

lineari nelle incognite u_i che rappresentano le componenti di $\boldsymbol{u}$ secondo i versori della base scelta.

Condizione necessaria e sufficiente perché il sistema (C.60) sia risolubile è che sia

$$\det(A - \alpha \mathbb{1}) = 0. \tag{C.61}$$

Ciò equivale a imporre

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \alpha & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} - \alpha & \dots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} - \alpha \end{vmatrix} = 0. \tag{C.62}$$

La (C.62) è chiamata *equazione secolare*. Essa costituisce un'equazione di grado n nell'incognita α che ammette n soluzioni nel campo dei numeri complessi. In corrispondenza di ciascuna soluzione α_i ($i = 1, 2, \dots, n$) si trova la soluzione per le incognite u_i nel sistema (C.60); con questo procedimento, la determinazione successiva di tutti gli n autovettori risolve così il problema (C.59).

Il metodo algebrico su esposto è quello che in pratica si segue, ma è anche utile riconoscere che la risoluzione del problema agli autovalori è in realtà riconducibile a quello di un cambiamento di base. È ovvio che se la matrice A fosse già diagonale in partenza, per la (C.31) e la (C.32) il problema sarebbe risolto: gli elementi diagonali di A sono gli autovalori e i versori della base su cui è costruita la matrice A sono i suoi autovettori. In generale, per risolvere la (C.59) occorre invece operare un cambiamento di base per trovare quella su cui la matrice A risulta diagonale. Data allora la matrice A sulla base $\{\boldsymbol{e}_i\}$, si tratta di trovare la trasformazione unitaria U che per la (C.44) produce una nuova base $\{\boldsymbol{e}'_i\}$ su cui la matrice trasformata

$$A' = U^{-1} A U \tag{C.63}$$

sia diagonale, cioè

$$(U^{-1} A U)_{ik} = \alpha_i \delta_{ik}. \tag{C.64}$$

Esplicitando le somme nella (C.64), moltiplicando ambo i membri per U_{li} e sommando su i, si ottiene

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j,j'=1}^{n} U_{li} (U^{-1})_{ij} A_{jj'} U_{j'k} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i U_{li} \delta_{ik}.$$

Per l'unitarietà della matrice U si può scrivere

$$\sum_{j,j'=1}^{n} \delta_{lj} A_{jj'} U_{j'k} = \alpha_k U_{lk},$$

da cui

$$\sum_{j'=1}^{n} A_{lj'} U_{j'k} = \alpha_k U_{lk},$$

cioè

$$\sum_{j=1}^{n} \left(A_{lj} - \alpha_k \delta_{lj} \right) U_{jk} = 0. \tag{C.65}$$

Anche la (C.65) costituisce un sistema di n equazioni algebriche, che si può identificare con la (C.60). La condizione di solubilità del sistema (C.65) è dunque la stessa equazione secolare (C.62) che vale per la (C.60). Ora però, per ogni valore dell'indice k in corrispondenza dell'autovalore α_k, le incognite sono i coefficienti U_{jk}, cioè gli elementi della k-esima colonna della matrice unitaria U, che determina la trasformazione di base per ottenere A in forma diagonale. Essi dunque rappresentano le componenti $u_{k,j} \equiv (\boldsymbol{u}_k)_j$ dell'autovettore $\boldsymbol{u}_k$ sulla base di partenza:

$$U_{jk} = u_{k,j}, \tag{C.66}$$

cioè

$$U = \begin{vmatrix} (\boldsymbol{u}_1)_1 & \dots & (\boldsymbol{u}_k)_1 & \dots & (\boldsymbol{u}_n)_1 \\ (\boldsymbol{u}_1)_2 & \dots & (\boldsymbol{u}_k)_2 & \dots & (\boldsymbol{u}_n)_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\boldsymbol{u}_1)_n & \dots & (\boldsymbol{u}_k)_n & \dots & (\boldsymbol{u}_n)_n \end{vmatrix}. \tag{C.67}$$

Questo risultato è in accordo col seguente *teorema*: condizione necessaria e sufficiente perché una matrice U sia unitaria è che gli elementi di matrice delle colonne (o delle righe) di U siano le componenti di un sistema di versori ortogonali $\{\boldsymbol{u}_i\}$ $(i = 1, 2, \dots, n)$. Infatti dalla (C.66) e dalla (C.48) segue

$$\langle \boldsymbol{u}_i | \boldsymbol{u}_k \rangle = \delta_{ik}. \tag{C.68}$$

Similmente, posto ora $U_{il} = u_{i,l}$, dalla (C.53) segue ancora la (C.68). Questo teorema è d'altra parte intuitivo se si pensa che gli elementi di matrice U_{ik} coincidono con le componenti dei trasformati dei versori di base, i quali sono ortogonali, e che le relazioni di ortogonalità e di normalizzazione, connesse col prodotto scalare, sono preservate da una trasformazione unitaria.

Con alcune cautele le considerazioni svolte in questa appendice possono essere estese a spazi di Hilbert $\mathcal{H}$ con un numero *infinito* di dimensioni. Se $\mathcal{H}$ è separabile, per cui esiste una base ortonormale numerabile, basta sostituire la base costituita da un numero finito di

versori con una a numero infinito. Di conseguenza, in tutte le relazioni date, le sommatorie di numeri complessi o di vettori vanno sostituite con delle serie. Non esistono problemi di convergenza se le matrici infinite risultano associate a operatori *limitati*, cioè a operatori per i quali esiste un $c > 0$, indipendente da $f \in \mathcal{H}$, tale che sia $||Af|| \leq c||f||, \forall f \in \mathcal{H}$.

Nel caso della diagonalizzazione di una matrice, si ha a che fare con un sistema di infinite equazioni in infinite incognite: perciò l'equazione secolare non è più utilizzabile direttamente in problemi di natura applicativa e si deve ricorrere in generale a metodi di approssimazione che permettano il troncamento a un sistema di un numero finito di equazioni.

Appendice D

Tabelle

In questa Appendice vengono presentate alcune tabelle relative alle costanti fisiche di uso più comune (Tab. D.1), alle relazioni elettromagnetiche nel sistema internazionale e in quello doppio simmetrico di Gauss (Tab. D.2) e alla configurazione elettronica e all'energia di ionizzazione degli atomi (Tab. D.3).

Tab. D.1 Costanti fisiche †.

Quantità	Simbolo	Valore
velocità della luce nel vuoto	c	$2.997\,924\,58 \times 10^{8}$ m s^{-1}
costante di Planck	h	$6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34}$ J s
costante di Planck ridotta (acca tagliata)	$\hbar \equiv h/2\pi$	$1.054\,571\,628(53) \times 10^{-34}$ J s $= 6.582\,118\,99(16) \times 10^{-22}$ MeV s
modulo della carica dell'elettrone	e	$1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$ C $= 4.803\,204\,27(12) \times 10^{-10}$ ues
costante di conversione	$\hbar c$	197.326 9631(49) MeV fm
unità di massa atomica (uma)	(massa atomo C^{12})/12	$1.660\,538\,15(45) \times 10^{-27}$ kg $= 931.494\,028(23)$ MeV/c^2
massa dell'elettrone	m_e	$9.109\,382\,15(45) \times 10^{-31}$ kg $= 0.510\,998\,910(13)$ MeV/c^2
massa del protone	m_p	$1.672\,621\,637(83) \times 10^{-27}$ kg $= 938.272\,013(23)$ MeV/c^2 $= 1.007\,276\,466\,77(10)$ uma $= 1836.152\,672\,47(80)\, m_e$
costante di struttura fine	$\alpha = (e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c)_{\text{SI}}$ $= (e^2/\hbar c)_{\text{Gauss}}$	$1/137.035\,999\,679(94)$
lunghezza d'onda Compton per l'elettrone	$\lambda\!\!\!^{-}_e = \hbar/m_e c$	$3.861\,592\,6459(53) \times 10^{-13}$ m
raggio di Bohr	$a = (4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2)_{\text{SI}}$ $= (\hbar^2/m_e e^2)_{\text{Gauss}}$	$0.529\,177\,208\,59(36) \times 10^{-10}$ m
energia di Rydberg	hcR_∞	13.605 691 93(34) eV
magnetone di Bohr	$\mu_B = (e\hbar/2m_e)_{\text{SI}}$ $= (e\hbar/2m_e c)_{\text{Gauss}}$	$5.788\,381\,7555(79) \times 10^{-11}$ MeV T^{-1}
magnetone nucleare	$\mu_N = (m_e/m_p)\mu_B$	$3.152\,451\,2326(45) \times 10^{-14}$ MeV T^{-1}
costante di gravitazione	G	$6.674\,28(67) \times 10^{-11}$ m^3 kg^{-1} s^{-2}
accelerazione di gravità a livello del mare	g	9.806 65 m s^{-2}
numero di Avogadro	N	$6.022\,141\,79(30) \times 10^{23}$ mol^{-1}
costante di Boltzmann	k	$1.380\,6504(24) \times 10^{-23}$ J K^{-1} $= 8.617\,343(15) \times 10^{-5}$ eV K^{-1}
costante di Wien	$b = \lambda_m T$	$2.897\,7685(51) \times 10^{-3}$ m K
costante di Stephan	$\sigma = \pi^2 k^4/60\hbar^3 c^2$	$5.670\,400(40) \times 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4}
$\pi = 3.141\,592\,653\,589\,793\,238$		
1 eV = $1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$ J,	1 MeV/c^2 = $1.782\,661\,758(44) \times 10^{-30}$ kg	

† Dati ripresi da C. Amsler *et al.* (Particle Data Group): *Review of Particle Physics*, Physics Letters B **667** (2008) 1-1340 e parziale aggiornamento 2009 per l'edizione 2010: http://pdg.lbl.gov.
I numeri entro parentesi forniscono l'incertezza di una deviazione standard nelle ultime cifre.

Tab. D.2 Relazioni elettromagnetiche.

	Sistema Internazionale	Sistema cgs di Gauss
unità di carica carica dell'elettrone unità di campo magnetico	1 C = 1 A s $1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$ C 1 T = 1 N A^{-1} m^{-1}	$= 2.997\,924\,58 \times 10^{9}$ ues $= 4.803\,204\,27(12) \times 10^{-10}$ ues $= 10^{4}$ gauss
forza di Lorentz	$\boldsymbol{F} = Q(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})$	$\boldsymbol{F} = Q\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\right)$
equazioni di Maxwell	$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{D} = \rho$ $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0$ $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}$ $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}$	$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{D} = 4\pi\rho$ $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0$ $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}$ $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}$
nel mezzo nel vuoto	$\boldsymbol{D} = \epsilon\boldsymbol{E}, \quad \boldsymbol{B} = \mu\boldsymbol{H}$ $\epsilon = \epsilon_0, \quad \mu = \mu_0$	$\boldsymbol{D} = \epsilon\boldsymbol{E}, \quad \boldsymbol{B} = \mu\boldsymbol{H}$ $\epsilon = 1, \quad \mu = 1$
campi	$\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{\nabla}V - \frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}$ $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}$	$\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{\nabla}V - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}$ $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}$
trasformazioni relativistiche ($\boldsymbol{v}$ è la velocità del sistema primato rispetto al sistema non primato)	$\boldsymbol{E}'_{\parallel} = \boldsymbol{E}_{\parallel}$ $\boldsymbol{E}'_{\perp} = \gamma(\boldsymbol{E}_{\perp} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})$ $\boldsymbol{B}'_{\parallel} = \boldsymbol{B}_{\parallel}$ $\boldsymbol{B}'_{\perp} = \gamma\left(\boldsymbol{B}_{\perp} - \frac{1}{c^2}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{E}\right)$	$\boldsymbol{E}'_{\parallel} = \boldsymbol{E}_{\parallel}$ $\boldsymbol{E}'_{\perp} = \gamma\left(\boldsymbol{E}_{\perp} + \frac{1}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\right)$ $\boldsymbol{B}'_{\parallel} = \boldsymbol{B}_{\parallel}$ $\boldsymbol{B}'_{\perp} = \gamma\left(\boldsymbol{B}_{\perp} - \frac{1}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{E}\right)$
$\epsilon_0\mu_0 = c^{-2}, \quad \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N A^{-2}		
permettività elettrica permeabilità magnetica	$\epsilon_0 = 8.854\,187\,817\ldots \times 10^{-12}$ F m^{-1} $\mu_0 = 12.566\,370\,614\ldots \times 10^{-7}$ N A^{-2}	

Tab. D.3 Configurazione elettronica e energia di ionizzazione degli atomi †.

Elemento			Configurazione			$^{2S+1}L_J$	ϵ (eV)
1	H	Idrogeno	$(1s)$			$^2S_{1/2}$	13.5984
2	He	Elio	$(1s)^2$			$^1S_0$	24.5874
3	Li	Litio	(He)$(2s)$			$^2S_{1/2}$	5.3917
4	Be	Berillio	(He)$(2s)^2$			$^1S_0$	9.3227
5	B	Boro	(He)$(2s)^2(2p)$			$^2P_{1/2}$	8.2980
6	C	Carbonio	(He)$(2s)^2(2p)^2$			$^3P_0$	11.2603
7	N	Azoto	(He)$(2s)^2(2p)^3$			$^4S_{3/2}$	14.5341
8	O	Ossigeno	(He)$(2s)^2(2p)^4$			$^3P_2$	13.6181
9	F	Fluoro	(He)$(2s)^2(2p)^5$			$^2P_{3/2}$	17.4228
10	Ne	Neo	(He)$(2s)^2(2p)^6$			$^1S_0$	21.5645
11	Na	Sodio	(Ne)$(3s)$			$^2S_{1/2}$	5.1391
12	Mg	Magnesio	(Ne)$(3s)^2$			$^1S_0$	7.6462
13	Al	Alluminio	(Ne)$(3s)^2(3p)$			$^2P_{1/2}$	5.9858
14	Si	Silicio	(Ne)$(3s)^2(3p)^2$			$^3P_0$	8.1517
15	P	Fosforo	(Ne)$(3s)^2(3p)^3$			$^4S_{3/2}$	10.4867
16	S	Zolfo	(Ne)$(3s)^2(3p)^4$			$^3P_2$	10.3600
17	Cl	Cloro	(Ne)$(3s)^2(3p)^5$			$^2P_{3/2}$	12.9676
18	Ar	Argo	(Ne)$(3s)^2(3p)^6$			$^1S_0$	15.7596
19	K	Potassio	(Ar) $(4s)$			$^2S_{1/2}$	4.3407
20	Ca	Calcio	(Ar) $(4s)^2$			$^1S_0$	6.1132
21	Sc	Scandio	(Ar)$(3d)$ $(4s)^2$	E	t	$^2D_{3/2}$	6.5615
22	Ti	Titanio	(Ar)$(3d)^2$ $(4s)^2$	l	r	$^3F_2$	6.8281
23	V	Vanadio	(Ar)$(3d)^3$ $(4s)^2$	e	a	$^4F_{3/2}$	6.7462
24	Cr	Cromo	(Ar)$(3d)^5$ $(4s)$	m	n	$^7S_3$	6.7665
25	Mn	Manganese	(Ar)$(3d)^5$ $(4s)^2$	e	s	$^6S_{5/2}$	7.4340
26	Fe	Ferro	(Ar)$(3d)^6$ $(4s)^2$	n	i	$^5D_4$	7.9024
27	Co	Cobalto	(Ar)$(3d)^7$ $(4s)^2$	t	z	$^4F_{9/2}$	7.8810
28	Ni	Nichel	(Ar)$(3d)^8$ $(4s)^2$	i	i	$^3F_4$	7.6398
29	Cu	Rame	(Ar)$(3d)^{10}(4s)$		o	$^2S_{1/2}$	7.7264
30	Zn	Zinco	(Ar)$(3d)^{10}(4s)^2$	di	ne	$^1S_0$	9.3942
31	Ga	Gallio	(Ar)$(3d)^{10}(4s)^2(4p)$			$^2P_{1/2}$	5.9993
32	Ge	Germanio	(Ar)$(3d)^{10}(4s)^2(4p)^2$			$^3P_0$	7.8994
33	As	Arsenico	(Ar)$(3d)^{10}(4s)^2(4p)^3$			$^4S_{3/2}$	9.7886
34	Se	Selenio	(Ar)$(3d)^{10}(4s)^2(4p)^4$			$^3P_2$	9.7524
35	Br	Bromo	(Ar)$(3d)^{10}(4s)^2(4p)^5$			$^2P_{3/2}$	11.8138
36	Kr	Cripto	(Ar)$(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6$			$^1S_0$	13.9996
37	Rb	Rubidio	(Kr) $(5s)$			$^2S_{1/2}$	4.1771
38	Sr	Stronzio	(Kr) $(5s)^2$			$^1S_0$	5.6949
39	Y	Ittrio	(Kr)$(4d)$ $(5s)^2$	E	t	$^2D_{3/2}$	6.2173
40	Zr	Zirconio	(Kr)$(4d)^2$ $(5s)^2$	l	r	$^3F_2$	6.6339
41	Nb	Niobio	(Kr)$(4d)^4$ $(5s)$	e	a	$^6D_{1/2}$	6.7589
42	Mo	Molibdeno	(Kr)$(4d)^5$ $(5s)$	m	n	$^7S_3$	7.0924
43	Tc	Tecnezio	(Kr)$(4d)^5$ $(5s)^2$	e	s	$^6S_{5/2}$	7.28
44	Ru	Rutenio	(Kr)$(4d)^7$ $(5s)$	n	i	$^5F_5$	7.3605
45	Rh	Rodio	(Kr)$(4d)^8$ $(5s)$	t	z	$^4F_{9/2}$	7.4589
46	Pd	Palladio	(Kr)$(4d)^{10}$	i	i	$^1S_0$	8.3369
47	Ag	Argento	(Kr)$(4d)^{10}(5s)$		o	$^2S_{1/2}$	7.5762
48	Cd	Cadmio	(Kr)$(4d)^{10}(5s)^2$	di	ne	$^1S_0$	8.9938

Tab. D.3 (Continua)

Elemento			Configurazione			$^{2S+1}L_J$	ϵ (eV)
49	In	Indio	(Kr)$(4d)^{10}(5s)^2(5p)$			$^2P_{1/2}$	5.7864
50	Sn	Stagno	(Kr)$(4d)^{10}(5s)^2(5p)^2$			$^3P_0$	7.3439
51	Sb	Antimonio	(Kr)$(4d)^{10}(5s)^2(5p)^3$			$^4S_{3/2}$	8.6084
52	Te	Tellurio	(Kr)$(4d)^{10}(5s)^2(5p)^4$			$^3P_2$	9.0096
53	I	Iodio	(Kr)$(4d)^{10}(5s)^2(5p)^5$			$^2P_{3/2}$	10.4513
54	Xe	Xeno	(Kr)$(4d)^{10}(5s)^2(5p)^6$			$^1S_0$	12.1298
55	Cs	Cesio	(Xe)	$(6s)$		$^2S_{1/2}$	3.8939
56	Ba	Bario	(Xe)	$(6s)^2$		$^1S_0$	5.2117
57	La	Lantanio	(Xe) $(5d)$	$(6s)^2$		$^2D_{3/2}$	5.5769
58	Ce	Cerio	(Xe)$(4f)$ $(5d)$	$(6s)^2$		$^1G_4$	5.5387
59	Pr	Praseodimio	(Xe)$(4f)^3$	$(6s)^2$		$^4I_{9/2}$	5.473
60	Nd	Neodimio	(Xe)$(4f)^4$	$(6s)^2$	L	$^5I_4$	5.5250
61	Pm	Promezio	(Xe)$(4f)^5$	$(6s)^2$	a	$^6H_{5/2}$	5.582
62	Sm	Samario	(Xe)$(4f)^6$	$(6s)^2$	n	$^7F_0$	5.6437
63	Eu	Europio	(Xe)$(4f)^7$	$(6s)^2$	t	$^8S_{7/2}$	5.6704
64	Gd	Gadolinio	(Xe)$(4f)^7$ $(5d)$	$(6s)^2$	a	$^9D_2$	6.1498
65	Tb	Terbio	(Xe)$(4f)^9$	$(6s)^2$	n	$^6H_{15/2}$	5.8638
66	Dy	Disprosio	(Xe)$(4f)^{10}$	$(6s)^2$	i	$^5I_8$	5.9389
67	Ho	Olmio	(Xe)$(4f)^{11}$	$(6s)^2$	d	$^4I_{15/2}$	6.0215
68	Er	Erbio	(Xe)$(4f)^{12}$	$(6s)^2$	i	$^3H_6$	6.1077
69	Tm	Tulio	(Xe)$(4f)^{13}$	$(6s)^2$		$^2F_{7/2}$	6.1843
70	Yb	Itterbio	(Xe)$(4f)^{14}$	$(6s)^2$		$^1S_0$	6.2542
71	Lu	Lutezio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)$	$(6s)^2$		$^2D_{3/2}$	5.4259
72	Hf	Afnio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^2$	$(6s)^2$	E t	$^3F_2$	6.8251
73	Ta	Tantalio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^3$	$(6s)^2$	l r	$^4F_{3/2}$	7.5496
74	W	Tungsteno	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^4$	$(6s)^2$	e a	$^5D_0$	7.8640
75	Re	Renio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^5$	$(6s)^2$	m n	$^6S_{5/2}$	7.8335
76	Os	Osmio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^6$	$(6s)^2$	e s	$^5D_4$	8.4382
77	Ir	Iridio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^7$	$(6s)^2$	n i	$^4F_{9/2}$	8.9670
78	Pt	Platino	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^9$	$(6s)$	t z	$^3D_3$	8.9587
79	Au	Oro	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)$		i i	$^2S_{1/2}$	9.2255
80	Hg	Mercurio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2$		di one	$^1S_0$	10.4375
81	Tl	Tallio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)$			$^2P_{1/2}$	6.1082
82	Pb	Piombo	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)^2$			$^3P_0$	7.4167
83	Bi	Bismuto	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)^3$			$^4S_{3/2}$	7.2855
84	Po	Polonio	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)^4$			$^3P_2$	8.414
85	At	Astato	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)^5$			$^2P_{3/2}$	
86	Rn	Rado	(Xe)$(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)^6$			$^1S_0$	10.7485

Tab. D.3 (Continua)

Elemento			Configurazione		$^{2S+1}L_J$	ϵ (eV)
87	Fr	Francio	(Rn) $(7s)$		$^2S_{1/2}$	4.0727
88	Ra	Radio	(Rn) $(7s)^2$		$^1S_0$	5.2784
89	Ac	Attinio	(Rn) $(6d)\ (7s)^2$		$^2D_{3/2}$	5.17
90	Th	Torio	(Rn) $(6d)^2(7s)^2$		$^3F_2$	6.3067
91	Pa	Protoattinio	(Rn)$(5f)^2\ (6d)\ (7s)^2$	A	$^4K_{11/2}$	5.89
92	U	Uranio	(Rn)$(5f)^3\ (6d)\ (7s)^2$	t	$^5L_6$	6.1941
93	Np	Nettunio	(Rn)$(5f)^4\ (6d)\ (7s)^2$	t	$^6L_{11/2}$	6.2657
94	Pu	Plutonio	(Rn)$(5f)^6\ (7s)^2$	i	$^7F_0$	6.0260
95	Am	Americio	(Rn)$(5f)^7\ (7s)^2$	n	$^8S_{7/2}$	5.9738
96	Cm	Curio	(Rn)$(5f)^7\ (6d)\ (7s)^2$	i	$^9D_2$	5.9914
97	Bk	Berchelio	(Rn)$(5f)^9\ (7s)^2$	d	$^6H_{15/2}$	6.1979
98	Cf	Californio	(Rn)$(5f)^{10}\ (7s)^2$	i	$^5I_8$	6.2817
99	Es	Einsteinio	(Rn)$(5f)^{11}\ (7s)^2$		$^4I_{15/2}$	6.42
100	Fm	Fermio	(Rn)$(5f)^{12}\ (7s)^2$		$^3H_6$	6.50
101	Md	Mendelevio	(Rn)$(5f)^{13}\ (7s)^2$		$^2F_{7/2}$	6.58
102	No	Nobelio	(Rn)$(5f)^{14}\ (7s)^2$		$^1S_0$	6.65
103	Lr	Lawrencio	(Rn)$(5f)^{14}\ (7s)^2(7p)$?		$^2P_{1/2}$?	4.9?
104	Rf	Rutherfordio	(Rn)$(5f)^{14}(6d)^2(7s)^2$?		$^3F_2$?	6.0?

† Dati ripresi dalla raccolta di C. Amsler *et al.* (Particle Data Group): *Review of Particle Physics [Rassegna di fisica delle particelle]*, Physics Letters B **667** (2008) 1-1340 e parziale aggiornamento 2009 per l'edizione 2010: http://pdg.lbl.gov.

Indice analitico

A
acca tagliata: 113
accoppiamento,
di Russell-Saunders o LS: 404
jj: 405
Aharonov-Bohm, effetto : 344, 347
ampiezza
di diffusione: 482, 489
di probabilità: 130, 291
di scattering: 482
di transizione: 526
anticommutatore: 350
approssimazione,
di Born: 490
di dipolo elettrico: 463
di grandi lunghezze d'onda: 462
WKB: 215
Argand, grafico di: 509
armonia di fase, teorema della: 111
armoniche sferiche: 158
atomo,
di Bohr: 88
di elio: 413
idrogenoide: 233

B
Balmer, formula di: 88
barriera di potenziale simmetrica: 211
Bartlett,
forza di: 430
operatore di: 429
Bessel,
equazione di: 565
funzioni di: 227, 565
bilancio dettagliato: 537
Bohr,
atomo di: 88
magnetone di: 348
raggio di: 236
Bohr-Sommerfeld,
regole di quantizzazione di: 90
Born, approssimazione di: 490
Bose-Einstein,
distribuzione di: 401
statistica di: 387
bosoni: 387
Breit-Wigner,
formula di: 501
grafico di Argand per risonanza di: 509
Brillouin, teorema di: 421
Brillouin-Wigner, sviluppo di: 336
buca di potenziale rettangolare: 217

C
calori specifici: 37, 80
cambiamento di base: 572
cammino ottico: 104
carica efficace: 470
casi puri e casi miscela: 308
catena lineare armonica: 378
modi normali di vibrazione: 380
chiusura, proprietà di: 153, 250
Clebsch-Gordan, coefficienti di: 364
coefficiente,
di riflessione: 209
di trasmissione: 210
commutabilità e compatibilità: 189
commutatore: 147
completezza, relazione di: 155
composizione di due momenti angolari: 362

Compton,
effetto: 84
lunghezza d'onda,
dell'elettrone: 86
del pione: 428
coniugato hermitiano: 144
contrazione delle lunghezze: 64
corpo nero: 69
costante di Boltzmann: 32
Coulomb, gauge di: 47

D
dalembertiano: 48
Davisson-Germer, esperimento di: 128
de Broglie, lunghezza d'onda di: 114
Debye, temperatura di: 82
decoerenza: 204
densità degli stati finali: 454
descrizione,
di Dirac o di interazione: 298
di Heisenberg: 296
di Schrödinger: 288
descrizioni: 288
determinante,
di una matrice: 570
di Slater: 388
diagonalizzazione di una matrice: 575
dilatazione dei tempi: 64
dipolo elettrico,
approssimazione di: 463
operatore di: 463
dipolo magnetico, operatore di: 466
Dirac,
delta di: 539
rappresentazione di Fourier della: 542
descrizione di: 298
formulazione di: 246
proprietà della delta di: 542
distribuzione,
di Bose-Einstein: 401
di Fermi-Dirac: 400
di Maxwell-Boltzmann: 38, 398
distribuzioni: 540
Dulong e Petit, regola di: 37, 80
Dyson, sviluppo di: 302

E
effetto,
Aharonov-Bohm: 344, 347
Compton: 84
fotoelettrico: 83, 532
ombra: 510
Ramsauer: 503
Stark: 96
tunnel: 215
Zeeman: 96, 347
Ehrenfest, teorema di: 131, 192
elettrone in campo magnetico: 341, 347
elettroni di valenza: 423
elicità,
dell'elettrone: 356
operatori di: 356
emissione spontanea: 471
energia,
a riposo: 68
di punto zero: 223
di Rydberg: 236
di separazione: 420
entanglement: 204
equazione,
agli autovalori: 151
dell'iconale: 104
determinante: 556
di continuità,
in elettrodinamica: 43
per l'eq. di Schrödinger: 121, 125
per l'eq. di Klein-Gordon: 117
di Hamilton-Jacobi: 17
di Liouville: 31
di Liouville-von Neumann: 314
di Lippman-Schwinger: 490
di Schrödinger, 119, 139, 382
degli stati stazionari: 166
interpretazione delle sue soluzioni: 128
per sistemi di molte particelle: 382
soluzione fondamentale: 291
soluzione generale: 166
di stato: 21
fondamentale della termodinamica: 25
ipergeometrica confluente: 564
ipergeometrica: 561

secolare: 576
equazioni,
di Hamilton: 7
di Lagrange: 5
di Maxwell: 41, 43
di stato: 24
equazioni del moto,
formulazione hamiltoniana: 7
formulazione lagrangiana: 5
Eulero, angoli di: 275
evoluzione temporale, 287
di uno stato di spin: 354
operatore di,
descrizione di interazione: 299
sviluppo di Dyson: 302
descrizione di Schrödinger: 289

F
Fermi,
gas di: 388
livello di: 389
sfera di: 389
Fermi-Dirac,
statistica di: 387
distribuzione di: 400
fermioni: 387
Feynman, formulazione di: 303
flusso ergodico: 33
fluttuazioni d'energia: 39, 78
Fock, spazio di: 390
fononi: 380
formulazione di Dirac: 246
forze,
a due corpi: 381
nucleari: 425
Fourier, trasformate di: 548
Franck e Hertz, esperimento di: 89
funzione,
di Green: 292
e ampiezza di diffusione: 483
di partizione: 34
ipergeometrica: 561
ipergeometrica confluente: 231, 564
speciale gamma Γ: 563
funzioni,
a quadrato sommabile: 121
funzioni localmente integrabili: 122

G
Galileo, trasformazione di: 62
gas,
di bosoni: 393, 401
di fermioni: 393, 400
perfetto quantistico: 393
gauge,
di Coulomb: 47
di Lorentz: 47
invarianza di: 341
generatore,
delle rotazioni intorno a un asse: 278
di una trasformazione,
canonica: 16
unitaria infinitesimale: 272
Glauber, stati di: 263
Green, funzione di: 292, 483

H
Hamilton, principio di: 5
Hankel, funzioni di: 565
Hartree,
bontà del metodo di: 411
equazioni di: 408
metodo di: 407
potenziale di: 409
Hartree-Fock,
equazioni di: 417
metodo di: 416
Heisenberg,
descrizione di: 296
forza di: 430
operatore di: 429
Hermite, polinomi di: 221
Hilbert,
spazio di: 143
separabile: 151
Hund, regola di: 415, 424
Huyghens, principio di: 103

I
iconale, equazione della: 104
identità di Jacobi: 8, 148
insieme,
canonico: 34

completo di funzioni: 152
completo di operatori
che commutano: 191
microcanonico: 33
risolvente: 485
integrale,
coulombiano: 414
di Poisson: 37, 184
di scambio: 415
interazione,
residua: 383
spin-orbita: 368
interferenza di probabilità: 131
invariante adiabatico: 12, 74
invarianza di gauge,
in meccanica quantistica: 341
invarianza per trasformazioni di fase: 343
inversione temporale, 123, 283, 536
operatore di: 284
in presenza di spin: 358
ipergeometrica: 561
ipergeometrica confluente: 231, 564
isospin: 426

J
Jacobi, identità di,
classica: 8
per gli operataori quantistici:148

K
Klein-Gordon,
equazione di: 117
equazione di continuità: 117
Koopmans, teorema di: 420

L
Laguerre, polinomi di: 233, 565
Lamb shift: 371
Laplace-Runge-Lenz, vettore di: 10, 148, 150
laplaciano: 47, 144
Larmor, frequenza di: 348
laser, funzionamento schematico: 473
legame ionico: 423
legge,
dello spostamento: 70
di Stefan: 71
Levinson, teorema di: 505
limite classico,
dell'equazione di Schrödinger: 123
Liouville,
equazione di: 31
equazione quantistica di: 314
teoremi di: 31
Liouville-von Neumann, equazione di: 314
Lippmann-Schwinger, equazione di: 490
Lorentz,
trasformazioni di: 62
forza di: 43
gauge di: 47
lorentziana: 169, 501
lunghezza d'onda
Compton: 86, 428
di de Broglie: 114

M
Majorana,
forza di: 430
operatore di: 429
massa a riposo: 68
matrice,
densità: 312
di scattering: 522
di transizione: 524
S: 522
T: 524
matrici: 567
meccanica delle: 193
proprietà delle: 568
unitarie: 269, 574
Maupertuis, principio di: 19
Maxwell, equazioni di: 41, 43
Maxwell-Boltzmann, distribuzione di: 38, 398
metodo variazionale: 318
modello a shell,
atomico: 422
nucleare: 432
Møller,
operatore di: 519
unitari a sinistra: 521
momento angolare,
nella formulazione di Dirac: 256
operatori di: 156, 157
momento trasferito: 492, 534

Mott, formula di: 514

N
Neumann, funzioni di: 227, 565
nucleoni: 425
numeri magici,
    atomici: 423
    nucleari: 434

O
onde parziali, sviluppo in: 495
operatore,
    aggiunto: 144
    antilineare: 284
    antiunitario: 284
    autoaggiunto: 144
    densità, 311
        per particelle a spin $\frac{1}{2}$: 359
    di ordinamento cronologico: 301
    di parità: 159
    di proiezione: 250
    di transizione: 525
    essenzialmente autoaggiunto: 145
    hermitiano: 144
    lineare: 144
    numero: 261
    simmetrico: 144
operatori,
    di creazione e di distruzione: 260
    di scambio: 429
    lineari: 144
    tensoriali irriducibili: 282
    unitari: 272
ortoelio: 415
oscillatore armonico lineare: 220
    teoria matriciale: 258
oscillatore armonico tridimensionale: 229
osservazioni ripetute: 174

P
Pacchetto di minima indeterminazione: 182
pacchetto di onde: 50, 117
paradosso EPR: 201
paraelio: 415
parametro,
    di anelasticità: 507
    d'impatto: 499
    d'urto: 499
parentesi di Poisson: 7
particelle identiche,
    indistinguibilità quantistica: 382, 385
    stati simmetrici e antisimmetrici: 386
particelle indipendenti: 383
Pauli,
    equazione di: 355
    matrici di: 353
    principio di, 387
        stati di due particelle: 407
perturbazioni,
    dipendenti dal tempo: 439, 440, 446
    indipendenti dal tempo: 324
        caso degenere: 332
        condizione di applicabilità: 327
Planck,
    costante di: 75
    formula di: 75
Poisson,
    distribuzione di: 79, 267
    equazione di: 390
    integrale di: 37, 184
    parentesi di: 7
polarizzazione, versore di: 360
polinomi,
    di Hermite: 221
    di Laguerre: 233, 565
    di Legendre: 158
postulati elementari,
    della meccanica quantistica: 194
potenziale,
    medio: 409
    quantistico: 126
    termodinamico: 27
precessione di spin: 357
pressione di radiazione: 44
primo principio della termodinamica: 21
principio,
    adiabatico: 91
    di combinazione delle linee spettrali: 87
    di complementarità: 101, 114, 200
    principio di corrispondenza, 95, 131
        per l'oscillatore armonico lineare: 224
    di esclusione: 387

di indeterminazione: 176, 198
di minima azione,
di Hamilton: 5
di Maupertuis: 19
d'inerzia: 61
di relatività: 62
di sovrapposizione lineare: 50, 197
variazionale di Hamilton: 5
zeresimo della termodinamica: 21
probabilità,
di transizione: 149
ampiezza di: 130, 291
problema a due corpi: 375
problema a molti corpi: 382
prodotto scalare: 143, 247, 253
profilo lorentziano: 169, 501
propagatore,
formula di Feynman: 306
ritardato: 292
per la particella libera: 293
per l'equazione di Schrödinger: 291

Q
quadrupolo elettrico, operatore di: 466
quantizzazione canonica: 287, 381
quanto d'energia: 78

R
radiazione elettromagnetica: 44, 458
raggio di Bohr: 236
Ramsauer, effetto: 503
rapporto giromagnetico: 348
di spin: 349
rappresentazione, 255
degli impulsi: 136, 254
delle posizioni: 136, 253
di Schrödinger: 253
di un operatore: 249
rappresentazioni equivalenti: 135, 270
Rayleigh-Jeans, formula di: 73
Rayleigh-Ritz, metodo variazionale di: 318
Rayleigh-Schrödinger, sviluppo di: 327
regola,
di Dulong e Petit: 37, 80
d'oro: 454
di somma,
per l'energia: 419
TRK: 469
regole di selezione: 458
relazione di indeterminazione,
per energia e tempo: 186
riduzione del pacchetto di onde: 173
rotazione, operatori di: 274
rotazioni,
nello spazio di Hilbert: 276
nello spazio ordinario: 274
Russell-Saunders, accoppiamento di: 404
Rutherford, formula di: 494
Rydberg, energia di: 236

S
salto di potenziale: 207
scattering,
ampiezza di: 482
matrice di: 522
unitaria: 523
Schrödinger,
descrizione di: 288
equazione di, 119, 120, 139
per sistemi di molte particelle: 382
rappresentazione di: 253
secondo principio della termodinamica: 23
serie ipergeometrica: 561
sezione d'urto, 478, 528
differenziale: 479, 482
di singoletto: 515
di tripletto: 515
e teorema ottico: 511, 528
formula di Mott: 514
formula di Rutherford: 494
in approssimazione di Born: 493
totale: 479
sfasamenti, determinazione: 498
simboli a 3-j: 366
singolarità,
essenziale: 551
fuchsiana: 551
singoletto,
pari: 407, 430
sezione d'urto di: 515
stato di: 403
sistema a due livelli: 440

sistemi integrabili: 15
Slater, determinante di: 388
sostituzione minimale: 53
spazio delle fasi: 29
spazio di Hilbert, 143
    separabile: 151
spettro,
    continuo: 154, 485
    discreto: 151, 485
    residuo: 485
spin, 339
    flip: 358
    isotopico: 426
    operatori di: 349
spinori: 352
stati coerenti, 263
    di luce laser: 267
stati di particella-lacuna: 389 , 420
stato quasi-stazionario: 171
stato stazionario: 168
stati stazionari e modello di Bohr: 88
Stefan, legge di: 71
Stern e Gerlach, esperimento di: 92
sviluppo di Dyson: 302
sviluppo in onde parziali: 495

T
tempo di vita medio: 171
teorema,
    del viriale: 193, 224
    di equipartizione dell'energia: 36
    di Ehrenfest: 131, 192
    di reciprocità: 537
    di Robertson: 181
    ottico: 511, 528
teoremi di Liouville: 31
Thomas-Fermi, equazione di: 390
Thomas-Reiche-Kuhn,
    regola di somma di: 469
transizione,
    matrice di: 524
        e proprietà di simmetria: 535
    probabilità di: 449
transizioni multipolari: 467
trasformazione identità: 16
trasformazioni,
    canoniche: 11
    canoniche infinitesimali: 16
        funzioni generatrici: 14
    di gauge,
        di prima specie: 342
        di seconda specie: 342
        in elettrodinamica: 46
    reversibili: 23
unitarie: 268
        e diagonalizzazione di una matrice: 271
    unitarie infinitesimali: 272
tripletto,
    dispari: 407, 430
    sezione d'urto di: 515
stato di: 403

U
urto elastico: 481

V
valor medio di un operatore: 132, 133, 192
valore di aspettazione di un operatore: 132, 192
variabili,
    angolari: 15
    d'azione: 15
    nascoste: 100, 203
velocità di fase: 51
velocità di gruppo: 52
vettore di Laplace-Runge-Lenz: 10, 148, 150

W
Wien,
    formula di: 75
    legge di: 70
Wigner, forza di: 430
Wigner-Eckart, teorema di: 456

Y
Yukawa, potenziale di: 428

Z
Zeeman,
    effetto: 347
    effetto anomalo: 349