

TORTUGA
Publisher

Istituzioni di Fisica Teorica B

Appunti dal corso di Pietro Menotti

Edizione incompleta, giugno 2001

Alberto Maggi

[219,915]

55 via Lopez, 57010 Guasticce (LI)

0586 984 980

Sommario

| | |
|---|----|
| Prefazione | 11 |
| I Onde elettromagnetiche | 13 |
| I.1 Le equazioni di Maxwell e l'energia del campo elettromagnetico | 13 |
| I.1.1 Le equazioni di Maxwell | 13 |
| I.1.2 Energia del campo elettromagnetico | 13 |
| I.1.3 Il teorema di Poynting | 15 |
| I.1.4 La quantità di moto del campo elettromagnetico | 16 |
| I.2 L'equazione delle onde | 16 |
| I.2.1 Potenziali elettrodinamici | 16 |
| I.2.2 L'equazione di D'Alembert | 18 |
| I.2.3 Onde elettromagnetiche piane | 22 |
| I.3 Onde in una cavità cubica | 22 |
| I.3.1 Campo elettromagnetico in una cavità | 22 |
| I.3.2 Equivalenza del campo elettromagnetico con un sistema di oscillatori lineari | 23 |
| I.3.3 Cavità termalizzata e legge di Rayleigh-Jeans | 24 |
| II Teoria alla Planck della radiazione nera | 27 |
| II.1 Termodinamica della radiazione nera | 27 |
| II.1.1 Densità spettrale di energia | 27 |
| II.1.2 Pressione di radiazione | 28 |
| II.1.3 La legge di Stefan-Boltzmann | 28 |
| II.1.4 Caratterizzazione delle adiabatiche | 29 |
| II.1.5 La legge dello spostamento e la legge di Wien | 32 |
| II.2 Determinazione della distribuzione spettrale | 33 |
| II.2.1 Oscillatori armonici e radiazione nera | 33 |
| II.2.2 La formula di Rayleigh-Jeans | 36 |
| II.2.3 La legge dell'irraggiamento di Planck | 36 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| II.2.4 | Considerazioni sulla legge di Planck | 38 |
| III | Old Quantum Mechanics | 41 |
| III.1 | Modelli atomici di Thomson e Rutherford | 41 |
| III.1.1 | Il modello di Thomson | 41 |
| III.1.2 | Gli esperimenti di Geiger e Mardsen | 42 |
| III.1.3 | Il modello di Rutherford | 42 |
| III.1.4 | Il problema della stabilit  dell'atomo | 43 |
| III.1.5 | Spettri atomici | 44 |
| III.2 | Effetto fotoelettrico | 44 |
| III.3 | Effetto Compton | 46 |
| III.4 | I postulati di Bohr | 46 |
| III.4.1 | Spettri atomici e ipotesi di Bohr | 46 |
| III.4.2 | Livelli energetici dell'atomo di idrogeno | 47 |
| III.4.3 | Quantizzazione dell'oscillatore armonico | 48 |
| III.5 | Teoria dei calori specifici | 48 |
| III.5.1 | Teoria classica dei calori specifici | 48 |
| III.5.2 | Teorie di Einstein e Debye | 50 |
| III.5.3 | I calori specifici dei gas | 52 |
| III.6 | L'ipotesi di de Broglie | 53 |
| III.6.1 | Introduzione | 53 |
| III.6.2 | Ipotesi di de Broglie | 53 |
| III.7 | Esperimenti di interferenza con un singolo fotone | 55 |
| III.8 | Il principio di indeterminazione di Heisenberg | 56 |
| III.8.1 | Esperimenti concettuali | 56 |
| III.8.2 | Il principio di indeterminazione | 57 |
| IV | I postulati della meccanica quantistica | 59 |
| IV.1 | Il principio di sovrapposizione e le sue conseguenze | 59 |
| IV.1.1 | Osservabili a spettro discreto | 60 |
| IV.1.2 | Operatori associati alle osservabili a spettro discreto | 64 |
| IV.1.3 | Osservabili a spettro continuo | 65 |
| IV.1.4 | Operatori associati alle osservabili a spettro continuo | 68 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| IV.1.5 | Osservabili a spettro misto | 69 |
| IV.2 | Osservabili compatibili e incompatibili | 71 |
| IV.2.1 | Commutatore e compatibilità | 71 |
| IV.2.2 | Relazione di indeterminazione | 73 |
| IV.3 | Rappresentazione di Schrödinger e degli impulsi | 74 |
| IV.3.1 | Stati a impulsi definiti: onda di de Broglie | 74 |
| IV.3.2 | Rappresentazione degli operatori associati a p e a q | 75 |
| IV.3.3 | Il principio di indeterminazione | 76 |
| IV.3.4 | Il caso a più dimensioni | 76 |
| IV.4 | Postulato di quantizzazione | 77 |
| IV.4.1 | Algebre di Lie e postulato di quantizzazione | 77 |
| IV.4.2 | Alcuni esempi | 80 |
| IV.4.3 | Rappresentazione di Schrödinger e degli impulsi | 82 |
| IV.4.4 | Relazione tra la rappresentazione delle coordinate e quella degli impulsi | 83 |
| IV.5 | Trasformazioni unitarie e unicità delle rappresentazioni | 85 |
| IV.5.1 | Trasformazioni unitarie e rappresentazioni | 85 |
| IV.5.2 | Sistema di Weyl e teorema di von Neumann | 87 |
| IV.6 | Evoluzione temporale | 90 |
| IV.6.1 | L'operatore di evoluzione temporale | 90 |
| IV.6.2 | Sistemi fisici indipendenti dal tempo | 91 |
| IV.6.3 | Schema di Heisenberg | 95 |
| IV.7 | Sistemi composti: prodotto tensoriale di spazi di Hilbert | 97 |
| IV.7.1 | Prodotto tensoriale di spazi di Hilbert | 97 |
| IV.8 | Stati puri e miscele statistiche | 98 |
| IV.8.1 | Manifestazioni del carattere statistico della meccanica quantistica | 98 |
| IV.8.2 | Stati puri, miscele statistiche, operatore statistico | 99 |
| IV.8.3 | Sistemi composti e miscele statistiche | 103 |
| IV.8.4 | Distinzione di stati puri e miscele statistiche | 104 |
| IV.9 | Misura in meccanica quantistica | 105 |
| IV.9.1 | Misure non ripetibili e misure ripetibili | 105 |
| IV.9.2 | Misure fortemente ripetibili | 106 |
| IV.9.3 | Misure su miscele statistiche | 107 |

| | | | |
|--------------|--|--|-----|
| | IV.9.4 | Commutazione temporale e algebrica di osservabili | 107 |
| IV.10 | La notazione di Dirac | | 109 |
| | IV.10.1 | Bra, ket e prodotto scalare | 109 |
| | IV.10.2 | Operatori lineari in notazione di Dirac | 110 |
| | IV.10.3 | Il problema dell'aggiunzione | 110 |
| V | L'equazione di Schrödinger | | 113 |
| V.1 | Particella libera | | 113 |
| | V.1.1 | Determinazione degli stati stazionari | 113 |
| | V.1.2 | Stati stazionari in rappresentazione di Schrödinger | 114 |
| V.2 | Operatore di inversione spaziale | | 114 |
| | V.2.1 | Il teorema di degenerazione | 114 |
| | V.2.2 | L'operatore di inversione spaziale | 115 |
| V.3 | Caratteristiche delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger | | 117 |
| | V.3.1 | Caratteristiche generali delle autofunzioni d'onda | 117 |
| | V.3.2 | Autovalori discreti | 119 |
| | V.3.3 | Autovalori continui | 122 |
| | V.3.4 | Conclusioni | 123 |
| | V.3.5 | Altre considerazioni | 124 |
| V.4 | Buche discontinue di potenziale: un esercizio notevole | | 125 |
| | V.4.1 | Buche discontinue di potenziale | 125 |
| | V.4.2 | Buca rettangolare: stati legati | 125 |
| | V.4.3 | Importanza delle condizioni al contorno: un altro problema | 128 |
| | V.4.4 | Buca rettangolare: autostati impropri | 130 |
| V.5 | Effetto tunnel | | 131 |
| | V.5.1 | Barriera di potenziale | 131 |
| V.6 | L'equazione tridimensionale | | 136 |
| | V.6.1 | Corrente di probabilità ed equazione di continuità | 136 |
| | V.6.2 | Potenziali centrali esplodenti nell'origine | 136 |
| | V.6.3 | Potenziali centrali a grandi distanze | 139 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| VI | L'oscillatore armonico unidimensionale | 141 |
| VI.1 | Caratteristiche dello spettro dell'energia | 141 |
| VI.1.1 | Positività degli autovalori | 141 |
| VI.1.2 | Energia dello stato fondamentale | 142 |
| VI.2 | Livelli energetici dell'oscillatore armonico | 143 |
| VI.2.1 | Operatori di discesa e di salita | 143 |
| VI.2.2 | L'oscillatore armonico in rappresentazione di Heisenberg | 144 |
| VI.2.3 | Autostati dell'oscillatore armonico in rappresentazione di Schrödinger | 145 |
| VII | Momento angolare e simmetrie in meccanica quantistica | 147 |
| VII.1 | Il momento angolare e la sua diagonalizzazione | 147 |
| VII.1.1 | Definizione del momento angolare | 147 |
| VII.1.2 | Diagonalizzazione del momento angolare | 148 |
| VII.1.3 | Base standard e rappresentazione del momento angolare | 150 |
| VII.2 | Il momento angolare orbitale | 153 |
| VII.2.1 | Il momento angolare in rappresentazione di Schrödinger | 153 |
| VII.2.2 | Sferiche armoniche | 155 |
| VII.3 | Le simmetrie in meccanica quantistica | 157 |
| VII.3.1 | Considerazioni generali | 157 |
| VII.3.2 | Alcuni esempi | 158 |
| VII.3.3 | Il gruppo di simmetria | 160 |
| VII.4 | Il teorema di Wigner | 160 |
| VII.4.1 | Enunciato del teorema di Wigner | 160 |
| VII.4.2 | Dimostrazione del teorema di Wigner | 161 |
| VII.4.3 | Operatori antilineari e antiunitari | 164 |
| VII.4.4 | Caso unitario e caso antiunitario | 165 |
| VII.4.5 | Il teorema di Bargmann | 166 |
| VII.5 | Il gruppo delle rotazioni | 167 |
| VII.5.1 | Caratteristiche principali del gruppo $SO(3)$ | 167 |
| VII.5.2 | Rappresentazione unitaria di $SO(3)$ e momento angolare | 170 |
| VII.5.3 | Osservabili scalari e vettoriali | 172 |
| VII.6 | Spin $\frac{1}{2}$ | 175 |
| VII.7 | Composizione dei momenti angolari | 182 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| VII.7.1 | Il problema della composizione dei momenti angolari | 183 |
| VII.7.2 | Coefficienti di Clebsch e Gordan | 185 |
| VII.8 | Operatori tensoriali | 187 |
| VII.8.1 | Ancora su rotazioni e momento angolare | 187 |
| VII.8.2 | Tensori cartesiani, tensori irriducibili e tensori sferici | 190 |
| VII.8.3 | Prodotto di tensori | 192 |
| VII.8.4 | Il teorema di Wigner-Eckart | 193 |
| VII.8.5 | Operatori vettoriali e teorema di proiezione | 195 |
| VIII | Moto in campo centrale | 197 |
| VIII.1 | Particella in campo centrale | 197 |
| VIII.1.1 | Hamiltoniana per una particella in campo centrale | 197 |
| VIII.1.2 | Diagonalizzazione della hamiltoniana | 198 |
| VIII.2 | Campo coulombiano: atomo di idrogeno | 201 |
| VIII.2.1 | Il vettore di Runge-Lenz | 201 |
| VIII.2.2 | Autovalori discreti dell'energia dell'atomo di idrogeno | 204 |
| VIII.2.3 | Risoluzione del problema in rappresentazione di Schrödinger | 209 |
| VIII.3 | Sistemi di due particelle | 211 |
| VIII.3.1 | Separazione delle variabili | 211 |
| VIII.3.2 | Hamiltoniana a variabili separate | 213 |
| VIII.3.3 | Autovalori e autovettori dell'hamiltoniana nel problema dei due corpi | 214 |
| IX | Metodi di approssimazione | 217 |
| IX.1 | Teoria delle perturbazioni ai livelli energetici | 217 |
| IX.1.1 | Caso non degenere | 217 |
| IX.1.2 | Caso degenere | 219 |
| IX.1.3 | Effetto Stark | 220 |
| IX.2 | Teoria delle perturbazioni per l'evoluzione temporale | 221 |
| IX.2.1 | Sviluppo dell'operatore di evoluzione temporale | 221 |
| IX.2.2 | Metodo della variazione delle costanti arbitrarie | 223 |
| IX.2.3 | Probabilità di transizione | 224 |
| IX.2.4 | Regola d'oro di Fermi | 228 |
| IX.3 | Teoria semiclassica della radiazione | 231 |
| IX.3.1 | Atomo in campo di radiazione | 231 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| IX.3.2 | Teoria del corpo nero di Einstein | 233 |
| IX.4 | Metodo variazionale | 235 |
| IX.4.1 | Una proprietà dello stato fondamentale | 236 |
| IX.4.2 | Il teorema di Ritz | 236 |
| IX.4.3 | Teorema del viriale e livello fondamentale dell'elio | 237 |
| IX.5 | Approssimazione semiclassica (WKB) | 240 |
| IX.5.1 | Limite classico della meccanica quantistica | 240 |
| IX.5.2 | La funzione d'onda nell'approssimazione semiclassica | 244 |
| IX.5.3 | Condizioni al contorno | 246 |
| IX.5.4 | Regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld | 248 |
| IX.5.5 | Scattering | 250 |

Prefazione

Scrivere un testo rigoroso di meccanica quantistica è il sogno che coltivo da quando ho iniziato la stesura di questi appunti del corso di Istituzioni di Fisica Teorica, tenuto dal professor Pietro Menotti agli studenti del terzo anno del Corso di Laurea in Fisica dell'Università di Pisa. Questo la dice lunga sia sulla qualità matematica di queste note, sia sulla mia pignoleria e sulla mia personale aspirazione alla matematizzazione sistematica della fisica.

Si è soliti leggere nelle introduzioni dei testi di Landau e Lifshits che la fisica teorica è prevalentemente costruita su risultati non matematicamente rigorosi, per cui credo che a nessuno dispiacerà l'utilizzo sconsiderato di convergenze, scambi di limiti, integrali e serie che qui si fa.

Tuttavia, nel corso dei miei brevi studi ho maturato la convinzione che un sistema di risultati basati su speculazioni fisiche non corroborate da dimostrazioni corrette in tutti i dettagli, è una pericolante costruzione sulla sabbia. Uno studente del terzo anno è, infatti, *mathematically oriented*, proviene dai corsi di Geometria e Analisi, ma soprattutto dal corso di Meccanica Analitica, perciò è abituato a trarre la sicurezza di quanto sa da rigorose (spesso tediose) e ineccepibili dimostrazioni, destinate a sparire nel corso del suo terzo anno di studi.

D'altra parte un corso di meccanica quantistica in cui le pecche matematiche siano trascurabili, richiede una preparazione impensabile al terzo anno, occorrerebbe almeno la conoscenza della teoria degli operatori negli spazi di Hilbert (compreso il teorema spettrale), senza contare che una qualche familiarità con rappresentazioni e gruppi consentirebbe di allargare non poco il respiro della trattazione.

Allora, l'impostazione di questi appunti è, nella scia del corso di Menotti, la soluzione a questo problema, o, quanto meno, un buon compromesso. Il rigore matematico non è raggiunto, tuttavia il lettore è sempre messo in guardia ogniquale volta si effettua un passaggio scorretto. La materia è, cioè, presentata in modo critico, cosicché lo studente è certo di non essere raggirato. Il lettore curioso deve essere rassicurato dal fatto che esiste una teoria superiore (esposta nel corso di Meccanica Quantistica, i cui appunti raccoglierò nel quaderno *Trattazione matematica della meccanica quantistica*) in grado di evitare tutti i problemi che si incontrano a questo livello.

Quello che mi piacerebbe aver comunicato con questi appunti è la difficoltà e - allo stesso tempo - il fascino dello studio della meccanica quantistica. Ciò che ritengo sia l'aspetto più ammaliante della meccanica quantistica è il suo tendere a creare una struttura matematicamente profonda tramite la quale arrivare alla comprensione del vero legame tra la realtà e la fisica (intesa come rappresentazione della realtà stessa). Basta pensare a come vengono sviluppati in ambito quantistico i concetti (che nelle teorie precedenti erano quasi metafisici) di misura e simmetria.

Due parole su queste pagine: anzitutto non si tratta di una ricopiatura degli appunti presi a lezione, ma di una loro rielaborazione, basata sui miei gusti e le mie esigenze e su un certo numero di testi cui ho fatto riferimento e che sono riportati nella bibliografia. Tuttavia, in questa sede, mi piace ricordarne uno, *Lezioni di Meccanica Quantistica*, di Luigi E. Picasso. Studiando sui testi del professor Picasso ho attraversato (indenne!) i corsi di Fisica I e II e spero di poter fare altrettanto con questo. Quello che posso dire è che i modi di questo autore sono assolutamente in linea con la mia idea di fisica (sarebbe forse meglio dire che questa mia idea deriva dalla assidua frequentazione dei suoi libri): mai un *imbroglio* e rigore per quanto possibile.

Il materiale qui presentato è quello del corso del professor Menotti (più o meno) e molti sono gli appunti che provengono dalle esercitazioni tenute dal dottor Emilio d'Emilio.

Il primo capitolo è un ricettacolo di concetti ereditati dal corso di Fisica II, con qualche sviluppo, in vista della trattazione a'la Planck del corpo nero, che viene svolta nel secondo capitolo, sulla linea del testo di Becker.

Il terzo capitolo presenta una breve rassegna dei principali sviluppi della Old Quantum Mechanics e si colloca in parallelo al secondo capitolo.

Nel quarto capitolo viene sviluppato l'intero formalismo della meccanica quantistica: spazio di Hilbert come spazio degli stati, osservabili come operatori autoaggiunti, regole canoniche di commutazione, evoluzione temporale, spazi prodotto, sistemi statistici e, infine, un accenno ai problemi di teoria della misura nella fisica quantistica.

Nel quinto capitolo ci si occupa in dettaglio (ma, ancora, in modo per lo più qualitativo e assai poco matematico) dell'equazione di Schrödinger unidimensionale.

Dopo l'oscillatore armonico, è la volta del momento angolare. Qui si prende lo spunto per introdurre il concetto di simmetria ed invarianza in meccanica quantistica.

In seguito sono trattati i campi centrali. L'atomo d'idrogeno è studiato tramite il vettore di Lenz: qui, come sempre quando è possibile, tutti i calcoli sono debitamente sviluppati (è un bel guazzabuglio di commutatori).

Successivamente si trattano i metodi di approssimazione, essenziali per introdurre l'interazione tra materia e radiazione e la fisica atomica. Infine, ci si occupa di particelle identiche, principio di Pauli, bosoni e fermioni.

Posso concludere dicendo che, di sicuro, studiare questa materia è una gran fatica e forse senza le canzoni di Frank Sinatra è impossibile non farsi prendere dallo sconforto. D'altra parte, per andare avanti c'è bisogno di buoni compagni di studio e amici: a questo proposito mi va di ringraziare Giacomo, Antonio, Giacomo, Boris, Leonardo, Walter, Matteo e il sig. Ivan.

Un doveroso grazie va anche a Giuseppe ed Elia coi quali ho discusso tanti argomenti controversi qui riportati.

Guasticce, Primavera 2001
Alberto Maggi.

Onde elettromagnetiche

In avvio della trattazione del corso riteniamo utile riportare il seguente capitolo allo scopo di fornire un breve sommario sulle onde elettromagnetiche. Molte delle considerazioni che faremo in questa sede saranno riutilizzate nella trattazione semiclassica (a'la Planck) del corpo nero.

I.1 Le equazioni di Maxwell e l'energia del campo elettromagnetico

I.1.1 Le equazioni di Maxwell

Le equazioni di Maxwell rappresentano la base dell'intero edificio dell'elettromagnetismo. Esse possono essere ottenute dall'analisi sperimentale oppure dedotte dal principio di relatività di Einstein (si veda **Luigi E. Picasso**, *Lezioni di Fisica Generale II*, ETS). Nel sistema di unità di misura di Gauß hanno la forma seguente

$$\left\{ \begin{array}{l} \operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho \\ \operatorname{curl} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \\ \operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \\ \operatorname{curl} \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{array} \right. \quad (\text{M})$$

I.1.2 Energia del campo elettromagnetico

**Terzo principio
ed energia
del campo**

Il terzo principio della dinamica newtoniana non può valere in generale: se due corpi A e B interagiscono di modo che B *senta* le variazioni di A istantaneamente e viceversa, si deve supporre l'esistenza di un segnale che si propaghi a velocità infinita. Siccome questo non è possibile, lo scambio di quantità di moto ed energia in termini newtoniani ha luogo solo nel caso di interazioni di contatto. Ciò da corpo alla nozione di **campo**. Ogni particella **agisce per contatto con il campo**, trasferendogli energia e quantità di moto, che viene poi - in parte o del tutto - ceduta (dopo un tempo finito) all'altra particella. Il terzo principio, rivisitato in termini relativistici, sancisce allora la conservazione dell'energia di un sistema isolato, nel quale, oltre alle particelle, dovranno essere però inclusi i campi.

**Definizione
di energia
elettromagnetica**

Si viene ora a creare la necessità di definire in modo consistente l'energia che deve essere associata al campo elettromagnetico (\mathbf{E}, \mathbf{B}). Per far questo, supporremo intanto di essere nel vuoto.

Il sistema che dovremo considerare sarà costituito allora da cariche elettriche e correnti, dai supporti meccanici (fili conduttori, reticoli, ...) e dal campo elettromagnetico.

Definiamo U energia del campo elettromagnetico, corrispondentemente a una certa configurazione, il lavoro che si deve fare sulle sorgenti dei campi (le cariche e le correnti) per ottenere quella prefissata configurazione, cioè il lavoro sul sistema sorgenti più supporti meccanici diminuito dell'aumento dell'energia (cinetica o interna, effetto Joule) dei supporti meccanici stessi. In altre parole, abbiamo

$$U = L^{\text{ext}} - \Delta E^{\text{int}},$$

dove L^{ext} è il lavoro fatto dall'esterno sulle sorgenti (più i loro supporti), mentre ΔE^{int} è l'aumento dell'energia interna di supporti meccanici e sorgenti registrato nell'operazione (ad esempio l'aumento di energia cinetica degli elettroni per stabilire una certa corrente). D'altra parte, sul sistema sorgenti più supporti agiscono le forze esterne (che stanno creando la configurazione finale) e le forze elettromagnetiche che, in senso newtoniano, sarebbero forze interne. Se indichiamo con L^{em} il lavoro di queste ultime abbiamo, dal teorema delle forze vive generalizzato,

$$\Delta E^{\text{int}} = L^{\text{ext}} + L^{\text{em}}$$

la qual cosa implica

$$U = -L^{\text{em}}$$

cioè l'energia del campo è definita come l'opposto del lavoro fatto sul sistema meccanico dalle forze elettromagnetiche.

Ora, il lavoro fatto dal campo sulle cariche nell'unità di tempo è

$$W^{\text{em}}(t) = \int \rho \mathbf{E} \cdot \mathbf{u} dV = \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} dV$$

da cui

$$\frac{dU}{dt} = - \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} dV$$

Se consideriamo ora un sistema cariche più supporti isolato, abbiamo, ancora dal teorema delle forze vive, che

$$\frac{dE^{\text{int}}}{dt} = W^{\text{em}} = - \frac{dU}{dt}$$

da cui

$$\frac{d}{dt} (E^{\text{int}} + U) = 0$$

L'equazione scritta ci dice che il sistema sorgenti più supporti più campo ha energia costante se è isolato. Questo implica che la definizione adottata di U soddisfa le proprietà richieste nel primo paragrafo.

Notiamo che se invece il sistema cariche più supporti è soggetto a forze esterne a potenza non nulla W^{ext} , ricaviamo

$$\begin{aligned} \frac{dE^{\text{int}}}{dt} &= W^{\text{em}} + W^{\text{ext}} \\ \frac{d}{dt} (E^{\text{int}} + U) &= W^{\text{ext}} \end{aligned}$$

U come funzione di stato

Affinché U abbia tutte le caratteristiche di un'energia potenziale, dobbiamo verificare che è una funzione di stato. A tale scopo moltiplichiamo la quarta e la seconda delle (M) per \mathbf{E} e \mathbf{B} , rispettivamente, e sottraiamole:

$$\mathbf{E} \cdot \text{curl } \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \text{curl } \mathbf{E} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} + \frac{1}{c} \left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right)$$

dall'identità vettoriale

$$\mathbf{E} \cdot \text{curl } \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \text{curl } \mathbf{E} = - \text{div} (\mathbf{E} \times \mathbf{B})$$

concludiamo poi che

$$-\mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) + \frac{c}{4\pi} \text{div} (\mathbf{E} \times \mathbf{B})$$

Dal teorema di Green, supponendo che i campi si annullino all'infinito, e perciò abbiano flusso nullo, otteniamo che

$$U = \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) dV.$$

I.1.3 Il teorema di Poynting

Bilancio locale dell'energia o teorema di Poynting

Definiamo **densità di energia** del campo la quantità

$$u(\mathbf{x}, t) \doteq \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)$$

e **vettore di Poynting**

$$\mathbf{S} \doteq \frac{c}{4\pi} (\mathbf{E} \times \mathbf{B})$$

allora troviamo

$$-\mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \mathbf{S}$$

che rappresenta il bilancio **locale** dell'energia o **teorema di Poynting**.

Interpretazione del teorema di Poynting

Per capire la portata del teorema di Poynting, immaginiamo di dividere lo spazio in due zone di volume V_1 e V_2 , ordinatamente. Il sistema complessivo è isolato e perciò, in esso, si conserva l'energia, abbiamo dunque

$$\frac{d}{dt} (U_1 + E_1^{\text{int}}) = -\frac{d}{dt} (U_2 + E_2^{\text{int}})$$

Vogliamo caratterizzare i due membri in termini del vettore di Poynting. Integriamo nel volume V_i , $i \in J_2$, i due membri del teorema di Poynting:

$$-\int_{V_i} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = \frac{dU_i}{dt} + \Phi_{V_i}(\mathbf{S})$$

dove si è usato il teorema di Green e Φ_{V_i} indica il flusso uscente dalla superficie che delimita V_i . Ora,

$$\int_{V_i} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = W_i^{\text{em}}$$

perciò, se con W_i^{ext} indichiamo la potenza esterna sul sistema cariche più campi in V_i , abbiamo

$$\int_{V_i} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} + W_i^{\text{ext}} = \frac{dE_i^{\text{int}}}{dt}$$

da cui

$$-\frac{d}{dt} (U_i + E_i^{\text{int}}) = \Phi_{V_i}(\mathbf{S}) - W_i^{\text{ext}}$$

Ne deriva che

$$\frac{d}{dt} (U_i + E_i^{\text{int}}) = W_i^{\text{ext}} - \Phi_{V_i}(\mathbf{S}),$$

dunque, *preso un sistema compreso nel volume V_i , l'aumento di energia totale (di cariche più supporti più campo) per unità di tempo è uguale alla somma della potenza esercitata dalle forze esterne sul sistema e del flusso entrante in V_i del vettore di Poynting.*

L'equazione si riduce alla

$$\frac{d}{dt} (U + E^{\text{int}}) = W^{\text{ext}}$$

trovata sopra per V che va a comprendere tutto lo spazio fisico.

Infine, sia $W^{\text{ext}} = 0$, allora si ha

$$-\frac{d}{dt} (U_1 + E_1^{\text{int}}) = \Phi_{V_1}(\mathbf{S}) = -\Phi_{V_2}(\mathbf{S}) = \frac{d}{dt} (U_2 + E_2^{\text{int}})$$

cioè, per un sistema $V_1 \cup V_2$ sul quale non agiscono forze esterne, *la diminuzione nell'unità di tempo dell'energia totale contenuta in V_1 è data dal flusso uscente dal volume V_1 stesso del vettore di Poynting; questo flusso coincide con quello entrante nel restante volume V_2 ed eguaglia l'incremento dell'energia totale in tale volume V_2 .*

S come densità di corrente di energia

Si noti come il teorema di Poynting in assenza di sorgenti

$$0 = \frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \mathbf{S}$$

stabilisca un parallelo tra (ρ, \mathbf{J}) e (u, \mathbf{S}) . \mathbf{S} è dunque una densità di corrente di energia.

1.1.4 La quantità di moto del campo elettromagnetico

Durante la costruzione di una determinata configurazione, bisogna fornire al sistema una certa quantità di moto. Questa, sottratta alla quantità di moto che viene trasformata in momento del sistema meccanico (sorgenti più supporti), si definisce **quantità di moto del campo elettromagnetico**.

Ancora, la quantità di moto del sistema cariche più supporti è la somma dell'impulso ceduto dalle forze esterne e dell'impulso dovuto alle forze elettromagnetiche (newtonianamente interne). Come per l'energia, l'ultimo dovrebbe essere nullo se valesse il terzo principio nella forma classica. Abbiamo perciò, con ovvia notazione,

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{\text{mec}} &= \mathcal{J}^{\text{ext}} + \mathcal{J}^{\text{em}} \\ \mathbf{P} &= \mathcal{J}^{\text{ext}} - \mathbf{P}^{\text{mec}}\end{aligned}$$

dalle quali si ricava

$$\mathbf{P} = -\mathcal{J}^{\text{em}} = -\int_{-\infty}^t dt' \int \left(\rho \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{J} \times \mathbf{B} \right) dV$$

sostituendo a ρ e \mathbf{J} le espressioni che si ricavano dalle equazioni di Maxwell, si ottiene (con un conto decisamente laborioso)

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi c} \int \mathbf{E} \times \mathbf{B} dV = \frac{1}{c^2} \int \mathbf{S} dV$$

La definizione data è ben posta, infatti, se sul sistema cariche più supporti più campo non agiscono forze esterne si ha

$$\frac{d\mathbf{P}^{\text{mec}}}{dt} = \mathbf{F}^{\text{em}} = \int \left(\rho \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{J} \times \mathbf{B} \right) dV = -\frac{d\mathbf{P}}{dt}$$

da cui

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{P}^{\text{mec}} + \mathbf{P}) = 0.$$

1.2 L'equazione delle onde

Equazioni di Maxwell nel vuoto

In questa sezione ci occuperemo del problema della propagazione del campo elettromagnetico (e della sua energia) nel **vuoto**. In una zona in cui non siano presenti sorgenti le equazioni di Maxwell, (M), divengono

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div } \mathbf{E} = 0 \\ \text{curl } \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \\ \text{div } \mathbf{B} = 0 \\ \text{curl } \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{M}^*)$$

e perciò rappresentano un sistema lineare omogeneo di equazioni differenziali alle derivate parziali. Il problema principale connesso alle equazioni scritte è quello di risalire alla soluzione legata alle condizioni imposte dalla presenza di certe sorgenti nella zona circostante a quella in cui valgono le (M*).

Noi ci limiteremo ad ottenere la soluzione generale in alcuni semplici casi e a specificare il modo per ottenere la soluzione poste le condizioni al contorno.

1.2.1 Potenziali elettrodinamici

Potenziali elettrodinamici

Un modo compatto per risolvere le (M) è introdurre i **potenziali elettrodinamici** per disaccoppiare le equazioni. Siccome il campo \mathbf{B} è solenoidale (cioè a divergenza nulla) si potrà scrivere

$$\mathbf{B} = \text{curl } \mathbf{A}$$

essendo $\text{div curl} \cdot = 0$. Sostituiamo nella seconda equazione di Maxwell, troviamo

$$\text{curl } \mathbf{E} + \frac{1}{c} \text{curl} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = 0$$

da cui il vettore

$$\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

è irrotazionale e perciò può essere scritto, istante per istante, come gradiente di una funzione scalare, $-\varphi(\mathbf{x}, t)$, cioè

$$-\text{grad } \varphi = \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

Introdotti i potenziali (φ, \mathbf{A}) i campi divengono

$$\begin{cases} \mathbf{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} = \text{curl } \mathbf{A} \end{cases}$$

che, automaticamente, risolveranno la seconda e la terza delle (M). Per ottenere la determinazione completa di (φ, \mathbf{A}) dovremo perciò ricorrere alle equazioni di Maxwell che contengono le sorgenti. Dunque, ricordando che

$$\text{curl curl } \mathbf{G}(\mathbf{x}, t) = -\Delta \mathbf{G}(\mathbf{x}, t) + \text{grad div } \mathbf{G}$$

nel vuoto otteniamo

$$\begin{cases} \Delta \varphi + \frac{\partial}{\partial t} \text{div } \mathbf{A} = -4\pi\rho \\ \Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \text{grad} \left(\text{div } \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \end{cases}$$

Abbiamo così ridotto le equazioni di Maxwell a un sistema di quattro equazioni indipendenti, ma ancora accoppiate.

Trasformazioni di gauge

D'altra parte, siccome il rotore del gradiente è nullo \mathbf{A} è definito a meno di aggiunta del gradiente di una funzione scalare, cioè \mathbf{B} è invariante rispetto alla trasformazione

$$\mathbf{A} \mapsto \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \text{grad } \phi$$

e, se vogliamo che \mathbf{E} sia ancora definito come sopra dobbiamo porre

$$\varphi \mapsto \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t}$$

L'insieme delle due ultime equazioni scritte si dice **trasformazione di gauge**.

Gauge di Lorentz

L'arbitrarietà di ϕ suggerisce di scegliere una gauge, se esiste, in grado di disaccoppiare le equazioni per i potenziali, cioè tale che

$$\text{div } \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

Affinché i potenziali (φ, \mathbf{A}) soddisfino la condizione di cui sopra, dobbiamo scegliere ϕ tale che

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{A}' + \text{grad } \phi \\ \varphi &= \varphi' - \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ 0 &= \text{div } \mathbf{A}' + \Delta \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi'}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \end{aligned}$$

da cui

$$\Delta \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = - \left(\text{div } \mathbf{A}' + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi'}{\partial t} \right)$$

che, come vedremo, essendo noto il secondo membro, ammette sempre soluzione. La trasformazione trovata in questo modo si dice **gauge di Lorentz**. In definitiva, sotto gauge

di Lorentz, $\text{div } \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$, le equazioni di Maxwell divengono

$$\begin{cases} \Delta \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -4\pi \rho \\ \Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \end{cases}$$

Gauge di Coulomb La gauge che ci interessa nella soluzione delle (M*) è però quella di Coulomb che impone

$$\text{div } \mathbf{A} = 0$$

Essa si ottiene ponendo

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{A}' + \text{grad } \phi \\ 0 &= \text{div } \mathbf{A}' + \Delta \phi \end{aligned}$$

che ha sempre soluzione (si tratta dell'equazione di Laplace) nota la $\text{div } \mathbf{A}'$. Sotto questa gauge le equazioni di Maxwell divengono

$$\begin{cases} \Delta \varphi = -4\pi \rho \\ \Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \text{grad} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \end{cases}$$

l'equazione per φ è quella dell'elettrostatica, perciò

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{\rho(\mathbf{x}', t)}{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|} d^3 \mathbf{x}'$$

da cui in assenza di cariche, $\rho = 0$ e $\mathbf{J} = 0$, si ha, equivalentemente alle (M*),

$$\begin{cases} \varphi = 0 \\ \Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \end{cases}, \text{div } \mathbf{A} = 0$$

cioè \mathbf{A} soddisfa all'equazione delle onde.

La discussione delle onde nel vuoto è dunque ridotta alla risoluzione del sistema disaccoppiato

$$\begin{cases} \square \mathbf{A} = 0 \\ \mathbf{B} = \text{curl } \mathbf{A} \\ \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \end{cases}$$

dove abbiamo introdotto l'operatore lineare

$$\square = \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$$

che si dice **d'alembertiano**.

Gauge ristretta Nelle gauge esaminate sommavamo ad \mathbf{A} la funzione scalare ϕ di modo che, nella gauge di Lorentz, fosse

$$\square \phi = - \left(\text{div } \mathbf{A}' + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi'}{\partial t} \right),$$

mentre, nella gauge di Coulomb,

$$\Delta \phi = - \text{div } \mathbf{A}'$$

Siccome ambedue le equazioni per ϕ sono lineari, ϕ resta definito a meno dell'aggiunta di ϕ' soluzione dell'equazione omogenea associata, $\square \phi = 0$, nella gauge di Lorentz, e $\Delta \phi = 0$, nella gauge coulombiana. L'aggiunta di ϕ' prende il nome di **gauge ristretta**.

1.2.2 L'equazione di D'Alembert

L'equazione per \mathbf{A} trovata è del tipo

$$\square \mathbf{G} = 0 \tag{DA}$$

ed è l'**equazione delle onde di D'Alembert**. Occupiamoci della soluzione di tale equazione

Onde piane Il caso più semplice di propagazione ondosa è quello piano. In questo caso, ciascuna componente del campo \mathbf{G} dipende da una sola variabile spaziale. Se indichiamo con $g(x, t)$ la componente del campo che andiamo a considerare, troviamo che su ogni piano $x = \text{const}$ il campo è costante, ciò giustifica il nome di **onda piana** che si dà a $g(x, t)$.

Risolveremo l'equazione di D'Alembert in due modi. Abbiamo

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 g}{\partial t^2} = 0$$

ed effettuiamo il seguente cambio di variabile

$$\begin{cases} \xi \doteq x - ct \\ \eta \doteq x + ct \end{cases}$$

allora, con abuso di notazione

$$\frac{\partial g}{\partial x}(\xi, \eta) = \frac{\partial g}{\partial \xi} + \frac{\partial g}{\partial \eta}, \quad \frac{1}{c} \frac{\partial g}{\partial t}(\xi, \eta) = -\frac{\partial g}{\partial \xi} + \frac{\partial g}{\partial \eta}$$

da cui ricaviamo

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}(\xi, \eta) = \frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2}, \quad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 g}{\partial t^2}(\xi, \eta) = \frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} - 2 \frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2}$$

sicché (DA) diventa

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial \eta} = 0$$

perciò $\partial f / \partial \eta$ non dipende da ξ e $\partial f / \partial \xi$ non dipende da η , ne deriva che la soluzione generale è

$$g(x, t) = g_+(\xi) + g_-(\eta) = g_+(x - ct) + g_-(x + ct)$$

dove g_+ e g_- sono funzioni arbitrarie di **una** variabile.

Si ha perciò che, nel caso unidimensionale, la soluzione dell'equazione delle onde è la sovrapposizione di due funzioni g_+ e g_- . La prima ha valore costante nei punti in $x - ct = \text{const}$ perciò trasla con velocità c lungo il verso positivo delle x . Viceversa la g_- trasla con velocità c nel senso negativo dell'asse x .

Dati iniziali su \mathbb{R} Siano ora fissati i dati iniziali

$$\begin{cases} g(x, 0) = a(x) \\ \frac{\partial g}{\partial t}(x, 0) = b(x) \end{cases}$$

da cui otteniamo

$$\begin{cases} g_+(x) + g_-(x) = a(x) \\ c[-g'_+(x) + g'_-(x)] = b(x) \end{cases}$$

integrando la seconda troviamo

$$\begin{cases} g_+(x) + g_-(x) = a(x) \\ g_-(x) - g_+(x) = \frac{1}{c} \int_{x_0}^x b(\sigma) d\sigma \end{cases}$$

allora

$$\begin{cases} g_+(x) = \frac{1}{2}a(x) - \frac{1}{2c} \int_{x_0}^x b(\sigma) d\sigma \\ g_-(x) = \frac{1}{2}a(x) + \frac{1}{2c} \int_{x_0}^x b(\sigma) d\sigma \end{cases}$$

da cui la soluzione generale dell'equazione unidimensionale delle onde vale

$$g(x, t) = \frac{1}{2} [a(x - ct) + a(x + ct)] + \frac{1}{2c} \left[\int_{x-ct}^{x+ct} b(\sigma) d\sigma \right]$$

**Soluzione
mediante
trasformata
di Fourier**

Purtroppo la tecnica sviluppata nel caso unidimensionale non può essere trasferita nel caso

tridimensionale. Perciò, vediamo un altro modo di procedere. Cerchiamo una soluzione a variabili separate

$$g(x, t) = X(x)T(t)$$

allora

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} &= X''(x)T(t) \\ \frac{\partial^2 g}{\partial t^2} &= X(x)\ddot{T}(t)\end{aligned}$$

da cui l'equazione differenziale si riduce

$$X''(x)T(t) - \frac{1}{c^2}X(x)\ddot{T}(t) = 0.$$

Ne ricaviamo che

$$\frac{X''}{X}(x) = \frac{1}{c^2}\frac{\ddot{T}}{T}(t)$$

e perciò i due membri sono separatamente costanti (essendo funzioni di variabili diverse), dunque, ricaviamo

$$\begin{cases} X'' = -k^2 X \\ \ddot{T} = -\omega^2 T \end{cases}$$

dove $k \in \mathbb{R}$ indicizza le soluzioni e $\omega \doteq \sqrt{(ck)^2}$ (la restrizione imposta, la costante di separazione reale negativa, garantisce la limitatezza delle soluzioni). Troviamo $X = e^{ikx}$, $T = e^{\pm i\omega t}$. Al variare di $k \in \mathbb{R}$ produciamo le soluzioni

$$g_k(x, t) = A(k)e^{ikx}e^{i\omega t} + B(k)e^{ikx}e^{-i\omega t}$$

e ritroviamo, grazie alla fattorizzazione degli integrali, soluzioni funzioni $x \pm ct$. La più generale soluzione è, infine,

$$g(x, t) = \int_{\mathbb{R}} \left[A(k)e^{i(kx+\omega t)} + B(k)e^{i(kx-\omega t)} \right] \frac{dk}{2\pi}$$

Imponiamo i dati iniziali

$$\begin{aligned}g(x, 0) &= \int_{\mathbb{R}} [A(k) + B(k)] e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = a(x) \\ \frac{\partial g}{\partial t}(x, 0) &= \int_{\mathbb{R}} c|k|[A(k) - B(k)] e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = b(x)\end{aligned}$$

le due equazioni scritte sono del tipo

$$\int c(k)e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = f(x)$$

moltiplichiamo scalarmente (nel prodotto scalare di L^2) ambo i membri per e^{ilx}

$$\int_{\mathbb{R}} dx e^{-ilx} \int_{\mathbb{R}} c(k)e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = \int_{\mathbb{R}} dx e^{-ilx} f(x)$$

scambiando l'ordine delle integrazioni a primo membro abbiamo

$$\int_{\mathbb{R}} \frac{dk}{2\pi} c(k) \int_{\mathbb{R}} e^{i(k-l)x} dx = \int_{\mathbb{R}} \frac{dk}{2\pi} c(k) 2\pi \delta_0(k-l) = c(l)$$

sicché, si conclude,

$$c(k) = \int_{\mathbb{R}} dx e^{-ikx} f(x)$$

Si ottiene, infine, il sistema

$$A(k) + B(k) = \int_{\mathbb{R}} dx e^{-ikx} a(x)$$

$$c |k| [A(k) - B(k)] = \int_{\mathbb{R}} dx e^{-ikx} b(x)$$

da cui si perviene alla soluzione.

**Soluzione
nel caso
tridimensionale**

Sia ora $g(\mathbf{x}, t)$ una componente del vettore d'onda \mathbf{G} . Separiamo nuovamente le variabili

$$g(\mathbf{x}, t) = X(x) Y(y) Z(z) T(t)$$

troviamo

$$XY ZT \left[\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} + \frac{Z''}{Z} - \frac{1}{c^2} \frac{T''}{T} \right] = 0$$

da cui, procedendo come prima,

$$\begin{aligned} T'' &= -\omega^2 T \\ X'' &= -k_1^2 X \\ Y'' &= -k_2^2 Y \\ Z'' &= -k_3^2 Z \end{aligned}$$

dove $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) \in \mathbb{R}^3$ e $\omega = \sqrt{(c \|\mathbf{k}\|)^2}$. La soluzione è allora del tipo

$$g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, t) = A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + B(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \omega t)}$$

la cui più generale sovrapposizione è

$$g(\mathbf{x}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} [A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + B(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \omega t)}] \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

Ora, imponiamo le condizioni al contorno

$$\begin{cases} g(\mathbf{x}, 0) = a(\mathbf{x}) \\ \frac{\partial g}{\partial t}(\mathbf{x}, 0) = b(\mathbf{x}) \end{cases}$$

e procediamo come prima

$$\begin{aligned} g(\mathbf{x}, 0) &= \int_{\mathbb{R}^3} [A(\mathbf{k}) + B(\mathbf{k})] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = a(\mathbf{x}) \\ \frac{\partial g}{\partial t}(\mathbf{x}, 0) &= \int_{\mathbb{R}^3} c \|\mathbf{k}\| [A(\mathbf{k}) - B(\mathbf{k})] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = b(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

Le equazioni scritte sono del tipo

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

moltiplicando scalarmente (nel senso L^2)

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{x} e^{-i\mathbf{l} \cdot \mathbf{x}} \int_{\mathbb{R}^3} c(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{l} \cdot \mathbf{x}} f(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}$$

invertendo le integrazioni

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} c(\mathbf{k}) \int_{\mathbb{R}^3} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{x}} d^3 \mathbf{x}$$

consideriamo l'ultimo integrale

$$\prod_{i=1}^3 \int_{\mathbb{R}} e^{i(k_i - l_i)x_i} dx_i = (2\pi)^3 \prod_{i=1}^3 \delta_0(k_i - l_i) = (2\pi)^3 \delta_0^{(3)}(\mathbf{k} - \mathbf{l})$$

perciò

$$c(\mathbf{l}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{l} \cdot \mathbf{x}} f(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x},$$

infine,

$$A(\mathbf{k}) + B(\mathbf{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} a(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}$$

$$c \|\mathbf{k}\| [A(\mathbf{k}) - B(\mathbf{k})] = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} b(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}$$

1.2.3 Onde elettromagnetiche piane

Consideriamo un'onda elettromagnetica piana diretta lungo l'asse delle x , allora

$$\mathbf{A}(x, t) = (0, A_y(x, t), A_z(x, t))$$

per la linearità dell'equazione di D'Alembert, possiamo considerare separatamente le soluzioni

$$(0, A_y(x, t), 0), \quad (0, 0, A_z(x, t))$$

che si dicono **polarizzate linearmente**. Consideriamo ad esempio la prima. Abbiamo, per l'onda progressiva,

$$\mathbf{A}(x, t) = (0, A_y(x - ct), A_z(x - ct))$$

da cui

$$\mathbf{E}(x, t) = (0, A'_y(x - ct), A'_z(x - ct))$$

la direzione di \mathbf{E} , il vettore \mathbf{j} , individua la polarizzazione dell'onda. Passiamo a considerare il campo magnetico. Abbiamo

$$\mathbf{B}(x, t) = \text{curl } \mathbf{A} = (0, -A'_z(x - ct), A'_y(x - ct))$$

perciò la terna $(\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{i})$ è **ortogonale e destrorsa**, si noti che \mathbf{i} è la direzione (con verso) della propagazione dell'onda. Si noti, ancora, come i moduli di \mathbf{E} e \mathbf{B} coincidano. Se ne ricava che il vettore di Poynting ha il verso della propagazione delle onde,

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E}^2 \mathbf{i} = u\mathbf{c}$$

inoltre la quantità di moto dell'onda vale

$$\mathbf{P} = \frac{1}{c^2} \int \mathbf{S} dV = \frac{\mathbf{c}}{c^2} U$$

e, per i moduli, si ha $U = cP$.

1.3 Onde in una cavità cubica

1.3.1 Campo elettromagnetico in una cavità

**Forma del
potenziale
vettore in
una cavità**

Consideriamo una cavità cubica, di spigolo, a , le cui pareti siano perfettamente riflettenti. Fissiamo gli assi xyz paralleli agli spigoli e sia l'origine coincidente con un vertice del cubo. Il campo \mathbf{A} soddisfa all'equazione di D'Alembert. Procediamo per separazione di variabili

$$\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \mathbf{a}(\mathbf{x}) T(t)$$

allora

$$\square \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = T(t) \Delta \mathbf{a}(\mathbf{x}) - \frac{1}{c^2} \ddot{T}(t) \mathbf{a}(\mathbf{x}) = 0$$

da cui, se $\mathbf{a}(\mathbf{x}) \doteq (a_1, a_2, a_3)(\mathbf{x})$,

$$T(t) \Delta a_i(\mathbf{x}) - \frac{1}{c^2} \ddot{T}(t) a_i(\mathbf{x}) = 0 \Leftrightarrow \frac{\Delta a_i}{a_i}(\mathbf{x}) = \frac{1}{c^2} \frac{\ddot{T}}{T}(t)$$

abbiamo allora, posto $k \in \mathbb{R}$,

$$\frac{1}{c^2} \frac{\ddot{T}}{T} = -k^2 \Rightarrow \ddot{T} = -\omega^2 T; \quad \Delta \mathbf{a}(\mathbf{x}) + k^2 \mathbf{a}(\mathbf{x}) = 0$$

dove $\omega \doteq \sqrt{(ck)^2}$. Il vettore \mathbf{a} risolve perciò l'equazione di Helmholtz. Ne consegue che ciascuna componente di \mathbf{a} è sovrapposizione (come serie o integrale di Fourier) di onde piane del tipo $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$, con $|\mathbf{k}|^2 = k^2$.

**Campo
elettromagnetico**

I campi \mathbf{E} e \mathbf{B} saranno dati dalla sovrapposizione delle onde piane aventi potenziale

$T(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\hat{\mathbf{e}}$. Abbiamo

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{1}{c} \dot{T} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\hat{\mathbf{e}}$$

per calcolare \mathbf{B} , teniamo conto del fatto che

$$\text{curl}(f(\mathbf{x})\mathbf{v}) = \text{grad}(f(\mathbf{x})) \times \mathbf{v}$$

essendo

$$\text{grad}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) = \frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

troviamo

$$\mathbf{B} = \text{curl} \mathbf{A} = \frac{\omega}{c} T(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}})$$

Condizioni al contorno

Sulle soluzioni trovate dobbiamo imporre le condizioni al contorno. Considerando che le pareti sono perfettamente conduttrici, ricaviamo che la componente di \mathbf{E} tangente alle pareti (sulle pareti stesse) è nulla. Imponendo la condizione sulle pareti $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$ alla funzione $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ otteniamo

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_x(\mathbf{x}) &= \cos k_1 x \sin k_2 y \sin k_3 z; \\ \mathbf{f}_y(\mathbf{x}) &= \sin k_1 x \cos k_2 y \sin k_3 z; \\ \mathbf{f}_z(\mathbf{x}) &= \sin k_1 x \sin k_2 y \cos k_3 z; \end{aligned}$$

con

$$\sum_{i=1}^3 k_i^2 = |\mathbf{k}|^2$$

Imponiamo ora le condizioni al contorno sulle pareti $x = L$, $y = L$, $z = L$, otteniamo, per ogni terna $\mathbf{n} \doteq (n_1, n_2, n_3)$ di numeri interi positivi,

$$k_i = n_i \frac{\pi}{a}$$

perciò,

$$\left(\frac{n_1}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{2a}\right)^2 = \frac{\nu^2}{c^2}$$

Ne deriva allora che la parte spaziale del campo \mathbf{B} è la funzione $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ data da

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_x(\mathbf{x}) &= \sin k_1 x \cos k_2 y \cos k_3 z; \\ \mathbf{g}_y(\mathbf{x}) &= \cos k_1 x \sin k_2 y \cos k_3 z; \\ \mathbf{g}_z(\mathbf{x}) &= \cos k_1 x \cos k_2 y \sin k_3 z. \end{aligned}$$

Infine, abbiamo

$$\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}_+^3} -\frac{1}{c} \dot{T}_{\mathbf{n}}(t) \mathbf{f}_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}), \quad \mathbf{B} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}_+^3} \frac{\omega_{\mathbf{n}}}{c} T_{\mathbf{n}}(t) \mathbf{g}_{\mathbf{n}}(\mathbf{x})$$

Ad ogni terna $\mathbf{n} \doteq (n_1, n_2, n_3)$ corrispondono due modi normali di vibrazione a frequenza ν , questo perché, fissato \mathbf{k} i vettori campo elettrico indipendenti possibili sono due, nelle due direzioni (indipendenti) ortogonali a \mathbf{k} .

I.3.2 Equivalenza del campo elettromagnetico con un sistema di oscillatori lineari

Lagrangiana del campo elettromagnetico

La lagrangiana del campo elettromagnetico all'interno della cavità è

$$L = \int_V \mathcal{L} d^3\mathbf{x} = \frac{1}{8\pi} \int_V (\mathbf{E}^2 - \mathbf{B}^2) d^3\mathbf{x}$$

I set $\{\mathbf{f}_{\mathbf{n}}\}$ e $\{\mathbf{g}_{\mathbf{n}}\}$ sono ortogonali (in L^2 !). Come noto si ha

$$\int_0^a \sin \frac{\pi n_1 x}{a} \cos \frac{\pi n'_1 x}{a} dx = 0$$

$$\int_0^a \cos \frac{\pi n_1 x}{a} \cos \frac{\pi n'_1 x}{a} dx = \int_0^a \sin \frac{\pi n_1 x}{a} \sin \frac{\pi n'_1 x}{a} dx = \frac{1}{2} a \delta_{n_1, n'_1}$$

Perciò

$$\begin{aligned} \int_V \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n'} d^3 \mathbf{x} &= \int_V \cos \frac{\pi n_1 x}{a} \cos \frac{\pi n'_1 x}{a} \sin \frac{\pi n_2 y}{a} \sin \frac{\pi n'_2 y}{a} \sin \frac{\pi n_3 z}{a} \sin \frac{\pi n'_3 z}{a} d^3 \mathbf{x} + \dots = \\ &= \int_0^a \cos \frac{\pi n_1 x}{a} \cos \frac{\pi n'_1 x}{a} dx \int_0^a \sin \frac{\pi n_2 y}{a} \sin \frac{\pi n'_2 y}{a} dy \int_0^a \sin \frac{\pi n_3 z}{a} \sin \frac{\pi n'_3 z}{a} dz + \dots = \\ &= \left(\frac{1}{2} a\right)^3 \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \delta_{n_3 n'_3} + \dots = \frac{V}{8} \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} + \dots = \frac{3}{8} V \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \end{aligned}$$

Si ha quindi

$$\int_V \mathbf{E}^2 d^3 \mathbf{x} = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{n}'} \frac{\dot{T}_{\mathbf{n}}(t) \dot{T}_{\mathbf{n}'}(t)}{c^2} \int \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{f}_{n'} d^3 \mathbf{x} = \frac{3}{8} \frac{V}{c^2} \sum_{\mathbf{n}} \dot{T}_{\mathbf{n}}^2(t)$$

e, analogamente,

$$\int_V \mathbf{B}^2 d^3 \mathbf{x} = \frac{3}{8} \frac{V}{c^2} \sum_{\mathbf{n}} \omega_{\mathbf{n}}^2 T_{\mathbf{n}}^2(t)$$

La lagrangiana del campo elettromagnetico è allora

$$L = \frac{3}{32\pi} \frac{V}{c^2} \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2} \dot{T}_{\mathbf{n}}^2(t) - \omega_{\mathbf{n}}^2 T_{\mathbf{n}}^2(t) \right)$$

A questo punto basta un semplice cambio di scala, $T_{\mathbf{n}} \rightarrow q_{\mathbf{n}}$, per avere

$$L = \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^2(t) - \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^2 \right)$$

Ne deriva il seguente

Teorema I.1 *Il campo elettromagnetico in una cavità perfettamente riflettente è dato dalla sovrapposizione di un'infinità numerabile di modi normali, ciascuno dei quali è equivalente a un oscillatore armonico lineare di massa unitaria che oscilla alla frequenza del modo normale detto. Il campo elettromagnetico è perciò equivalente a un sistema di oscillatori armonici.*

1.3.3 Cavità termalizzata e legge di Rayleigh-Jeans

Corpo nero Visto che un corpo nero è dato da una cavità termalizzata alla temperatura T , abbiamo che la densità volumica di energia media $u_{\nu}(\nu, T)$ contenuta nella cavità e dovuta ai modi normali con frequenze tra ν e $\nu + d\nu$, è pari all'energia media di un numero $N(\nu)$ di oscillatori armonici lineari all'equilibrio termico a temperatura T , divisa per il volume, dove $N(\nu)$ è il numero di modi normali del campo elettromagnetico tra ν e $\nu + d\nu$.

Infatti, $u_{\nu}(\nu, T)$ è tale che

$$u(T) = \left\langle \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) \right\rangle = \int u_{\nu}(\nu, T) d\nu$$

ma

$$\frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^2(t) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^2 \right)$$

e

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^2(t) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^2 \right)$$

dunque

$$u(T) = \langle u \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}} \left\langle \frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^2(t) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle$$

e

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}(\nu)}^{\mathbf{n}(\nu+d\nu)} \left\langle \frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^2(t) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^2 \right\rangle = \frac{N(\nu)}{V} kT$$

visto che l'energia media di un oscillatore armonico è (dalla legge di equipartizione) pari a kT .

**Calcolo del
numero di
modi normali
tra ν e $\nu + d\nu$**

Calcoliamo $N(\nu)$. Ogni terna (n_1, n_2, n_3) fornisce due oscillazioni stazionarie nella cavità a frequenza ν tale che

$$\left(\frac{n_1}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{2a}\right)^2 = \frac{\nu^2}{c^2}.$$

Se rappresentiamo tali terne come punti di un reticolo in tre dimensioni, si ha che tutte le terne per cui $\nu \leq \nu_0$ sono quelle contenute nell'ottante positivo e in una sfera di raggio

$$r = \frac{2a\nu_0}{c}$$

Siccome la densità dei punti reticolari è 1, i punti considerati sono in numero pari a

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \frac{8a^3 \nu_0^3}{c^3} = \frac{4\pi a^3 \nu_0^3}{3c^3}$$

Ne consegue che il numero dei punti del reticolo corrispondente alle oscillazioni di frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ è dato da

$$\frac{12\pi a^3 \nu_0^2}{3c^3}$$

Il numero di oscillazioni proprie contenute nell'intervallo $\nu, \nu + d\nu$ è pertanto

$$N(\nu) = \frac{8\pi a^3 \nu^2}{c^3}$$

**Legge di
Rayleigh-Jeans**

In definitiva, dunque

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} \frac{kT}{V} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT$$

che è la legge di Rayleigh-Jeans.

Nel prossimo capitolo ci dedicheremo esclusivamente al corpo nero e ricaveremo nuovamente, tra l'altro, l'equivalenza di modi normali ed oscillatori e la legge di Rayleigh-Jeans. Seguiremo un'altra via (più vicina a quella che fu di Planck) in modo da evitare di far uso della lagrangiana del campo elettromagnetico.

Teoria alla Planck della radiazione nera

II.1 Termodinamica della radiazione nera

II.1.1 Densità spettrale di energia

Corpo nero Consideriamo una cavità completamente vuota le cui pareti siano portate e mantenute a una temperatura uniforme T . Si genera, allora, all'interno della cavità, della radiazione elettromagnetica: all'equilibrio le pareti assorbono - nell'unità di tempo - una quantità di energia raggiante pari a quella che emettono.

Lo stato della radiazione è descritto dalla densità di energia u che è pari a

$$u = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)$$

D'altra parte è possibile definire la **densità spettrale dell'energia** u_ν tale che $u_\nu d\nu$ è la frazione della densità di energia del campo elettromagnetico la cui frequenza è compresa tra ν e $\nu + d\nu$. Ne consegue che, ovviamente,

$$u = \int_0^{+\infty} u_\nu d\nu$$

Legge di Kirchhoff

La distribuzione di energia spettrale è una funzione fondamentale della fisica, perché, come afferma la legge di Kirchhoff, è universale. Si trova, infatti, basandosi sul solo Secondo Principio della Termodinamica, che u_ν dipende unicamente dalla temperatura e non dalla conformazione della cavità o dalla natura delle pareti.

Teorema II.1
(legge di Kirchhoff)

La densità spettrale della radiazione nera, a una determinata frequenza, è funzione della sola temperatura.

Dimostrazione

Supponiamo di avere due cavità racchiuse da sostanze diverse e aventi forma diversa, entrambe a temperatura T . Per assurdo, in una qualsiasi regione dello spettro le u_ν risultino diverse. Allora poniamo in contatto le due scatole tramite un filtro agente nelle vicinanze della frequenza ν nell'intorno della quale le densità sono diverse. In questo modo, senza che si compia lavoro dall'esterno, si ha che una delle cavità perde l'energia che viene acquistata dall'altra. Così, mentre una si raffredda, l'altra si riscalda. Si realizza cioè uno scambio di calore spontaneo tra due corpi alla stessa temperatura, il che contraddice il Secondo Principio della Termodinamica.

(c.v.d.)

Abbiamo perciò che u_ν dipende, oltre che da ν , solo dalla temperatura T , sicché è ben definita la funzione

$$u_\nu = u_\nu(\nu, T)$$

Ovvio allora che parimenti universale è l'integrale di u_ν , u che sarà funzione di T :

$$u = u(T).$$

Si pone il problema di determinare u_ν e u .

II.1.2 Pressione di radiazione

**Intensità
specifica**

Ammettiamo che la distribuzione della radiazione all'interno della cavità sia isotropa. Cominciamo col calcolare l'energia radiante che esce in τ secondi da una finestra di area dA entro l'angolo solido $d\Omega$ orientato secondo l'angolo θ rispetto alla normale a dA . Si tratta di calcolare il contributo de di energia radiante emessa da tutti gli elementi di volume contenuti nel cono di apertura $d\Omega$ (con l'asse orientato lungo θ) e di altezza $c\tau$ (dal momento che l'energia viene trasportata dalle onde elettromagnetiche alla velocità c). Ciascun elemento di volume dV all'interno del cono emette l'energia u sull'angolo solido 4π , la frazione che giunge sulla finestra dA è perciò data da

$$udV : de = 4\pi : \frac{dA_\perp}{r^2}$$

da cui

$$de = u \frac{dA_\perp}{4\pi r^2} dV = u \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2} dV$$

D'altra parte $dV = r^2 dr d\Omega$ perciò l'energia radiante che esce in τ secondi dalla finestra dA (sotto l'angolo θ entro l'angolo solido Ω) vale

$$\int_0^{c\tau} u \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2} r^2 dr d\Omega = u \frac{c}{4\pi} \tau dA \cos \theta d\Omega$$

Si definisce **intensità specifica** il fattore

$$K \doteq u \frac{c}{4\pi}$$

L'energia S irradiata nell'unità di tempo, in un semispazio, dall'unità di superficie vale allora

$$S = K \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \cos \theta \sin \theta = \pi K \int_0^{\pi/2} d\theta \sin 2\theta = -\frac{1}{2} \pi K (\cos 2\theta)|_0^{\pi/2} = \pi K = u \frac{c}{4}$$

**Pressione di
radiazione**

In condizioni di isotropia, per pareti perfettamente riflettenti, dalle equazioni dell'elettromagnetismo, si deduce che la pressione della radiazione vale

$$p = \frac{u}{3}$$

La cosa ha una immediata interpretazione *quantistica*. Pensiamo la radiazione elettromagnetica come un gas di fotoni il cui impulso è dato dall'energia divisa per la velocità della luce c . I fotoni si riflettono sulle pareti in modo elastico, talché l'impulso ricevuto dalla parete nell'urto con un fotone avente angolo d'incidenza θ è dato da due volte l'impulso del fotone moltiplicato per il coseno dell'angolo θ . Nell'unità di tempo sull'unità di superficie l'impulso ricevuto dalla parete è perciò

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{c} \int u \frac{c}{4\pi} \cos \theta d\Omega \cdot 2 \cos \theta = \frac{u}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2 \theta \sin \theta = u \int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2 \theta \sin \theta = \\ &= \frac{u}{3} (-\cos^3 \theta)|_0^{\pi/2} = \frac{u}{3} \end{aligned}$$

L'equazione $p = u/3$ è valida se la radiazione è isotropa e non richiede il fatto che essa si trovi all'equilibrio termico. In quest'ultima condizione, u dipende solo da T e perciò p dipenderà solo da T . In altre parole se u è la u di Kirchhoff $p = p(T)$. Mentre se u è uniforme, ma non necessariamente di Kirchhoff, si ha che $p = u/3$.

II.1.3 La legge di Stefan-Boltzmann

**Ciclo di Carnot
per il corpo nero**

Consideriamo ora una cavità nera una cui parete sia dotata di uno stantuffo libero di muoversi senza attrito. Portiamo la cavità a contatto con un termostato posto alla temperatura T . Estraiamo lentamente lo stantuffo procurando un aumento V del volume. In questo processo

la radiazione ha fornito il lavoro pV . Al bagno termico viene sottratto il calore

$$Q = (u + p)V = \frac{4}{3}uV$$

Adesso operiamo una espansione adiabatica di δV del volume. La temperatura si abbassa così di δT , la pressione di δp , il lavoro fornito è $p\delta V$. Stabilito contatto termico con un bagno a temperatura $T - \delta T$ operiamo una compressione isoterma e infine una compressione adiabatica per tornare allo stato iniziale.

I tratti adiabatici presentano una difficoltà. Affinché garantito che la radiazione nera resti nera (cioè all'equilibrio termico con le pareti) durante le espansioni adiabatiche, possiamo pensare di disperdere nella cavità una quantità molto piccola di polvere di carbone, questa, al contrario delle pareti che sono perfettamente riflettenti, è in grado di interagire con la radiazione assorbendo o emettendo energia in modo da ristabilire l'equilibrio termico. Siccome la polvere avrà capacità termica trascurabile rispetto a quella della radiazione, l'energia del sistema rimarrà invariata, Vu , durante il processo di *annerimento*. In questo modo la distribuzione spettrale sarà in ogni stato quella di Kirchhoff, o - il che è lo stesso - ogni stato sarà di equilibrio come richiesto in un ciclo reversibile.

Legge di Stefan-Boltzmann

La macchina compie un ciclo di Carnot reversibile il suo rendimento è perciò il massimo, cioè $\delta T/T$, d'altra parte il rendimento è dato dal lavoro totale fornito diviso per il calore assorbito dal termostato a temperatura maggiore:

$$\eta = \frac{\delta T}{T} = \frac{3 \delta p V}{4 u V} = \frac{3 \delta p}{4 3p} = \frac{1 \delta p}{4 p}$$

da cui si ottiene che

$$\log T^4 = \log p$$

da cui u e p sono direttamente proporzionali alla potenza quarta della temperatura, cioè, si stabilisce la **legge di Stefan-Boltzmann**

$$u = aT^4$$

Ora, la misurazione della legge determinata così come l'abbiamo scritta non è attuabile, poiché si dovrebbe compiere una misurazione all'interno del corpo nero. Tuttavia è possibile praticare nel corpo nero un piccolo foro e misurare l'energia radiante uscente dal foro (per unità di superficie e per unità di tempo), per quanto calcolato sopra essa sarà

$$S = u \frac{c}{4} = a \frac{c}{4} T^4 = \sigma T^4$$

con

$$a = 4 \frac{\sigma}{c}$$

II.1.4 Caratterizzazione delle adiabatiche

Difficoltà nella descrizione delle adiabatiche

Nel derivare la legge di Stefan-Boltzmann abbiamo incontrato alcune difficoltà nel trattare le trasformazioni adiabatiche del corpo nero. Questo perché non sembra, a priori, garantito l'equilibrio termico, visto che la radiazione non può essere emanata o assorbita dalle pareti che sono perfettamente riflettenti. Avevamo allora supposto di immettere nel corpo una quantità molto piccola di carbone nella cavità, in modo che la materia potesse annerire la radiazione mantenendo la distribuzione spettrale di Kirchhoff alle diverse temperature. In realtà dimostreremo (**legge di Wien**) che la radiazione nera resta nera per trasformazione adiabatica, anche senza immissione di carbone nella cavità.

Legge delle adiabatiche

Consideriamo, in primo luogo, un'espansione adiabatica della radiazione nera in cui l'equilibrio è garantito dalla presenza di una piccola quantità di carbone, talché la sua presenza sia ininfluente ai fini del calcolo dell'energia. Dal Primo Principio della Termodinamica

$$d(uV) + p dV = 0$$

dalla legge di Stefan-Boltzmann

$$\begin{aligned} 0 &= d(aT^4V) + \frac{aT^4}{3}dV = 4aT^3VdT + aT^4dV + \frac{aT^4}{3}dV \\ 0 &= VdT + \frac{1}{3}TdV \Rightarrow VT^3 = \text{const} \end{aligned}$$

da cui, incidentalmente, si trova che $V^{4/3}p = \text{const}$.

Entropia della radiazione nera

Veniamo a calcolare l'entropia della radiazione nera

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

dove

$$\begin{aligned} dU &= 4aT^3VdT + aT^4dV \\ pdV &= aT^4dV \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial T} = 4aVT^2 \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4}{3}aT^3 \end{cases} \Rightarrow S(V, T) = \frac{4}{3}aT^3V + \text{const}$$

e dal Principio di Nernst,

$$S(V, T) = \frac{4}{3}aT^3V$$

Compressione adiabatica di una radiazione isotropa

Togliamo adesso la polvere e comprimiamo adiabaticamente la radiazione. La lentezza dell'operazione garantisce l'isotropia della distribuzione u (e dunque pure della u_ν). Questo implica che risulta sempre definita la pressione $p = u/3$. Ciò che regola l'andamento della u_ν è l'effetto Döppler, siccome la parete si muove lentamente con velocità uniforme $v \ll c$ si ha che la radiazione incidente ν_1 emerge, dopo la riflessione, con frequenza ν data da

$$\nu = \nu_1 \left(1 + \frac{2v}{c} \cos \theta \right)$$

essendo θ l'angolo d'incidenza.

Ora, consideriamo un intervallo di ampiezza $d\nu$ dello spettro. Valutiamo che accade all'energia della radiazione di frequenza nell'intervallo prescelto nel tempo dt , in cui, lo ricordiamo, lo stantuffo si sposta verso l'interno di vdt . Sia $d\nu \ll |\nu_1 - \nu|$ così l'energia totale $Vu_\nu d\nu$, contenuta in $d\nu$, diminuisce di una quantità eguale a quella della radiazione che nel tempo dt raggiunge lo stantuffo. Come già calcolato la diminuzione vale

$$A\pi K_\nu d\nu dt.$$

D'altra parte si ha anche aumento dell'energia per effetto della radiazione che giunge sullo stantuffo con frequenza contenuta in un intervallo tale che, dopo la riflessione, esso viene a coincidere col nostro $d\nu$. In accordo con la formula per l'effetto Döppler, la frequenza incidente dovrà essere contenuta nell'intervallo compreso tra ν_1 e $\nu_1 + d\nu_1$. L'energia incidente varrà

$$AK_{\nu_1} \cos \theta d\Omega d\nu_1 dt,$$

se E è l'energia incidente e E' l'energia riflessa, $E' - E$ è il lavoro compiuto dalla parete sulla radiazione,

$$\Delta E = \int F dx = v \int F dt$$

l'ultimo termine è l'impulso esercitato sulla parete, cioè

$$\begin{aligned} 2P \cos \theta &= 2 \frac{Ev}{c} \cos \theta \\ E' &= E \left(1 + \frac{2v}{c} \cos \theta \right) \end{aligned}$$

Ne consegue che l'aumento di energia nell'intervallo $d\nu$ nel tempo dt vale

$$2\pi A dt \int_0^{\pi/2} K_{\nu_1} \sin \theta \cos \theta \left(1 + \frac{2v}{c} \cos \theta\right) d\nu_1 d\theta$$

In ogni caso, a meno di termini in $(v/c)^2$

$$\nu_1 = \nu \left(1 - \frac{2v}{c} \cos \theta\right)$$

perciò

$$\begin{aligned} d\nu_1 &= \left(1 - \frac{2v}{c} \cos \theta\right) d\nu \\ K_{\nu_1} &= K_\nu + \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} (\nu_1 - \nu) = K_\nu - \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} \frac{2v\nu}{c} \cos \theta \end{aligned}$$

Sostituendo nell'integrale (ignorando i termini in $(v/c)^2$) si ha

$$\begin{aligned} 2\pi A dt d\nu \int_0^{\pi/2} \left(K_\nu - \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} \frac{2v\nu}{c} \cos \theta\right) \sin \theta \cos \theta d\theta &= \\ A\pi K_\nu dt d\nu - 2\pi A dt d\nu \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} \frac{2v\nu}{c} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta &= \\ A\pi K_\nu dt d\nu - 2\pi A \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} \frac{2v\nu}{3c} dt d\nu & \end{aligned}$$

L'aumento di energia complessivo per le frequenze nell'intervallo $d\nu$, nel tempo dt vale

$$- \frac{4\pi \nu A v dt}{3} \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} d\nu$$

si conclude perciò che, essendo $-dV = Avdt$ e $K_\nu = cu_\nu/4\pi$,

$$d(Vu_\nu) = - \frac{4\pi \nu A v dt}{3} \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} = \frac{4\pi \nu dV}{3} \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} dV \quad (1)$$

Analizziamo l'espressione ottenuta. Cominciamo col notare che

$$du_\nu = \left(-u_\nu + \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu}\right) \frac{dV}{V}$$

calcoliamo allora l'incremento della pressione

$$\delta p = \int_0^\infty \frac{\delta u_\nu}{3} d\nu = \frac{dV}{3V} \int_0^\infty \left(-u_\nu + \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu}\right) d\nu = \frac{dV}{3V} \left(- \int_0^\infty u_\nu d\nu - \int_0^\infty \frac{u_\nu}{3} d\nu\right) = - \frac{4}{3} \frac{p}{V} dV$$

da cui si ottiene che in una espansione adiabatica per cui la u_ν sia isotropa, e **non necessariamente di Kirchhoff**, il prodotto

$$pV^{4/3}$$

resta costante (come accadeva nelle adiabatiche passanti per punti di equilibrio del sistema). Abbiamo cioè dimostrato il seguente

Lemma II.1 *In una trasformazione adiabatica in cui la densità di energia elettromagnetica resti isotropa, il prodotto $pV^{4/3}$ è costante.*

Questo ci consente di dimostrare che le adiabatiche passano tutte per stati di equilibrio, cioè che la radiazione nera resta nera senza bisogno di presenza di materia all'interno della cavità.

**Invarianza
adiabatica di u_ν**

Il risultato preannunciato fa leva sui principi della Termodinamica, oltre che sulle considerazioni di elettromagnetismo già esposte. Consideriamo una cavità nera all'equilibrio termico. Essa sia caratterizzata dalla temperatura T_0 dall'energia $u(T_0)$ e dal volume V_0 . Resta allora definita $p_0 = u(T_0)/3$. Ora eseguiamo una espansione adiabatica infinitamente lenta sicché la radiazione rimanga isotropa. Spaziamo allora la curva

$$pV^{4/3} = p_0V_0$$

fino al volume V_1 . Adesso immettiamo una piccola quantità di carbone nella cavità di modo

da annerire la radiazione. L'energia della radiazione rimarrà invariata, così dunque p_1 , mentre u_ν diverrà ora di equilibrio e risulterà definita una temperatura T_2 . In altre parole, il carbone cambia u_ν mantenendone il valore integrato u e apportando un aumento finito dell'entropia. Ora sempre in presenza di carbone riportiamo lo stantuffo nella posizione iniziale, allora in virtù dell'equazione delle adiabatiche, riavremo p_0 e di conseguenza T_0 e $u(T_0)$. Abbiamo dunque compiuto un ciclo irreversibile. D'altra parte il lavoro compiuto dall'esterno è nullo poiché la forma $p dV$ è calcolata sulla curva $pV^{4/3} = p_0V_0$ una volta in un senso e una volta nell'altro (come attesta il lemma precedente). Siamo giunti così al

Teorema II.2
(di Wien)

La radiazione nera resta nera per trasformazioni adiabatiche.

II.1.5 La legge dello spostamento e la legge di Wien

Legge di Wien L'equazione (1) ci fornisce l'ultima informazione sulla distribuzione spettrale che possiamo ricavare a partire dalla termodinamica. Nondimeno il teorema che dimostreremo sarà veramente importante nel seguito della nostra trattazione.

Avevamo ottenuto che, durante una adiabatica

$$d(Vu_\nu) = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} dV$$

da cui ricaviamo l'equazione differenziale

$$V \frac{\partial u_\nu}{\partial V} + u_\nu = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu}$$

Effettuiamo allora il seguente cambiamento di coordinate

$$x \doteq V, \quad y \doteq \nu^3 V$$

allora

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_\nu}{\partial V} &= \frac{\partial u_\nu}{\partial x} + \nu^3 \frac{\partial u_\nu}{\partial y} \\ \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} &= 3V\nu^2 \frac{\partial u_\nu}{\partial y} \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} x \frac{\partial u_\nu}{\partial x} + y \frac{\partial u_\nu}{\partial y} + u_\nu &= y \frac{\partial u_\nu}{\partial y} \\ x \frac{\partial u_\nu}{\partial x} + u_\nu &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} (xu_\nu) &= 0 \end{aligned}$$

infine, Vu_ν dipende solo da y :

$$u_\nu = \frac{1}{V} \psi(\nu^3 V)$$

cioè

$$u_\nu = \frac{\psi(\nu^3 V)}{\nu^3 V} \nu^3 = \nu^3 \varphi(\nu^3 V)$$

ma, siccome la trasformazione è adiabatica, $VT^3 = \text{const}$, e perciò

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

Teorema II.3
(Legge di Wien)

La distribuzione spettrale di Kirchhoff è una funzione del tipo

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

Legge dello spostamento

Fissiamo per un attimo la temperatura T , vogliamo determinare la posizione di un massimo (che sperimentalmente esiste ed è unico) della u_ν . A tale scopo imponiamo

$$0 = \frac{d}{d\nu} u_\nu = 3\nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu^3}{T} f'\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

posto $\xi \doteq \nu/T$ si ricava che il massimo corrisponde a una radice $\bar{\xi}$ dell'equazione

$$0 = 3f(\xi) + \xi f'(\xi)$$

che è fissata una volta per tutte. Al variare della temperatura il massimo si sposta linearmente, cioè

$$\nu_{\max} = \bar{\xi} T$$

Teorema II.4
(Legge dello spostamento)

I punti stazionari (il massimo) della distribuzione spettrale di Kirchhoff si spostano linearmente con la temperatura.

Per quello che riguarda le due leggi in termini della lunghezza d'onda, troviamo che

$$u_\lambda(\lambda, T) d\lambda = u_\nu(\nu, T) d\nu$$

ora, $|d\nu| = c/\lambda^2 |d\lambda|$, perciò

$$u_\lambda(\lambda, T) = u_\nu\left(\frac{c}{\lambda}, T\right) \frac{c}{\lambda^2}$$

e la legge di Wien diventa

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} g(\lambda T)$$

ancora, possiamo ritrovare la legge dello spostamento,

$$0 = -\frac{5}{\lambda^6} g(\lambda T) + \frac{T}{\lambda^5} g'(\lambda T)$$

e posto $\eta \doteq \lambda T$ abbiamo che

$$5g(\eta) = \eta g'(\eta)$$

Presa $\bar{\eta}$ la radice dell'equazione, abbiamo

$$\lambda_{\max} T = \bar{\eta}.$$

II.2 Determinazione della distribuzione spettrale

II.2.1 Oscillatori armonici e radiazione nera

Idea guida di Planck

Vogliamo adesso determinare la distribuzione spettrale u_ν , di cui abbiamo studiato tutte le proprietà termodinamiche nella sezione precedente. Con Planck, immaginiamo di porre nella cavità un oscillatore armonico lineare, vincolato a muoversi lungo l'asse x , avente carica elettrica elementare e e massa m . Visto che possiamo scegliere ad arbitrio le pareti (e la forma) della nostra cavità poniamo che esse siano perfettamente riflettenti. All'equilibrio termico l'energia dell'oscillatore assume il valor medio $\bar{E}(T)$ (classicamente questa vale kT dal Principio di Equipartizione).

D'altra parte, all'equilibrio termico, l'energia assorbita dall'oscillatore sarà pari a quella da esso irradiata. Con l'ausilio delle leggi dell'elettromagnetismo stimeremo queste due quantità di energia in funzione di u_ν ed \bar{E} , in modo che, nota \bar{E} , si possa ricavare u_ν .

Determinazione della relazione tra \bar{E} e u_ν

Il moto dell'oscillatore è smorzato a causa dell'irraggiamento e forzato dalla componente x del campo elettrico che supporremo uniforme nella zona occupata dall'oscillatore. Dall'elettromagnetismo classico abbiamo che, se ω_0 è la pulsazione propria dell'oscillatore

$$m(\ddot{x} + \omega_0^2 x) - \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} x''' = eE_x.$$

Scelto un intervallo di tempo molto grande ϑ il campo E_x potrà essere espresso in serie di

Fourier, se $a \doteq 2\pi/\vartheta$,

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n e^{-inat}$$

da cui a_n è l'ampiezza delle oscillazioni parziali di pulsazione $\omega_n = na$. Siccome $E_x \in \mathbb{R}$, si ha che

$$a_{-n} = a_n^*$$

Siccome gli a_n sono funzioni rapidamente variabili, associamo loro una media che ci consentirà di valutare il valor medio del campo (rapidamente variabile) E_x . Se s è piccolo in confronto a n , nell'intorno della frequenza ω_n l'ampiezza media del campo vale

$$\overline{|a_n|^2} = \frac{1}{2s+1} \sum_{j=-s}^s \overline{|a_{n+j}|^2}$$

che rappresenta una misura dell'intensità di E_x per frequenze vicine a ω_n .

Ora, vale

$$u = \frac{3}{4\pi} \overline{E_x^2}$$

d'altra parte, dall'identità di Parseval varrà (essendo la norma L^2 la media del quadrato)

$$\overline{E_x^2} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{+\infty} |a_n|^2$$

perciò

$$u = \frac{3}{8\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |a_n|^2$$

per calcolare $u_\nu d\nu$ è l'energia nell'intervallo tra ν e $\nu + d\nu$, perciò dobbiamo valutare quante oscillazioni parziali cadono nell'intervallo $d\nu$, portando ognuna di esse l'energia $3/8\pi \overline{|a_n|^2}$. Siccome

$$\begin{aligned} 2\pi\nu &= na \\ \frac{2\pi}{a} d\nu &= dn \end{aligned}$$

perciò

$$u_\nu = \frac{3}{8\pi} \overline{|a_n|^2} \frac{2\pi}{a} = \frac{3}{4a} \overline{|a_n|^2}.$$

Adesso sviluppiamo in serie di Fourier anche x e andiamo a risolvere l'equazione differenziale per serie. Se poniamo

$$x = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \xi_n e^{inat}$$

da cui

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} ina \xi_n e^{inat} \\ \ddot{x} &= -\frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (na)^2 \xi_n e^{inat} \\ x''' &= -\frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i(na)^3 \xi_n e^{inat} \end{aligned}$$

sostituendo nell'equazione differenziale, fatte le dovute semplificazioni,

$$-m(na)^2 \xi_n + m\omega_0^2 \xi_n + \frac{2e^2}{3c^3} i(na)^3 \xi_n = a_n$$

sicché si ricava

$$\xi_n = \frac{ea_n}{m\omega_0^2 - m(na)^2 + \frac{2}{3}i\frac{e^2}{c^3}(na)^3}$$

perciò

$$|\xi_n|^2 = \frac{\frac{e^2}{m^2}|a_n|^2}{\left((na)^2 - \omega_0^2\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\frac{e^2(na)^3}{mc^3}\right)^2}$$

L'energia media dell'oscillatore è pari al doppio dell'energia cinetica media, perciò

$$\bar{E} = m\bar{\dot{x}}^2,$$

dall'identità di Parseval,

$$\bar{E} = \frac{m}{2} \sum_{n=0}^{+\infty} (na)^2 |\xi_n|^2 = \frac{m}{2} \sum_{n=0}^{+\infty} (na)^2 \frac{\frac{e^2}{m^2}|a_n|^2}{\left((na)^2 - \omega_0^2\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\frac{e^2(na)^3}{mc^3}\right)^2}$$

Allo scopo di valutare la serie, sostituiamola con un integrale rispetto a $\omega = na$, nell'intervallo $d\omega$ cadono $dn = d\omega/a$ oscillazioni parziali, perciò

$$\bar{E} = \frac{m}{2} \frac{e^2}{m^2} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \left(\frac{2}{3}\frac{e^2\omega^3}{mc^3}\right)^2} \frac{|a_n|^2}{a} d\omega$$

Come sappiamo la funzione integranda ha un massimo molto acuto per $\omega \approx \omega_0$ perciò possiamo effettuare le seguenti approssimazioni:

- (i) sostituiamo (tranne che nella differenza $\omega^2 - \omega_0^2$) ω_0 a ω ;
- (ii) poniamo $(\omega^2 - \omega_0^2)^2 \approx (2\omega_0(\omega - \omega_0))^2 = 4\omega_0^2(\omega - \omega_0)^2$;
- (iii) sostituiamo a $|a_n|^2$ la quantità $\overline{|a_n|^2}$ calcolata nelle vicinanze di ω_0 ;
- (iv) estendiamo a $-\infty$ il primo estremo d'integrazione.

Posto allora $\mu \doteq (\omega - \omega_0)$ troviamo

$$\bar{E} = \frac{m}{2} \frac{e^2}{m^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{\omega_0^2}{4\omega_0^2\mu^2 + \left(\frac{2}{3}\frac{e^2\omega_0^3}{mc^3}\right)^2} \frac{\overline{|a_n|^2}}{a} d\mu = \frac{m}{2} \frac{e^2}{m^2} \frac{\overline{|a_n|^2}}{a} \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{4\mu^2 + \alpha^2} d\mu$$

dove $\alpha \doteq \left(\frac{2}{3}\frac{e^2\omega_0^3}{mc^3}\right)$,

$$\bar{E} = \frac{m}{2} \frac{e^2}{m^2} \frac{\overline{|a_n|^2}}{a} \frac{1}{\alpha^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{\left(\frac{2}{\alpha}\mu\right)^2 + 1} d\mu$$

con la sostituzione $z \doteq \frac{2}{\alpha}\mu$ abbiamo

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{m}{2} \frac{e^2}{m^2} \frac{\overline{|a_n|^2}}{a} \frac{1}{\alpha^2} \frac{\alpha}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{z^2 + 1} dz = \frac{\pi}{4} \frac{e^2}{m} \frac{\overline{|a_n|^2}}{a} \frac{1}{\alpha} = \frac{\pi}{4} \frac{e^2}{m} \frac{4}{3} u_\nu \frac{3}{2} \frac{mc^3}{e^2\omega_0^2} = \\ &= \frac{\pi u_\nu c^3}{2\omega_0^2} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu \end{aligned}$$

Si ricava cioè la seguente

Proposizione II.1 *Un oscillatore armonico carico, di frequenza propria ν_0 , all'equilibrio termico a temperatura T_0 in una cavità nera di densità spettrale $u_\nu(\nu, T)$ ha un'energia media pari a*

$$\bar{E} = \frac{c^3}{8\pi\nu_0^2} u_\nu(\nu_0, T_0)$$

Onde stazionarie ed oscillatori armonici

Per quanto visto nell'ultima sezione del capitolo precedente, il numero di oscillazioni proprie

contenute nell'intervallo $\nu, \nu + d\nu$ è

$$\frac{8\pi a^3 \nu^2}{c^3} d\nu$$

Se a ogni oscillazione propria compete l'energia media U_ν , l'energia totale contenuta nella cavità per frequenze in $\nu, \nu + d\nu$ vale

$$U_\nu \frac{8\pi a^3 \nu^2}{c^3} d\nu$$

che corrisponde a una densità spettrale

$$\frac{1}{a^3} U_\nu \frac{8\pi a^3 \nu^2}{c^3} d\nu = u_\nu$$

cioè

$$U_\nu = \frac{c^3}{8\pi \nu^2} u_\nu = \bar{E}$$

In altre parole,

Teorema II.5 *L'energia media dell'oscillatore armonico termalizzato a temperatura T è eguale all'energia di una singola oscillazione propria della cavità avente frequenza vicina a quella di risonanza.*

Dopo avere mostrato l'intima connessione tra la densità di energia della cavità nera e l'oscillatore armonico procediamo a calcolare u_ν . Perverremo alle leggi di Rayleigh-Jeans e Planck.

II.2.2 La formula di Rayleigh-Jeans

Inadeguatezza della u_ν classica

Nella fisica classica, dal principio di equipartizione, si ottiene, per l'oscillatore lineare, l'energia media $\bar{E} = kT$ sicché, dalla relazione tra \bar{E} e u_ν abbiamo

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT$$

Tale formula è in contrasto coi dati sperimentali, ma, anche teoricamente, appare del tutto inadeguata, infatti l'integrale di u_ν in ν , $u(T)$, diverge.

Questo completo fallimento della fisica classica per l'irraggiamento di una cavità isoterma **rappresenta il punto di partenza di tutta la fisica moderna** ed è questo il motivo per cui ha meritato tanta attenzione da parte nostra.

Si noti comunque come valga egualmente la legge di Wien:

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^3}{c^3} k \frac{T}{\nu}$$

II.2.3 La legge dell'irraggiamento di Planck

Le due formule sulle quali si basa la derivazione della legge di Rayleigh-Jeans sono

$$\begin{aligned} u_\nu(\nu, T) &= \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \bar{E}(\nu, T) \\ \bar{E}(\nu, T) &= kT \end{aligned}$$

La prima discende dalle leggi dell'elettromagnetismo, la seconda dalla fisica statistica classica. Almeno una delle due è certamente inesatta, essendo la loro combinazione palesemente assurda. Planck decise di mettere mano alla seconda, tenendo ferma la prima.

L'idea di Planck per l'oscillatore armonico

Vediamo quali considerazioni guidarono Planck alla celebre modificazione della seconda delle equazioni di cui sopra. Per un oscillatore armonico lineare la hamiltoniana vale

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} (2\pi\nu)^2 q^2$$

Nella fisica classica il valor medio di E è dato da

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

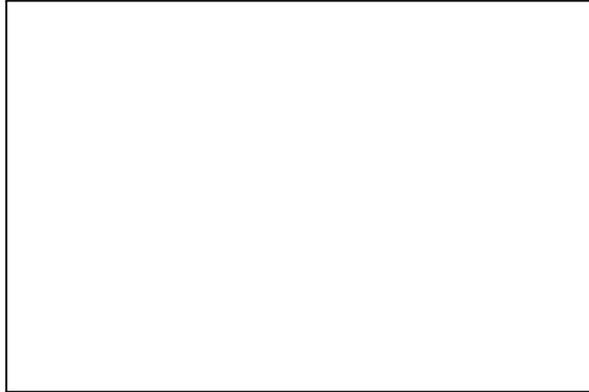


Figura 1. Densità spettrale di Planck

dove Z è la funzione di partizione di Boltzmann, cioè, se $\beta = 1/kT$

$$Z \doteq \int e^{-\beta H} dpdq.$$

Ora, ciò che fece Planck fu di cambiare l'espressione per la funzione di partizione. La sua scelta fu, in un certo senso, naturale. Sostituì, infatti, l'integrale con una serie, discretizzando i valori ammissibili per l'energia. Scrisse cioè

$$Z \doteq \sum_n e^{-\beta E_n}$$

Si tratta ora di fare un'ipotesi sui valori E_n , cioè sui livelli energetici. La cosa più semplice da fare è, ovviamente, richiedere eguale spaziatura tra i livelli, cioè imporre

$$E_n \doteq n\varepsilon_0,$$

con ε_0 da determinare.

Ricaviamo, infine, \bar{E} . Abbiamo

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}}$$

da cui

$$\bar{E} = \frac{\partial}{\partial \beta} \log(1 - e^{-\beta\varepsilon_0}) = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon_0}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1}$$

Legge di Planck Dunque, con Planck, troviamo

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\varepsilon_0}{e^{-\varepsilon_0/kT} - 1} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^3 \left(\frac{\varepsilon_0/\nu}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} \right)$$

dalla legge di Wien, dobbiamo avere che

$$\left(\frac{\varepsilon_0/\nu}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} \right) = f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

perciò, analizzando il denominatore, dobbiamo necessariamente porre

$$\varepsilon_0 = h\nu$$

e quindi ottenere la **legge dell'irraggiamento di Planck**

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Questa legge, basata sull'ipotesi che un oscillatore armonico possa assumere solo energie pari a un multiplo intero della quantità $h\nu$, descrive **correttamente** il fenomeno ed è in ottimo accordo coi dati sperimentali.

II.2.4 Considerazioni sulla legge di Planck

Verifichiamo che la u_ν di Planck verifica tutte le leggi rinvenute nella prima sezione. Già sappiamo che la legge di Wien è verificata (in realtà l'abbiamo usata per ricavare la legge di Planck stessa).

Legge di Stefan-Boltzmann

Cominciamo col calcolare $u(T)$, stavolta l'integrale esiste e vale

$$u(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

posto $x \doteq h\nu/kT$ abbiamo $\nu = kTx/h$ e perciò

$$u(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\pi^4}{15} \frac{(kT)^4}{h^3}$$

da cui ritroviamo la legge $u(T) = aT^4$. Come detto, è possibile misurare a (a partire dalla misura dell'energia uscente dalla cavità) da cui potremmo risalire ad h , ma la misura presenterebbe una grave incertezza a causa della presenza dell'esponente 4 nella temperatura.

Inoltre bisognerebbe conoscere accuratamente k il cui valore è legato a quello del numero di Avogadro che ai tempi di Planck non era noto con una buona precisione. Torneremo più tardi su questi aspetti.

Legge dello spostamento di Wien. Valore di h

Calcoliamo la posizione del massimo (evidenziato in Figura I.1), a partire dall'espressione per u_λ :

$$u_\lambda(\lambda, T) = u_\nu\left(\frac{c}{\lambda}, T\right) \frac{c}{\lambda^2} = \frac{8\pi c}{\lambda^5} \frac{h}{e^{hc/kT\lambda} - 1}$$

deriviamo in λ

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial u_\lambda}{\partial \lambda} = -\frac{40\pi c}{\lambda^6} \frac{h}{e^{hc/kT\lambda} - 1} + \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{\frac{hc}{kT\lambda^2} e^{hc/kT\lambda}}{(e^{hc/kT\lambda} - 1)^2} \\ &= -5 \left(e^{hc/kT\lambda} - 1 \right) + \frac{hc}{kT\lambda} e^{hc/kT\lambda} \end{aligned}$$

posto $x \doteq hc/kT\lambda$ troviamo che $\lambda = \lambda_{\max}$ per x pari alla radice dell'equazione seguente

$$5(e^x - 1) = xe^x \Leftrightarrow 5(1 - e^{-x}) = x$$

da cui, indicata con \bar{x} la radice suddetta, ritroviamo la legge dello spostamento

$$\frac{hc}{k\bar{x}} = T\lambda_{\max}$$

che è importante perché ci consente di ottenere una misura per h

$$h = \bar{x} \frac{k}{c} T\lambda_{\max}$$

Intanto, notiamo che $\bar{x} \approx 4.965114212\dots$. Sperimentalmente si ha poi che $T\lambda_{\max} = 0.27 \text{ cm K}$. Ora, come accennato non è ben noto il valore di k , perciò usiamo il dato relativo alla legge di Stefan-Boltzmann, per cui

$$a = 4 \frac{\sigma}{c} = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\pi^4}{15} \frac{k^4}{h^3}$$

nota la misura di σ ricaviamo dalle due espressioni, unite al fatto che $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\begin{cases} h = 6.62 \times 10^{-37} \text{ erg s} \\ k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \\ \mathcal{N} = 6.02 \times 10^{23} \end{cases}$$

Legge di Rayleigh-Jeans

Sia

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1$$

(**approssimazione delle alte temperature**, o delle basse frequenze) e calcoliamo quanto

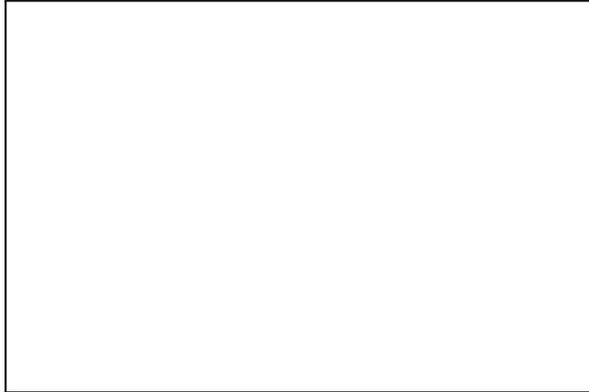


Figura 2. Confronto alle basse frequenze delle distribuzioni di Rayleigh-Jeans (rossa) e Planck (blu).

vale la u_ν :

$$u_\nu(\nu, T) \approx \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h}{h\nu/kT} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

che è proprio la legge di Rayleigh-Jeans.

Proposizione II.2 *La legge di Rayleigh-Jeans è l'approssimazione alle alte temperature della legge di Planck.*

Commento sulla legge di Planck La determinazione che abbiamo effettuato della legge di Planck non è certo soddisfacente, perché si usano insieme metodi classici e rudimenti quantistici. Tuttavia essa, non solo funziona correttamente come evidenziato in questa sottosezione, ma è corretta pure nella migliore versione quantistica.

Old Quantum Mechanics

Nel capitolo precedente abbiamo visto come per spiegare lo spettro del corpo nero si sia dovuto ricorrere alla quantizzazione dei livelli energetici dell'oscillatore armonico. In questa sede vedremo gli sviluppi che ebbe l'idea di Planck nell'interpretazione di Einstein e Bohr. Introdotto poi il concetto di onda di de Broglie, concluderemo la descrizione della Old Quantum Mechanics e ne utilizzeremo i concetti fisici più rilevanti per introdurre alla moderna teoria quantistica, i cui postulati saranno esposti nel corso del prossimo capitolo.

III.1 Modelli atomici di Thomson e Rutherford

Uno dei problemi centrali che si presentarono agli inizi del ventesimo secolo era la formulazione di un modello consistente per gli atomi. Si trattava di chiarire il comportamento degli atomi in determinate condizioni e di formulare un modello che fosse consistente con l'esperienza e con la teoria dell'elettrodinamica classica. Esamineremo in questa sezione le difficoltà connesse con questo programma.

**Caratteristiche
principali
degli atomi**

L'esistenza degli atomi era già stata accettata per spiegare le leggi fondamentali della stechiometria, perciò si era capito che a ogni elemento corrispondeva un certo tipo di atomo. L'elettrolisi, l'effetto fotoelettrico, l'effetto termionico, la conduzione elettrica, avevano suggerito l'esistenza, nell'atomo, di particelle cariche negative. Per la neutralità della materia si era stati costretti ad ammettere la presenza di una carica positiva nell'atomo. Era inoltre noto che le particelle cariche negativamente (elettroni) erano eguali per tutti gli atomi, ne erano infatti note massa e carica:

$$\begin{aligned} m_e &= 0.9 \times 10^{-27} \text{g} \approx 10^{-27} \text{g} \\ e &= 1.6 \times 10^{-19} \text{C} = 4.8 \times 10^{-10} \text{ues} \end{aligned}$$

Dalla definizione di grammo-atomo si ha che la massa di un atomo di idrogeno vale

$$m_H = \frac{1\text{g}}{N_A} = 1.7 \times 10^{-24} \text{g}, \quad m_H = 1836 m_e$$

Per quanto riguarda le dimensioni di un atomo, consideriamo l'oro, esso ha peso atomico $A = 197$, perciò in 197g di oro ci sono N_A atomi. Siccome la densità dell'oro è 19g cm^{-3} , un grammo-atomo occupa circa 10cm^3 , dunque, ogni atomo ha a disposizione un volume di circa 1.66cm^3 , cioè ha un raggio pari a circa 10^{-8}cm . Tale grandezza viene definita Ångstrom:

$$1 \text{Å} \doteq 10^{-8} \text{cm}$$

III.1.1 Il modello di Thomson

**Descrizione
e successi
del modello**

Secondo Thomson (il modello è il primo presentato nel ventesimo secolo e sarà il più accreditato almeno fino al 1910) l'atomo era costituito da una sfera di raggio pari a 1Å in cui la carica positiva fosse distribuita uniformemente. Allora, dal teorema di Gauß si ha subito che una carica negativa all'interno risente di una forza attrattiva (diretta verso il centro) proporzionale alla distanza dal centro della sfera. Questo spiegherebbe l'emissione di radiazione per atomi eccitati (ciascun elettrone sarebbe responsabile di una riga dello spettro).

Inoltre, spiegherebbe la regola dell'ottetto, infatti si può dimostrare che affinché gli elettroni occupino posizioni di equilibrio stabile (come necessariamente deve essere) sono costretti a disporsi su poligoni concentrici con al più otto vertici.

Dimensioni atomiche

Un altro successo del modello di Thomson è l'accordo tra energia di ionizzazione e raggio atomico. Il potenziale della carica positiva è

$$\varphi(r) = \frac{3e}{2a} - \frac{1}{2} \frac{er^2}{a^3}, \quad r \leq a$$

e la posizione di equilibrio stabile dell'elettrone è in $r = 0$. Allora l'energia di ionizzazione deve essere

$$E_I = -e(\varphi(\infty) - \varphi(0)) = \frac{3e^2}{2a}$$

ma, sperimentalmente, $E_I \approx 13.6 \text{ eV}$, perciò $a \approx 1.6 \text{ \AA}$.

III.1.2 Gli esperimenti di Geiger e Mardsen

Geiger e Mardsen, nel 1909, misero a punto il seguente esperimento: su una sottile lamina d'oro (spessore $\approx 4 \times 10^{-15} \text{ cm}$) veniva fatto incidere un fascio ben collimato di particelle α (aventi carica positiva $2e$) e si osservava la distribuzione delle particelle deflesse. Teniamo conto del fatto che per l'oro $Z = 79$, $A = 197$, mentre per le particelle α , $Z = 2$ e $A = 4$. Ora, secondo il modello di Thomson l'interazione tra elettrone e particella incidente è del tutto trascurabile nel moto della particella stessa, questa invece deve risentire del campo elettrostatico delle distribuzioni di carica positive. Il campo di tali distribuzioni ha un'intensità massima per $r \approx a$ e decrece poi come r^2 , perciò è lecito aspettarsi che le particelle α siano praticamente tutte in grado di passare oltre la lamina. Tuttavia, Mardsen e Geiger notarono che una particella su diecimila veniva deviata di un angolo superiore a 90° , cosa del tutto inspiegabile mediante il modello di Thomson. I risultati dell'esperimento furono così interpretati da Rutherford sulla base del suo nuovo modello (1911).

III.1.3 Il modello di Rutherford

Descrizione del modello

Secondo Rutherford, la carica positiva era concentrata in una zona (nucleo) molto ristretta rispetto alle dimensioni atomiche. Il nucleo, dunque, avrebbe carica positiva, opposta alla somma di quella degli elettroni e massa praticamente eguale a quella dell'atomo intero. Gli elettroni orbiterebbero (su orbite evidentemente ellittiche a causa del potenziale che adesso è coulombiano) attorno al nucleo a una distanza di 1 \AA . Il modello di paragone dell'atomo diventa il sistema solare, con una differenza significativa: le forze tra pianeti sono attrattive e di intensità molto minore di quella esercitata sugli stessi dal Sole, mentre le forze tra gli elettroni sono repulsive e paragonabili a quelle esercitate dal nucleo.

Raggio atomico

Nel modello di Rutherford per l'idrogeno in cui si supponga che l'elettrone gira su una traiettoria circolare, l'energia di ionizzazione vale

$$E_I = -E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a} \Rightarrow a \approx 0.53 \text{ \AA}$$

perciò gli ordini di grandezza per a sono gli stessi per Thomson e Rutherford, tuttavia i valori di a sono diversi.

Interpretazione dell'esperimento di Geiger e Mardsen

In ogni caso, il pregio del modello di Rutherford sta nella corretta esplicazione dell'esperimento di Geiger e Mardsen. Infatti, adesso il campo elettrico della carica positiva può raggiungere valori molto alti, essendo il raggio nucleare molto minore di quello atomico. Anzi, si può arrivare a giustificare una deviazione di un angolo piatto. Per Rutherford, al diminuire del parametro d'urto diminuisce l'angolo di deflessione, per Thomson accade il contrario. Il dato sperimentale dà ragione a Rutherford. Inoltre, se calcolassimo la distribuzione $\chi(b)$ (χ deviazione e b parametro d'urto) per lo scattering di particelle α da un nucleo carico Ze , potremmo verificare se, come ci si aspetta dal modello planetario, essa è in accordo con i dati sperimentali solo per $b \gtrsim r_0$ con r_0 stima del raggio nucleare ($r_0 \approx 10^{-13} \text{ cm} \approx 1 \text{ fm}$). In conclusione riportiamo il risultato della sezione d'urto per

l'esperimento di Geiger e Mardsen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze}{mv_{\infty}^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\chi}{2}\right)}$$

III.1.4 Il problema della stabilità dell'atomo

Il problema dell'irraggiamento

Se il modello di Rutherford spiega eccellentemente l'esperimento di Geiger e Mardsen (che d'altra parte esclude il modello di Thomson), esso entra in grave difetto se si accettano le equazioni dell'elettrodinamica classica. Infatti, secondo Rutherford, nell'atomo si ha la presenza di cariche elettriche in moto attorno al nucleo, siccome il moto è accelerato le cariche irraggiano onde elettromagnetiche, per questo motivo perdono energia e infine, collassano sul nucleo.

Tempo di collassamento

La cosa non rappresenterebbe una difficoltà insormontabile se il tempo del collassamento fosse sufficientemente lungo. Perciò diamone una stima: sappiamo che la potenza emessa da ciascun elettrone (individuato dal vettore posizione \mathbf{x}) vale

$$W = \frac{2}{3c^2} e^2 |\ddot{\mathbf{x}}|^2$$

Trattiamo il collassamento come adiabatico, su ogni giro, l'energia media della particella vale

$$E = -\frac{e^2}{2r}$$

se poniamo

$$W = -\frac{dE}{dt}$$

troviamo

$$\frac{2}{3c^3} e^2 |\ddot{\mathbf{x}}|^2 = \frac{e^2}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \right)$$

ma $m|\ddot{\mathbf{x}}| = e^2/r^2$ perciò otteniamo

$$\frac{4}{3c^3} \left(\frac{e^2}{mr^2} \right)^2 = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \right)$$

posto $x \doteq 1/r$, ricaviamo la seguente equazione differenziale

$$\dot{x} = \frac{4}{3c^3} \left(\frac{e^2}{m} \right)^2 x^4$$

da cui

$$-\frac{1}{3} \frac{1}{x^3} \Big|_{1/a}^{\infty} = \frac{4}{3c^3} \left(\frac{e^2}{m} \right)^2 \tau$$

sicché il tempo che occorre all'elettrone per cadere sul nucleo vale

$$\tau = \frac{(ca)^3}{4} \left(\frac{m}{e^2} \right)^2$$

Introdotta il raggio classico dell'elettrone (una lunghezza costruita con le costanti della fisica classica)

$$r_C \doteq \frac{e^2}{mc^2} \approx 2.3 \times 10^{-13} \text{ cm}$$

abbiamo

$$\tau = \frac{ca}{4} \frac{1}{r_C} = \frac{c}{4} \left(\frac{a}{r_C} \right)^2 a \approx 10^{-10} \text{ s},$$

dunque, secondo il modello di Rutherford la materia collasserebbe in un decimo di nanosecondo il che è del tutto assurdo. Tra l'altro, in questo tempo brevissimo, un atomo dovrebbe irraggiare un'energia $e^2/a \approx 1 \text{ MeV}$.

Necessità classica del modello di Rutherford

D'altra parte, se consideriamo le varie cariche dell'atomo puntiformi (come suggeriscono gli esperimenti descritti e in disaccordo con Thomson), siamo necessariamente portati a dire che le cariche devono essere in moto e perciò l'unico modello plausibile classicamente è quello di Rutherford. Infatti, consideriamo N cariche *ferme*, cioè nella loro posizione di equilibrio stabile. La $N + 1$ -esima si trova nel campo delle altre N , in un punto il cui potenziale V (dovuto alle prime N) risolve l'equazione di Laplace $\Delta V = 0$. Ma se tale punto corrisponde a una posizione di equilibrio stabile per la particella considerata, si deve avere $\nabla V = 0$ e

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} > 0, \quad i \in J_3$$

perciò $\Delta V > 0$, il che è assurdo.

III.1.5 Spettri atomici

Uno dei problemi fondamentali che i modelli di Thomson e Rutherford sembravano incapaci di risolvere era quello delle caratteristiche dell'emissione della luce da parte degli atomi.

Spettri atomici e righe spettrali

Eccitando gli atomi di gas o vapori (mediante urti, per esempio) si trovò che essi emettevano radiazione secondo certe frequenze precise e **discrete**. Tali radiazioni, che erano caratteristiche di ciascun elemento o composto - e perciò legate alle caratteristiche dei rispettivi atomi e molecole, essendo monocromatiche, osservate allo spettroscopio a prisma, avevano forma di sottili striscie (immagini del collimatore), perciò vennero denominate **righe spettrali**. L'insieme delle righe emesse dagli atomi di determinati elementi era chiamato **spettro**. Lo spettro caratterizzava in modo approfondito i vari elementi, tanto che dall'esame dello spettro della corona solare fu scoperto l'elio (1868, Janssen).

Inadeguatezza dei modelli di Thomson e Rutherford

D'altra parte, secondo l'elettromagnetismo classico, l'emissione di onde di data frequenza richiede che il momento dipolare della sostanza che le emette vari secondo una legge armonica. Un atomo ha un numero finito di gradi di libertà, perciò un numero finito di modi normali, ai ciascuno dei quali è associato moto armonico a frequenze date. Visto che negli atomi come quelli dell'idrogeno i gradi di libertà sono dell'ordine dell'unità, ci si dovrebbe aspettare uno spettro formato da qualche riga, invece si riscontra sperimentalmente che lo spettro dell'idrogeno è molto ricco.

Nell'interpretazione di questo fenomeno i modelli di Thomson e Rutherford falliscono contemporaneamente, d'altra parte, come detto, sembra che la fisica classica non sia intrinsecamente in grado di spiegare gli spettri (come d'altra parte non era capace di rendere conto della distribuzione del corpo nero).

III.2 Effetto fotoelettrico

Le leggi dell'effetto fotoelettrico

L'effetto fotoelettrico è un altro fenomeno assolutamente incomprensibile dal punto di vista classico. Esso si verifica quando si fa incidere una radiazione di breve lunghezza d'onda su una superficie. In questa situazione si osserva l'emersione dalla superficie di elettroni secondo le leggi sperimentali seguenti:

- (i) per ogni sostanza esiste una frequenza minima ν_0 (**soglia fotoelettrica**) tale che l'effetto si osserva solo per radiazioni $\nu > \nu_0$;
- (ii) l'energia cinetica minima degli elettroni estratti è indipendente dall'intensità della radiazione incidente, ma dipende linearmente dalla frequenza ν :

$$K^{\max} = h(\nu - \nu_0), \quad h > 0;$$

- (iii) fissata la frequenza ν , il numero di elettroni emessi nell'unità di tempo è proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

Inadeguatezza delle teorie classiche

La superficie sia metallica. Come sappiamo, in un metallo vi sono elettroni liberi e ioni positivi legati in un reticolo cristallino. Gli elettroni liberi (elettroni di conduzione) possono essere estratti dalla superficie del metallo se viene fornita loro l'energia di estrazione W che è dell'ordine di qualche eV. Ora, nell'effetto fotoelettrico, l'energia di estrazione è fornita

dalla radiazione incidente. Classicamente, ci dobbiamo aspettare che l'energia assorbita dagli elettroni sia, fissata la frequenza, proporzionale all'intensità, sicché ad ogni frequenza, pur di prendere l'intensità sufficientemente elevata, dovremmo osservare emissione di elettroni. Inoltre, l'energia cinetica degli elettroni dovrebbe essere proporzionale all'intensità diminuita dell'energia di estrazione. Prima e seconda legge sono dunque classicamente sbagliate.

C'è di più: supponiamo di usare una lampadina da 2W posta a 1m dalla superficie; ammettiamo che tutta la luce incidente sulla superficie sia assorbita dagli elettroni (ipotesi in effetti grossolana); siccome c'è, solitamente, un elettrone di conduzione per atomo e ogni atomo ha un volume di 10^{-24}cm^3 , ogni elettrone assorbirà, al più, l'energia che arriva su un'area di 10^{-16}cm^2 . Si ha perciò che in un secondo l'energia assorbita da un elettrone dovrebbe essere

$$E = 2 \times 10^7 \cdot \frac{10^{-16}\text{cm}^2}{4\pi \cdot 10^4\text{cm}^2} \text{erg s}^{-1} \approx 10^{-2} \text{erg s}^{-1}$$

cioè si dovrebbe aspettare un centinaio di secondi per vedere effetto fotoelettrico, laddove il tempo di attesa sperimentale è dell'ordine di qualche nanosecondo.

L'interpretazione di Einstein dell'effetto fotoelettrico

Per spiegare le leggi dell'effetto fotoelettrico, nel 1905, Einstein formulò un'ipotesi del tutto in contrasto con le idee della fisica classica e in un certo senso in linea con la supposizione di Planck nella sua teoria del corpo nero. Per Einstein, un'onda elettromagnetica di frequenza ν trasporta energia in *pacchetti* di energia proporzionale alla frequenza

$$E = h\nu,$$

perciò l'energia di un'onda elettromagnetica è **quantizzata**. I pacchetti di energia vengono denominati **fotoni** e supposti indivisibili. La costante h è ovviamente la costante di Planck, di cui al capitolo II.

Per la radiazione visibile, $\lambda \in [4000 \text{ \AA}, 7000 \text{ \AA}]$, perciò l'energia di un fotone a 4000 \AA (viola) vale

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \approx \frac{6.6 \times 10^{-27} \cdot 3 \times 10^{10}}{4 \times 10^{-5}} \frac{\text{eV}}{1.6 \times 10^{-12}} \approx 3\text{eV}.$$

che ha l'ordine di grandezza eguale a quello dei potenziali di estrazione per i metalli.

Facciamo l'ipotesi quantistica che nell'interazione luce-materia ogni elettrone possa assorbire l'energia di un fotone oppure energia nulla. Sotto quest'ipotesi, siamo in grado di spiegare il meccanismo dell'effetto fotoelettrico. Trascuriamo per il momento la possibilità che un elettrone assorba due fotoni. Allora, esso abbandonerà il metallo solo se $h\nu$ è maggiore dell'energia di estrazione W . L'estrazione comincia alla frequenza

$$\nu_0 = \frac{W}{h}$$

Se ora $\nu > \nu_0$, gli elettroni escono con un'energia cinetica massima (può essere anche minore a causa, ad esempio di urti ...) pari a

$$K^{\text{max}} = h\nu - W = h(\nu - \nu_0).$$

Possiamo inoltre prevedere che il numero di elettroni estratti sia proporzionale al numero di fotoni incidenti, perciò il numero di elettroni estratti deve essere proporzionale all'energia e - in ultima analisi - all'intensità della luce usata. Cosa che ha riscontro sperimentale.

Esaminiamo, infine, il problema del tempo di attesa. Riprendendo le considerazioni fatte al paragrafo precedentemente, supponendo di usare fotoni aventi energia di 1eV, abbiamo che in ogni secondo ciasun elettrone assorbe un centesimo di fotone o, più correttamente, in ogni secondo si ha un fotone incidente per ogni cento atomi. In ogni secondo, solo un elettrone su cento è in grado di sfuggire al metallo. Ora, mentre nella fisica classica l'energia incidente veniva ripartita in modo uniforme tra tutti gli elettroni, adesso l'energia viene assorbita - **tutta** - da un elettrone solo per volta. Così si spiega che il tempo di attesa, nell'interpretazione quantistica, sia molto basso, come detto, qualche nanosecondo. La probabilità che in un nanosecondo l'elettrone che ha assorbito un fotone ne assorba anche un altro è allora del tutto trascurabile (in un tempo così breve si ha un fotone a disposizione ogni 10^{11} atomi).

III.3 Effetto Compton

**Evidenza
sperimentale**

Abbiamo visto, nel capitolo I, come un'onda piana trasporti impulso p pari a E/c . È naturale chiedersi se ai fotoni è associata la quantità di moto $p = h\nu/c$. La questione si risolve dall'analisi dell'effetto Compton: se facciamo incidere un fascio di raggi X di lunghezza d'onda $\lambda_0 < 1 \text{ \AA}$ su una sostanza, osserviamo che i raggi X emergenti dalla sostanza a un angolo θ rispetto alla direzione di incidenza hanno lunghezza d'onda $\lambda(\theta) > \lambda_0$. Si ottiene sperimentalmente la seguente legge

$$\lambda(\theta) - \lambda_0 = 0.024(1 - \cos\theta) \text{ \AA}$$

**Interpretazione
dell'effetto
Compton**

Seguendo la linea tracciata nella spiegazione dell'effetto fotoelettrico, consideriamo l'interazione luce-materia come l'urto tra due particelle relativistiche: il fotone che ha energia $h\nu$ e impulso $h\nu/c$, e l'elettrone libero all'interno della sostanza considerata. Se teniamo conto del fatto che l'energia del fotone è di 10^5 eV mentre l'energia di legame cinetica dell'elettrone libero è di qualche ordine inferiore, possiamo supporre l'elettrone inizialmente fermo.

Indichiamo con \mathbf{k}_0 la quantità di moto del fotone incidente e con \mathbf{k}, \mathbf{p} gli impulsi finali di fotone ed elettrone. Poniamo di osservare il fotone emergente a un angolo θ (tra i vettori \mathbf{k} e \mathbf{k}_0). Abbiamo

$$\begin{cases} ck_0 + m_e c^2 = ck + \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 p^2} \\ \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = \mathbf{p} \end{cases}$$

dalla seconda otteniamo

$$p^2 = k_0^2 + k^2 - 2k_0 k \cos\theta$$

da cui

$$\begin{aligned} (k_0 - k + m_e c)^2 &= m_e^2 c^2 + k_0^2 + k^2 - 2k_0 k \cos\theta \Rightarrow \\ m_e c(k_0 - k) &= k_0 k(1 - \cos\theta) \Rightarrow \\ \frac{1}{k} - \frac{1}{k_0} &= \frac{1}{m_e c}(1 - \cos\theta) \end{aligned}$$

se sostituiamo a $k = h\nu/c$ e a $k_0 = h\nu_0/c$ abbiamo

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta) = \lambda_C(1 - \cos\theta)$$

dove $\lambda_C = h/m_e c$ è la **lunghezza d'onda Compton** per l'elettrone e vale circa 0.024 \AA .

III.4 I postulati di Bohr

III.4.1 Spettri atomici e ipotesi di Bohr

**Ancora
sugli spettri**

Come abbiamo detto nella prima sezione, ogni sostanza può assorbire od emettere soltanto radiazioni elettromagnetiche di ben determinate frequenze. L'insieme delle frequenze che la sostanza può assorbire costituiscono lo **spettro di assorbimento**, analogamente, l'insieme delle frequenze emesse si dice **spettro di emissione**.

**Caratteristiche
sperimentali
degli spettri**

Lo spettro di assorbimento si ottiene scomponendo tramite un prisma la luce emergente da una cella contenente gas o vapore illuminata da luce bianca. Raccolta su una lastra fotografica la luce uscente dal prisma, si otterrà una illuminazione uniforme (radiazione trasmessa dal gas) intervallata da righe scure corrispondenti alla radiazione assorbita. Lo spettro di emissione si osserva scomponendo, ancora con un prisma, la luce prodotta dal gas cui sia stata fornita energia (ad esempio per riscaldamento oppure per illuminazione). Lo spettro di emissione risulta costituito da righe di luce (frequenze emesse) sullo sfondo scuro della lastra.

Sperimentalmente si trova che lo spettro di emissione contiene quello di assorbimento ma è più ricco. Se poi andiamo a vedere lo spettro di emissione di un gas illuminato con luce di frequenza maggiore di un certo valore $\bar{\nu}$, troviamo nello spettro righe a frequenza anche inferiore a $\bar{\nu}$.

**Le ipotesi
di Bohr**

Il problema degli spettri, come quello delle dimensioni atomiche e della stabilità della materia

erano inspiegabili mediante le leggi della fisica classica, fu, così, che nel 1913 Bohr formulò alcune ipotesi in grado di interpretare i risultati sperimentali:

- (i) un atomo (nello stato legato, cioè non ionizzato) può avere solo un insieme discreto di energie a partire da un'energia minima (cui corrisponde lo **stato fondamentale**);
- (ii) quando il sistema occupa uno dei livelli energetici ammessi non irraggia, l'emissione o l'assorbimento della radiazione elettromagnetica si ha solo nel passaggio di un atomo dall'energia E_n alla E_m , in tale caso la frequenza in gioco vale

$$\nu_{nm} = \frac{|E_n - E_m|}{h}$$

se nella transizione si passa a uno stato a energia minore si ha emissione, altrimenti assorbimento.

- (iii) le orbite ammesse sono quelle per cui il momento angolare è un multiplo intero di $\hbar = h/2\pi$.

Interpretazione degli spettri secondo Bohr

La seconda legge chiarisce in modo lampante il fatto che gli spettri sono costituiti da righe. La prima afferma poi che ogni sostanza deve avere spettri continui corrispondentemente agli stati non legati.

Le ipotesi di Bohr sembrano pesantemente ispirate alla legge di Einstein secondo cui l'energia di un fotone è $h\nu$.

Se ammettiamo che a temperatura ambiente quasi tutti gli atomi si trovino nello stato fondamentale (cosa che giustificheremo nel corso della sezione seguente) abbiamo che in assorbimento si trovano solo le frequenze $(E_n - E_0)/h$. In emissione invece i salti sono multipli sicché lo spettro di emissione risulta molto più ricco.

Principio di combinazione di Ritz

Dalla seconda legge si ha poi

$$|\nu_{0n} - \nu_{0m}| = \left| \frac{E_n - E_0}{h} - \frac{E_m - E_0}{h} \right| = \nu_{nm}$$

che è il **principio di combinazione di Ritz** e che era già noto a Bohr (risale al 1908).

Stabilità atomica

Chiaramente la teoria di Bohr, che è in totale contrasto con la fisica classica, supera il problema del collassamento della materia, infatti, gli elettroni girano **senza irraggiare** su orbite a energia fissata maggiore o eguale di E_0 . Le dimensioni dell'atomo corrisponderanno, a temperatura ambiente, con il raggio dell'orbita nello stato fondamentale.

È tempo di usare la terza ipotesi di Bohr per calcolare le energie E_n e stimare il raggio atomico.

III.4.2 Livelli energetici dell'atomo di idrogeno

Ipotesi di Bohr-Sommerfeld

La terza ipotesi di Bohr può essere generalizzata (ipotesi di Bohr-Sommerfeld) nel modo che segue

$$\oint_{\text{orbita}} p dq = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots$$

Raggio di Bohr

Considerando l'atomo di idrogeno, per le orbite circolari, se μ è la massa ridotta dell'elettrone nel campo del nucleo, abbiamo

$$\mu v r = n\hbar.$$

Ora, l'energia del sistema vale

$$E = -K = \frac{1}{2}V = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

da cui

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} \Rightarrow r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu e^2}$$

siccome poi è ragionevolmente $\mu \approx m_e$ si trova il raggio atomico, **raggio di Bohr**:

$$a = r_B \doteq \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$$

Inoltre si ha che l'energia di ionizzazione vale

$$E_I = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_B}$$

che è in ottimo accordo col dato sperimentale (da cui segue che il raggio stimato col modello di Rutherford coincide con quello di Bohr).

III.4.3 Quantizzazione dell'oscillatore armonico

Usando l'ipotesi di Bohr Sommerfeld per l'oscillatore armonico unidimensionale abbiamo che la circuitazione è pari all'area racchiusa nello spazio delle fasi dalla traiettoria canonica. Questa è un'ellisse di semiassi $a = \sqrt{2mE}$ e $b = \sqrt{E/2m}/2\pi\nu$, perciò

$$n \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2\nu} \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{E}{2m}} \Rightarrow E = nh\nu$$

che è l'ipotesi di Planck.

III.5 Teoria dei calori specifici

Immediatamente allacciata alla quantizzazione dei livelli energetici dell'oscillatore armonico sta la questione del calcolo dei calori specifici dei gas e dei solidi, per questi ultimi, in particolare, si pose il problema del limite per temperature prossime allo zero assoluto.

III.5.1 Teoria classica dei calori specifici

Calore specifico
e distribuzione
di Boltzmann

Sia dato un sistema statistico formato da N particelle. Se denotiamo con u la sua energia interna totale per mole, definiamo calore specifico a volume costante la quantità

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

Consideriamo, in primo luogo, un gas perfetto, cioè un insieme di N particelle non interagenti tra loro. Denotiamo con ℓ il numero dei gradi di libertà di ciascuna molecola, e con (\mathbf{p}, \mathbf{q}) le coordinate nello spazio delle fasi 2ℓ -dimensionale di singola molecola (μ -raum). Il sistema è regolato, all'equilibrio termico, dalla statistica classica di Boltzmann, per cui il numero $n(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ di particelle contenute nell'elemento di volume di μ , $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$, è pari a

$$dn(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = B \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p}d\mathbf{q}$$

dove H è l'hamiltoniana del sistema e $\beta \doteq 1/k_B T$, con $k_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$ costante di Boltzmann. B si trova imponendo

$$N = \int_{\mu} dn(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = B \int_{\mu} \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p}d\mathbf{q}$$

L'energia media vale allora

$$u = \int_{\mu} H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) dn(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = N \frac{\int_{\mu} H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{\int_{\mu} \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}$$

definita la **funzione di partizione**

$$Z(\beta) \doteq \int_{\mu} \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p}d\mathbf{q}$$

si ha

$$u = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta)$$

D'altra parte, vale il seguente

Teorema III.1
(dell'equi-
partizione
dell'energia)

Se H è della forma

$$H = H_0 + H_1$$

con H_0 quadratica definita positiva e dipendente da α coordinate canoniche dalle quali H_1 è indipendente, allora H_0 medio all'equilibrio termico è pari a α volte $1/2k_B T$.

Dimostrazione Calcoliamo $Z(\beta)$

$$\overline{H_0} = \frac{1}{Z(\beta)} \int_{\mu} H_0 \exp[-\beta(H_0 + H_1)] d\mathbf{p}d\mathbf{q}$$

diagonalizziamo H_0 con una rotazione agente sulle variabili da cui questa dipende e che lascia invariate le altre. Il determinante di tale operatore è banalmente 1. Sia $H_0 = \lambda_i^2 \xi_i^2$ e $H_1 = H_1(\eta)$, allora

$$\overline{H_0} = \frac{\int d\xi (\lambda_i^2 \xi_i^2) \exp[-\beta \lambda_i^2 \xi_i^2] \int d\eta \exp[-\beta H_1]}{\int d\xi \exp[-\beta \lambda_i^2 \xi_i^2] \int d\eta \exp[-\beta H_1]}$$

e definita $Z'(\beta) = \int d\xi \exp[-\beta \lambda_i^2 \xi_i^2]$ si ha

$$\overline{H_0} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z'(\beta)$$

Ora, per calcolare $Z'(\beta)$ possiamo cambiare variabile e porre $\xi'_i = (\beta)^{1/2} \xi_i$ che fa sparire la dipendenza da β nell'integrale e porta un fattore $(\beta)^{-\alpha/2}$ fuori dall'integrale

$$Z'(\beta) \propto (\beta)^{-\alpha/2}$$

e infine

$$(c.v.d.) \quad \overline{H_0} = \frac{\alpha}{2} k_B T$$

**C_V per
hamiltoniane
quadratiche**

Se allora il nostro sistema ha hamiltoniana quadratica definita positiva

$$u = N \frac{\alpha}{2} k_B T$$

con $N = \mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ (numero di Avogadro). In definitiva

$$u = \frac{\alpha}{2} RT$$

da cui

$$C_V = \frac{\alpha}{2} R$$

che è indipendente dalla temperatura.

**Gas
monoatomico**

Se ne ricava che per il gas perfetto monoatomico $C_V = 3/2R$ se schematizziamo ciascun atomo come un punto (e non si capisce bene perché dovremmo trascurare il moto degli elettroni, ad esempio).

Gas biatomico

Se il gas è biatomico e supponiamo che i due atomi siano a distanza fissata (la molecola è perciò una sorta di manubrio) abbiamo che i gradi di libertà divengono 5 e l'hamiltoniana è quadratica

$$H = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m} + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

allora

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

**Solidi, modello
di Einstein,
legge di
Dulong e Petit**

Se consideriamo i solidi abbiamo che essi consistono di piccoli cristalli in cui gli ioni oscillano attorno a posizioni di equilibrio fisso e perciò possiamo assumere che le oscillazioni siano armoniche. Ogni ione è allora un oscillatore armonico tridimensionale indipendente dagli altri (gas perfetto di oscillatori). In questo modello, che è dovuto ad Einstein, per ogni atomo

abbiamo

$$H = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m} + \frac{1}{2} (k_1 q_1^2 + k_2 q_2^2 + k_3 q_3^2)$$

Se n è il numero di atomi per molecola (ciascun atomo è ionizzato e oscilla in una posizione di equilibrio, si pensi a NaCl) i gradi di libertà sono $3n$ e $\alpha = 6n$, perciò

$$C_V = 3nR$$

Per i metalli $n = 1$ e $C_V = 3R$ (legge di Dulong e Petit).

**Incongruenze
teoriche e
sperimentali**

Ma vediamo quali sono i valori sperimentali e quali le incongruenze di carattere addirittura teorico che sollevano i valori calcolati classicamente:

- (i) nelle condizioni in cui un gas monoatomico possa essere considerato perfetto, la legge $C_V = 3/2R$ è in buon accordo coi dati sperimentali;
- (ii) per i gas biatomici l'accordo è buono nell'intervallo di temperatura tra 10 K e 500 K. Per basse temperature C_V tende a $3/2R$, ad alte temperature C_V cresce;
- (iii) per i metalli, solo in pochi casi $C_V = 3R$ e ciò avviene comunque a temperatura ambiente. Per tutti i metalli $C_V \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$.
- (iv) dal terzo principio di Nernst dovrebbe accadere quello che accade per i metalli, cioè C_V dovrebbe andare a 0.

Ora, la dipendenza di C_V dalla temperatura (eccetto che per i gas monoatomici) sembra dovuta al *congelamento* di alcuni gradi di libertà che non vengono più a contribuire nel calcolo dell'energia media. Nel caso del gas biatomico sembra che al diminuire della temperatura si perda la caratterizzazione di sistema rigido così da perdere la rotazionalità.

Inoltre, sembra più realistico che, nel gas biatomico, la congiungente dei due atomi sia meglio schematizzabile con una molla, piuttosto che con un'asta. Questo comporterebbe l'aggiunta di un termine quadratico in r e di uno in p_r della hamiltoniana, conseguentemente si avrebbe

$$C_V = \frac{7}{2}R$$

che abbiamo detto essere in disaccordo col dato sperimentale. La meccanica classica sembra tra l'altro incapace di distinguere la *durezza* della molla (e pertanto di tenere conto di un eventuale congelamento di questo grado di libertà).

Infine, come accennato prima, non è chiaro quali gradi di libertà vadano inclusi nel conteggio, pare cioè che i contributi di elettroni, nucleoni o quarks sia stabilmente congelato.

III.5.2 Teorie di Einstein e Debye

**Modello di
Einstein e
quantizzazione
alla Planck**

Torniamo a considerare il modello di Einstein per i solidi. Anziché procedere in modo classico come fatto sopra, teniamo conto dell'ipotesi di Planck di quantizzazione dell'oscillatore armonico, per cui lo spettro di E è dato dai multipli interi di $h\nu$, con ν frequenza propria dell'oscillatore.

Allora, come detto nel capitolo precedente, la statistica di Boltzmann diventa

$$n_i = N \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

dove n_i indica il numero di particelle aventi energia pari a ε_i (per l'oscillatore abbiamo visto che $\varepsilon_i = ih\nu$).

**Popolamento
dei livelli**

L'equazione scritta ci dice che, a temperatura fissata T ,

$$\frac{n_r}{n_s} = \frac{Be^{-\beta\varepsilon_r}}{Be^{-\beta\varepsilon_s}} = e^{-\beta\Delta\varepsilon}$$

cioè i livelli sono sempre meno popolati al crescere dell'energia. Vedremo, per l'atomo di idrogeno, che a temperatura ambiente è praticamente solo il primo livello ad essere popolato.

**Calore specifico
secondo Einstein**

Torniamo a calcolare l'energia media di ciascun oscillatore, come detto al capitolo II, essa

vale, per oscillatori lineari

$$\overline{H} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

da cui

$$u = 3N_B \overline{H}$$

cioè

$$C_V = \frac{\partial u}{\partial T} = 3N_A k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(h\nu/k_B T)}{[\exp(h\nu/k_B T) - 1]^2}$$

da cui è facile vedere che, come ci si poteva aspettare,

$$C_V \rightarrow 3R, T \rightarrow \infty$$

e, in accordo a principio di Nernst e dato sperimentale,

$$C_V \rightarrow 0, T \rightarrow 0.$$

Inadeguatezza del modello di Einstein

Il modello di Einstein unito alla quantizzazione di Planck sembrerebbe adeguato alla descrizione dei calori specifici. In realtà, come si può immaginare, esso è troppo grossolano perché non assegna alcuna correlazione tra i vari ioni, ciò ha, in effetti, un riscontro sperimentale, C_V va a 0 molto più rapidamente di quanto si osserva. La decrescenza è infatti esponenziale, mentre si trova che dovrebbe essere come T^3 .

Il fatto che i vari ioni debbano in qualche modo interagire è confermato dalla propagazione del suono attraverso una sbarra metallica (onde elastiche).

Modello di Debye

Fu Debye a fornire completa spiegazione dei fatti rilevati. Egli suppose i vari oscillatori legati elasticamente, cioè considerò le piccole oscillazioni degli ioni dalle posizioni di equilibrio del reticolo nel quale erano fissati dalle mutue interazioni (oscillatori accoppiati).

Se $V(x_1, \dots, x_N)$ è il potenziale del sistema degli N ioni, nell'approssimazione delle piccole oscillazioni

$$V(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} (x_i - x_i^0) (x_j - x_j^0)$$

Come sappiamo il secondo membro è una funzione quadratica e perciò, tramite una rotazione, si può ricondurre il sistema alla sovrapposizione di $3N$ oscillatori unidimensionali indipendenti di frequenze ν_i .

L'energia media dell'oscillatore i -esimo vale

$$\overline{H}_i = \frac{h\nu_i}{e^{\beta h\nu_i} - 1}$$

e l'energia totale vale

$$u = \sum_{i=1}^{3N} \overline{H}_i.$$

Congelamento degli oscillatori

Fissata una temperatura T , poniamo $\nu_T \doteq k_B T/h$, allora, supposto $\nu_{\min} < \nu_T < \nu_{\max}$, gli oscillatori a frequenza $\nu < \nu_T$ contribuiscono per un'energia $\overline{H}_i \approx k_B T$ (l'argomento dell'esponenziale sta vicino allo 0, al prim'ordine si ha $\exp(h\nu/k_B T) \approx 1 + h\nu/k_B T$). Al contrario, gli oscillatori a frequenza maggiore di ν_T contribuiscono per molto poco all'energia. Gli oscillatori a $\nu < \nu_T$ si dicono, di conseguenza, scongelati, gli oscillatori per cui $\nu > \nu_T$ sono invece congelati. La temperatura per cui tutti gli oscillatori sono scongelati si dice **temperatura di Debye**:

$$\Theta \doteq \frac{h\nu_{\max}}{T}$$

per $T > \Theta$ il calore specifico si avvicina a quello previsto dalla legge di Dulong e Petit.

Chiaramente nel modello di Einstein tutti gli oscillatori si congelavano e scongelavano contemporaneamente, questo comportava una rapida decrescenza a zero del C_V . Si può dimostrare (vedi *Appunti di Struttura della Materia*) che il modello di Debye prevede il corretto

andamento a 0 di C_V (legge del T^3).

III.5.3 I calori specifici dei gas

Vediamo adesso come l'ipotesi di quantizzazione dei livelli energetici (che esportiamo dall'oscillatore unidimensionale ai gas) dia una spiegazione dell'evidenza sperimentale riguardo ai calori specifici dei gas.

Gas monoatomici

Per i gas monoatomici non avevamo riscontrato palesi discrepanze tra modello classico ed esperienza. In effetti, essi sono formati da particelle libere alle quali, perciò, non si applicano le condizioni di quantizzazione di Bohr. In realtà le particelle sono vincolate a muoversi all'interno della scatola che racchiude il gas, perciò non sono libere. Possiamo discutere questo aspetto nel modello semplificato di gas unidimensionale. Dunque, le particelle siano costrette a muoversi entro un segmento di lato a . Allora

$$\oint p dq = nh$$

da cui

$$2a\sqrt{2mE_n} = nh$$

perciò

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} = n^2 E_1$$

preso $a = 1\text{cm}$, $m = 10^{-24}\text{g}$ si ha $E_1 \approx 10^{-18}\text{eV}$. Ora, per $n \gg 1$ $E_{n+1} - E_n \approx 2nE_1$. I livelli sufficientemente popolati sono quelli per cui $E_n \lesssim k_B T$ (energia di agitazione termica), cioè sono quelli per cui

$$n \lesssim \sqrt{\frac{k_B T}{E_1}}$$

perciò le distanze tra i livelli che ci interessano sono dell'ordine

$$\Delta E \lesssim \sqrt{E_1 k_B T}.$$

Questo implica che le condizioni $\Delta E \ll k_B T$ o $\Delta E \gg k_B T$ si traducono nelle seguenti

$$\sqrt{E_1} \ll \sqrt{k_B T} \text{ o } \sqrt{E_1} \gg \sqrt{k_B T},$$

se consideriamo che per $T = 1\text{K}$, $k_B T = (1/12000)\text{eV}$ abbiamo che

$$\sqrt{\frac{k_B T}{E_1}} \gg 1$$

da cui vale la prima condizione

$$\sqrt{E_1} \ll \sqrt{k_B T}$$

per cui il gas **non si accorge della quantizzazione** a nessuna temperatura, e questo è coerente con il fatto che il calore specifico rimanga costantemente pari a $3/2R$.

Gas biatomici

In un primo momento avevamo schematizzato ciascuna molecola come un manubrio rigido, allora l'hamiltoniana può essere separata come segue

$$H = H_{\text{tra}} + H_{\text{rot}}$$

L'hamiltoniana di traslazione è analoga a quella di cui sopra, essa non si accorge della quantizzazione e porta a ogni temperatura il contributo $3/2R$ al C_V .

Veniamo alla quantizzazione di H_{rot} , questa è l'energia nel sistema di centro di massa. Se supponiamo (per semplicità) eguali i due atomi abbiamo

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = mv^2$$

essendo, nel sistema di centro di massa $v_1 = v_2$. Si ha perciò

$$H_{\text{rot}} = \frac{(mvd)^2}{md^2} = \frac{L^2}{2I}$$

Ma dalla condizione di quantizzazione di Bohr,

$$L = n\hbar$$

troviamo

$$H_{\text{rot}} = \frac{n^2\hbar^2}{2I}$$

Come prima, per verificare gli effetti della quantizzazione, dobbiamo confrontare $k_{\text{B}}T$ con $\hbar^2/2I$. Per ogni gas biatomico, definiamo allora una temperatura caratteristica $T_{\text{rot}}^c \doteq \hbar^2/(2k_{\text{B}}I)$. Dunque, per $T \gg T_{\text{rot}}^c$, la quantizzazione viene persa, e ci si deve aspettare di ritrovare il valore classico per il contributo a C_V da H_{rot} , cioè R .

Invece, per temperature molto minori di quella critica definita, ci aspettiamo che C_V trovi un contributo tendente a 0 per $T \rightarrow 0$. Questo perché, a basse temperature, per calcolare u , possiamo riferirci a due soli livelli (se il terzo è abbastanza lontano). Posto allora $\Delta E = E_2 - E_1$, abbiamo

$$u = \mathcal{N}_A \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} = \mathcal{N}_A E_1 + N \frac{\Delta E e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}}$$

da cui

$$C_V^{\text{rot}} = R \left(\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T} \right)^2 e^{-\Delta E/k_{\text{B}}T}, \text{ per } T \ll \frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}$$

Non occorre addentrarci nei calcoli dei congelamenti o meno degli altri gradi di libertà (rotazione attorno alla congiungente, moto degli elettroni, manubrio sostituito da molla), il meccanismo è chiaro: si conteggiano i gradi di libertà i cui livelli energetici siano confrontabili con l'energia di agitazione termica.

La "vecchia meccanica quantistica" chiarisce perciò le incongruenze sui gradi di libertà che comparivano nella teoria classica.

III.6 L'ipotesi di de Broglie

III.6.1 Introduzione

Nelle sezioni precedenti, come del resto al capitolo II, abbiamo assistito alla crisi della fisica classica e al conseguente sviluppo di teorie ed ipotesi atte a spiegare i fatti sperimentali, ma totalmente in contrasto con i fondamenti della fisica classica stessa. D'altra parte, sia nella teoria della radiazione nera che nello studio dell'atomo di idrogeno secondo i postulati di Bohr, si è continuato a fare uso pesante di alcuni concetti della meccanica classica. Ci si chiede allora in che rapporto stanno la nascente meccanica quantistica e quella newtoniana o al massimo relativistica (vedi effetto Compton). La risposta a tale questione sarà possibile solo tra qualche tempo.

In effetti, il quadro della Old Quantum Mechanics non è ancora completo. Di questo si accorse de Broglie nel 1923. Nella teoria dell'effetto fotoelettrico, come nella teoria degli spettri di Bohr, si è ammesso che la luce potesse presentare, accanto all'inevitabile comportamento ondulatorio, aspetti di tipo prettamente corpuscolare. Il legame tra i due tipi di manifestazione fisica della luce è dato dalla costante di Planck, h . D'altronde, h interviene nell'ipotesi di Bohr-Sommerfeld, dove si ha a che fare con particelle. Inoltre nelle varie ipotesi di quantizzazione compaiono i numeri interi che nella fisica classica testimoniavano comportamenti ondulatori: onde in una corda tesa tra estremi fissi, interferenza o diffrazione. Risulta adesso naturale ipotizzare con de Broglie il percorso inverso a quello operato sulla luce: ci si chiede, dunque, se non sia possibile associare anche alle particelle un comportamento ondulatorio, così come alle onde si è dovuto legare aspetti di natura corpuscolare.

III.6.2 Ipotesi di de Broglie

Campi scalari
relativistici

Sia $\phi(\mathbf{x})$ un campo **scalare** relativistico, dove $\mathbf{x} = (ct, \mathbf{r})$, allora, se Λ indica la trasformazione

di Lorentz, troviamo

$$\phi'(\mathbf{x}') = \phi(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x}' = \Lambda \mathbf{x}$$

Consideriamo un'onda piana (complessa),

$$\phi(\mathbf{x}) = e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{x})}$$

dove

$$(y, x) = c^2 t_y t_x - \mathbf{r}_y \cdot \mathbf{r}_x.$$

Siccome $(\Lambda \mathbf{a}, \Lambda \mathbf{b}) = (\mathbf{a}, \mathbf{b})$, allora

$$\phi(\mathbf{x}) = e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{x})} = e^{-i(\Lambda \mathbf{k}, \Lambda \mathbf{x})} = e^{-i(\Lambda \mathbf{k}, \mathbf{x}')}$$

dal fatto che ϕ è scalare

$$\phi'(\mathbf{x}') = e^{-i(\mathbf{k}', \mathbf{x}')} = \phi(\mathbf{x}) = e^{-i(\Lambda \mathbf{k}, \mathbf{x}')}$$

perciò $\mathbf{k}' = \Lambda \mathbf{k}$ e \mathbf{k} è il **quadrivettore numero d'onda**.

**Quadrivettori
numero
d'onda ed
energia-impulso**

Ma a una particella è associato il quadrivettore energia-impulso $\mathbf{E} \doteq (E/c, \mathbf{p})$. Seguendo l'idea che a una particella sia associabile un'onda, possiamo ipotizzare il seguente legame tra quadrivettori

$$\mathbf{k} = \alpha \mathbf{E}$$

Allora

$$\phi(\mathbf{x}) = \exp[-i\alpha(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{x})]$$

**Lunghezza
d'onda di
de Broglie**

Se ora usiamo formalmente l'ipotesi di Einstein, troviamo

$$\omega \doteq \frac{E}{\hbar},$$

infine, siccome la pulsazione dell'onda è αE , concludiamo

$$\alpha = \frac{1}{\hbar}$$

e l'onda da associare a una particella diventa

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - Et)\right]$$

Se dall'ipotesi di Bohr-Einstein trovavamo la frequenza dell'onda associabile a una particella, adesso abbiamo un'ipotesi sulla lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{|\mathbf{p}|} = \frac{h}{p}$$

**Ipotesi di
de Broglie**

Si arriva alla formulazione della seguente ipotesi: *ad ogni particella è associata un'onda avente lunghezza d'onda pari a λ/p* . Inoltre, de Broglie pensò che dato l'insieme di tutte le orbite classiche della particella in un campo, quelle effettivamente percorribili avessero lunghezza pari a un numero intero di lunghezze d'onda, affinché la particella non andasse a interferire con se stessa. Quest'ultima idea rende conto dell'ipotesi di Bohr per le orbite circolari, ad esempio. Infatti,

$$2\pi r = n \frac{h}{p}$$

da cui

$$pr = L = n\hbar$$

Fin qui l'ipotesi ondulatoria è prettamente matematica, per verificarla ci occorrerebbe un esperimento in cui si potesse osservare l'interferenza di particelle.

Cominciamo col considerare una particella libera, la sua lunghezza d'onda risulterebbe

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

per un elettrone

$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{12.4}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$$

da cui per energia dell'ordine di 100 eV gli elettroni hanno lunghezza d'onda dell'ordine di quella dei raggi X.

Esperimento di Davisson e Germer

Consideriamo la riflessione dei raggi X da parte di un cristallo (**riflessione alla Bragg**). In un cristallo si hanno famiglie di piani paralleli sui quali sono sistemati in maniera regolare gli atomi.

Sia d la distanza tra i piani, il suo valore tipico è di 1 Å. Sperimentalmente si trova che osservando raggi X monocromatici riflessi specularmente (a un angolo pari a quello di incidenza θ) dal cristallo, si nota che la radiazione è riflessa solo per particolari valori di $\theta = \theta_1, \theta_2, \dots$

La figura che si raccoglie è cioè una figura di interferenza il che comporta che i raggi X sono onde. Infatti, se consideriamo i raggi paralleli riflessi da due piani consecutivi, la differenza di cammino ottico vale $2d \sin \theta$: perciò si avrà un massimo per

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

e un minimo per

$$2d \sin \theta = \frac{2n+1}{2}\lambda.$$

La stessa esperienza fu effettuata nel 1927 da Davisson e Germer sostituendo i raggi X con un fascio di elettroni monoenergetico. Quello che si ottenne fu una figura di interferenza dalla quale si poté ricavare il valore di λ per l'elettrone, verificando la legge prevista da de Broglie. Si ha perciò che l'ipotesi di de Broglie va oltre la speculazione matematica, ma riflette una realtà fisica effettiva. Il lavoro di de Broglie costituisce il distacco più netto dalla fisica classica e apre l'orizzonte alla moderna meccanica quantistica.

Si tratta ora di capire come conciliare il dualismo onda-particella in uno schema teorico che sicuramente deve andare oltre la giustapposizione di teorie classiche e ipotesi innovative che hanno caratterizzato la Old Quantum Mechanics, così come l'abbiamo attraversata noi: dal 1905 e al 1925.

III.7 Esperimenti di interferenza con un singolo fotone

Esperimento di Young

Consideriamo un fascio di luce monocromatica che incida su uno schermo perpendicolare alla direzione di propagazione della luce. Nello schermo siano praticate due fenditure A e B sottili e molto vicine. Da ciascuno foro si ha diffrazione, nella zona in cui si ha illuminazione da ambedue i fori si ha ovviamente interferenza. Raccogliamo la figura d'interferenza su una lastra fotografica parallela allo schermo, a grande distanza da esso. L'esperimento fatto prova la natura ondulatoria della luce (esperimento di Young).

Interpretazione corpuscolare

D'altra parte la luce è costituita da fotoni, sicché deve essere possibile capire che accade in termini di fotoni. La cosa più naturale da dire è che nelle regioni in cui si hanno massimi di interferenza giungono un grande numero di fotoni, mentre nelle zone di minimo arrivano fotoni in numero molto minore, addirittura nullo. Se ne potrebbe ricavare l'idea che l'interferenza sia dovuta all'interazione dei diversi fotoni.

Esperimenti con un singolo fotone

Vediamo allora di diminuire l'intensità del fascio incidente (che è proporzionale al numero di fotoni) finché non si abbia in media un solo fotone nel percorso. Adesso dobbiamo aumentare il tempo di esposizione della lastra per capire cosa succede: infatti, dopo un breve tempo avremmo solo un insieme di *puntini* (punti in cui il fotone è arrivato e ha impressionato la lastra) disposti praticamente a caso. Dopo un tempo più lungo, invece, si riscontra sperimentalmente una figura analoga a quella di prima. Anche se un solo fotone per volta si trova nel tratto tra schermo e lastra, si ottiene interferenza. La cosa appare sconcertante. Infatti, secondo il modello corpuscolare, ogni fotone passa da A o da B e non esistono alternative. Se allora passa da A, per il tempo in cui esso è in volo, il foro B è come se fosse tappato. Lo stesso avviene per A, quando il fotone passa da B. In media, siccome il tempo di esposizione è lungo, il fotone passerà per lo stesso numero di volte da A o da B. La fotografia disegnerà la storia intera del processo (non distingue l'istante in cui ciascun fotone

è arrivato), e dovrà essere equivalente alla sovrapposizione di due figure di diffrazione centrate sulle proiezioni di A e B. Ma come abbiamo visto questa interpretazione è in disaccordo con l'esperienza. Si parla allora di **interferenza da un singolo fotone**.

Stato di un sistema

Prima di proseguire conviene introdurre il concetto di **stato** di un **sistema**. In fisica classica, per esempio, lo stato di una particella a un certo istante è dato da posizione e velocità. Nella fisica quantistica, invece, siccome non sappiamo neppure distinguere il percorso che ha seguito un fotone come qualsiasi altra particella, la definizione dello stato appare molto più difficile. Si conviene allora di considerare come stato del sistema tutte le informazioni che occorrono per **riprodurlo**. Lo stato sarà dato da un insieme di parametri controllabili, in un certo senso, classicamente, nell'esperimento di Young, natura della sorgente, forma dei fori, loro distanza...

Detto questo, nell'esperienza con un singolo fotone, si hanno due stati: **A** con il foro B tappato e **B** con il foro A tappato. Nello stato **A** si ha diffrazione centrata su A, nello stato **B** si ha diffrazione centrata su B, ma lo stato **C** in cui entrambi i fori sono aperti, non coincide semplicemente con "un po' **A** e un po' **B**", è qualcosa di più complesso che **deve** avere a che fare con **A** e **B** dato che la figura di interferenza è modulata da quella di diffrazione.

Misura e perturbazione dello stato

La cosa interessante è che sperimentalmente è possibile, nell'esperimento di Young, effettuare una misura che di volta in volta evidenzia il foro da cui è passato il fotone. Vedremo che questo avrà però pesanti implicazioni. Supponiamo di collocare due specchi mobili davanti ad A e B di modo che il rinculo dello specchio mostri da quale foro è passato il fotone. Ebbene, una volta fatto questo, posti in grado di sapere il percorso della luce ogni volta, **perdiamo la figura di interferenza**, per ottenere la sovrapposizione di due figure di diffrazione. La presenza dell'apparato di misura modifica lo stato: A e B aperti non è più **C**. Capire perché la misura ha perturbato il sistema è semplice. Gli specchi che rinculano oscillano e come tali non costituiscono più sorgenti coerenti.

Abbiamo dunque introdotto un aspetto molto importante: le misure perturbano lo stato del sistema, modificandolo.

III.8 Il principio di indeterminazione di Heisenberg

III.8.1 Esperimenti concettuali

Nella descrizione dell'esperimento di Young a un singolo fotone, abbiamo detto che era possibile *misurare* il passaggio del fotone da un foro o dall'altro (il risultato essendo semplicemente 0 o 1), ma che allora non era possibile osservare la figura d'interferenza. Viceversa, l'osservazione della figura d'interferenza precludeva l'opportunità di decidere circa il percorso del fotone.

Sembra allora che esistano quantità che non siano misurabili contemporaneamente. Tali quantità si dicono **incompatibili**. Nella fisica classica tutte le grandezze sono compatibili, essendo possibile perturbare tanto poco quanto si vuole un sistema (vedremo che ciò non è possibile nella nuova teoria a causa della quantizzazione, per esempio l'assorbimento di luce causerà sempre un aumento finito dell'energia, almeno di $h\nu$).

Esperimento con la fenditura

L'esempio principe di grandezze incompatibili è dato da posizione e impulso coniugato, x e p_x . Supponiamo per esempio di avere un dispositivo che produce particelle con impulso $p_y = p$, $p_x = p_z = 0$. Dato questo **stato** del sistema, in un **determinato istante** (ci interessano misure simultanee), vogliamo conoscere la posizione lungo x della particella. Un metodo semplice è quello di introdurre uno schermo nel piano xz a una y fissata, con un foro ad altezza x di ampiezza a . Le particelle che attraversano il foro avranno ascissa tra x e $x + a$. Dire che l'impulso p_x è ancora nullo è però sbagliato. Infatti, nell'attraversare la fenditura la particella ha subito diffrazione e perciò è stata deviata di un angolo θ rispetto a y . Se trascuriamo la presenza dei massimi di ordine diverso da 0 nella diffrazione, possiamo solo dire che la particella è stata deflessa entro un angolo tale che $a \sin \theta_{\max} = \lambda$ (essendo θ_{\max} l'angolo a cui si ha il primo minimo), perciò, per piccole deflessioni

$$\theta_{\max} = \frac{\Delta p_x}{p} = \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{pa}$$

da cui si ottiene, essendo $a = \Delta x$

$$\Delta x \Delta p_x \approx h.$$

**Esperimento con
il microscopio
di Heisenberg**

Un altro **gedankenexperimente** che possiamo immaginare è quello di illuminare la particella in moto, a $p_x = p$ fissato, raccogliere l'immagine tramite un microscopio e risalire in questo modo alla posizione x . Sia l_1 la distanza dell'asse x dal microscopio, il cui asse ottico sia parallelo a y . Sia l_2 la distanza della lente dalla lastra fotografica su cui raccogliamo il fotone emesso dalla particella illuminata. Come è noto, a causa della diffrazione, ogni strumento ottico ha un potere risolutivo limitato, sicché ciascun oggetto puntiforme dà un'immagine che è in realtà una centrica di diffrazione di ampiezza $\lambda l_2/d$, essendo d il diametro della lente. Quest'ultimo aspetto, a livello corpuscolare, si interpreta come segue: un singolo fotone impressiona la lastra in un determinato punto, la posizione del fotone sulla lastra può essere assunta come asse della centrica di diffrazione, essa avrà ampiezza $\lambda l_2/d$ che comporterà una corrispondente incertezza sulla posizione dell'oggetto che ha emesso il fotone in questione: $\Delta x = \lambda l_1/d$. Ora l'impulso del fotone ha un'incertezza nella direzione x poiché non è nota la sua traiettoria effettiva

$$\frac{\Delta p_{\gamma x}}{p_{\gamma x}} = \lambda \frac{\Delta p_{\gamma x}}{h} = \frac{d}{l_1}$$

da cui

$$\Delta p_{\gamma x} \approx \frac{d}{\lambda l_1} h$$

dalla conservazione dell'impulso, per la propagazione dell'errore,

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \frac{d}{\lambda l_1} \frac{\lambda l_1}{d} = h.$$

III.8.2 Il principio di indeterminazione

In entrambi i casi si ottiene che il prodotto degli errori sulle misure simultanee di x e del suo momento coniugato vale circa h . Si ha perciò che è impossibile misurare con precisione elevata quanto si vuole le due grandezze e che meglio si conosce una quantità peggio si conosce l'altra, al limite che se una delle due è del tutto nota l'altra è indeterminata (nell'esperimento di Young sappiamo che i fotoni hanno una certa direzione e ne conosciamo la lunghezza d'onda, segue che ne conosciamo completamente l'impulso, di conseguenza non ne conosciamo affatto la posizione: passano da entrambe le fenditure!?).

Nei due esperimenti concettuali descritti, si ricava il **principio di indeterminazione di Heisenberg**, secondo il quale, appunto, $\Delta x \Delta p_x \gtrsim h$. Ricaveremo in seguito rigorosamente, posti alcuni assiomi, questo risultato.

Realtà e misure

In meccanica quantistica l'inesistenza della traiettoria è qualcosa che va al di là del semplice fatto che **noi** non siamo in grado di rilevarla. Infatti, se la traiettoria esistesse in realtà, ma ci fosse solo un problema nel misurarla, nell'esperimento di Young a intensità minima, i fotoni, seguendo un ben preciso percorso, dovrebbero passare da questa o dall'altra fenditura e perciò non si dovrebbe avere interferenza, ma giustapposizione di figure di diffrazione. Il problema non è relegato solo alla nostra impossibilità di effettuare una misura con determinata precisione, ma è che realmente non è definita una traiettoria (non solo **noi** non sappiamo dove sta un elettrone nell'esperimento di Davisson e Germer - o un fotone nell'esperimento di Young, ma nemmeno **lui** lo sa).

I postulati della meccanica quantistica

In questo lungo capitolo viene sviluppato il formalismo della meccanica quantistica attraverso l'esposizione di tutti i suoi postulati. La formulazione matematica è a livello di un corso del terzo anno, si richiede soltanto la conoscenza elementare degli spazi di Hilbert e degli operatori in tali spazi. Giocoforza, questo limita il rigore matematico dell'esposizione (ad esempio nelle autoaggiunzioni e nel domain problem), nondimeno approfondiremo le questioni matematiche trascurate (e non sono poche) nel corso di Meccanica Quantistica (il cui quaderno è in lavorazione).

IV.1 Il principio di sovrapposizione e le sue conseguenze

In questo capitolo introdurremo il formalismo della meccanica quantistica, guidati dai concetti appresi nello studio, per lo più fenomenologico, della vecchia teoria.

Il concetto di sovrapposizione

Come per i fotoni, ci è necessario introdurre - per la descrizione degli stati - uno spazio vettoriale complesso. Se l'ambiente della meccanica classica era lo spazio delle fasi, nella meccanica quantistica, imposto il concetto di linearità, o, ed è lo stesso, di **sovrapposizione**, si è forzati ad ambientare la *nuova* fisica in uno spazio vettoriale. Così, ad ogni stato del sistema si postula che corrisponda un **raggio** dello spazio vettoriale, cioè un insieme di vettori proporzionali (secondo una costante complessa).

Nello spazio considerato introduciamo un prodotto scalare hermitiano. Adesso, andiamo a completare lo spazio indotto nella topologia indotta dal prodotto scalare: in questo modo lo spazio che occorre alla descrizione degli stati è uno spazio di Hilbert, \mathcal{H} , nel quale l'insieme dei raggi rappresentanti stati fisicamente realizzabili è denso. Assumeremo, inoltre, che \mathcal{H} sia separabile.

In seguito a quanto discusso a proposito del principio di indeterminazione di Heisenberg, rinunciamo subito ad avere a priori - per tutte le quantità misurabili - valori precisi. Identificheremo allora gli stati tramite le rispettive statistiche. Due apparati preparano lo stesso stato se le statistiche su tutte le possibili misure sono le stesse.

La portata più grande del principio di sovrapposizione, sta nel fatto che due stati diversi possono interferire tra loro. Perciò, nell'esperimento di Young per singolo fotone, lo stato in cui sono aperte entrambe le fenditure (che avevamo chiamato stato **C**) è rappresentato dalla somma in \mathcal{H} dei vettori $\psi_{\mathbf{A}}$ e $\psi_{\mathbf{B}}$ rappresentanti, ordinatamente, **A** e **B**. Cioè lo stato **C** ha come vettore rappresentativo $\psi_{\mathbf{C}} = \psi_{\mathbf{A}} + \psi_{\mathbf{B}}$. Nel dire questo abbiamo ammesso che almeno tutte le combinazioni lineari finite di vettori appartenenti a raggi che rappresentano stati possibili del sistema siano, esse stesse, stati possibili del sistema.

Osservabili

Chiamiamo **osservabili** le grandezze che possono essere misurate su un sistema: saranno esempi di osservabili la posizione, l'impulso, l'energia, il momento angolare e in generale tutte le funzioni $f(p, q)$. Col termine osservabile indicheremo in seguito anche lo strumento che serve ad operare la misura. Conveniamo (senza però eccessiva rigidità) di usare la seguente notazione, già parzialmente introdotta: con lettere corsive maiuscole indichiamo le osservabili, con lettere maiuscole e in grassetto gli stati del sistema e con lettere greche i vettori dello spazio \mathcal{H} . Allora, fissato lo stato **A** del sistema esso sarà rappresentato dal vettore $\psi_{\mathbf{A}}$ o, più sinteticamente, se non si dà luogo ad equivoci, ψ . Se adesso consideriamo l'osservabile B possiamo misurare quanto vale B per il sistema nello stato **A**: diremo impropriamente che

misuriamo B su ψ (l'abuso è che la corrispondenza stati vettori non è univoca).

Spettro Data una osservabile, chiamiamo **spettro** di quell'osservabile, l'insieme dei valori che può assumere su tutte le possibili misure effettuabili (su tutti gli stati del sistema). Gli elementi dello spettro si chiamano **autovalori** e verranno indicati con lettere corsive. Per esempio, lo spettro dell'energia E di un oscillatore armonico è costituito da tutti i valori $nh\nu$, lo spettro della coordinata q è invece compreso in un intervallo reale \dots

Come già accennato, il risultato della misura di una osservabile A su uno stato qualsiasi di un sistema non è in generale noto a priori, ma è regolato semmai da una certa distribuzione (continua o discreta a seconda dello spettro) di probabilità: perciò nell'esperimento di Young con singolo fotone non è a priori detto che nello stato con due fenditure aperte si ottenga il movimento di uno specchietto o dell'altro, ma si trova che i due esiti hanno probabilità $1/2$ di verificarsi.

Autostati e autovettori Chiamiamo invece **autostati** di A quegli stati sui quali il risultato della misura è determinato a priori. I vettori rappresentativi di un autostato si dicono **autovettori**. Un autostato di A corrispondente all'autovalore a_i (per il momento ci limitiamo al caso di spettro discreto rinviando a dopo ogni discussione in merito a quando questo si verifica, abbiamo comunque esempi in cui accade) è uno stato del sistema per il quale la misura di A sul sistema in quello stato dà come risultato il valore a_i . Scriveremo, se ψ è rappresentativo di un autostato relativo ad a_i ,

$$P_A^i(\psi) = 1$$

cioè la probabilità di trovare il risultato i -esimo, cioè a_i , misurando A su uno stato rappresentato dal vettore ψ è 1.

Autostati a un certo autovalore, cui corrispondano autovettori indipendenti si dicono degeneri; viceversa, autostati cui corrispondano autovettori il cui spazio generato (**autospatio**) abbia dimensione 1 sono detti non **degeneri**.

Assumeremo che ogni osservabile A ammetta un insieme di autovettori che sia un set completo in \mathcal{H} .

IV.1.1 Osservabili a spettro discreto

Nel corso di questa sezione esamineremo in dettaglio il caso discreto. Rimandiamo a più tardi la trattazione di spettri continui che reca ad alcune difficoltà.

Probabilità dei risultati di una misura

In generale per ogni stato, se ψ è il suo vettore rappresentativo, si ha che

$$\sum_i P_A^i(\psi) = 1$$

Torniamo un attimo alla Old Quantum Mechanics, Born propose come significato della funzione d'onda di de Broglie $\Psi(x, t)$ il fatto che il suo modulo quadrato indicasse la probabilità di trovare la particella al tempo t nell'intervallo tra x e $x + dx$ (fatto che sottintendeva che l'integrale su \mathbb{R} di Ψ fosse 1). Cioè, presa l'osservabile Q , posizione, la probabilità di misurare Q tra x e $x + dx$ vale

$$P_Q^x(\Psi) = \Psi^* \Psi$$

che è una forma hermitiana.

Usiamo allora il prodotto scalare introdotto in \mathcal{H} per porre il seguente assioma

$$P_A^i(\psi) = (\psi, K_A^i \psi)$$

dove K_A^i è una trasformazione lineare di \mathcal{H} . Conveniamo di operare con vettori di norma unitaria, altrimenti dovremmo porre

$$P_A^i(\psi) = \frac{(\psi, K_A^i \psi)}{(\psi, \psi)}$$

Vettore nullo. Fase

Si deve notare che il vettore nullo **non rappresenta alcuno stato fisico del sistema**, poiché per ogni osservabile A per ogni suo valore dello spettro

$$P_A^i = 0$$

Inoltre, si presti attenzione al fatto che anche lavorando con vettori di norma 1 a ogni stato sono associati infiniti vettori, basta infatti moltiplicare per una fase $\exp(i\alpha)$ qualunque.

Interpretazione probabilistica della sovrapposizione

Consideriamo combinazioni lineari finite (almeno per ora) di autovettori ψ_1, \dots, ψ_n relativi agli autovalori a_1, \dots, a_n di A . Preso allora il vettore normalizzato opportunamente

$$\psi = c_1\psi_1 + \dots + c_n\psi_n$$

postuliamo che i possibili risultati (secondo una certa probabilità) della misura di A sullo stato ψ sono $o a_1, o a_2, \dots o a_n$.

Indipendenza lineare degli autovettori di autovalori distinti

Prendiamo allora un autostato degenere di A all'autovalore a_k . Presa una qualunque combinazione lineare ψ di vettori nell'autospazio relativo ad a_k , per l'assioma enunciato, la misura di A su ψ deve dare come risultato a_k , perciò anche ψ è autovettore di a_k e perciò (come è ovvio geometricamente) appartiene all'autospazio considerato. Se ne conclude che autospazi relativi ad autovalori degeneri sono algebricamente chiusi.

Siano ora ψ_1, \dots, ψ_n autovettori relativi ad autovalori distinti dell'osservabile A . Ci chiediamo se essi sono linearmente indipendenti, imponiamo

$$c_1\psi_1 + \dots + c_n\psi_n = 0$$

e sia almeno $c_k \neq 0$, rinumerando, poniamo $c_1 \neq 0$, abbiamo

$$\psi_1 = -\frac{c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n}{c_1}$$

ambo i membri debbono essere diversi da 0, ma per il postulato di prima, avremmo che A misurato su ψ_1 dà come risultato uno tra $\{a_2, \dots, a_n\}$ il che è assurdo. Ne consegue che autovettori relativi ad autovalori diversi sono linearmente indipendenti.

Calcolo della probabilità $P_A^i(\psi)$

Prendiamo ora un'osservabile e un set completo $\{\psi_k\}$ di suoi autovettori normalizzati, $(\psi_k, \psi_k) = 1$ (la cui esistenza è stata assunta come postulato). Andiamo a calcolare $P_A^i(\psi)$, con ψ normalizzato.

Supponiamo che l'autovalore i -esimo sia non degenere. Ortogonalizzato il set completo, scriveremo allora, supponendo K_A continuo (perciò tale dovrà essere P_A^i)

$$P_A^i(\psi) = \sum_{m,l} c_m^* (\psi_m, K_A \psi_l) c_l = \sum_{m,l} c_m^* A_{ml}^i c_l$$

dove per ogni coppia m, l si è definito

$$A_{ml}^i = (\psi_m, K_A \psi_l)$$

che è una matrice a un'infinità numerabile di entrate. Vogliamo calcolare A_{ml}^i . Cominciamo con lo scegliere $m = l \doteq i$, abbiamo

$$1 = P_A^i(\psi_i) = A_{ii}^i.$$

Molto semplice è anche il caso $m = l \neq i$, perché si ha

$$0 = P_A^i(\psi_m) = A_{mm}^i.$$

Prendiamo ora $\varphi = b_i\psi_i + b_m\psi_m$ con $m \neq i$. La norma di φ sia N , perciò poniamo $\psi \doteq \varphi/N$ e calcoliamo

$$0 \leq P_A^i(\psi) = \frac{|b_i|^2}{N^2} + \frac{b_m^* A_{mi} b_i}{N^2} + \frac{b_i^* A_{im} b_m}{N^2}$$

da cui

$$0 \leq |b_i|^2 + b_m^* A_{mi}^i b_i + b_i^* A_{im}^i b_m$$

per ogni b_i e b_m complessi. Sia, allora $b_i = \varepsilon \in \mathbb{R}$, ne ricaviamo

$$0 \leq \varepsilon^2 + \varepsilon (b_m^* A_{mi}^i + b_m A_{im}^i)$$

affinché il polinomio in ε sia sempre maggiore di 0 dobbiamo imporre

$$b_m^* A_{mi}^i + b_m A_{im}^i = 0$$

per ogni b_m . Scegliendo perciò $b_m = i$ (unità immaginaria) e $b_m = 1$ troviamo

$$\begin{cases} A_{im}^i + A_{mi}^i = 0 \\ A_{im}^i - A_{mi}^i = 0 \end{cases}$$

da cui $A_{im}^i = A_{mi}^i = 0$.

Per completare la matrice non ci resta che considerare $m, l \neq i$. Prendiamo ancora $\varphi = b_l \varphi_l + b_m \varphi_m$; normalizziamo, troviamo $\psi \doteq \varphi/N$ e calcoliamo

$$0 = P_A^i(\psi) = b_l^* A_{lm}^i b_m + b_m^* A_{ml}^i b_l,$$

scegliamo $b_l = \varepsilon \in \mathbb{R}_0$ e troviamo

$$A_{lm}^i b_m + b_m^* A_{ml}^i = 0$$

di nuovo, preso successivamente $b_m = i, b_m = 0$, concludiamo che $A_{ml}^i = A_{lm}^i = 0$.

L'intera matrice di K_A è nulla tranne nel posto (i, i) dove vale 1. Simbolicamente

$$A_{ml}^i = \delta_{im} \delta_{ml}$$

Si ha perciò che

$$P_A^i(\psi) = |c_i|^2$$

dove $c_i = (\psi_i, \psi)$, infine

$$P_A^i(\psi) = |(\psi_i, \psi)|^2.$$

Adesso calcoliamo

$$0 = P_A^i(\psi_k) = |(\psi_i, \psi_k)|^2$$

da cui autovettori relativi ad autovalori distinti sono ortogonali (ne avevamo già dimostrato l'indipendenza).

Ci chiediamo che cosa accade se l'autovalore i -esimo è degenere. In questo caso, esisterà un certo numero, finito o infinito di vettori ψ_j^i , numerati da j , appartenenti all'autospazio dell'autovalore i -esimo. Restano allora i fatti seguenti: $A_{ml}^i = 0$ se $m, l \neq i$, $A_{j^i j^i}^i$. Ma che accade per gli elementi $j^i \neq k^i$?

$$\begin{aligned} 1 &= P_A^i(\psi) = \frac{1}{N^2} (|b|^2 + |c|^2 + b^* A_{j^i k^i}^i c + c^* A_{k^i j^i}^i b) = 1 + \frac{b^* A_{j^i k^i}^i c + c^* A_{k^i j^i}^i b}{N^2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow 0 = b^* A_{j^i k^i}^i c + c^* A_{k^i j^i}^i b \end{aligned}$$

Se ne deduce, come prima, $A_{j^i k^i}^i = A_{k^i j^i}^i$, cioè su ogni autospazio A^i dà la matrice identica.

Preso il set ortonormale completo di \mathcal{H} , $\{\psi_k\}$ consideriamo ancora i vettori appartenenti a un autospazio degenere, sia esso l' i -esimo. I vettori del set che appartengono all'autospazio considerato, $\{\psi_j^i\}$ ne formano ovviamente una base ortonormale. Infatti, se esistesse un vettore dell'autospazio i ortogonale a tutti i vettori ψ_j^i , esso sarebbe anche ortogonale a tutti i vettori del set non appartenenti all'autospazio e perciò sarebbe ortogonale a tutto il set, il che è assurdo.

**Corrispondenza
di \mathcal{H} con ℓ^2**

Possiamo esprimere ogni vettore dello spazio \mathcal{H} in serie degli $\{\psi_j^{(i)}\}$, **sviluppo standard** di ψ :

$$\psi = \sum_{i,j} c_j^{(i)} \psi_j$$

di modo che, se ψ è normalizzato,

$$P_A^i(\psi) = \sum_j |c_j^{(i)}|^2$$

e che

$$1 = \sum_i P_A^i(\psi) = \sum_{i,j} |c_j^{(i)}|^2$$

da cui le componenti nello sviluppo standard di ψ sono una sequenza appartenente a ℓ^2 , si ha

cioè che

$$\mathcal{H} \ni \psi \mapsto \{c_k\} \in \ell^2$$

dove abbiamo abbandonato l'esplicitazione degli autovalori degeneri. Chiamiamo Ω_A la corrispondenza indotta dall'osservabile A (nella base $\{\psi_k\}$ indotta, appunto, da A) tra \mathcal{H} e ℓ^2 . Ci proponiamo di studiare Ω_A .

**Linearità e
invertibilità
di Ω_A**

Cominciamo col notare che si tratta di un'applicazione lineare, poiché, per ogni k

$$c_k = (\psi_k, \psi)$$

inoltre, l'immagine di Ω_A è tutto ℓ^2 . Infatti, presa una qualunque sequenza $\{c_k\}$ il vettore

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k$$

appartiene a \mathcal{H} per la completezza del set. Veniamo a calcolare il kernel dell'applicazione, sia $\psi \in \ker \Omega_A$ allora

$$\forall k \quad (\psi_k, \psi) = 0$$

ma $\{\psi_k\}$ è denso in \mathcal{H} perciò $\psi = 0$. Ne deriva che Ω_A è un isomorfismo tra \mathcal{H} e ℓ^2 . Vediamo che si tratta di una isometria: per la continuità del prodotto scalare

$$\begin{aligned} (\psi, \phi) &= \left(\sum_k c_k \psi_k, \sum_j c_j \psi_j \right) = \sum_k c_k^* \left(\psi_k, \sum_j c_j \psi_j \right) = \sum_{k,j} c_k^* c_j (\psi_k, \psi_j) = \\ &= \sum_{k,j} c_k^* c_j = (\Omega_A \psi, \Omega_A \phi)_{\ell^2} \end{aligned}$$

**Continuità e
unitarietà di Ω_A**

Vediamo che Ω_A è limitato, sia $\varphi \in \mathcal{H}$ di norma N

$$\|\Omega_A \varphi\|_{\ell^2} = N^2 \sum |c_k|^2 = N^2$$

da cui Ω_A ha norma unitaria. Si può perciò considerare senza problemi l'aggiunta di Ω_A :

$$(\psi, \psi) = (\Omega_A \psi, \Omega_A \psi)_{\ell^2} = (\psi, \Omega_A^+ \Omega_A \psi)$$

ne segue che per ogni $\psi \in \mathcal{H}$

$$(\psi, \Omega_A^+ \Omega_A \psi - \psi) = 0$$

sicché si ricava la fondamentale

$$\Omega_A^+ \Omega_A = \mathbb{I}$$

siccome Ω_A è invertibile, possiamo moltiplicare ambo i membri a destra per Ω_A^{-1} e a sinistra per Ω_A in modo che

$$\Omega_A \Omega_A^+ = \mathbb{I}$$

e, infine,

$$\Omega_A \Omega_A^+ = \Omega_A^+ \Omega_A = \mathbb{I}$$

da cui, e concludiamo, Ω_A è **unitario**.

**Cambiamenti
di base**

Infine, date due basi, ci si può chiedere come cambia la rappresentazione di ψ passando dall'una all'altra. Date due osservabili A e B , dotate dei s.o.n.c. $\{\psi_k\}$, $\{\phi_k\}$ rispettivamente, si ha

$$c_k = (\psi_k, \psi) = \left(\psi_k, \sum_n (\phi_n, \psi) \phi_n \right) = \sum_n (\psi_k, \phi_n) (\phi_n, \psi) = \sum_n (\psi_k, \phi_n) b_n$$

da cui la rappresentazione c_k nella base di A di ψ si ottiene dalla moltiplicazione righe per colonne della matrice (infinita numerabile) (ψ_k, ϕ_n) col vettore (infinito numerabile) b_n .

**Relazione di
completezza**

Prima di chiudere definiamo il seguente operatore di \mathcal{H} , presi $\varphi, \zeta \in \mathcal{H}$, per ogni $\psi \in \mathcal{H}$

$$(\varphi \circ \zeta) \psi = (\zeta, \psi) \varphi.$$

L'operatore è certamente limitato,

$$\|(\varphi \circ \zeta) \psi\| \leq |(\zeta, \psi)| \|\varphi\| \leq (\|\varphi\| \|\zeta\|) \|\psi\|$$

e grazie ad esso possiamo scrivere, dato un s.o.n.c. $\{\psi_k\}$

$$\psi = \sum_k (\psi_k, \psi) \psi_k = \sum_k (\psi_k \circ \psi_k) \psi$$

ciò vale la **relazione di completezza**,

$$\sum_k \psi_k \circ \psi_k = \mathbb{I}.$$

IV.1.2 Operatori associati alle osservabili a spettro discreto

Abbiamo detto che fisicamente le osservabili sono caratterizzate dall'esistenza di un insieme completo di stati sui quali la misura dell'osservabile è determinata a priori. Vogliamo vedere il ruolo che rivestono le osservabili a spettro discreto nel formalismo che abbiamo delineato nella sezione precedente.

Definizione di \hat{A} Sia A un'osservabile, associamo ad A l'operatore \hat{A} di \mathcal{H} che definiamo sul set ortonormale di autostati di A $\{\psi_k\}$ nel modo (naturale) seguente

$$\hat{A}\psi_k \doteq a_k \psi_k$$

dove a_k è l'autovalore dello spettro di A relativo all'autospazio cui appartiene ψ_k . Notiamo che la definizione posta non dipende dal set di autovettori scelto, infatti su ogni autospazio l'operatore coincide con $a_k \mathbb{I}$. Per linearità definiamo \hat{A} sulle combinazioni lineari finite del set considerato, di modo che il dominio dell'operatore, che indichiamo con D_A , è esteso a un denso in \mathcal{H} . Vediamo quando è possibile estendere il dominio ad \mathcal{H} : la norma di \hat{A} sull'insieme delle combinazioni finite deve essere limitata, cioè

$$\frac{\|\hat{A} \sum_{k=1}^n c_k \psi_k\|^2}{\sum |c_k|^2} = \frac{\|\sum_{k=1}^n c_k a_k \psi_k\|^2}{\sum |c_k|^2} = \frac{\sum_{k=1}^n a_k^2 |c_k|^2}{\sum |c_k|^2}$$

che è limitata se $|a_k| \leq M$ per ogni k . È un fatto che la limitatezza dello spettro sia in generale falsa, basti pensare allo spettro dell'energia di un oscillatore armonico unidimensionale, perciò di solito si avrà $D_A \neq \mathcal{H}$ e ci si dovrà accontentare del fatto che, comunque, $(D_A)^a = \mathcal{H}$.

Dal punto di vista fisico si dovrebbe anzi osservare che questi aspetti patologici derivano solo dalla trattazione matematica che è, evidentemente, non del tutto adeguata: gli strumenti di misura (che abbiamo detto coincidono con le osservabili) hanno sempre scala limitata e non ha alcun senso parlare di grandezze infinite.

Hermiticità di \hat{A} Ma veniamo alle caratteristiche di \hat{A} . Nel dominio di definizione calcoliamo

$$\begin{aligned} (\psi, \hat{A}\varphi) &= \left(\psi, \sum_k a_k (\psi_k, \varphi) \psi_k \right) = \sum_k a_k (\psi_k, \psi)^* (\psi_k, \varphi) = \left(\sum_k a_k (\psi_k, \psi) \psi_k, \varphi \right) = \\ &= (\hat{A}\psi, \varphi) \end{aligned}$$

da cui $\hat{A} = \hat{A}^+$, cioè \hat{A} è **hermitiano** o, se \hat{A} è limitato, **autoaggiunto**.

Autovalori e autovettori di \hat{A} Sappiamo che tutti gli autovalori dell'osservabile A , cioè i valori del suo spettro fisico $\{a_k\}$ sono, per definizione di \hat{A} , autovalori di \hat{A} agli autovettori ψ_k che rappresentano i corrispondenti autostati. La terminologia usata nelle definizioni di cui alla prima sottosezione erano giustificate da questo.

Andiamo a calcolare eventuali altri autovalori di \hat{A}

$$\hat{A}\varphi = b\varphi,$$

prendiamo $\varphi \in D_A$ e sviluppiamolo in serie

$$\hat{A} \sum_k b_k \psi_k = \sum_k c_k b_k \psi_k = \sum_k c_k b \psi_k$$

l'ultima eguaglianza, dall'ortonormalità del set, implica

$$c_k b_k = c_k b \Rightarrow b_k = b$$

cioè gli autovalori di \hat{A} sono tutti e soli gli autovalori di A .

Operatori autoaggiunti come osservabili

D'altra parte ogni operatore hermitiano F ha autovalori reali, infatti sia b autovalore di F e $\varphi \neq 0$ autovettore relativo a b , allora

$$(b\varphi, \varphi) = (F\varphi, \varphi) = (\varphi, F\varphi) = (\varphi, b\varphi)$$

cioè

$$b^* (\varphi, \varphi) = b (\varphi, \varphi)$$

da cui, essendo φ non nullo, $b^* = b$.

Sappiamo che se F ha spettro puramente discreto i suoi autovettori sono un set completo di \mathcal{H} . Perciò è lecito postulare che ogni operatore autoaggiunto a spettro puramente discreto è associata una osservabile. Comunque, vedremo in seguito che sarà lecito elevare al rango di osservabili anche tutti gli altri operatori autoaggiunti...

Valor medio di \hat{A} e di A

Infine, interpretiamo fisicamente l'operatore osservabile. In apertura abbiamo detto che esso riproduce matematicamente il concetto fisico di osservabile, dimostriamolo. Calcoliamo il valor medio (*matematico*) di \hat{A}

$$\begin{aligned} (\psi, \hat{A}\psi) &= \left(\sum_k c_k \psi_k, \sum_j a_j c_j \psi_j \right) = \sum_{j,k} c_k^* a_j c_j (\psi_k, \psi_j) = \sum_{j,k} c_k^* a_j c_j \delta_{kj} = \\ &= \sum_k a_k |c_k|^2 = \sum_k a_k P_A^k(\psi) = \bar{A} \end{aligned}$$

cioè il valor medio - matematico - di \hat{A} è pari al valor medio - fisico - di A sullo stato ψ .

Abbiamo quindi mostrato l'equivalenza di \hat{A} e A , di conseguenza, spesso e volentieri, tireremo via il cappuccio dalla \hat{A} e indicheremo con A anche l'operatore autoaggiunto associato (e abbiamo discusso la profondità di una tale corrispondenza).

IV.1.3 Osservabili a spettro continuo

Veniamo adesso a considerare osservabili aventi spettro continuo. Verremo incontro a difficoltà maggiori rispetto a quelle finora affrontate e dovremo ricorrere ad alcuni artifici (non del tutto ortodossi ed evitabili con una matematica più ricca di quella che non si richiede a questo livello) per riottenere - è questo il nostro scopo - un sistema analogo a quello strutturato per le osservabili a spettro discreto.

Difficoltà dello spettro continuo

Consideriamo un'osservabile Q (come la coordinata) avente spettro continuo. Per quanto detto sopra, ci aspettiamo che a Q sia possibile associare un operatore hermitiano i cui autovalori costituiscano lo spettro di Q . Notiamo in primo luogo che non esiste un operatore hermitiano avente autovalori con la potenza del continuo, sicché non esistono autovettori di Q . In altri termini, sembra che non esistano vettori di \mathcal{H} in grado di rappresentare gli autostati di Q che certo esistono.

Postulati per il caso di spettro continuo

Allora poniamo alcuni postulati. In un ambiente esterno a \mathcal{H} (in cui è ancora definito il prodotto scalare) esistano elementi ψ_q numerati da q nello spettro di Q , tali che per ogni $\psi \in \mathcal{H}$

$$\psi = \int dq c(q) \psi_q$$

dove, rispetto al caso discreto, q sostituisce k , l'integrale sostituisce la sommatoria e $c(q)$ sostituisce c_k .

La funzione dallo spettro sull'asse reale positivo $|c(q)|^2$ sia la densità di probabilità $p_\psi(q)$ di ottenere dalla misura di Q i valori compresi tra q e $q + dq$ per il sistema nello stato ψ_q . Allora

$$1 = \int dq |c(q)|^2,$$

da cui $c(q) \in L^2$. Postuliamo infine che per ogni $c(q) \in L^2$ esista $\psi \in \mathcal{H}$ tale che

$$\psi = \int dq c(q) \psi_q.$$

**Determinazione
di $c(q)$.
Relazione di
ortonormalità**

Dai postulati ammessi abbiamo che, preso $\varphi \in \mathcal{H}$ di norma N , troviamo $c(q)$ tale che

$$\psi = \frac{\varphi}{N} = \int dq c(q) \psi_q$$

d'altra parte vale in modo ovvio che

$$1 = \frac{1}{N^2} (\varphi, \varphi) = \int dq |c(q)|^2 \doteq \frac{1}{N^2} \int dq |b(q)|^2$$

ma

$$N^2 = (\varphi, \varphi) = \left(\int dq b(q) \psi_q, \int dq' b(q') \psi_{q'} \right) = \int b^*(q) (\psi_q, \psi_{q'}) b(q') dq dq'$$

da cui

$$\int dq b^*(q) \int dq' b(q') \delta(q - q') = \int dq b^*(q) \int dq' b(q') (\psi_q, \psi_{q'})$$

Si ha perciò

$$(\zeta, A\zeta) = (\zeta, B\zeta) \quad (\text{IV.1})$$

per ogni $\zeta \doteq b \in L^2(q)$, essendo A e B gli operatori lineari

$$(Ab)(q) = \int dq' b(q') \delta(q - q')$$

$$(Bb)(q) = \int dq' b(q') (\psi_q, \psi_{q'})$$

In uno spazio complesso la (IV.1) implica $A = B$, infatti

$$(\zeta, A\zeta) = 0 \forall \zeta \implies \begin{aligned} (z + y, A(z + y)) = 0 &\implies (z, Ay) + (y, Az) = 0 \\ (z + iy, A(z + iy)) = 0 &\implies i(z, Ay) - i(y, Az) = 0 \end{aligned}$$

da cui $(z, Ay) = 0$ per ogni z , sicché $Ay = 0$ per ogni y .

Ne viene che, essendo $A = \mathbb{I}$, $B = \mathbb{I}$, cioè

$$b(q) = \int dq' b(q') (\psi_q, \psi_{q'})$$

da cui si conclude

$$(\psi_q, \psi_{q'}) = \delta(q - q')$$

che è la relazione di ortonormalità nel caso di spettro continuo. Da tale relazione si ha la conferma che gli ψ_q non appartengono a \mathcal{H} .

Adesso calcoliamo

$$(\psi_q, \psi) = \left(\psi_q, \int dq' c(q') \psi_{q'} \right)$$

per la continuità del prodotto scalare, troviamo

$$(\psi_q, \psi) = \int dq' c(q') (\psi_q, \psi_{q'}) = \int dq' c(q') \delta(q' - q) = c(q)$$

da cui, infine,

$$p_\psi(q) = |c(q)|^2 = |(\psi_q, \psi)|^2.$$

**Corrispondenza
tra \mathcal{H} e L^2 : Ω_q**

Torniamo a considerare l'equazione

$$(\psi_q, \psi) = c(q)$$

essa definisce una corrispondenza, che chiameremo Ω_q , tra \mathcal{H} e L^2 (L^2 sullo spettro dell'osservabile). Studiamo Ω_q .

Troviamo anzitutto che Ω_q è lineare

$$\Omega_q(\psi + b\varphi) = (\psi_q, \psi + b\varphi) = (\psi_q, \psi) + b(\psi_q, \varphi) = \Omega_q(\psi) + b\Omega_q(\varphi)$$

Come postulato per ogni $c(q) \in L^2$ il vettore $\psi = \int dq' \psi_{q'} c(q') \in \mathcal{H}$, ma

$$\Omega_q \psi = \left(\psi_q, \int dq' \psi_{q'} c(q') \right) = \int dq' (\psi_q, \psi_{q'}) c(q') = c(q).$$

Calcoliamo il kernel dell'applicazione. Sia $\psi \in \ker \Omega_q$, cioè

$$\forall q \quad 0 = (\psi_q, \psi) = \int dq' (\psi_q, \psi_{q'}) c(q') = c(q)$$

da cui

$$\forall q \quad p_\psi(q) = 0$$

il che è possibile se e solo se $\psi = 0$.

Dunque, Ω_q è un isomorfismo tra lo spazio \mathcal{H} e L^2 . Vediamo che si tratta di una isometria:

$$\begin{aligned} (\psi, \varphi) &= \left(\int dq' \psi_{q'} c(q'), \int dq \psi_q b(q) \right) = \int dq b(q) \left(\int dq' \psi_{q'} c(q'), \psi_q \right) = \\ &= \int \int dq dq' b(q) (\psi_{q'}, \psi_q) c^*(q') = \int dq b(q) \int dq' c^*(q') (\psi_{q'}, \psi_q) = \\ &= \int dq b(q) c^*(q) = (\Omega_q \psi, \Omega_q \varphi)_{L^2} \end{aligned}$$

Unitarietà di Ω_q Veniamo ora alla limitatezza di Ω_q ; φ abbia norma N , allora

$$\|\Omega_q \varphi\|_{L^2}^2 = N^2 \int dq |c(q)|^2 = \|\varphi\|^2.$$

Detto questo, si ha l'esistenza dell'aggiunto di Ω_q che possiamo agevolmente calcolare

$$(\Omega_q \psi, \Omega_q \varphi)_{L^2} = (\Omega_q^+ \Omega_q \psi, \varphi) = (\psi, \varphi)$$

da cui, valendo per ogni coppia in \mathcal{H} , abbiamo

$$\Omega_q^+ \Omega_q = \mathbb{I}$$

adesso moltiplichiamo ambo i membri per Ω_q^{-1} , a destra, e per Ω_q , a sinistra, troviamo

$$\Omega_q \Omega_q^+ = \mathbb{I}$$

da cui Ω_q è unitario.

Cambiamenti di base

Sia ora P un'altra osservabile a spettro continuo, essa indurrà allora un nuovo sistema completo $\{\psi_p\}$, vogliamo vedere come si effettua il cambiamento di base avendo già il set $\{\psi_q\}$. Sia dato il vettore ψ e siano $c(q) = \Omega_q \psi$ e $b(p) = \Omega_p \psi$. Abbiamo

$$b(p) = (\psi_p, \psi) = \left(\psi_p, \int dq c(q) \psi_q \right) = \int dq (\psi_p, \psi_q) c(q)$$

Possiamo leggere il cambiamento di coordinate come il prodotto righe per colonne di una matrice con righe e colonne continue, (ψ_p, ψ_q) , righe numerate da p e colonne da q , per un vettore a una colonna e continuo (componenti numerate da q), $c(q)$. Il risultato, $b(q)$, è ancora un vettore a una colonna e continuo nelle componenti, numerate da p .

Relazione di completezza

Per ogni $\psi \in \mathcal{H}$ abbiamo detto che vale

$$\psi = \int dq (\psi_q, \psi) \psi_q = \int dq (\psi_q \circ \psi_q) \psi$$

da cui, abbiamo

$$\int dq (\psi_q \circ \psi_q) = \mathbb{I}$$

IV.1.4 Operatori associati alle osservabili a spettro continuo

In analogia con quanto fatto nel caso discreto, vogliamo associare alle osservabili a spettro continuo un operatore tale che i suoi autovalori matematici siano gli autovalori fisici dell'osservabile. Vedremo che, ancora una volta, ci saranno delle complicazioni.

Definizione di \hat{Q} Associamo all'osservabile Q l'operatore \hat{Q} che agisce nel seguente modo

$$\hat{Q}\psi_q = q\psi_q$$

sulla base di \mathcal{H} indotta da Q . Abbiamo allora che, supponendo di poter commutare integrale e \hat{Q} in un insieme abbastanza ampio,

$$\hat{Q}\psi = \hat{Q} \int dq c(q) \psi_q = \int dq qc(q) \psi_q$$

e, come vediamo, deve almeno essere $qc(q) \in L^2$.

Nelle coordinate, la rappresentazione di \hat{Q} è molto semplice:

$$\Omega_q(\hat{Q}\psi) = (\psi_q, \hat{Q}\psi) = (\psi_q, \int dq' q' c(q') \psi_{q'}) = \int dq' q' c(q') (\psi_q, \psi_{q'}) = qc(q)$$

cioè

$$\hat{q}c(q) = \Omega_q(\hat{Q}\psi) = qc(q).$$

Hermiticità di \hat{Q} Nel dominio di definizione di \hat{Q} calcoliamo

$$\begin{aligned} (\psi, \hat{Q}\varphi) &= \left(\psi, \int dq q (\psi_q, \varphi) \psi_q \right) = \int dq q (\psi_q, \varphi) (\psi, \psi_q)^* = \left(\int dq q (\psi_q, \varphi) \psi_q, \psi \right) \\ &= (\hat{Q}\psi, \varphi) \end{aligned}$$

da cui $\hat{Q} = \hat{Q}^+$, cioè \hat{Q} è **hermitiano**.

Autovalori e autovettori di \hat{Q} Veniamo a calcolare gli autovalori di \hat{Q} , dobbiamo risolvere la seguente equazione

$$\hat{Q}\psi = b\psi$$

Siccome Ω_q è un isomorfismo vale evidentemente

$$\hat{Q}\psi = b\psi \Leftrightarrow \Omega_q(\hat{Q}\psi) = \Omega_q(b\psi) \Leftrightarrow \hat{q}c(q) = bc(q)$$

Allora consideriamo l'equazione agli autovalori per \hat{q}

$$qc(q) = bc(q)$$

cioè, per ogni q nello spettro,

$$(q - b)c(q) = 0$$

cioè

$$c(q) = 0$$

e dunque $\psi = 0$. Ossia non esistono autovalori di \hat{Q} e il suo spettro (matematico) è vuoto.

Estensione del concetto di spettro "matematico"

Dato un operatore lineare T avente dominio D_T e immagine $\text{Im} T$ in \mathcal{H} (spazio vettoriale qualsiasi), per ogni complesso λ definiamo l'operatore $T_\lambda = \lambda\mathbb{I} - T$. Se $\lambda_0 \in \mathbb{C}$ è tale che T_{λ_0} ha inversa, diciamo che λ_0 appartiene al **risolvente** di T . Il complementare in \mathbb{C} del risolvente si dice **spettro**. Ovviamente, se T ammette un autovalore μ esso appartiene allo spettro, poiché vale identicamente $\mu\mathbb{I} - T = T_\mu = 0$ che non è invertibile. La definizione data di spettro è effettivamente un'estensione di quella di insieme di autovalori.

Spettro dell'operatore \hat{q}

Siccome Ω_q è un isomorfismo lo spettro di \hat{q} coincide con quello di \hat{Q} , perciò calcoliamo il primo. Sia $I \subset \mathbb{R}$ lo spettro di Q . Allora vogliamo trovare l'inversa di \hat{q} nell'insieme $\{f(q) \mid f(q), qf(q) \in L^2(I)\}$. $\lambda \in \mathbb{C}$ appartiene al risolvente di \hat{q} se per ogni $b(q)$ esiste $c(q) \in L^2(I)$ tale che $(\lambda - q)c(q) = b(q)$. Questo implicherebbe

$$c(q) = \frac{b(q)}{\lambda - q},$$

funzione che non appartiene nemmeno ad $L^2(I)$ se $\lambda \in I$. Ne abbiamo perciò che lo spettro di \hat{Q} coincide con I .

Con l'ampliamento della definizione di spettro siamo riusciti a concludere che spettro di Q e spettro di \hat{Q} sono lo eguali.

Valor medio di \hat{Q} e di Q

Come nel caso discreto, interpretiamo fisicamente l'operatore osservabile. Calcoliamo il valor medio (*matematico*) di \hat{Q}

$$\begin{aligned} (\psi, \hat{Q}\psi) &= \left(\int dq c(q) \psi_q, \int dq' q' c(q') \psi_{q'} \right) = \int dq c(q) \int dq' q'^* c(q')^* (\psi_q, \psi_{q'}) = \\ &= \int dq q |c(q)|^2 = \int dq q p_\psi(q) = \bar{Q} \end{aligned}$$

cioè il valor medio - matematico - di \hat{Q} è pari al valor medio - fisico - di Q sullo stato ψ .

IV.1.5 Osservabili a spettro misto

Dai postulati di Bohr riportati nel capitolo sulla Old Quantum Mechanics, discende che esistono osservabili il cui spettro è in parte discreto e in parte continuo (per Bohr, l'energia dell'atomo di idrogeno).

Postulati per il caso di spettro misto

Fissiamo, come nel caso di spettro continuo, tre postulati mutuati dal caso di spettro di spettro discreto che abbiamo affrontato sfruttando le considerazioni fisiche derivanti dall'interpretazione di Born...

Sia Q un'osservabile a spettro misto: lo spettro continuo sia numerato dall'etichetta reale q , quello discreto, dall'etichetta intera k . Allora postuliamo l'esistenza di due set $\{\psi_q\}$ e $\{\psi_k\} \subset \mathcal{H}$, con i primi vettori non appartenenti a \mathcal{H} , di modo che per ogni vettore normalizzato $\psi \in \mathcal{H}$ si abbia

$$\psi = \int c(q) \psi_q dq + \sum_k c_k \psi_k$$

Misurando Q su ψ , assumiamo che la probabilità di trovare un valore dello spettro di Q tra q e $q + dq$ sia

$$p_\psi(Q) = |c(q)|^2$$

mentre la probabilità di ottenere il k -esimo autovalore dello spettro sia

$$P_Q^k = |c_k|^2.$$

Come ultimo postulato, assumiamo che per ogni $c(q) \in L^2$ e $c_k \in \ell^2$, esista $\psi \in \mathcal{H}$ per cui

$$\psi = \int c(q) \psi_q dq + \sum_k c_k \psi_k.$$

Conseguenze dei postulati

In primo luogo, per ogni vettore $\psi \in \mathcal{H}$ normalizzato, dal primo e dal secondo postulato, abbiamo

$$1 = \int |c(q)|^2 dq + \sum_k |c_k|^2$$

da cui $c(q) \in L^2$ e $c_k \in \ell^2$.

Se φ è un vettore di norma N , esistono $c(q)$ e c_k tali che

$$\varphi = \int N c(q) \psi_q dq + \sum_k N c_k \psi_k$$

di modo che il primo postulato diventa: a ogni vettore $\varphi \in \mathcal{H}$ si associano $b(q) \in L^2$ e $b_k \in \ell^2$ sicché

$$\varphi = \int b(q) \psi_q dq + \sum_k b_k \psi_k.$$

Denotiamo adesso con \mathcal{H}_1 lo spazio generato dai vettori ψ_k . \mathcal{H}_1 è un sottospazio chiuso, perciò ammette in \mathcal{H} complemento ortogonale $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1^\perp$. Chiamiamo adesso \mathcal{H}_0 l'insieme dei vettori

φ per i quali $b(q) = 0$. Allora $H_0 \subset \mathcal{H}_1$. Sia, viceversa, $\varphi \in \mathcal{H}_1$, allora

$$\varphi = \sum_k b_k \psi_k$$

con $b_k = (\psi_k, \varphi)$ essendo ψ_k un set ortonormale completo in \mathcal{H}_1 . Allora, dall'identità di Parseval

$$N^2 = \sum_k |b_k|^2$$

sicch 

$$\int |b(q)|^2 dq = 0$$

cio  $b(q) = 0$ (in senso L^2). Dunque, $\mathcal{H}_1 \subset H_0$ e con ci  $\mathcal{H}_1 = H_0$. Come corollario, abbiamo che se $\varphi \in \mathcal{H}_2$, allora $b(q) \neq 0$ e, inoltre, per definizione di \mathcal{H}_2 , $b_k = 0$. Dunque, \mathcal{H} si decompone in somma diretta di uno spazio di vettori che hanno $b(q) = 0$, e uno spazio di vettori per cui $b_k = 0$.

Ragionando separatamente all'interno di \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 si ottiene, come per i casi discreto e continuo,

$$\begin{aligned} b(q) &= (\psi_q, \psi) \\ b_k &= (\psi_k, \psi) \end{aligned}$$

di modo che, visto che la $b(q)$ associata a ψ_k   nulla,

$$(\psi_k, \psi_q) = 0.$$

Relazione di completezza

Per quanto riguarda la relazione di completezza, valendo

$$\psi = \int dq (\psi_q, \psi) \psi_q + \sum_k (\psi_k, \psi) \psi_k,$$

si ha

$$\int dq (\psi_q \circ \psi_q) + \sum_k (\psi_k \circ \psi_k) = \mathbb{I}$$

**Rappresen-
tazione in
 coordinate**

Tramite $\Omega|_{\mathcal{H}_1}$ e $\Omega|_{\mathcal{H}_2}$ stabiliamo una isometria tra $\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2$ e $\ell^2 \otimes L^2$. La rappresentazione in quest'ultimo spazio di un vettore si ottiene allora nel modo che segue

$$\begin{cases} \Omega|_{\mathcal{H}_1} \psi = (\psi_k, \psi) \\ \Omega|_{\mathcal{H}_2} \psi = (\psi_q, \psi) \end{cases} \Rightarrow \Omega(\psi) = (\psi_k, \psi) \otimes (\psi_q, \psi)$$

L'operatore hermitiano associato all'osservabile Q (separatamente negli spazi \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2)   rappresentato nella base fissata come

$$\hat{q}(\psi) = \Omega(\hat{Q}\psi) = a_k c_k \otimes qc(q)$$

**Rappresen-
 tazione di
 un operatore**

Preso un operatore T vediamo come viene rappresentata la sua proiezione in L^2

$$\begin{aligned} (\psi_q, T\psi) &= \left(\psi_q, \sum_k (\psi_k, \psi) T\psi_k \right) + \left(\psi_q, \int dq' (\psi_{q'}, \psi) T\psi_{q'} \right) = \\ &= \sum_k (\psi_q, T\psi_k) (\psi_k, \psi) + \int (\psi_q, T\psi_{q'}) dq' (\psi_{q'}, \psi) = \\ &= \sum_k (\psi_q, T\psi_k) c_k + \int (\psi_q, T\psi_{q'}) dq' c(q') \end{aligned}$$

e come si vede si ha il prodotto righe per colonne di una matrice, composta da righe continue (numerate da q) e con colonne in parte numerabili (numerate da k) e in parte continue (numerate da q'), e di un vettore a componenti in parte discrete (numerate da k) e in parte continue (numerate da q').

Per quanto riguarda la proiezione in ℓ^2 si ha

$$\begin{aligned} (\psi_j, T\psi) &= \left(\psi_j, \sum_k (\psi_k, \psi) T\psi_k \right) + \left(\psi_j, \int dq' (\psi_{q'}, \psi) T\psi_{q'} \right) = \\ &= \sum_k (\psi_j, T\psi_k) (\psi_k, \psi) + \int (\psi_j, T\psi_{q'}) dq' (\psi_{q'}, \psi) = \\ &= \sum_k (\psi_j, T\psi_k) c_k + \int (\psi_j, T\psi_{q'}) dq' c(q') \end{aligned}$$

dove stavolta abbiamo il prodotto righe per colonne di una matrice, avente righe discrete numerate da j e colonne in parte discrete (numerate da k) e in parte continue (numerate da q'), e di un vettore a componenti in parte discrete (numerate da k) e in parte continue (numerate da q').

IV.2 Osservabili compatibili e incompatibili

IV.2.1 Commutatore e compatibilità

Definizione di osservabili compatibili

A suo tempo, abbiamo notato che non tutte le osservabili possono essere note con precisione arbitraria contemporanea (si veda, per esempio, il principio di Heisenberg). Peraltro, sappiamo che solo su certi stati del sistema si ha la possibilità di avere un valore preciso per una osservabile. Ne consegue che, date due osservabili, A e B , e dato ψ autostato di A , B non ha - in generale - un valore su ψ . Se però accade che sia A che B abbiano un valore preciso sullo stato ψ del sistema, allora ψ è autostato simultaneamente di A e B . In tale autostato le due osservabili possono essere note con precisione qualsivoglia contemporaneamente. Se ora gli autostati simultanei costituiscono un set completo di \mathcal{H} , allora A e B si dicono **osservabili compatibili**.

Osservabile prodotto. Commutatore

Consideriamo due osservabili A e B e i loro rispettivi operatori hermitiani. Sappiamo che AB è un'osservabile se e solo se è hermitiano, ma ciò in generale non è vero

$$(AB)^+ = B^+ A^+ = BA \neq AB$$

cioè, AB è hermitiano se e solo se A e B commutano, cioè se e solo se

$$[A, B] \doteq AB - BA = 0.$$

La condizione di commutatore nullo implica non solo che AB è un'osservabile, ma anche che A e B sono compatibili:

Teorema IV.1

Condizione necessaria e sufficiente affinché A e B siano osservabili compatibili è che $[A, B] = 0$.

Dimostrazione

(\Rightarrow) Siano A e B compatibili. Facciamo la dimostrazione nel caso discreto. Per ogni n

$$A\psi_n = a_n\psi_n, \quad B\psi_n = b_n\psi_n$$

Allora (in un opportuno dominio)

$$AB\psi = AB \sum_n c_n \psi_n = \sum_n a_n b_n c_n \psi_n$$

d'altra parte

$$BA\psi = BA \sum_n c_n \psi_n = \sum_n b_n a_n c_n \psi_n$$

da cui $[A, B]\psi = (AB - BA)\psi = 0$ per ogni $\psi \in \mathcal{H}$, infine, $[A, B] = 0$.

(\Leftarrow) Valga $[A, B] = 0$. Sia ψ_n un set completo di autovettori di A . Allora, per ogni n

$$0 = (A - a_n \mathbb{I})\psi_n$$

Sviluppiamo ciascun ψ_n in serie di autovettori φ_m per B di modo che ciascun φ_m sia un

vettore relativo al solo autovalore b_m di B (dunque φ_m appartiene all' m -esimo autospazio di B e come tale dipende da ψ_n perciò lo denotiamo con $\varphi_m^{(n)}$)

$$\psi_n = \sum_m c_m^{(n)} \varphi_m^{(n)}$$

con $c_m^{(n)} \neq 0$ per qualche m . Allora

$$0 = (A - a_n \mathbb{I}) \sum_m c_m^{(n)} \varphi_m^{(n)} = \sum_m c_m^{(n)} \left((A - a_n \mathbb{I}) \varphi_m^{(n)} \right)$$

Calcoliamo ora

$$B \left((A - a_n \mathbb{I}) \varphi_m^{(n)} \right) = (A - a_n \mathbb{I}) \left(B \varphi_m^{(n)} \right) = b_m \left((A - a_n \mathbb{I}) \varphi_m^{(n)} \right)$$

cioè sono date le seguenti due possibilità

- (i) $(A - a_n \mathbb{I}) \varphi_m^{(n)} = 0$ per ogni m ;
- (ii) $(A - a_n \mathbb{I}) \varphi_m^{(n)}$ è autovettore all'autovalore b_m di B .

Se valesse la seconda alternativa, avremmo sviluppato lo 0 in serie non nulla di vettori ortogonali, perciò deve essere, per ogni m , $(A - a_n \mathbb{I}) \varphi_m^{(n)} = 0$, cioè $A \varphi_m^{(n)} = a_n \varphi_m^{(n)}$. Il set dei $\varphi_m^{(n)}$ (numerato in $\mathbb{N} \times \mathbb{N}$ da n, m) è completo perché deriva dal set ψ_n ed è inoltre sistema di autovettori simultaneamente per A e B .

(c.v.d.) Il caso di spettro continuo è del tutto analogo.

Osservazione IV.1 Consideriamo il caso in cui A abbia autospazi tutti non degeneri. Sia ψ_n set completo di autovettori di A e valga $[A, B] = 0$. Allora

$$A \psi_n = a_n \psi_n$$

da cui

$$\begin{aligned} BA \psi_n &= B a_n \psi_n = a_n B \psi_n \\ BA \psi_n &= AB \psi_n \end{aligned}$$

perciò $A(B \psi_n) = a_n (B \psi_n)$, cioè se $B \psi_n \neq 0$, esso è autovettore di A all'autovalore a_n , ma l'autospazio n -esimo ha dimensione 1 perciò

$$B \psi_n = \beta_n \psi_n$$

Se invece $B \psi_n = 0$ allora $B \psi_n = 0 \psi_n$, da cui ψ_n è simultaneamente sistema completodi autovettori per A e B .

Si conclude che se A commuta con B e A ha tutti gli autovalori non degeneri, ogni set di autostati di A è un set di autostati per B .

Compatibilità di tre osservabili

Possiamo immaginare di avere tre osservabili i cui commutatori siano tutti nulli: $[A, B] = [B, C] = [C, A] = 0$. Allora esiste un sistema completo di autostati di A, B, C contemporaneamente. Presi A, B abbiamo dal teorema di sopra, l'esistenza di $\varphi_m^{(n)}$ sistema di autovettori simultaneamente per A e B . Procedendo esattamente come sopra, sviluppiamo in serie degli $\zeta_r^{(n,m)}$ (ogni $\zeta_r^{(n,m)}$ autovettore all'autovalore c_r di C) ciascun $\varphi_m^{(n)}$, troviamo

$$\varphi_m^{(n)} = \sum_r h_r^{(n,m)} \zeta_r^{(n,m)}$$

da cui

$$0 = (A - a_n \mathbb{I}) \sum_r h_r^{(n,m)} \zeta_r^{(n,m)} = \sum_r h_r^{(n,m)} \left((A - a_n \mathbb{I}) \zeta_r^{(n,m)} \right)$$

Calcoliamo ora

$$C \left((A - a_n \mathbb{I}) \zeta_r^{(n,m)} \right) = (A - a_n \mathbb{I}) \left(C \zeta_r^{(n,m)} \right) = c_r \left((A - a_n \mathbb{I}) \zeta_r^{(n,m)} \right)$$

sono date le seguenti due possibilità

- (i) $(A - a_n \mathbb{I}) \zeta_r^{(n,m)} = 0$ per ogni m ;
(ii) $(A - a_n \mathbb{I}) \zeta_r^{(n,m)}$ è autovettore all'autovalore c_r di C .

Se valesse la seconda alternativa, avremmo sviluppato lo 0 in serie non nulla di vettori ortogonali, perciò deve essere, per ogni r , $(A - a_n \mathbb{I}) \zeta_r^{(n,m)} = 0$, cioè $A \zeta_r^{(n,m)} = a_n \zeta_r^{(n,m)}$. Il set degli $\zeta_r^{(n,m)}$ (numerato in $\mathbb{N} \times \mathbb{N} \times \mathbb{N}$ da n, m, r) è completo perché deriva dal set $\varphi_m^{(n)}$ ed è inoltre sistema di autovettori simultaneamente per A e C . Ripetendo il ragionamento tale e quale, partendo da $0 = (B - b_m \mathbb{I}) \varphi_m^{(n)}$ si giunge a concludere che $\zeta_r^{(n,m)}$ è sistema di autovettori anche per B . Dunque, concludiamo che A, B, C sono compatibili se e solo se i loro commutatori sono tutti nulli.

IV.2.2 Relazione di indeterminazione

Nel capitolo III abbiamo introdotto il principio di indeterminazione di Heisenberg attraverso l'analisi di alcuni esperimenti concettuali. Il senso profondamente fisico del principio non sarà certamente sfuggito, si tratta adesso di inquadrarlo nella teoria (meglio, nel formalismo) che abbiamo fin qui edificato.

Hermitianità di $-i[A, B]$

Consideriamo, allora, del tutto in generale, due osservabili A e B e consideriamone il commutatore

$$[A, B] = AB - BA$$

passiamo a calcolarne l'aggiunto

$$[A, B]^+ = B^+ A^+ - A^+ B^+ = BA - AB = -[A, B]$$

da cui, se passiamo a considerare l'operatore $i[A, B]$ abbiamo

$$(i[A, B])^+ = -[A, B](-i\mathbb{I}) = i[A, B]$$

cioè $i[A, B]$ è un operatore hermitiano, o, equivalentemente, esiste un operatore hermitiano C talché

$$[A, B] = iC$$

Usiamo questo risultato come lemma per mostrare il seguente teorema che generalizza il principio di Heisenberg:

Teorema IV.2 (Relazione di indeterminazione)

Siano A e B due osservabili, e ΔA e ΔB gli scarti quadratici medi sullo stato ψ di A e B , rispettivamente. Posto $C = -i[A, B]$, allora

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{|(\psi, C\psi)|}{2}$$

Dimostrazione

Sia $\alpha \in \mathbb{R}$, vale certamente, per ogni coppia di operatori A, B hermitiani aventi come commutatore iC ,

$$0 \leq ((A - i\alpha B)\psi, (A - i\alpha B)\psi) = (\psi, (A + i\alpha B)(A - i\alpha B)\psi)$$

sviluppamo il secondo fattore del prodotto scalare

$$(A - i\alpha B)(A + i\alpha B)\psi = A^2 + \alpha^2 B^2 \psi - i\alpha BA\psi + i\alpha AB\psi = A^2\psi + \alpha^2 B^2\psi + i\alpha [A, B]\psi$$

perciò

$$0 \leq \alpha^2 (\psi, B^2\psi) + \alpha (\psi, C\psi) + (\psi, A^2\psi)$$

Affinché la relazione valga per ogni $\alpha \in \mathbb{R}$ il discriminante deve risultare minore o eguale di 0:

$$4(\psi, B^2\psi)(\psi, A^2\psi) \geq |(\psi, C\psi)|^2$$

Ora se A e B sono due osservabili, sostituiamo nella disequaglianza di sopra

$$A \mapsto A - \bar{A}\mathbb{I}, \quad B \mapsto B - \bar{B}\mathbb{I}$$

d'altra parte siccome ogni operatore commuta con qualsiasi multiplo dell'identità,

$$iC = [A - \bar{A}\mathbb{I}, B - \bar{B}\mathbb{I}] = [A, B]$$

da cui

$$4(\psi, (B^2 - \bar{B}\mathbb{I})\psi)(\psi, (A^2 - \bar{A}\mathbb{I})\psi) \geq |(\psi, C\psi)|^2$$

cioè

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \frac{|(\psi, C\psi)|^2}{4}$$

e, infine,

$$(c.v.d.) \quad (\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{|(\psi, C\psi)|}{2}$$

Vedremo che, calcolato il commutatore di coordinata ed impulso, ritroveremo

$$(\Delta q)(\Delta p) \geq \frac{\hbar}{2}.$$

IV.3 Rappresentazione di Schrödinger e degli impulsi

IV.3.1 Stati a impulsi definiti: onda di de Broglie

Consideriamo le osservabili coordinata, q , e impulso p . Esse hanno spettro continuo perciò inducono separatamente un isomorfismo con L^2 .

**Rappresen-
tazione delle
coordinate e
degli impulsi**

L'isomorfismo $\Omega_q : \psi \mapsto (\psi_q, \psi) \doteq \psi(q) \in L^2$ associa a ogni stato la funzione a quadrato sommabile $\psi(q)$ (quella che precedentemente avevamo denotato - supponendo di essere in un caso generale - con $c(q)$ o $b(q)$) che si dice anche **funzione d'onda** dello stato considerato. La rappresentazione di \mathcal{H} tramite L^2 mediante Ω_q prende il nome di **rappresentazione di Schrödinger** (o delle coordinate).

L'isomorfismo $\Omega_p : \varphi \mapsto (\varphi_q, \varphi) \doteq \varphi(p) \in L^2$ associa a ogni stato la funzione $\varphi(p) \in L^2$ che si dice rappresentazione degli impulsi dello stato $\varphi \in \mathcal{H}$.

**Cambiamento di
rappresentazione**

Come sappiamo è possibile passare da una rappresentazione all'altra: dello stato ψ sia nota la rappresentazione $\varphi(p)$, allora

$$\psi(q) = (\psi_q, \psi) = \left(\psi_q, \int dp \varphi(p) \varphi_p \right) = \int (\psi_q, \varphi_p) dp \varphi(p)$$

Denotiamo con $\Omega_q^p : L_p^2 \rightarrow L_q^2$ la trasformazione che associa alla funzione $\varphi(p)$ la corrispondente $\psi(q)$. Allora

$$\psi(q) = \Omega_q^p \varphi(p) = \Omega_q \Omega_p^{-1} \psi$$

da cui

$$\Omega_q^p = \Omega_q \Omega_p^{-1},$$

perciò Ω_q^p è un isomorfismo tra L_p^2 e L_q^2 .

Aggiunto di Ω_q^p

Cominciamo con l'annotare le proprietà più rilevanti della $\Omega_q^p = \int (\psi_q, \varphi_p) dp \cdot$. Anzitutto calcoliamone l'aggiunto

$$(\Omega_q^p)^+ = (\Omega_q \Omega_p^{-1})^+ = (\Omega_p^{-1})^+ \Omega_q^+ = (\Omega_p^+)^+ \Omega_q^+ = \Omega_p \Omega_q^{-1}$$

perciò

$$(\Omega_q^p)^+ \Omega_q^p = \Omega_p \Omega_q^{-1} \Omega_p \Omega_q^{-1} = \mathbb{I} = \Omega_q^p (\Omega_q^p)^+,$$

dunque Ω_q^p è un operatore unitario.

D'altra parte se denotiamo con $f(q, p)$ la matrice continua (ψ_q, φ_p) abbiamo

$$\psi(q) = \Omega_q^p \varphi(p) = \int f(q, p) dp \varphi(p)$$

perciò, per calcolare l'aggiunto di Ω_q^p si procede come segue

$$\begin{aligned} (\zeta(q), \Omega_q^p \varphi(p)) &= \int dq \zeta^*(q) \int f(q, p) dp \varphi(p) = \int dp \varphi(p) \int f(q, p) dq \zeta^*(q) = \\ &= \int dp \varphi(p) h^*(p) \end{aligned}$$

dove

$$h^*(p) = \int f(q, p) dq \zeta^*(q)$$

sicché

$$(\zeta(q), \Omega_q^p \varphi(p)) = (h(q), \varphi(p)) = \left(\int f^*(q, p) dq \zeta(q), \varphi(p) \right)$$

perciò l'aggiunto di Ω_q^p risulta

$$(\Omega_q^p)^+ = \int f^*(q, p) dq.$$

che è appunto $(\Omega_q^p)^{-1} = \Omega_p^q$ essendo $f^*(q, p) = (\varphi_p, \psi_q)$.

Funzione d'onda per stato a impulso definito: onda di de Broglie

Riflettiamo un attimo su cosa rappresenta $f(q, p) = (\psi_q, \varphi_p)$. Si tratta della funzione d'onda associata ad uno stato (φ_p) in cui l'impulso è completamente definito. Ne deriva allora che $f(q, p)$ è la funzione d'onda piana di de Broglie, cioè vale

$$f(p, q) = ce^{-iap/\hbar}$$

dove ci stiamo riferendo, per il momento, al caso unidimensionale.

La quantità di *fisica* immessa nell'impianto formale fin qui costruito è molto pesante e dobbiamo cautelarci sul fatto che l'impatto non sia troppo devastante! Dobbiamo cioè verificare che con la f scelta l'operatore Ω_q^p resta unitario.

Imponiamo allora che

$$\begin{aligned} \psi(q') &= \Omega_q^p (\Omega_q^p)^+ \psi(q) = \int dp f(q', p) \int dq f^*(q, p) \psi(q) = \\ &= \int dq \psi(q) \int dp f(q', p) f^*(q, p) \end{aligned}$$

da cui si ricava la condizione

$$\int dp f(q', p) f^*(q, p) = \delta(q - q')$$

ma il primo mebro, nell'ipotesi di de Broglie, vale

$$\hbar c^2 \int \frac{dp}{\hbar} e^{i(q'-q)p/\hbar} = 2\pi\hbar c^2 \delta(q - q')$$

da cui

$$c^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}$$

e dunque

$$f(q, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\left(i\frac{qp}{\hbar}\right).$$

IV.3.2 Rappresentazione degli operatori associati a p e a q

Rappresentazione di \hat{Q} e \hat{P}

Consideriamo ancora le osservabili impulso e coordinata. Vogliamo determinare la rappresentazione degli operatori p e q (più precisamente, \hat{P}, \hat{Q}) sugli spazi L_q^2 e L_p^2 . Come già sappiamo, in L_q^2 la rappresentazione di q è data da

$$\psi(q) \in D_q \subset L_q^2 \mapsto q\psi(q)$$

e, analogamente,

$$\varphi(p) \in D_p \subset L_p^2 \mapsto p\varphi(p)$$

Vogliamo vedere adesso come si rappresenta nelle coordinate l'operatore p :

$$\begin{aligned} (\psi_q, \hat{P}\psi) &= \left(\psi_q, \int dp (\varphi_p, p\psi) \varphi_p \right) = \int (\psi_q, \varphi_p) dp (p\varphi_p, \psi) = \int (\psi_q, \varphi_p) dp p (\varphi_p, \psi) = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp p e^{iap/\hbar} (\varphi_p, \psi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \int (\psi_q, \varphi_p) dp (\varphi_p, \psi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \psi(q) \end{aligned}$$

Dunque, in L_q^2 abbiamo, negli opportuni domini,

$$\begin{cases} \hat{q}\psi(q) = q\psi(q) \\ \hat{p}\psi(q) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \psi(q) \end{cases}$$

Analogamente a quanto fatto sopra, vogliamo calcolare q nella rappresentazione degli impulsi:

$$\begin{aligned} (\varphi_p, \hat{Q}\psi) &= \left(\varphi_p, \int dq (\psi_q, q\psi) \psi_q \right) = \int (\varphi_p, \psi_q) dq q (\psi_q, \psi) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dq q e^{-iap/\hbar} (\psi_q, \psi) = \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \int (\varphi_p, \psi_q) dq (\psi_q, \psi) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \varphi(p) \end{aligned}$$

cioè, in L_p^2

$$\begin{cases} \hat{p}\varphi(p) = p\varphi(p) \\ \hat{q}\varphi(p) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \varphi(p) \end{cases}$$

IV.3.3 Il principio di indeterminazione

**Rappresen-
tazione del
 commutatore,**
 $[\hat{Q}, \hat{P}] = [\hat{q}, \hat{p}]$

Siamo ora in grado di ricavare il principio di indeterminazione per le q e le p , così come era nella enunciazione di Heisenberg. Abbiamo

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{|(\psi, C\psi)|}{2} = \frac{|(\Omega_q \psi, \Omega_q C\psi)|}{2}$$

si tratta di calcolare $\Omega_q C$,

$$(\psi_q, -i[\hat{Q}, \hat{P}]\psi) = -i(\psi_q, \hat{Q}\hat{P}\psi) + i(\psi_q, \hat{P}\hat{Q}\psi) = i(\hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p})\psi(q) = -i[\hat{q}, \hat{p}]$$

Perciò procediamo al calcolo del commutatore di \hat{q} e \hat{p} :

$$[\hat{q}, \hat{p}]\psi(q) = \hat{q}\hat{p}\psi(q) - \hat{p}\hat{q}\psi(q).$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} \hat{q}\hat{p}\psi(q) &= q \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) = -i\hbar q \frac{\partial \psi}{\partial q} \\ \hat{p}\hat{q}\psi(q) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} (q\psi(q)) = -i\hbar \psi - i\hbar q \frac{\partial \psi}{\partial q} \end{aligned}$$

ne segue che

$$[\hat{q}, \hat{p}]\psi(q) = i\hbar \psi(q)$$

da cui

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \mathbb{I}$$

**Relazione di in-
determinazione
 per p e q**

Veniamo alla relazione di indeterminazione

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{|(\psi(q), \hbar \psi(q))|}{2} = \frac{\hbar}{2}.$$

IV.3.4 Il caso a più dimensioni

**Onda di
 de Broglie**

Finora abbiamo ragionato nel caso unidimensionale, tuttavia si può ripetere il ragionamento nel caso in cui i gradi di libertà siano ℓ . Dobbiamo ammettere però che l'insieme delle $\{\hat{q}_i\}_{i \in J_\ell}$ sia un insieme completo di osservabili compatibili: ora, se la compatibilità è garantita dalle regole di commutazione, la completezza non è in generale verificata (per esempio nell'elettone

dovremo introdurre lo spin).

Tuttavia, se ammettiamo ancora con de Broglie che

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) \doteq c e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}/\hbar}$$

i ragionamenti di sopra, fino all'introduzione dell'ipotesi di de Broglie, restano validi. Perciò giungiamo alla conclusione seguente

$$\int d\mathbf{p} f(\mathbf{q}', \mathbf{p}) f^*(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta^{(\ell)}(\mathbf{q}' - \mathbf{q})$$

da cui, otteniamo

$$\begin{aligned} c^2 \int d\mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{q}'-\mathbf{q})/\hbar} &= \hbar^\ell c^2 \prod_{k=1}^{\ell} \int \frac{dp_k}{\hbar} e^{ip_k(q'_k - q_k)/\hbar} = (2\pi\hbar)^\ell c^2 \prod_{k=1}^{\ell} \delta(q'_k - q_k) = \\ &= (2\pi\hbar)^\ell c^2 \delta^{(\ell)}(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \end{aligned}$$

da cui dobbiamo imporre

$$c = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\ell/2}}.$$

**Rappresen-
tazione degli
operatori \hat{P}_k e \hat{Q}_k**

Passiamo a calcolare la rappresentazione in L_p^2 degli operatori \hat{P}_k . Abbiamo

$$\begin{aligned} \hat{p}_k \psi(\mathbf{q}) &= (\psi_{\mathbf{q}}, \hat{P}_k \psi) = \left(\psi_{\mathbf{q}}, \int d\mathbf{p} (\varphi_{\mathbf{p}}, \hat{P}_k \psi) \varphi_{\mathbf{p}} \right) = \int (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) d\mathbf{p} p_k (\varphi_{\mathbf{p}}, \psi) = \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\ell/2}} \int d\mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}/\hbar} p_k (\varphi_{\mathbf{p}}, \psi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} \int (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) d\mathbf{p} (\varphi_{\mathbf{p}}, \psi) = \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} \psi(\mathbf{q}). \end{aligned}$$

Ne ricaviamo

$$\begin{cases} \hat{q}_k \psi(\mathbf{q}) = q_k \psi(\mathbf{q}) \\ \hat{p}_k \psi(\mathbf{q}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} \psi(\mathbf{q}) \end{cases}$$

e, in modo del tutto analogo,

$$\begin{cases} \hat{p}_k \varphi(\mathbf{p}) = p_k \varphi(\mathbf{p}) \\ \hat{q}_k \varphi(\mathbf{p}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_k} \varphi(\mathbf{p}) \end{cases}$$

**Commutatori
e analogia con
la meccanica
analitica**

Infine, otteniamo le seguenti relazioni sui commutatori

$$\begin{cases} [\hat{q}_k, \hat{p}_l] = i\hbar \\ [\hat{q}_k, \hat{q}_l] = 0 \\ [\hat{p}_k, \hat{p}_l] = 0 \end{cases}$$

che ricordano le relazioni canoniche sulle parentesi di Poisson della meccanica analitica classica.

**Principio di in-
determinazione**

Come si vede, il principio di indeterminazione interviene (come detto nella trattazione della Old Quantum Mechanics) solo sulle variabili canoniche coniugate.

IV.4 Postulato di quantizzazione

IV.4.1 Algebre di Lie e postulato di quantizzazione

Nella precedenti sezioni abbiamo introdotto, sulla base dell'ipotesi di de Broglie, il concetto di funzione d'onda per autostato dell'impulso, $(\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^\ell} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}/\hbar}$. Questa assunzione ci

ha portato alle seguenti relazioni

$$[\hat{q}_k, \hat{p}_l] = i\hbar\delta_{k,l}$$

ed abbiamo pure notato che il commutatore presentava forti analogie con le parentesi di Poisson (**Poisson brackets**, PB), tanto che

$$[\hat{q}_k, \hat{p}_l] = i\hbar [q_k, p_l]_{\text{PB}}.$$

**Osservabili
funzioni di p e q
e loro operatori**

Molte delle osservabili che possiamo decidere di misurare derivano dalla fisica classica: energia, momento angolare, ... Sicché un gran numero di osservabili è in realtà una funzione delle p e delle q , $f(p, q)$. Il fatto che il commutatore degli operatori associati a q e p è proporzionale alle relative parentesi di Poisson, suggerisce di **postulare** che l'operatore associato a ogni osservabile della forma $f(p, q)$ sia

$$\hat{f} = f(\hat{p}, \hat{q}).$$

Ora, l'ordine di p e q è irrilevante in $f(p, q)$ ma non in $\hat{f}(p, q)$, questo problema si supera ponendo

$$qp = \frac{1}{2}(qp + pq)$$

sicché l'operatore associato valga $\hat{q}\hat{p} = \hat{q}\hat{p} = \frac{1}{2}(\hat{q}\hat{p} + \hat{p}\hat{q})$ e, dunque, sia hermitiano.

Tutto quello che abbiamo detto deriva dall'assunzione di una forma precisa per (ψ_q, φ_p) il che non corrisponde alla massima generalità che si può richiedere alla nostra teoria. Perciò, adottando un punto di vista più ampio, procederemo all'introduzione di un nuovo postulato, il **postulato di quantizzazione**, che ci consentirà di tornare - tra l'altro - all'ipotesi di de Broglie.

Facciamo - è diventata un'abitudine - un passo indietro: abbiamo postulato che all'osservabile $f(p, q)$ corrisponda l'operatore (autoaggiunto? dovrebbe esserlo...) $f(\hat{p}, \hat{q})$. Abbiamo dunque creato un ponte con la meccanica analitica classica che abbiamo ora intenzione di percorrere interamente.

**Parentesi di
Poisson e
algebre di Lie**

In meccanica analitica classica le parentesi di Poisson (che saranno la struttura su cui consolideremo il nostro *ponte*) costituiscono un'**algebra di Lie**, dato che valgono le proprietà

- (i) $[A, B]_{\text{PB}} = -[B, A]_{\text{PB}}$ (antisimmetria);
- (ii) $[A, B + \alpha C]_{\text{PB}} = [A, B]_{\text{PB}} + \alpha [A, C]_{\text{PB}}$ (linearità);
- (iii) $[AB, C]_{\text{PB}} = A [B, C]_{\text{PB}} + [A, C]_{\text{PB}} B$ (derivazione);
- (iv) $[[A, B]_{\text{PB}}, C]_{\text{PB}} + [[B, C]_{\text{PB}}, A] + [[C, A]_{\text{PB}}, B]_{\text{PB}} = 0$ (identità di Jacobi).

**Analogo
quantistico
delle parentesi
di Poisson**

Adesso cerchiamo un'analogia struttura intrinseca alla meccanica quantistica, postuliamo cioè che esista nello spazio degli operatori associati alle osservabili un'operazione inducente un'algebra di Lie. Indichiamo l'operazione binaria che stiamo cercando con (\cdot, \cdot) , e imponiamo che soddisfi le proprietà di cui sopra. Con le parentesi quadre continuiamo ad indicare il commutatore, mentre con la sottosegnata PB indichiamo le parentesi di Poisson.

Prima di procedere, riflettiamo sulla proprietà (iii):

$$(C, AB) = -(AB, C) = -A(B, C) - (A, C)B = A(C, B) + (C, A)B$$

Prese quattro osservabili, usando la proprietà di derivazione, abbiamo

$$\begin{aligned} (A_1 A_2, B_1 B_2) &= A_1 (A_2, B_1 B_2) + (A_1, B_1 B_2) A_2 = \\ &= A_1 B_1 (A_2, B_2) + A_1 (A_2, B_1) B_2 + B_1 (A_1, B_2) A_2 + (A_1, B_1) B_2 A_2 \end{aligned}$$

d'altra parte vale anche

$$\begin{aligned} (A_1 A_2, B_1 B_2) &= B_1 (A_1 A_2, B_2) + (A_1 A_2, B_1) B_2 = \\ &= B_1 A_1 (A_2, B_2) + B_1 (A_2, B_2) A_2 + A_1 (A_2, B_1) B_2 + (A_1, B_1) A_2 B_2 \end{aligned}$$

e, sottraendo membro a membro, otteniamo

$$0 = [A_1, B_1] (A_2, B_2) - (A_1, B_1) [A_2, B_2]$$

cioè

$$[A_1, B_1] (A_2, B_2) = (A_1, B_1) [A_2, B_2]$$

Una soluzione dell'equazione scritta è porre $(\cdot, \cdot) = [\cdot, \cdot]$, ma, ovviamente, non è la sola possibile, si può ad esempio moltiplicare entrambe per un numero reale. D'altra parte se fosse l'unica soluzione avremmo che in meccanica classica l'unica algebra di Lie è data dal commutatore che è invece classicamente nullo.

Riscriviamo in generale l'equazione trovata sopra

$$[A_i, B_i] (A_j, B_j) = (A_i, B_i) [A_j, B_j]$$

Consideriamo due combinazioni lineari a coefficienti eguali dei due membri:

$$\sum_i \alpha_i [A_i, B_i] (A_j, B_j) = \sum_i \alpha_i (A_i, B_i) [A_j, B_j]$$

poniamo

$$[L] \doteq \sum_i \alpha_i [A_i, B_i], \quad (L) \doteq \sum_i \alpha_i (A_i, B_i)$$

e troviamo

$$[L] (A_j, B_j) = (L) [A_j, B_j]$$

prendiamo le stesse combinazioni lineari su quest'ultima equazione e sulla prima

$$\begin{aligned} [L] \sum_j \alpha_j (A_j, B_j) &= (L) \sum_j \alpha_j [A_j, B_j] \\ [A_i, B_i] (L) &= (A_i, B_i) [L] \end{aligned}$$

infine, abbiamo le seguenti tre relazioni

$$\begin{aligned} [L] (L) &= (L) [L] \\ [L] (A_j, B_j) &= (L) [A_j, B_j] \\ [A_i, B_i] (L) &= (A_i, B_i) [L] \end{aligned}$$

**Esistenza della
combinazione
invertibile e
irriducibilità**

Ora, postuliamo che esista una combinazione lineare di osservabili A_i, B_i (sull'insieme di tutte le osservabili del sistema) invertibile, cioè si trovi - per certi valori di α_i - $[L]$ talché esista $[L]^{-1}$. Allora

$$L \doteq (L) [L]^{-1} = [L]^{-1} (L)$$

e, inoltre,

$$\begin{aligned} (A_i, B_i) &= L [A_i, B_i] \\ (A_i, B_i) &= [A_i, B_i] L \end{aligned}$$

per ogni coppia di osservabili. Se l'algebra dei commutatori delle osservabili è **irriducibile** (e noi la postuleremo tale) allora, siccome L commuta con tutti gli elementi dell'algebra $L = \lambda \mathbb{I}$, con λ complesso fissato una volta per tutte (valendo tale relazione per ogni coppia di osservabili). Siccome le parentesi di Poisson forniscono un risultato reale, chiediamo che (\cdot, \cdot) sia hermitiano, siccome il commutatore è antihermitiano dobbiamo scegliere λ immaginario, e perciò poniamo $\lambda = \frac{1}{i\hbar}$ (si noti che il segno è ininfluente perché la trasformazione $i \mapsto -i$ conserva le proprietà dell'unità immaginaria $i^2 = -1$ e $i^* = 1/i$).

**\hbar e postulato di
quantizzazione**

Infine,

$$(A, B) \doteq \frac{1}{i\hbar} [A, B].$$

Il valore \hbar qui introdotto **viene determinato dall'esperienza** (ad esempio, diffusione degli elettroni su un cristallo).

Data la **corrispondenza** tra le due algebre di Lie, classica e quantistica, poniamo

$$\left(\hat{A}, \hat{B}\right) = [A, B]_{\text{PB}}$$

ossia

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = i\hbar [A, B]_{\text{PB}}$$

che costituisce il **postulato di quantizzazione**.

Possiamo ora vedere quali sono le dimensioni di \hbar . Le dimensioni del primo membro sono il prodotto delle dimensioni di A e B , le dimensioni del secondo membro sono quelle di \hbar per quelle di A e B divise per le dimensioni di un'azione. Ne consegue che \hbar ha le dimensioni di un'azione, come deve essere.

Commutatori di p e q Accettato il principio di corrispondenza delle algebre di Lie (coi postulati di esistenza di L e dell'irriducibilità) o accettato direttamente il postulato di quantizzazione si ha che

$$\begin{aligned} [\hat{q}_k, \hat{p}_l] &= i\hbar [q_k, p_l]_{\text{PB}} = i\hbar \delta_{k,l}. \\ [\hat{q}_k, \hat{q}_l] &= 0 \\ [\hat{p}_k, \hat{p}_l] &= 0 \end{aligned}$$

che costituiscono le **regole canoniche di commutazione** (CCR).

IV.4.2 Alcuni esempi

Nella sottosezione precedente abbiamo ammesso che il commutante dell'algebra dei commutatori fosse ridotto a $\{\lambda\mathbb{I}\}$ e che esistesse un combinazione lineare di commutatori invertibile. Vogliamo giustificare questi due passaggi in L^2 e in \mathcal{H}_2 , dove \mathcal{H}_2 è uno spazio di Hilbert bidimensionale.

Lo spazio $L^2_{\mathbf{q}}$ Cominciamo dallo spazio $L^2_{\mathbf{q}}$ nel quale si ambienta la rappresentazione di Schrödinger. Consideriamo gli operatori di moltiplicazione e derivazione (che chiameremo solo per brevità \hat{d}_k)

$$\begin{aligned} \hat{q}_k \psi(q) &= q_k \psi(q) \\ \hat{d}_k \psi(q) &= -i \frac{\partial}{\partial q_k} \psi(q) \end{aligned}$$

detto questo abbiamo

$$\left[\hat{q}_k, \hat{d}_k\right] = i\mathbb{I}$$

da cui ricaviamo subito l'esistenza di una combinazione di commutatori (in realtà uno solo) invertibile. Andiamo adesso a calcolare (mediante la regola di derivazione)

$$\begin{aligned} \left[\hat{q}_k^2, \hat{d}_k\right] &= 2i\hat{q}_k \\ \left[\hat{q}_k, \hat{d}_k^2\right] &= 2i\hat{d}_k \end{aligned}$$

Ne consegue che sia \hat{q}_k che \hat{d}_k appartengono all'algebra dei commutatori. Sia ora C nel commutante di tale algebra. Allora C dovrà commutare anche con \hat{q}_k e con \hat{d}_k , si può però dimostrare il seguente

Lemma IV.1 Se $\left[\tilde{C}, \hat{Q}_k\right] = 0$ allora $\tilde{C} = f(\mathbf{q})\mathbb{I}$.

Dimostrazione Abbiamo

$$\tilde{C}\hat{q}_k = \hat{q}_k\tilde{C}$$

calcoliamo l'elemento di matrice di ciascun membro

$$\left(\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\hat{q}_k\psi_{\mathbf{q}'}\right) = \left(\psi_{\mathbf{q}}, \hat{q}_k\tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}\right)$$

sfruttando il fatto che

$$\hat{q}_k\psi_{\mathbf{q}'} = q'_k\psi_{\mathbf{q}'}$$

abbiamo

$$\begin{aligned} (\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\hat{q}_k\psi_{\mathbf{q}'}) &= (\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}q_k\psi_{\mathbf{q}'}) = (\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}) q'_k \\ (\psi_{\mathbf{q}}, \hat{q}_k\tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}) &= (\hat{q}_k\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}) = (q_k\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}) = q_k (\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}) \end{aligned}$$

da cui

$$(\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}) (q'_k - q_k) = 0$$

per ogni $k \in J_\ell$, da cui

$$(\psi_{\mathbf{q}}, \tilde{C}\psi_{\mathbf{q}'}) = f(\mathbf{q}) \delta^{(\ell)}(\mathbf{q}' - \mathbf{q})$$

Allora C è un **operatore di moltiplicazione**, infatti

$$\begin{aligned} \Omega(\tilde{C}\psi) &= C\psi(q) = (\psi_q, \tilde{C}\psi) = \left(\psi_q, \int (\psi_{q'}, \psi) dq' C\psi_{q'} \right) = \\ &= \int (\psi_q, \tilde{C}\psi_{q'}) dq' (\psi_{q'}, \psi) = \int (\psi_q, \tilde{C}\psi_{q'}) dq' \psi(q') = \\ &= \int f(\mathbf{q}) \delta^{(\ell)}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') dq' \psi(\mathbf{q}') = f(\mathbf{q}) \psi(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

(c.v.d.) Ora, $C = f(\mathbf{q})\mathbb{I}$ e perciò $\tilde{C} = \Omega^+C = f(\mathbf{q})\mathbb{I}$.

Ora, C commuta con \hat{q}_k , perciò \tilde{C} commuta con \hat{Q}_k e, in definitiva, $C = f(\mathbf{q})\mathbb{I}$. D'altra parte C commuta anche con \hat{d}_k e perciò

$$\begin{aligned} 0 &= [\hat{d}_k, f(\mathbf{q})\mathbb{I}] \psi(\mathbf{q}) = -i \frac{\partial}{\partial q_k} (f(\mathbf{q}) \psi(\mathbf{q})) + i f(\mathbf{q}) \frac{\partial}{\partial q_k} \psi(\mathbf{q}) = \\ &= -i \frac{\partial f(\mathbf{q})}{\partial q_k} \psi(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

cioè

$$-i \frac{\partial f(\mathbf{q})}{\partial q_k} = 0$$

da cui f è costante e perciò $C = c\mathbb{I}$.

Lo spazio \mathcal{H}_2 Lo spazio \mathcal{H}_2 è uno \mathbb{C} -spazio vettoriale di dimensione (su \mathbb{C}) pari a 2. Abbiamo allora subito che i seguenti operatori sono hermitiani

$$\begin{aligned} \sigma_1 &\doteq \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_2 &\doteq \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_3 &\doteq \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Calcoliamo

$$[\sigma_1, \sigma_2] = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = 2i\sigma_3$$

$$[\sigma_2, \sigma_3] = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = 2i\sigma_1$$

$$[\sigma_3, \sigma_1] = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = 2i\sigma_2$$

(da cui si vede che $\{\hbar\sigma_i/2\}$ rispetta le regole di commutazione del momento angolare). Dalle regole di commutazione scritte abbiamo che all'algebra dei commutatori appartengono $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$. Siccome sono invertibili la prima parte è ottenuta.

Vediamo ora che il commutante dell'algebra è ridotto a un multiplo dell'identità. Se C commuta con tutti gli elementi dell'algebra, deve commutare con $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, vediamo che

questo implica $C = \lambda \mathbb{I}$.

Se C commuta con σ_1 e σ_3 , allora

$$\begin{aligned} 0 &= \left[\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] \Rightarrow \begin{cases} b = c \\ a = d \end{cases} \\ 0 &= \left[\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \Rightarrow b = 0 \end{aligned}$$

da cui $C = a\mathbb{I}$.

IV.4.3 Rappresentazione di Schrödinger e degli impulsi

Vogliamo ricavare quanto appreso sulla rappresentazione di Schrödinger imponendo l'ipotesi di de Broglie, a partire dalle regole di commutazione.

Cominciamo con l'ammettere che l'insieme delle q_k sia un insieme completo di osservabili compatibili (dove la compatibilità non è un'ipotesi ma discende dalle CCR).

Come sappiamo ogni stato è rappresentato in $L_{\mathbf{q}}^2$ dalla funzione $\psi(\mathbf{q}) = (\psi_{\mathbf{q}}, \psi)$, **rappresentazione di Schrödinger**. Ci chiediamo quanto vale, in tale rappresentazione, \hat{P}_k , l'operatore impulso, il cui rappresentativo si denota con \hat{p}_k . Per ogni operatore, perciò per \hat{p}_k , è sempre possibile scrivere

$$\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} + \hat{F}_k$$

dalla regola di commutazione con \hat{q}_ℓ abbiamo

$$i\hbar\delta_{k\ell} = [\hat{q}_\ell, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{k\ell} + [\hat{q}_\ell, \hat{F}_k]$$

da cui

$$[\hat{q}_\ell, \hat{F}_k] = 0$$

da cui troviamo subito che \hat{F}_k commuta con ogni \hat{q}_ℓ e per il lemma della precedente sottosezione si ha

$$\hat{F}_k = f_k(\mathbf{q}) \mathbb{I}.$$

Imponiamo ora la CCR per gli impulsi, abbiamo

$$0 = [\hat{p}_k, \hat{p}_\ell] = [\hat{d}_k + \hat{F}_k, \hat{d}_\ell + \hat{F}_\ell] = [\hat{d}_k, \hat{d}_\ell] + [\hat{d}_k, \hat{F}_\ell] + [\hat{F}_k, \hat{d}_\ell] + [\hat{F}_k, \hat{F}_\ell]$$

ma $[\hat{d}_k, \hat{d}_\ell] = [\hat{F}_k, \hat{F}_\ell] = 0$ da cui

$$0 = -i \frac{\partial f_\ell(\mathbf{q})}{\partial q_k} + i \frac{\partial f_k(\mathbf{q})}{\partial q_\ell} \Leftrightarrow \frac{\partial f_k(\mathbf{q})}{\partial q_\ell} = \frac{\partial f_\ell(\mathbf{q})}{\partial q_k}$$

e siccome lo spazio reale è semplicemente connesso, esiste F tale che

$$f_k = \frac{\partial F}{\partial q_k}.$$

In definitiva abbiamo

$$\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} + \frac{\partial F}{\partial q_k}$$

cioè abbiamo trovato tutta una famiglia di rappresentazioni nella base indotta da $\psi_{\mathbf{q}}$ dell'operatore impulso.

Tutte le rappresentazioni date determinano la stessa fisica, visto che sono equivalenti per trasformazioni unitarie. Infatti, dato che i commutatori sono invarianti per trasformazioni unitarie, possiamo cambiare base $\psi_{\mathbf{q}}$, tramite una trasformazione unitaria, e ottenere $\hat{p}_k = \hat{d}_k$.

Per dimostrare quanto detto, consideriamo il seguente operatore

$$\psi_{\mathbf{q}} \mapsto \tilde{\psi}_{\mathbf{q}} \doteq \exp\left(-\frac{i}{\hbar} F(\mathbf{q})\right) \psi_{\mathbf{q}}$$

ovviamente, si tratta di un operatore unitario, infatti

$$\psi = \int (\psi_{\mathbf{q}}, \psi) d\mathbf{q} \psi_{\mathbf{q}} = \int \left(e^{-iF(\mathbf{q})/\hbar} \psi_{\mathbf{q}}, \psi \right) d\mathbf{q} e^{-iF(\mathbf{q})/\hbar} \psi_{\mathbf{q}} = \int \left(\tilde{\psi}_{\mathbf{q}}, \psi \right) d\mathbf{q} \tilde{\psi}_{\mathbf{q}}$$

cioè

$$\int d\mathbf{q} \left(\tilde{\psi}_{\mathbf{q}} \circ \tilde{\psi}_{\mathbf{q}} \right) = \mathbb{I}$$

Visto poi che

$$\psi = \int \left(e^{-iF(\mathbf{q})/\hbar} \psi_{\mathbf{q}}, \psi \right) d\mathbf{q} e^{-iF(\mathbf{q})/\hbar} \psi_{\mathbf{q}} = \int e^{iF(\mathbf{q})/\hbar} \psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \tilde{\psi}_{\mathbf{q}}$$

si ha

$$\tilde{\psi}(\mathbf{q}) \mapsto \psi(\mathbf{q}) = e^{iF(\mathbf{q})/\hbar} \psi(\mathbf{q})$$

Allora vediamo come si rappresenta \hat{P}_k nelle nuove coordinate

$$\begin{aligned} (\tilde{\psi}_{\mathbf{q}}, \hat{P}_k \psi) &= \exp\left(i\frac{F(\mathbf{q})}{\hbar}\right) (\psi_{\mathbf{q}}, \hat{P}_k \psi) = \exp\left(i\frac{F(\mathbf{q})}{\hbar}\right) \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial q_k} + \frac{\partial F}{\partial q_k}\right) \psi(\mathbf{q}) = \\ &= \exp\left(i\frac{F(\mathbf{q})}{\hbar}\right) \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial q_k} + \frac{\partial F}{\partial q_k}\right) \left[\exp\left(-i\frac{F(\mathbf{q})}{\hbar}\right) \tilde{\psi}(\mathbf{q})\right] = \\ &= \exp\left(i\frac{F(\mathbf{q})}{\hbar}\right) \left[-\frac{\partial F}{\partial q_k} \tilde{\psi}(\mathbf{q}) - i\hbar\frac{\partial \tilde{\psi}(\mathbf{q})}{\partial q_k} + \frac{\partial F}{\partial q_k} \tilde{\psi}(\mathbf{q})\right] \exp\left(-i\frac{F(\mathbf{q})}{\hbar}\right) = \\ &= -i\hbar\frac{\partial \tilde{\psi}(\mathbf{q})}{\partial q_k} = \hat{p}_k \tilde{\psi}(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

cioè, a meno di una trasformazione unitaria, la rappresentazione dell'impulso in coordinate è

$$\hat{p}_k = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_k}.$$

Scambiando i con $-i$, si possono ripetere in modo del tutto analogo i ragionamenti per \hat{q}_k nella rappresentazione degli impulsi.

IV.4.4 Relazione tra la rappresentazione delle coordinate e quella degli impulsi

A suo tempo abbiamo introdotto la matrice di trasformazione tra la rappresentazione delle coordinate e quella degli impulsi tramite l'ipotesi di deBroglie. È ovvio, adesso, che tale matrice deve poter essere derivata a partire dal postulato di quantizzazione.

**Determinazione
di $(\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}})$**

Come sappiamo, la funzione (elemento di matrice) che dobbiamo determinare, $\mathbf{q} \mapsto (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}})$, è anche la rappresentazione di Schrödinger dell'autovettore (che è uno stato improprio) dell'impulso agli autovalori simultanei $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_\ell)$ delle componenti dell'impulso p_k .

Abbiamo allora

$$\hat{p}_k \varphi_{\mathbf{p}} = p_k \varphi_{\mathbf{p}}, \quad k \in J_\ell$$

moltiplichiamo scalarmente, a sinistra, entrambi i membri per l'autovettore improprio $\psi_{\mathbf{q}}$, troviamo

$$(\psi_{\mathbf{q}}, \hat{p}_k \varphi_{\mathbf{p}}) = p_k (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}})$$

Tuttavia, nella sottosezione precedente abbiamo dimostrato che il primo membro vale

$$(\psi_{\mathbf{q}}, \hat{p}_k \varphi_{\mathbf{p}}) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_k} (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}})$$

perciò

$$\frac{\partial}{\partial q_k} (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) = \frac{i}{\hbar} p_k (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}), \quad k \in J_\ell$$

La prima delle equazioni scritte reca

$$(\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) = f_1(q_2, \dots, q_\ell) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_1 q_1\right)$$

allora, la seconda equazione diviene

$$\frac{\partial}{\partial q_2} f_1(q_2, \dots, q_\ell) = \frac{i}{\hbar} p_2 f_1(q_2, \dots, q_\ell)$$

sicché

$$f_1(q_2, \dots, q_\ell) = f_1(q_2, \dots, q_\ell) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_2 q_2\right)$$

iterando si ottiene, infine,

$$(\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) = c \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}\right)$$

che è l'ipotesi di de Broglie. Imponendo la normalizzazione,

$$\begin{aligned} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') &= (\varphi_{\mathbf{p}}, \varphi_{\mathbf{p}'}) = \left(\int (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}}) d\mathbf{q} \psi_{\mathbf{q}}, \int (\psi_{\mathbf{q}'}, \varphi_{\mathbf{p}'}) d\mathbf{q}' \psi_{\mathbf{q}'} \right) = \\ &= \int (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}})^* d\mathbf{q} \left(\psi_{\mathbf{q}}, \int (\psi_{\mathbf{q}'}, \varphi_{\mathbf{p}'}) d\mathbf{q}' \psi_{\mathbf{q}'} \right) = \int (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}})^* d\mathbf{q} \int (\psi_{\mathbf{q}}, \psi_{\mathbf{q}'}) d\mathbf{q}' (\psi_{\mathbf{q}'}, \varphi_{\mathbf{p}'}) \\ &= \int (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}})^* d\mathbf{q} (\psi_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{p}'}) = |c|^2 \int \exp\left(i \frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} \cdot \mathbf{q}\right) d\mathbf{q} = |c|^2 (2\pi\hbar)^\ell \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \end{aligned}$$

da cui

$$|c| = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\ell/2}}$$

e c è determinato a meno di un fattore di fase (come ci si doveva aspettare essendo indeterminati a meno di un fattore di fase gli autostati $\psi_{\mathbf{q}}$ e $\varphi_{\mathbf{p}}$). Se scegliamo arbitrariamente c reale ritroviamo la formula che avevamo già ottenuto a partire dall'ipotesi di de Broglie.

Significato dell'onda di de Broglie

Resta così chiarito che l'onda di de Broglie associata a una particella è in realtà la sua funzione d'onda, cioè la sua rappresentazione delle coordinate.

Come abbiamo già notato in precedenza e come deve essere affinché la fisica sia la stessa nelle due rappresentazioni, la trasformazione tra la rappresentazione delle coordinate e quella degli impulsi è **unitaria**.

Trasformata di Fourier

Notiamo che se indichiamo con $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ la trasformata di Fourier di $\psi(\mathbf{q})$ allora la funzione corrispondente allo stesso stato in rappresentazione degli impulsi vale

$$\varphi(\mathbf{p}) = \hbar^{\ell/2} \tilde{\psi}(\mathbf{p}/\hbar),$$

infatti (ripetiamo il calcolo per esercizio)

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{p}) &= (\varphi_{\mathbf{p}}, \psi) = \left(\varphi_{\mathbf{p}}, \int \psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \psi_{\mathbf{q}} \right) = \int \psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} (\varphi_{\mathbf{p}}, \psi_{\mathbf{q}}) = \\ &= \hbar^{\ell/2} \int \frac{d\mathbf{q}}{\hbar^\ell (2\pi)^\ell} \psi(\mathbf{q}) \exp\left(-i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}{\hbar}\right) = \hbar^{\ell/2} \tilde{\psi}\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right) \end{aligned}$$

con il simbolo $\mathbf{k} \doteq \mathbf{p}/\hbar$ indicheremo, d'ora in poi, il vettore d'onda dell'onda di de Broglie.

Relazione di Heisenberg e trasformate di Fourier

Per funzioni di una variabile

$$\varphi(p) = \hbar^{1/2} \tilde{\psi}(k)$$

da cui, se la distribuzione di probabilità associata a $\psi(q)$ ha una larghezza Δq data da

$$\Delta q = \frac{\int dq (q^2 - \bar{q}^2) |\psi(q)|^2}{\int dq |\psi(q)|^2}$$

allora, la larghezza spettrale della sua trasformata, Δk , è tale che (si veda **A. Maggi**, *Metodi Matematici della Fisica*)

$$\Delta q \Delta k \geq \frac{1}{2},$$

ma

$$p = \hbar k \Rightarrow \Delta p = \hbar \Delta k$$

e ritroviamo la relazione di Heisenberg

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

Notiamo, in conclusione, che gli autostati dell'impulso in rappresentazione delle coordinate (o viceversa) realizzano $\Delta p = 0$ e perciò sono giustamente rappresentati da funzioni trigonometriche, $\Delta q \rightarrow \infty$.

IV.5 Trasformazioni unitarie e unicità delle rappresentazioni

IV.5.1 Trasformazioni unitarie e rappresentazioni

Introduzione Abbiamo visto come sia possibile dare diverse rappresentazioni dell'algebra delle regole canoniche di commutazione. Tutto l'apparato generale edificato finora perde del tutto di significato se non garantiamo che ogni possibile rappresentazione delle CCR dia luogo alla stessa fisica. Chiediamo cioè che tutte le possibili rappresentazioni portino agli stessi risultati, così come in meccanica analitica classica ogni sistema di coordinate lagrangiane o canoniche è equivalente (come si ottiene dai corrispondenti teorema di covarianza).

Teorema di von Neumann Nella presente sottosezione dimostreremo che se due rappresentazioni sono legate da una trasformazione unitaria (così come lo sono impulso e coordinate) allora portano ai medesimi risultati. Nella prossima sottosezione enunceremo il teorema di unicità di von Neumann, secondo il quale, sotto deboli ipotesi, tutte le rappresentazioni sono unitariamente equivalenti.

Trasformazioni unitarie Allo scopo di precisare bene i concetti qui presentati, passiamo brevemente in rassegna le proprietà principali delle trasformazioni unitarie.

Siano date le basi ortonormali $\{e_n\}$ e $\{e'_n\}$ di due spazi di Hilbert \mathcal{H} e \mathcal{H}' . Sia U l'operatore tale che

$$e'_n = U e_n$$

L'operatore è definito sulle combinazioni finite dei vettore di base di \mathcal{H} per linearità

$$U \sum_{i=1}^N a_i e_i = \sum_{i=1}^N a_i U e_i = \sum_{i=1}^N a_i e'_i$$

su tale dominio denso F si ha

$$\left\| U \sum_{i=1}^N a_i e_i \right\|^2 = \sum_{i=1}^N |a_i|^2$$

da cui, su F $\|U\| = 1$. Si estende allora U per continuità su tutto H ottenendo un operatore limitato e di norma unitaria. Calcoliamone l'aggiunto

$$(\psi, U\varphi)_{\mathcal{H}'} = \left(\sum b_n e'_n, \sum a_n U e_n \right) = \left(\sum b_n U e_n, \sum a_n e'_n \right)$$

da cui si ottiene che U^+ è definito come

$$U^+ e'_n = e_n$$

ha norma 1 ed ha dominio su tutto \mathcal{H}' . Per ogni vettore ψ di \mathcal{H} si ha

$$(U\psi, U\varphi)_{\mathcal{H}'} = (\psi, U^+ U\varphi)_{\mathcal{H}} = \left(\psi, \sum a_n U^+ e'_n \right)_{\mathcal{H}} = (\psi, \varphi)_{\mathcal{H}}$$

dunque U (e analogamente U^+) è una isometria. Si ha poi $U^+ U = U U^+ = \mathbb{I}$, cioè U è un isomorfismo isometrico e vale $U^{-1} = U^+$. Si dice allora che U è un operatore unitario. Sia dato ora un operatore unitario: allora esso manda basi in basi: vediamo che il set trasformato è ortonormale

$$e'_n \doteq U e_n \Rightarrow (e'_n, e'_m) = (e_n, e_m) = \delta_{nm},$$

inoltre se esiste ψ talché

$$0 = (\psi, e'_n) = (U\psi, e_n)$$

allora $U\psi = 0$ ma il kernel di U è ridotto al solo 0 e $\psi = 0$, da cui si ha pure la completezza di e'_n .

Un operatore è allora unitario se e solo se manda sonc in sonc.

Trasformazione unitaria di operatori

Come sappiamo se è dato un operatore A in \mathcal{H} , allora la sua azione in \mathcal{H}' è tradotta dall'operatore

$$A' = UAU^{-1} = UAU^+$$

Sia ora ψ autovettore di A all'autovalore λ , allora $U\psi$ è autovettore di A al medesimo autovalore:

$$\begin{aligned} A\psi = \lambda\psi &\Rightarrow UAU\psi = \lambda U\psi \\ UAU^+U\psi = \lambda U\psi &\Rightarrow A'U\psi = \lambda U\psi \end{aligned}$$

Conservazione delle regole di commutazione

Stando a quanto visto sopra se tra le due rappresentazioni \mathcal{H} e \mathcal{H}' esiste una trasformazione unitaria U , l'osservabile posizione ha in \mathcal{H}' l'operatore associato

$$\hat{q}' = U\hat{q}U^+$$

e analogamente questo vale per l'impulso.

Vediamo, allora, l'effetto delle trasformazioni unitarie sui commutatori:

$$[\tilde{q}, \tilde{p}] = [UqU^{-1}, UpU^{-1}] = UqU^{-1}UpU^{-1} - UpU^{-1}UqU^{-1} = U[q, p]U^{-1}$$

da cui, per le regole canoniche abbiamo, se $\tilde{q}_k = Uq_kU^{-1}$, $\tilde{p}_j = Up_jU^{-1}$

$$\begin{aligned} [\tilde{q}_k, \tilde{p}_j] &= U[q_k, p_j]U^{-1} = i\hbar\delta_{kj} \\ [\tilde{q}_k, \tilde{q}_j] &= U[q_k, q_j]U^{-1} = [\tilde{p}_k, \tilde{p}_j] = U[p_k, p_j]U^{-1} = 0 \end{aligned}$$

Dunque, come in meccanica classica le trasformazioni canoniche lasciano invariate le parentesi di Poisson, così in meccanica quantistica i commutatori sono invarianti per trasformazioni unitarie.

Trasformazioni unitarie e osservabili

Il risultato ottenuto nel caso dei commutatori è la manifestazione di un fatto molto più generale. Abbiamo postulato che ogni osservabile F si esprime come funzione di q e p , $f(q, p)$, e che l'operatore hermitiano associato a F è $f(\hat{q}, \hat{p})$. Ad esempio nella rappresentazione $\mathcal{H} \doteq L^2_q$, q e p sono rispettivamente operatori di moltiplicazione e di derivazione e, presa l'osservabile energia nel caso dell'oscillatore armonico $H(q, p) = p^2/2m + 1/2m\omega^2q^2$, vale

$$H(\hat{q}, \hat{p})\psi(q) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q^2}\psi(q) + \frac{1}{2}m\omega^2q^2\psi(q)$$

Consideriamo una seconda rappresentazione, ad esempio quella degli impulsi, $\mathcal{H}' = L^2_p$, in cui le variabili siano q' e p' , che sia collegata alla prima tramite una trasformazione unitaria U . Preso l'osservabile F , la prima rappresentazione porta all'operatore $f(\hat{q}, \hat{p})$, la seconda all'operatore $f(\hat{q}', \hat{p}')$ (visto che esiste una trasposizione degli operatori impulso e posizione in termini di U : $\hat{p}' = U\hat{p}U^+$, $\hat{q}' = U\hat{q}U^+$), mentre la trasformazione unitaria traduce $f(\hat{q}, \hat{p})$ in $Uf(\hat{q}, \hat{p})U^+$. Ci aspettiamo allora che risulti

$$f(\hat{q}', \hat{p}') = f(U\hat{q}U^+, U\hat{p}U^+) = Uf(\hat{q}, \hat{p})U^+$$

Tale risultato è facile da dimostrare nel caso di relazioni algebriche (e, se non si bada troppo per il sottile, per funzioni sviluppabili in serie di potenze) e nel caso di funzioni di una sola variabile dinamica.

Per quanto riguarda le relazioni algebriche, cominciamo dai polinomi (un esempio è quello dell'hamiltoniana dell'oscillatore armonico):

$$f(q, p) = \sum a_{nm}q^n p^m \Rightarrow f(q', p') = \sum a_{nm}q'^n p'^m$$

abbiamo

$$f(\hat{q}', \hat{p}') = \sum a_{nm}\hat{q}'^n \hat{p}'^m = \sum a_{nm}(U\hat{q}U^+)^n (U\hat{p}U^+)^m$$

ora

$$(UAU^+)^a = UA(U^+U)A(U^+U)\dots(U^+U)AU^+ = UA^aU^+$$

perciò

$$f(\hat{q}', \hat{p}') = U \left(\sum a_{nm} \hat{q}^n \hat{p}^m \right) U^+ = U f(\hat{q}, \hat{p}) U^+$$

Non ci resta che mostrare che vale lo stesso se $g(q, p) = 1/f(q, p)$ con f polinomiale, in questo caso

$$g(\hat{q}', \hat{p}') = [f(\hat{q}', \hat{p}')]^{-1} = [U f(\hat{q}, \hat{p}) U^+]^{-1} = (U^+)^{-1} [f(\hat{q}, \hat{p})]^{-1} U^{-1} = U g(\hat{q}, \hat{p}) U^+$$

Vediamo infine la dimostrazione se $f = f(q)$ (è lo stesso se al posto di q abbiamo p): per definizione,

$$f(\hat{q}) \psi_q = f(q) \psi_q$$

con ψ_q , dunque, autovettore di $f(\hat{q})$. Come abbiamo visto, vale $\hat{q}' \doteq U \hat{q} U^+$ e $\hat{q}' (U \psi_q) = \hat{q}' \psi_{q'} = q \psi_{q'}$. Ne deriva che l'autovalore relativo a $\psi_{q'}$ è $q' = q$ autovalore di ψ_q , da cui

$$f(\hat{q}') \psi_{q'} = f(q') \psi_{q'} = f(q) \psi_{q'}$$

d'altronde

$$U f(\hat{q}) U^+ \psi_{q'} = U f(\hat{q}) U^+ (U \psi_q) = U f(\hat{q}) \psi_q = f(q) U \psi_q = f(q) \psi_{q'}$$

si conclude

$$U f(\hat{q}) U^+ = f(q') = f(U \hat{q} U^+)$$

Abbiamo visto come si modificano tramite trasformazioni unitarie osservabili e regole di commutazione, inoltre abbiamo visto come gli spettri risultino immutati e così i prodotti scalari che misurano le probabilità di transizione degli stati. Ne deriva che *la tutta la fisica è invariante per trasformazioni unitarie*.

Date due rappresentazioni \mathcal{H} e \mathcal{H}' , se esiste una trasformazione unitaria che implementa l'una nell'altra, allora le regole di commutazione, ma, come abbiamo detto, in generale tutta la fisica, risultano invariate.

IV.5.2 Sistema di Weyl e teorema di von Neumann

Premettiamo che per la dimostrazione del teorema di von Neumann (inaffrontabile con gli strumenti matematici poco raffinati che abbiamo usato finora) si rimanda al quaderno di **Alberto Maggi**, *Trattazione matematica della Meccanica Quantistica*, Tortuga Publisher (attualmente in lavorazione).

Per semplicità lavoreremo nel caso unidimensionale

Teorema di von Neumann e sue conseguenze

Il teorema di von Neumann, sostanzialmente, inverte il risultato della precedente sottosezione. In altri termini, se in due rappresentazioni \mathcal{H} e \mathcal{H}' valgono le regole canoniche di commutazione, allora, sotto deboli ipotesi che considereremo sempre soddisfatte, esiste una trasformazione unitaria che implementa una rappresentazione nell'altra. Ne consegue che la validità delle regole di commutazione è condizione necessaria e sufficiente affinché una certa rappresentazione dia risultati fisicamente corretti.

Si comprende subito la portata di questo teorema che rende le regole di commutazione delle variabili canoniche il fulcro dell'intera teoria. La buona riuscita di una rappresentazione risiede ora soltanto nella sua ricostruzione delle regole di commutazione.

Introduzione degli operatori esponenziali

Per poter formulare il teorema di von Neumann conviene riferirsi a operatori limitati. Questo perché la relazione di commutazione vale su un insieme molto ristretto di vettori di \mathcal{H} : per poter applicare il commutatore a un vettore ψ questo deve appartenere al dominio di p e q , di modo che la sua immagine rispetto ai due operatori appartenga ancora al dominio di p e q .

Per ovviare a questo problema si introducono gli operatori esponenziali

$$\exp\left(i \frac{a\hat{p}}{\hbar}\right), \quad \exp(ib\hat{q})$$

che sono unitari e perciò limitati. L'unitarietà si mostra come segue: consideriamo il set completo ψ_q e la sua immagine

$$\tilde{\psi}_q \doteq \exp(ib\hat{q}) \psi_q = e^{iqb} \psi_q,$$

si ha che $\tilde{\psi}_q$ è ψ_q a meno di un fattore di fase:

$$\left(\tilde{\psi}_q, \tilde{\psi}_{q'}\right) = e^{i(q'-q)b} \delta(q' - q)$$

il secondo membro vale però $\delta(q' - q)$, infatti

$$\int dq f(q) e^{i(q'-q)b} \delta(q' - q) = f(q).$$

Il set $\tilde{\psi}_q$ è ortonormale. Resta da vedere la completezza e la dimostrazione è analoga quella fatta nella sezione precedente per determinare la forma dell'operatore \hat{p} ; in ogni caso, la rivediamo

$$\psi = \int dq (\psi_q, \psi) \psi_q = \int dq (e^{iqb} \tilde{\psi}_q, \psi) e^{iqb} \tilde{\psi}_q = \int dq (\tilde{\psi}_q, \psi) \tilde{\psi}_q$$

per ogni ψ , la tesi.

**Gruppi a un
parametro di
operatori unitari**

Definite le famiglie a un parametro di operatori unitari

$$\hat{A}(a) = \exp\left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right)$$

$$\hat{B}(b) = \exp(ib\hat{q})$$

abbiamo che esse formano un gruppo (ancora lo vediamo per \hat{q} , ma ovviamente i ragionamenti sono gli stessi per \hat{p}): dobbiamo mostrare che

$$\hat{B}(b_1) \hat{B}(b_2) = \hat{B}(b_1 + b_2).$$

Sugli autovettori di ψ_q che formano un s.o.n.c. si ha

$$\hat{B}(b_1) \hat{B}(b_2) \psi_q = \exp(i\hat{q}b_1) (e^{iqb_2} \psi_q) = e^{iqb_2} e^{iqb_1} \psi_q = e^{iq(b_1+b_2)} \psi_q = \hat{B}(b_1 + b_2) \psi_q$$

da cui la tesi essendo $\{\psi_q\}$ completo.

Sistema di Weyl

Veniamo ora a calcolare

$$\exp\left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) \exp(ib\hat{q}) \exp\left(-i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right)$$

che si può scrivere anche come

$$\hat{A}(a) f(\hat{q}) \hat{A}^+(a) = f\left(\hat{A}(a) \hat{q} \hat{A}^+(a)\right)$$

ma

$$\hat{A}(a) \hat{q} \hat{A}^+(a) = \hat{q} + a\mathbb{I}$$

sicché

$$\exp\left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) \exp(ib\hat{q}) \exp\left(-i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) = \exp[ib(\hat{q} + a\mathbb{I})]$$

Dimostriamo il passaggio intermedio

$$\exp\left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) \hat{q} \exp\left(-i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) = \hat{q} + a\mathbb{I}$$

Calcoliamo il commutatore $[\hat{A}(a), \hat{q}]$, esso è del tipo $[f(\hat{p}), \hat{q}]$, ma dal postulato di quantizzazione si ha

$$[f(\hat{p}), \hat{q}] = i\hbar [f(p), q]_{\text{PB}} = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial p}$$

perciò

$$\left[\hat{q}, \hat{A}(a)\right] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p} e^{ipa/\hbar} = \hbar \frac{a}{\hbar} e^{ipa/\hbar} = a\hat{A}(a)$$

da cui

$$\hat{A}(a) \hat{q} = \hat{q} \hat{A}(a) + a\hat{A}(a) = (\hat{q} + a\mathbb{I}) \hat{A}(a)$$

moltiplichiamo ambo i membri a destra per $\hat{A}^+(a)$, troviamo, infine

$$\hat{A}(a) \hat{q} \hat{A}^+ = (\hat{q} + a\mathbb{I}) \hat{A} \hat{A}^+ = \hat{q} + a\mathbb{I},$$

la tesi.

Dalle CCR al sistema di Weyl

Ora, siccome l'esponenziale $e^{ipa/\hbar}$ si esprime come serie di potenze di una funzione di p si ha che il passaggio

$$\left[\exp\left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right), \hat{q} \right] = -i\hbar \frac{\partial e^{iap/\hbar}}{\partial p}$$

è dovuto alle sole CCR: senza badare troppo al rigore matematico

$$\begin{aligned} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right)^n, \hat{q} \right] &= - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{ia}{\hbar}\right)^n [\hat{q}, \hat{p}^n] = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{ia}{\hbar}\right)^n (ni\hbar\hat{p}^{n-1}) = \\ &= a \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{n-1} \hat{p}^{n-1} = ae^{iap/\hbar} = -i\hbar \frac{\partial e^{iap/\hbar}}{\partial p} \end{aligned}$$

Ne consegue che le regole di commutazione implicano

$$\exp\left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) \exp(ib\hat{q}) \exp\left(-i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) = \exp[ib(\hat{q} + a\mathbb{I})]$$

Risulta allora più facile assumere come postulato, anziché le CCR, quest'ultima espressione che genera la cosiddetta **algebra di Weyl**.

Dal sistema di Weyl alle CCR

Vediamo che l'assunzione dell'espressione di sopra implica le regole canoniche di commutazione. A questo scopo consideriamo la famiglia a un parametro

$$T(a) = \exp\left(i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right) \hat{q} \exp\left(-i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right)$$

vogliamo mostrare, stavolta in forza dell'espressione di Weyl, che, come avevamo visto prima

$$T(a) = \hat{q} + a\mathbb{I}$$

Cominciamo col notare che

$$\frac{\partial \hat{B}(b)}{\partial b} \psi_q = iq e^{ibq} \psi_q = i e^{ibq} q \psi_q = i \hat{B}(b) \hat{q} \psi_q$$

da cui

$$\frac{\partial \hat{B}(b)}{\partial b} = i \hat{B}(b) \hat{q}$$

e perciò

$$\hat{q} = -i \hat{B}(-b) \frac{\partial \hat{B}(b)}{\partial b},$$

analogamente

$$\hat{p} = -i\hbar \hat{A}(-a) \frac{\partial \hat{A}(a)}{\partial a}$$

Dunque

$$\begin{aligned} T(a) &= \hat{A}(a) \left[-i \hat{B}(-b) \frac{\partial \hat{B}(b)}{\partial b} \right] \hat{A}(-a) = -i \left\{ \hat{A}(a) \hat{B}(-b) \hat{A}(-a) \hat{A}(a) \frac{\partial \hat{B}(b)}{\partial b} \hat{A}(-a) \right\} = \\ &= -i \left\{ \hat{A}(a) \hat{B}(-b) \hat{A}(-a) \hat{A}(a) \frac{\partial \hat{B}(b)}{\partial b} \hat{A}(-a) \right\} = \\ &= -i \left\{ \exp(-ib(\hat{q} + a\mathbb{I})) \frac{\partial}{\partial b} \exp(ib(\hat{q} + a\mathbb{I})) \right\} \end{aligned}$$

ma

$$\frac{\partial}{\partial b} \exp(ib(\hat{q} + a\mathbb{I})) \psi_q = i(q + a) \exp(ib(q + a)) \psi_q = i(\hat{q} + a\mathbb{I}) \exp(ib(\hat{q} + a\mathbb{I})) \psi_q$$

da cui

$$T(a) = -i \{ \exp(-ib(\hat{q} + a\mathbb{I})) i(\hat{q} + a\mathbb{I}) \exp(ib(\hat{q} + a\mathbb{I})) \}$$

ma siccome $[f(\hat{q}), \hat{q}] = 0$ (infatti, si ha $[f(\hat{q}), \hat{q}] \psi_q = f(\hat{q}) q \psi_q - \hat{q} f(\hat{q}) \psi_q = (qf(\hat{q}) - \hat{q}f(\hat{q})) \psi_q = 0$)

$$T(a) = \hat{q} + a\mathbb{I}$$

Questo implica facilmente che $\partial T / \partial a = a\mathbb{I}$, d'altra parte

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial a} &= \frac{\partial}{\partial a} \{ \hat{A}(a) \hat{q} \hat{A}(-a) \} = \frac{\partial \hat{A}(a)}{\partial a} \hat{q} \hat{A}(-a) + \hat{A}(a) \hat{q} \frac{\partial \hat{A}(-a)}{\partial a} = \\ &= \frac{ia}{\hbar} [\hat{A}(a) \hat{p} \hat{q} \hat{A}(-a) - \hat{A}(a) \hat{q} \hat{p} \hat{A}(-a)] = -\frac{ia}{\hbar} A(a) [\hat{q}, \hat{p}] A(-a) \end{aligned}$$

ne consegue che

$$i\hbar\mathbb{I} = A(a) [\hat{q}, \hat{p}] A(-a)$$

da cui

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$$

Teorema di von Neumann e algebra di Weyl

Il teorema di von Neumann asserisce che tutte le rappresentazioni (con certe deboli ipotesi) su uno spazio di Hilbert dell'algebra di Weyl sono unitariamente equivalenti. Ciò comporta che tutte le rappresentazioni che preservano le regole canoniche di commutazione sono unitariamente equivalenti.

Si noti ancora come questo risultato sia la giustificazione fondamentale dell'intero formalismo che abbiamo sviluppato in questo capitolo.

Nota: l'operatore di traslazione

Abbiamo visto come $T(a) = \hat{A}(a) \hat{q} \hat{A}(-a) = \hat{q} + a\mathbb{I}$, vogliamo investigare un attimo sulla natura di questo operatore. $\hat{A}(a)$ è unitario e come funzione di \hat{p} commuta con \hat{p} stesso, perciò $\hat{A}(a) \hat{p} \hat{A}(-a) = \hat{p}$. Se ne ricava che $\hat{A}(a)$ implementa la trasformazione canonica che conserva le CCR

$$\begin{cases} q \mapsto q + a \\ p \mapsto p \end{cases}$$

Tale trasformazione rappresenta una traslazione di $-a$ degli strumenti di misura associati alle osservabili, se q rappresenta un microscopio di Heisenberg q' rappresenta lo stesso strumento di $-a$. Siccome $p' = p$, questo significa che se esistesse uno strumento in grado di misurare p esso dovrebbe essere invariante per traslazioni, perciò dovrebbe avere un'estensione infinita. Ecco che p è un'osservabile atipico, a questo proposito osserviamo che non lo si può neppure considerare tale se si lavora in un laboratorio finito, cioè se $|q| \leq L$. In tal caso infatti gli autostati dell'impulso se esistessero dovrebbero essere onde piane infinitamente lunghe, il che è assurdo essendo q limitato.

IV.6 Evoluzione temporale

Il quadro dei postulati della meccanica quantistica non può esaurirsi a quanto detto finora. Infatti, non abbiamo ancora affrontato il problema della determinazione dell'andamento temporale del sistema. Ci siamo cioè limitati a descrivere la meccanica a un istante fissato. Lasciamo ora scorrere il tempo, ci aspettiamo che gli stati evolvano nel tempo, così i rispettivi rappresentativi nello spazio \mathcal{H} .

IV.6.1 L'operatore di evoluzione temporale

I postulato: esistenza di un operatore di evoluzione U lineare

In analogia con la meccanica classica ammetteremo l'esistenza di un operatore di evoluzione temporale che faccia corrispondere allo stato iniziale (istante t_0) ψ_{t_0} lo stato ψ_t all'istante t . Se non operiamo misure tra gli istanti t_0 e t (esse alterano lo stato del sistema in modo statistico) postuliamo che lo stato all'istante t_0 sia individuato da

$$\psi_t = U(t, t_0) \psi_{t_0}, \quad t \geq t_0$$

con $U(t, t_0)$ **operatore lineare**. Si noti come il postulato di esistenza dell'operatore U (che

fa dipendere lo stato al tempo t_0 solo dallo stato iniziale) conferisce alla meccanica quantistica carattere deterministico, a patto che non si eseguano misure sul sistema.

La linearità di U implica la conservazione nel tempo delle relazioni di sovrapposizione:

$$\psi_{t_0} = a\varphi_{t_0} + b\zeta_{t_0}$$

allora

$$\psi_t = U(a\varphi_{t_0} + b\zeta_{t_0}) = a\varphi_t + b\zeta_t$$

II postulato: Il secondo postulato che poniamo è che il range di U sia l'intero spazio \mathcal{H} : $\text{Im } U = \mathcal{H}$.
 $\text{Im } U = \mathcal{H}$ Dunque U è **suriettivo**. Questo comporta che ogni stato del sistema è l'evoluto temporale di un altro stato, cioè *ogni presente ha un passato*.

III postulato: Il terzo postulato è che U sia **isometrico**
 U **isometrico**

$$(\psi_{t_0}, \varphi_{t_0}) = (U\psi_{t_0}, U\varphi_{t_0}) = (\psi_t, \varphi_t)$$

il che comporta che i prodotti scalari, e quindi le probabilità di transizione, restino invariati nel tempo.

In particolare la norma di ψ_{t_0} è invariata nel tempo.

L'imposizione del terzo postulato fa sì che l'operatore di evoluzione temporale U abbia la stessa natura dell'operatore di traslazione spaziale $\hat{A}(a)$. In effetti, l'operatore di evoluzione temporale è un'operatore di traslazione nel tempo ($U(t, t_0)$ trasla il tempo di $t - t_0$).

Unitarietà di U Calcoliamo ora il kernel di $U(t, t_0)$

$$0 = U(t, t_0)\psi \Leftrightarrow 0 = (U(t, t_0)\psi, U(t, t_0)\psi) = (\psi, \psi) \Leftrightarrow \psi = 0$$

da cui $\ker U(t, t_0) = \{0\}$ e dunque U è iniettivo, ma siccome per il secondo postulato è suriettivo, esso è invertibile e perciò **unitario**.

Poniamo (per definizione)

$$U^{-1}(t, t_0) \doteq U(t_0, t)$$

allora U è definito su tutto \mathbb{R}^2 e, ovviamente, $U(t_0, t_0) = \mathbb{I}$.

Composizione degli operatori di evoluzione Una ovvia conseguenza del determinismo è la seguente

$$\psi_{t_3} = U(t_3, t_1)\psi_{t_1} = U(t_3, t_2)U(t_2, t_1)\psi_{t_1}$$

ma $\psi_{t_2} = U(t_2, t_1)\psi_{t_1}$, da cui

$$\psi_{t_3} = U(t_3, t_1)\psi_{t_1} = U(t_3, t_2)U(t_2, t_1)\psi_{t_1}$$

in definitiva,

$$U(t_3, t_1) = U(t_3, t_2)U(t_2, t_1)$$

IV.6.2 Sistemi fisici indipendenti dal tempo

Sistemi indipendenti dal tempo Consideriamo ora un sistema che sia invariante per traslazione temporale, i.e., indipendente dal tempo. Per esso

$$U(t_2, t_1) = U(t_2 + t_0, t_1 + t_0)$$

cioè l'evoluzione del sistema avviene allo stesso modo sia che lo stato iniziale sia posto adesso che in un qualsiasi altro momento (domani, per esempio!).

U come gruppo a un parametro di trasformazioni unitarie Preso $t_0 = -t_1$ si ha, con abuso di notazione,

$$U(t_2, t_1) = U(t_2 - t_1, 0) \doteq U(t_2 - t_1)$$

cioè lo stato finale dipende solo dalla differenza tra l'istante finale e quello iniziale. Si ha, in termini matematici, che l'applicazione $t \mapsto U(t)$ definisce una famiglia a un parametro di operatori unitari.

La legge deterministica diventa allora

$$U(t_3 - t_1) = U(t_3 - t_2)U(t_2 - t_1)$$

cioè, essendo $t_3 - t_1 = (t_3 - t_2) + (t_2 - t_1)$

$$U(t_2 + t_1) = U(t_2)U(t_1)$$

da cui vale la proprietà commutativa: $[U(t_2), U(t_1)] = 0$. In definitiva, l'evoluzione temporale definisce un gruppo a un parametro di operatori unitari.

Teorema di Stone

Nel citato *Trattazione matematica della Meccanica Quantistica* dimostreremo il teorema di Stone:

Teorema IV.3 (di Stone)

Dato un gruppo a un parametro debolmente continuo di operatori unitari $U(t)$, esiste un operatore autoaggiunto K tale che

$$U(t) = \exp(-itK)$$

Inoltre

$$\frac{d}{dt}U(t)\psi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{U(t+\varepsilon) - U(t)}{\varepsilon} \psi = -iK \exp(-itK)\psi$$

Ricordiamo che il gruppo si dice debolmente continuo se per ogni $\psi, \varphi \in \mathcal{H}$ la funzione $t \mapsto (\varphi, U(t)\psi)$ è continua. Assumeremo che questa ipotesi sia sempre soddisfatta nel caso fisico.

Digressione sugli operatori autoaggiunti

Abbiamo detto che K è un operatore autoaggiunto. Ciò significa che K è **simmetrico** (o hermitiano), cioè è definito su un dominio $D(K)$ denso in \mathcal{H} , se $\psi \in D(K)$ e $(\varphi, K\psi) = (\zeta, \psi)$ allora $\varphi \in D(K^+)$ e $\zeta = K^+\varphi$, se $D(K^+) \supset D(K)$ allora su $D(K)$ $K = K^+$. Inoltre il fatto che K sia **autoaggiunto** impone che $D(K) = D(K^+)$. Si noti infine come non si possa dire che K simmetrico è autoaggiunto restringendo $D(K^+)$ a $D(K)$ perché il dominio di K^+ è ben definito nella definizione stessa di operatore aggiunto.

Equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

Dal teorema di Stone abbiamo

$$\frac{d}{dt}(U(t)\psi) = -iK(U(t)\psi)$$

cioè

$$i \frac{d}{dt} \psi_t = K \psi_t$$

Sia U che K dipendono dalle specifico problema fisico (dalle forze, o meglio, dalle interazioni in gioco), in particolare K è un'osservabile che riassume in sé l'intera dinamica del sistema. K sembra essere analoga all'hamiltoniana nel caso classico. In meccanica classica il momento p è il generatore delle traslazioni spaziali e in meccanica quantistica abbiamo visto che questo ruolo è assolto dall'operatore $\exp(-ipa/\hbar)$. Visto che il generatore delle traslazioni temporali è adesso $\exp(-itK)$, mentre, nel caso classico, è l'hamiltoniana, si può pensare che risulti

$$K = \frac{\hat{H}}{\hbar}$$

da cui ricaviamo

$$U = \exp\left(-it \frac{\hat{H}}{\hbar}\right).$$

L'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo diventa

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_t = \hat{H} \psi_t$$

come si vede, si perviene a un'equazione differenziale del primo ordine: lo stato al tempo t è univocamente determinato dallo stato al tempo 0, cosa evidentemente coerente con la definizione dell'operatore U .

Equazione di Schrödinger in rappresentazione delle coordinate

In rappresentazione di Schrödinger, l'equazione dipendente dal tempo diventa

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{q}, t) = \hat{H}\left(\mathbf{q}, \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}\right) \psi(\mathbf{q}, t)$$

dove, ovviamente,

$$\psi(\mathbf{q}, t) = (\psi_{\mathbf{q}}, \psi_t)$$

Stati stazionari Cerchiamo adesso eventuali stati che siano indipendenti dal tempo, **stati stazionari**. Uno stato è stazionario se per ogni t risulta

$$\psi_t = U(t)\psi_0 = \lambda\psi_0, \quad \lambda \in \mathbb{C}$$

poiché se $\psi_t = \lambda\psi_0$ allora ψ_t e ψ_0 , appartenendo allo stesso raggio, sono rappresentativi del medesimo stato. Siccome λ può dipendere dal tempo abbiamo la seguente equazione agli autovalori

$$U(t)\psi_0 = \lambda(t)\psi_0$$

Sostituiamo quanto trovato nell'equazione dipendente dal tempo

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\lambda}(t)\psi_0 &= \hat{H}(\lambda\psi_0) = \lambda(t)\hat{H}\psi_0 \Rightarrow \\ \hat{H}\psi_0 &= i\hbar\frac{\dot{\lambda}(t)}{\lambda(t)}\psi_0 \end{aligned}$$

Esaminiamo la seconda equazione. Siccome il primo membro non dipende dal tempo, il secondo membro deve essere costante, questo comporta che ψ_0 è autovettore dell'hamiltoniana all'autovalore

$$i\hbar\frac{\dot{\lambda}(t)}{\lambda(t)} = E$$

Da quest'ultima, si ricava pure che

$$\lambda(t) = \lambda(0) \exp\left(-it\frac{E}{\hbar}\right)$$

d'altra parte $\lambda(0) = 1$, sicché

$$\lambda(t) = \exp\left(-it\frac{E}{\hbar}\right)$$

e, dunque

$$\psi_t = \exp\left(-it\frac{E}{\hbar}\right)\psi_0$$

Giustamente, ψ_t è ψ_0 a meno di una fase: questo conferma che ψ_0 rappresenta uno stato stazionario, ma è pure in accordo con il fatto che, siccome ψ_0 è autovettore di \hat{H} all'autovalore E , per definizione

$$f(\hat{H})\psi_0 = f(E)\psi_0$$

dunque

$$\psi_t = \exp\left(-it\frac{H}{\hbar}\right)\psi_0 = \exp\left(-it\frac{E}{\hbar}\right)\psi_0$$

Quest'ultima osservazione mostra come valga anche il viceversa di quanto detto sopra: se ψ_0 è autovettore all'istante 0 dell'hamiltoniana all'autovalore E , rimane tale (a parte un fattore di fase ininfluenza) nel tempo e perciò è il rappresentativo di uno stato stazionario.

Proposizione IV.1 *Gli stati stazionari sono tutti e soli gli autostati dell'hamiltoniana.*

Evoluzione di stati qualunque

Consideriamo ora uno stato qualunque ψ_0 . Sviluppriamo tale stato in serie degli autovettori dell'hamiltoniana, nel caso di spettro discreto dell'energia, risulta

$$\psi_0 = \sum_n a_n \psi_{E_n}, \quad a_n = (\psi_{E_n}, \psi_0)$$

allora

$$\psi_t = \exp\left(-it\frac{\hat{H}}{\hbar}\right) \sum_n a_n \psi_{E_n}$$

ma l'operatore è limitato, dunque

$$\psi_t = \sum_n a_n \exp\left(-it\frac{\hat{H}}{\hbar}\right) \psi_{E_n} = \sum_n a_n e^{-itE_n/\hbar} \psi_{E_n}$$

Quanto scritto mostra come sia fondamentale il ruolo dell'osservabile energia in meccanica quantistica. Determinati i suoi autovalori e i suoi autovettori risulta fissata l'evoluzione temporale di ogni stato arbitrario. Questo enfatizza l'importanza della risoluzione del problema agli autovalori per \hat{H} e mostra anche come in meccanica quantistica lo studio degli stati stazionari sia di gran lunga più rilevante dell'analisi dell'evoluzione temporale che tanta importanza aveva in ambito classico.

Per completezza ripetiamo il calcolo di sopra nel caso di spettro continuo

$$\psi_t = \exp\left(-it\frac{\hat{H}}{\hbar}\right) \int dE \psi(E) \psi_E = \int dE e^{-itE/\hbar} \psi(E) \psi_E$$

ovvia la generalizzazione al caso misto.

Per concludere, lo sviluppo di uno stato in autostati dell'energia prende il nome di **rappresentazione di Heisenberg**.

Evoluzione degli elementi di matrice e dei valori medi

Può avere un interesse notevole studiare l'evoluzione nel tempo dei valori medi delle osservabili o, più in generale, dei loro elementi di matrice. Dati due stati al tempo t l'elemento di matrice dell'osservabile A vale

$$(\varphi_t, A\psi_t) = (U(t)\varphi_0, AU(t)\psi_0) = (\varphi_0, U^+(t)AU(t)\psi_0)$$

e per i valori medi si ha

$$\bar{a}(t) = (\psi_t, A\psi_t) = (\psi_0, U^+(t)AU(t)\psi_0)$$

Se poi $\psi_0 = \psi_E$ è autostato dell'energia nessun valor medio può cambiare nel tempo, essendo ψ_E stazionario. La cosa ha il seguente riscontro algebrico

$$(\psi_t, A\psi_t) = (U(t)\psi_E, AU(t)\psi_E) = (e^{-itE/\hbar}\psi_E, e^{-itE/\hbar}A\psi_E) = (\psi_E, A\psi_E)$$

Costanti del moto

Abbiamo visto come se ψ_0 è autostato dell'energia, allora **su di esso** i valori medi di **tutte** le osservabili sono costanti. Ci chiediamo adesso se esistono osservabili A per cui su **tutti** gli stati i valori medi sono indipendenti dal tempo. Evidentemente deve essere, per ogni ψ_0

$$(\psi_0, A\psi_0) = (\psi_t, A\psi_t) = (\psi_0, U^+(t)AU(t)\psi_0)$$

da cui, per ogni t

$$A = U^+(t)AU(t) \Leftrightarrow [A, U(t)] = 0$$

Deriviamo rispetto al tempo, ricordiamo che $U^+ = \exp\left(it\hat{H}/\hbar\right)$ e che la sua derivata nel tempo è $i/\hbar U^+ \hat{H}$

$$0 = \frac{i}{\hbar} U^+(t) \hat{H} A U(t) - \frac{i}{\hbar} U^+(t) A \hat{H} U(t)$$

ponendo $t = 0$

$$[\hat{H}, A] = 0$$

Viceversa, se \hat{H} ed A commutano, allora A e $U(t)$ commutano (lo abbiamo già dimostrato usando lo sviluppo in serie di potenze dell'esponenziale, e vale in modo ovvio se si utilizza la definizione tipo sistema dinamico, vedi per esempio *Analisi II per Fisici*), dunque, gli elementi di matrice (o i valori medi) di A restano immutati.

Un'osservabile A che commuta con \hat{H} , equivalentemente che ha elementi di matrice costanti, si dice **costante del moto**.

La conoscenza delle costanti del moto è, ora come in meccanica classica, utile per la soluzione del problema dell'evoluzione temporale:

Proposizione IV.2 Se A è una costante del moto e se ψ_0 è autovettore di A all'autovalore a , tale è anche ψ_t .

Dimostrazione (c.v.d.) Come abbiamo detto A commuta con \hat{H} e dunque con U , perciò se ψ_0 è autovalore di A all'autovalore a , tale è anche $U\psi_0 = \psi_t$.

IV.6.3 Schema di Heisenberg

Equazione differenziale per U

Consideriamo ora sistemi dipendenti dal tempo, tali che, cioè, l'hamiltoniana sia funzione esplicita del tempo (per esempi, o una particella in campo oscillante). Sia $U(t, t_0)$ l'operatore di evoluzione temporale e supponiamo che ne esista la derivata rispetto a t . Siccome è unitario è sempre possibile scrivere la derivata come

$$\frac{d}{dt}U(t, t_0) = -iK(t, t_0)U(t, t_0)$$

d'altra parte

$$\bar{U}(t, t_0) = U(t, \bar{t})U(\bar{t}, t_0)$$

derivando in t

$$-iK(t, t_0)U(t, t_0) = -iK(t, \bar{t})U(t, \bar{t})U(\bar{t}, t_0) = -iK(t, \bar{t})U(t, t_0)$$

siccome $U(t, t_0)$ è invertibile

$$K(t, t_0) = K(t, \bar{t})$$

da cui K non dipende dal secondo argomento e si trova

$$\frac{d}{dt}U(t, t_0) = -iK(t)U(t, t_0)$$

Abbiamo poi che $d/dtU^+ = (d/dtU)^+$

$$UU^+ = \mathbb{I} \Rightarrow 0 = \frac{d}{dt}(U^+U) = \left(\frac{dU}{dt}\right)^+ U + \frac{dU}{dt}U^+ = iK^+U^+U - iKUU^+ = i(K^+ - K)$$

da cui K è **hermitiano**. Assumiamo, come prima per il caso indipendente dal tempo, che $K = H/\hbar$, allora si trova che U soddisfa l'equazione differenziale

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}U(t, t_0) = -i\frac{H(t)}{\hbar}U(t, t_0) \\ U(t_0, t_0) = \mathbb{I} \end{cases}$$

Sotto certe ipotesi su H , che noi assumiamo senz'altro soddisfatte nel caso fisico, abbiamo per U la formula di **Trotter**

$$U(t, t_0) = \mathbf{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')\right)$$

dove \mathbf{T} sta a indicare il prodotto **T**-ordinato (tempo-ordinato), cioè

$$\mathbf{T}(a(t_1) \cdot \dots \cdot a(t_n)) = a(t_{i_1}) \cdot \dots \cdot a(t_{i_n})$$

dove $t_{i_1} \geq \dots \geq t_{i_n}$ da cui, **serie di Dyson**,

$$\mathbf{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')\right) = \mathbb{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_1) \dots H(t_n)$$

(le ipotesi su H garantiscono la convergenza della serie).

Si noti che se $H(t)$ commuta con $H(t')$ per ogni t, t' , allora

$$U(t, t_0) = \mathbf{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')\right).$$

Valori medi ed elementi di matrice

Possiamo rifare nel caso generale il discorso su valori medi ed elementi di matrice delle varie osservabili (in generale, dipendenti esse stesse dal tempo): presa una osservabile $A(t)$ si ha

$$\bar{a}(t) = \left(\psi_t, \hat{A}(t) \psi_t\right) = \left(U(t, t_0) \psi_0, \hat{A}(t) U(t, t_0) \psi_0\right) = \left(\psi_0, U^+(t, t_0) \hat{A}(t) U(t, t_0) \psi_0\right)$$

si noti come questo significa che preparato N volte lo stesso stato ψ_0 , aspettato ogni volta l'istante t ed effettuata allora la misura di A (a_i con i numero della ripetizione dell'esperimento) si ha che

$$\frac{\sum a_i}{N} \rightarrow \bar{a}(t).$$

Schema di Heisenberg e schema di Schrödinger

Quanto detto finora a proposito dell'evoluzione temporale segue lo schema di Schrödinger (**Schrödinger's picture**). Visto che ogni stato del sistema è determinato da un solo raggio, ne studiamo l'evoluzione temporale e siamo in grado di conoscere tutto quello che ci occorre (elementi di matrice o valori medi) una volta assegnata l'evoluzione dello stato all'istante $t = 0$. D'altra parte è possibile assumere un punto di vista leggermente diverso. Siccome ci interessano, non tanto gli stati in se stessi, quanto i valori medi delle osservabili su tutti gli stati, ogni modo alternativo allo schema di Schrödinger che ci consenta di avere l'evoluzione dei valori medi è legittimo (e anzi equivalente).

Torniamo allora a scrivere l'equazione per $\bar{a}(t)$

$$\bar{a}(t) = (\psi_t, \hat{A}(t) \psi_t) = (\psi_0, U^+(t, t_0) \hat{A}(t) U(t, t_0) \psi_0)$$

come si vede nell'ultima espressione gli stati sono quelli al tempo $t = 0$, mentre l'operatore associato all'osservabile A si evolve nel tempo sia a causa della sua dipendenza esplicita da t , sia per la coniugazione tramite $U(t, t_0)$. Veniamo cioè a ridefinire l'operatore associato all'osservabile A come

$$\hat{A}_H(t) \doteq U^+(t, t_0) \hat{A}(t) U(t, t_0)$$

dove il pedice H sta per Heisenberg. Infatti, il punto di vista secondo cui a variare sono gli operatori associati alle osservabili (e non gli stati) si dice schema di Heisenberg (**Heisenberg's picture**). Si noti come questo schema sia conforme a quello naturale della meccanica classica, nella quale effettivamente si fanno variare le osservabili $f(p, q)$ essendo $(p, q) = (p(t), q(t))$. Ci aspettiamo di trovare in questo schema nuove analogie con la meccanica classica

Derivazione di \hat{A}_H

Passiamo a derivare gli operatori \hat{A}_H , abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}_H}{dt} &= iU^+(t, t_0) K(t) \hat{A}(t) U(t, t_0) + U^+(t, t_0) \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} U(t, t_0) - iU^+(t, t_0) \hat{A}(t) K(t) U(t, t_0) = \\ &= \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \left(U^+(t, t_0) \hat{A}(t) \hat{H}(t) U(t, t_0) - U^+(t, t_0) \hat{H}(t) \hat{A}(t) U(t, t_0) \right) = \\ &= \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \left(U^+ \hat{A} U U^+ \hat{H} U - U^+ \hat{H} U U^+ \hat{A} U \right) = \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{A}_H \hat{H}_H - \hat{H}_H \hat{A}_H \right) = \\ &= \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}_H, \hat{H}_H \right] \end{aligned}$$

dove si è posto $\partial \hat{A}_H / \partial t = U^+(t, t_0) \left(\partial \hat{A}(t) / \partial t \right) U(t, t_0)$.

Equazioni di Heisenberg

Abbiamo perciò ottenuto le equazioni di Heisenberg per l'evoluzione temporale nello schema di Heisenberg

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}_H, \hat{H}_H \right]$$

che sono formalmente identiche alle equazioni di Hamilton. Ciò implica, nella filosofia con la quale abbiamo enunciato il postulato di quantizzazione, che si debba prendere per H_H l'hamiltoniana classica.

Schema di Heisenberg nel caso indipendente dal tempo

Nel caso in cui l'hamiltoniana sia indipendente dal tempo

$$\hat{H}_H(t) = U^+(t) \hat{H} U(t) = \hat{H}$$

poiché, in questo caso, \hat{H} commuta con U e U^+ .

Sempre nel caso H indipendente dal tempo, abbiamo che se \hat{A} è una costante del moto, allora

$$\left[\hat{A}_H, \hat{H} \right] = 0$$

d'altra parte, assunto \hat{A} indipendente esplicitamente dal tempo, si ha

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = 0$$

cioè \hat{A}_H è indipendente dal tempo. Allora

$$\left(\psi_t, \hat{A}\psi_t\right) = \left(\psi_0, \hat{A}_H\psi_0\right)$$

è indipendente dal tempo, come doveva essere.

Cenni su simmetrie e leggi di conservazione

Consideriamo di nuovo il caso di una osservabile G indipendente dal tempo. Possiamo porre $\hat{H} \doteq \hat{G}$, allora il sistema evolve tramite l'operatore unitario

$$U_G(a) = \exp\left(-i\frac{\hat{G}}{\hbar}a\right)$$

dove a è un parametro reale (che nel caso in cui \hat{G} sia effettivamente l'hamiltoniana è proprio il tempo). Ne consegue che ogni osservabile F , nello schema di Heisenberg, viene mandata in

$$\hat{F}_H(a) = U_G^+(a) \hat{F} U_G(a)$$

Ora, definiamo la trasformazione infinitesima indotta da G come il termine lineare della serie esponenziale

$$U_G(a) \approx \mathbb{I} - \frac{ia}{\hbar} \hat{G} \doteq \tilde{U}_G(a)$$

Andiamo a vedere come evolve F secondo la $U(a)$

$$\hat{F}_H \approx \tilde{U}_G^+(a) \hat{F} \tilde{U}_G(a) = \left(\mathbb{I} + \frac{ia}{\hbar} \hat{G}\right) \hat{F} \left(\mathbb{I} - \frac{ia}{\hbar} \hat{G}\right) \approx \hat{F} + \frac{ia}{\hbar} \hat{G} \hat{F} - \frac{ia}{\hbar} \hat{F} \hat{G} = \hat{F} + \frac{a}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{G}] \doteq \tilde{F}_H$$

cioè, per trasformazioni infinitesime

$$\tilde{U}_G(a) = \mathbb{I} - \frac{ia}{\hbar} \hat{G}$$

una osservabile F evolve in

$$\tilde{F}_H = \hat{F} + \frac{a}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{G}]$$

Ne consegue che F commuta con G se e solo se F è invariante per la trasformazione infinitesima $\tilde{U}_G(a)$ indotta da G .

Vale allora il seguente

Teorema IV.4 (di Poisson)

Una osservabile G indipendente dal tempo è una costante del moto se e solo se la hamiltoniana del sistema è invariante per trasformazioni infinitesime indotte da \hat{G} .

IV.7 Sistemi composti: prodotto tensoriale di spazi di Hilbert

Ci poniamo ora un problema che riguarda formalismo (piuttosto che i fondamenti teorici) della meccanica quantistica: vogliamo caratterizzare sistemi composti. Per agevolare la comprensione di quanto diremo si può supporre che il sistema sia formato da due sottosistemi semplici: il nucleo e l'elettrone di un atomo di idrogeno.

IV.7.1 Prodotto tensoriale di spazi di Hilbert

Formuliamo in termini matematici il problema: il sottosistema 1 sia caratterizzato dallo spazio di Hilbert \mathcal{H}_1 , il sottosistema 2 da \mathcal{H}_2 mentre l'intero sistema da \mathcal{H} . Vogliamo determinare la relazione che corre tra \mathcal{H}_1 , \mathcal{H}_2 e \mathcal{H} .

Sistemi composti in RS

Passiamo momentaneamente in rappresentazione di Schrödinger. Allora \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 sono gli spazi delle funzioni $\psi(q_1)$ e $\varphi(q_2)$ a quadrato sommabile. Ora, in meccanica classica, il sistema composto ha coordinate (q_1, q_2) e perciò \mathcal{H} , in rappresentazione di Schrödinger, è lo spazio delle funzioni $\Psi(q_1, q_2)$ a quadrato sommabile. Inoltre, se $\psi_n(q_1)$ e $\varphi_m(q_2)$ sono basi

ortonormali in \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 , come si dimostra nel corso di *Metodi Matematici*, vale

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_{n,m} c_{nm} \psi_n(q_1) \varphi_m(q_2)$$

Prodotto tensoriale di spazi di Hilbert

Da quest'ultima equazione si ricava che \mathcal{H} è il prodotto tensoriale di \mathcal{H}_1 e di \mathcal{H}_2 :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$$

Se adesso torniamo al caso generale, abbandonando la rappresentazione di Schrödinger, abbiamo ancora che lo spazio di Hilbert \mathcal{H} è il prodotto tensoriale degli spazi di Hilbert dei sottosistemi. La definizione di \mathcal{H} viene data come completamento del prodotto tensoriale algebrico di \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 rispetto al prodotto scalare definito per i vettori **fattorizzabili** $\mathcal{H} \ni \psi\varphi$ (con $\psi \in \mathcal{H}_1$ e $\varphi \in \mathcal{H}_2$)

$$(\psi_1\varphi_1, \psi_2\varphi_2) = (\psi_1, \psi_2)(\varphi_1, \varphi_2)$$

esteso a tutto lo spazio per sesquilinearità.

I vettori di \mathcal{H} che non sono fattorizzabili, ad esempio le funzioni $L^2_{q_1, q_2}$ a variabili non separabili, si dicono rappresentativi di stati **entangled** (termine intraducibile in italiano e che sta per *confusi, intrecciati*).

Osservabili per l'intero sistema

Un problema che si può porre è quello di definire le osservabili di 1 e 2 sull'intero sistema. A questo scopo si procede ancora a definire l'operatore sugli stati fattorizzabili per poi estendere per linearità. Siano A una osservabile del sottosistema 1 e B una osservabile del sottosistema 2: poniamo in modo naturale

$$\begin{aligned} A(\psi\varphi) &= (A\psi)\varphi \\ B(\psi\varphi) &= \psi(B\varphi) \end{aligned}$$

Ne ricaviamo subito che A e B commutano (almeno sugli stati fattorizzabili)

$$[A, B](\psi\varphi) = A(\psi(B\varphi)) - B((A\psi)\varphi) = A\psi B\varphi - A\psi B\varphi = 0$$

Hamiltoniana di sistemi non interagenti

Notiamo che se i sottosistemi non interagiscono, gli unici stati possibili dell'intero sistema sono quelli fattorizzabili e in questo caso la hamiltoniana del sistema composto è data dalla somma delle hamiltoniane. Mostriamo quanto detto andando a scrivere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{d}{dt}(\psi\varphi) = \hat{H}(\psi\varphi)$$

d'altra parte

$$\begin{aligned} \psi_{t+\varepsilon}\varphi_{t+\varepsilon} - \psi_t\varphi_t &= \left(\psi_t + \varepsilon \frac{d\psi_t}{dt}\right) \left(\varphi_t + \varepsilon \frac{d\varphi_t}{dt}\right) - \psi_t\varphi_t + o(\varepsilon) = \\ &= \varepsilon \frac{d\psi_t}{dt}\varphi_t + \varepsilon\psi_t \frac{d\varphi_t}{dt} + o(\varepsilon) \end{aligned}$$

sicché

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(\psi\varphi) &= \frac{d}{dt}(\psi\varphi) = \left(\frac{d\psi}{dt}\varphi + \psi \frac{d\varphi}{dt}\right) = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}_1\psi)\varphi + \frac{1}{i\hbar} \psi (\hat{H}_2\varphi) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H}_1(\psi\varphi) + \frac{1}{i\hbar} \hat{H}_2(\psi\varphi) = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)(\psi\varphi) \end{aligned}$$

da cui $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ su tutti gli stati realizzabili dal sistema (cioè quelli fattorizzabili).

Si noti come in quest'ultimo caso le due hamiltoniane siano costanti del moto per l'intero sistema.

IV.8 Stati puri e miscele statistiche

IV.8.1 Manifestazioni del carattere statistico della meccanica quantistica

Misura e probabilità

Abbiamo già notato (fin dalla prima sezione di questo capitolo) che la formulazione della meccanica quantistica è statistica. Abbiamo visto come il carattere statistico si esemplifica

quando si voglia misurare una certa osservabile A su un **certo stato** ψ del sistema: i risultati della misura sono regolati da una distribuzione di probabilità, infatti, se per ψ scriviamo lo sviluppo standard in autostati

$$\psi = \sum_{i,n} c_i^{(n)} \psi_i^{(n)},$$

abbiamo che la probabilità di ottenere il valore a_k per A è

$$P_k^A(\psi) = \sum_n \left| c_k^{(n)} \right|^2.$$

Esempio di miscela statistica

D'altra parte, questo aspetto statistico della meccanica quantistica si può vedere sperimentalmente quando si sappia riprodurre $N \gg 1$ volte **esattamente** lo stato ψ scelto. Alla base delle considerazioni di prima sta cioè l'ipotesi che esista un apparato preparatore in grado di produrre sempre lo stesso stato ψ , il che non è detto a priori.

Supponiamo allora di ripetere l'esperimento di prima N volte avendo uno strumento che ci prepara il sistema negli stati ψ_1 e ψ_2 , rispettivamente, N_1 e N_2 volte, con $N = N_1 + N_2$. Ora, per lo stato ψ_j , $j \in J_2$, la teoria prevede che, effettuando la misura di A , si troverà l'autovalore a_k con una probabilità

$$P_k^A(\psi_j)$$

Dunque, nelle N ripetizioni dell'esperimento, troveremo il valore a_k per $N_1 P_k^A(\psi_1) + N_2 P_k^A(\psi_2)$ volte, di modo che la probabilità di trovare a_k è

$$P_k^A = \frac{N_1}{N} P_k^A(\psi_1) + \frac{N_2}{N} P_k^A(\psi_2)$$

Il valor medio delle misure sull'insieme statistico $\{(\psi_1, N_1/N), (\psi_2, N_2/N)\}$ di stati risulta

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_k a_k P_k^A = \frac{N_1}{N} \sum_k a_k P_k^A(\psi_1) + \frac{N_2}{N} \sum_k a_k P_k^A(\psi_2) = \frac{N_1}{N} (\psi_1, \hat{A} \psi_1) + \frac{N_2}{N} (\psi_2, \hat{A} \psi_2) = \\ &= \frac{N_1}{N} \bar{A}(\psi_1) + \frac{N_2}{N} \bar{A}(\psi_2) \end{aligned}$$

Effetti classici ed effetti quantistici

Possiamo allora dire che $\langle A \rangle$ è un valor medio classico mentre \bar{A} è un valor medio quantistico. È chiaro, adesso, che si ha a che fare con due *effetti* statistici distinti, quello *quantistico* ineliminabile e quello *classico* che deriva dalla nostra inabilità a conoscere esattamente lo stato su cui andiamo ad effettuare la misura di un'osservabile (vedremo che in certi casi anche questo secondo aspetto si presenterà a priori).

IV.8.2 Stati puri, miscele statistiche, operatore statistico

Stati puri e miscele statistiche

Vogliamo, in primo luogo, dare una definizione generale dei concetti introdotti prima. Il nostro apparato preparatore produca gli stati (non necessariamente ortogonali!) $\varphi_1, \dots, \varphi_n$ con una distribuzione di probabilità ρ_1, \dots, ρ_n . Diremo allora che il nostro strumento prepara una **miscela statistica** $\{(\varphi_1, \rho_1), \dots, (\varphi_n, \rho_n)\}$ anziché uno **stato puro**. Detto questo, la probabilità che dalla misura di una osservabile A sulla miscela statistica data si ottenga il valore a_k è

$$P_k^A(\text{miscela}) = \sum_{j=1}^n \rho_j P_k^A(\varphi_j)$$

da cui

$$\langle A \rangle = \sum_{j=1}^n \rho_j (\varphi_j, \hat{A} \varphi_j)$$

perciò $\langle A \rangle$ è la media delle medie $\bar{A}(\varphi_j)$.

Operatore statistico

Data una miscela statistica che, notiamo, potrebbe essere composta da infiniti stati, definiamo

operatore statistico della data miscela

$$W \doteq \sum_j \rho_j (\varphi_j \circ \varphi_j)$$

Vediamo alcune delle proprietà salienti di W . In primo luogo stimiamone la norma

$$\frac{\|W\psi\|}{\|\psi\|} = \frac{\left\| \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) \varphi_j \right\|}{\|\psi\|} \leq \frac{\|\psi\| \sum_j \rho_j \|\varphi_j\|^2}{\|\psi\|} = \sum_j \rho_j = 1$$

dunque W è limitato e perciò continuo. Andiamo a calcolarne l'aggiunto

$$\begin{aligned} (\zeta, W\psi) &= \left(\zeta, \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) \varphi_j \right) = \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) (\zeta, \varphi_j) = \left(\sum_j \rho_j^* (\varphi_j, \zeta) \varphi_j, \psi \right) = \\ &= \left(\sum_j \rho_j (\varphi_j, \zeta) \varphi_j, \psi \right) = (W\zeta, \psi) \end{aligned}$$

da cui $W = W^+$, e l'operatore statistico è autoaggiunto. Infine, abbiamo

$$(\psi, W\psi) = \left(\psi, \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) \varphi_j \right) = \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) (\psi, \varphi_j) = \sum_j \rho_j |(\varphi_j, \psi)|^2 \geq 0$$

da cui W è un operatore non negativo.

Per concludere notiamo che cambiando i φ_j per una fase l'operatore W resta invariato

$$\sum_j \rho_j (e^{i\theta_j} \varphi_j, \psi) e^{i\theta_j} \varphi_j = \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) e^{-i\theta_j} e^{i\theta_j} \varphi_j = \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) \varphi_j = W\psi$$

Traccia di un operatore

Vogliamo mettere in relazione W con $\langle A \rangle$. A questo scopo introdurremo la nozione di **traccia di un operatore**, dato un sistema ortonormale completo $\{\psi_k\}$ si pone

$$\text{Tr } B \doteq \sum_k (\psi_k, B\psi_k)$$

ora, per dimostrare che si tratta di una buona definizione dovremmo verificare che per ogni s.o.n.c. il risultato del secondo membro è sempre lo stesso. Ora, questo non è in generale vero. Si dovrebbe infatti avere, se $\{\zeta_j\}$ è un s.o.n.c.,

$$\sum_k (\psi_k, B\psi_k) = \sum_k \sum_n (\psi_k, B\zeta_n) (\zeta_n, \psi_k) = \sum_n \sum_k (\zeta_n, \psi_k) (\psi_k, B\zeta_n) = \sum_n (\zeta_n, B\zeta_n)$$

da cui la validità della definizione dipende dalla possibilità di scambiare le serie. Ora, è facile vedere che le due serie (quella prima in k e poi n e quella prima in n e poi in k) sono il riordinamento l'una dell'altra: affinché abbiano la stessa somma, dal teorema di Dirichlet, è sufficiente che una delle due abbia convergente la parte positiva o la parte negativa (ad esempio, basta che una sia a termini positivi). Avvertiamo che nel seguito di questa trattazione, come di consueto, non approfondiremo il discorso matematico sulla traccia che è in realtà molto complicato.

Per quanto ci occorre, vogliamo vedere l'invarianza per cambiamento di s.o.n.c. per l'operatore AW , per A hermitiano limitato. Cominciamo col calcolare AW :

$$AW\psi = A \sum_j \rho_j (\varphi_j \circ \varphi_j) \psi = \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi) A\varphi_j = \sum_j \rho_j (A\varphi_j \circ \varphi_j) \psi$$

calcoliamone la traccia

$$\text{Tr}(AW) = \sum_k \sum_j \rho_j (\varphi_j, \psi_k) (\psi_k, A\varphi_j)$$

un suo riordinamento è

$$\sum_j \sum_k \rho_j (\varphi_j, \psi_k) (\psi_k, A\varphi_j) = \sum_j \rho_j (\varphi_j, A\varphi_j)$$

ma

$$0 < \sum_j |\rho_j(\varphi_j, A\varphi_j)| \leq \|A\| \sum_j \rho_j = \|A\|$$

che è finito se A è limitato. Sicché

$$\text{Tr}(AW) = \langle A \rangle$$

e si tratta di una quantità banalmente invariante per cambiamento di base. Così come per $A = \mathbb{I}$, caso che vediamo esplicitamente:

$$\text{Tr} W = \sum_k \sum_j \rho_j |(\psi_k, \varphi_j)|^2 = \sum_j \sum_k \rho_j (\varphi_j, \psi_k) (\psi_k, \varphi_j) = \sum_j \rho_j (\varphi_j, \varphi_j) = \sum_j \rho_j = 1$$

dove le serie si scambiano perché $\rho_j |(\psi_k, \varphi_j)|^2 \geq 0$.

Ricapitoliamo le proprietà degli operatori statistici

Proposizione IV.3 *Un operatore statistico è continuo, autoaggiunto, non negativo e ha traccia pari a uno.*

Proprietà ciclica della traccia

Notiamo che vale anche $\text{Tr}(AW) = \text{Tr}(WA)$, proprietà vera in dimensione finita, infatti,

$$WA\psi = \sum_j \rho_j (\varphi_j \circ \varphi_j) A\psi = \sum_j \rho_j (\varphi_j, A\psi) \varphi_j = \sum_j \rho_j (A\varphi_j, \psi) \varphi_j = \sum_j \rho_j (\varphi_j \circ A\varphi_j) \psi,$$

inoltre

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_j \rho_j (\varphi_j, A\varphi_j) = \sum_j \rho_j (A\varphi_j, \varphi_j) = \sum_j \sum_k \rho_j (A\varphi_j, \psi_k) (\psi_k, \varphi_j) = \\ &= \sum_k \sum_j \rho_j (A\varphi_j, \psi_k) (\psi_k, \varphi_j) = \sum_k \left(\psi_k, \sum_j \rho_j (A\varphi_j, \psi_k) \varphi_j \right) = \text{Tr}(WA). \end{aligned}$$

Stati puri e miscele statistiche in termini di W

Siamo ora in grado di caratterizzare stati puri e miscele statistiche in termini di W . Consideriamo due operatori statistici W_1 e W_2 , presa una loro combinazione lineare convessa $W \doteq \alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2$ con $\alpha_1, \alpha_2 > 0$ e $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, abbiamo che W è un operatore statistico (la verifica è ovvia).

Proposizione IV.4 *Lo spazio degli operatori statistici è convesso.*

Adesso, uno stato ψ è puro se il suo operatore statistico associato $W = \psi \circ \psi$ non è scrivibile come combinazione convessa (non banale) di altri operatori statistici, cioè se è **estremale** nell'insieme (che abbiamo dimostrato essere **convesso**) degli operatori statistici. Infatti, valga

$$W = \alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2$$

con

$$W_1 = \sum_j \rho_j (\varphi_j \circ \varphi_j), \quad W_2 = \sum_j \sigma_j (\phi_j \circ \phi_j)$$

calcoliamo il valor medio di W e di $\alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2$ sullo stato ψ , abbiamo

$$1 = \alpha_1 (\psi, W_1 \psi) + \alpha_2 (\psi, W_2 \psi),$$

ora, siccome $0 \leq (\psi, W_{1,2} \psi) \leq \|W_{1,2}\| = 1$ e $1 = \alpha_1 + \alpha_2$ con $\alpha_1, \alpha_2 \neq 0$, si ha

$$(\psi, W_{1,2} \psi) = 1$$

da cui

$$1 = \sum_j \rho_j |(\varphi_j, \psi)|^2 = \sum_j \sigma_j |(\phi_j, \psi)|^2$$

da cui, essendo le somme dei ρ_j e dei σ_j rispettivamente pari a 1, $|(\varphi_j, \psi)|, |(\phi_j, \psi)| \leq 1$, si deduce che, per ogni j

$$1 = |(\varphi_j, \psi)|^2 = |(\phi_j, \psi)|^2$$

il che è vero se e solo se tutti i φ_j e i ϕ_j sono pari a ψ a meno di una fase, da cui $W_1 = W_2 = W$.

Teorema IV.5 *Gli stati puri sono estremali nell'insieme degli operatori statistici.*

Ora, consideriamo di nuovo l'insieme degli operatori statistici e sia W uno stato puro, allora $W = W^+$, $\text{Tr } W = 1$ e, in più, $W^2 = W$, cosa immediata da verificare

$$W^2\zeta = (\psi \circ \psi)(\psi, \zeta) \psi = (\psi, \zeta)(\psi, \psi) \psi = (\psi, \zeta) \psi = W\zeta.$$

Vale pure il viceversa, sia cioè dato un operatore statistico con $W^2 = W$, siccome $W = W^+$, allora W è un proiettore ortogonale. Notiamo che se fosse $Wu = 0$ per ogni u $\text{Tr } W = 0$, sicché esiste un sottospazio non banale sul quale proietta W , ne consegue che esiste u_0 normalizzato per cui

$$Wu_0 = u_0,$$

completato u_0 a una base ortonormale u_n si ha

$$1 = \text{Tr } W = (u_0, Wu_0) + (u_1, Wu_1) + \dots = 1 + (u_1, Wu_1) + \dots$$

essendo $(u_n, Wu_n) \geq 0$ si conclude che per $n \neq 0$

$$0 = (u_n, Wu_n) = (u_n, W^2u_n) = (Wu_n, Wu_n) = \|Wu_n\|^2 \Leftrightarrow Wu_n = 0$$

quindi W è un proiettore sullo spazio generato da u_0 e, dunque, rappresenta lo stato puro u_0 .

Teorema IV.6 *Un operatore statistico rappresenta uno stato puro se e solo se è idempotente.*

Analogia con la meccanica classica

In meccanica classica si definisce la funzione normalizzata $\rho(p, q)$ di modo che il valor medio di una osservabile $f(p, q)$ vale

$$\langle f \rangle = \int dp dq \rho(p, q) f(p, q)$$

analoga alla

$$\langle \hat{f} \rangle = \text{Tr} (W \hat{f})$$

Inoltre, in meccanica classica, grazie alle equazioni di Hamilton, si ha l'equazione di continuità, se \mathbf{v} è il flusso hamiltoniano

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_{\Sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS$$

da cui, dal teorema di Gauß,

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

d'altra parte

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = (\nabla \rho) \cdot \mathbf{v} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = (\nabla \rho) \cdot \mathbf{v}$$

sicché

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\rho, H]_{\text{PB}} + \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

infine

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H]_{\text{PB}}$$

Ci aspettiamo, naturalmente, di trovare un'equazione analoga nel caso quantistico.

Evoluzione temporale dell'operatore statistico

Abbiamo

$$W(t) = \sum_j \rho_j (\varphi_j(t) \circ \varphi_j(t))$$

da cui

$$\frac{\partial W}{\partial t} \psi = \sum_j \rho_j \frac{d}{dt} (\varphi_j(t), \psi) \varphi_j(t) = \sum_j \rho_j \left(\frac{\hat{H}}{i\hbar} \varphi_j(t), \psi \right) \varphi_j(t) + \sum_j \rho_j (\varphi_j(t), \psi) \frac{\hat{H}}{i\hbar} \varphi_j(t) =$$

$$\begin{aligned}
&= -\sum_j \rho_j \left(\varphi_j(t), \frac{\hat{H}}{i\hbar} \psi \right) \varphi_j(t) + \sum_j \rho_j \frac{\hat{H}}{i\hbar} [(\varphi_j(t), \psi) \varphi_j(t)] = \\
&= \sum_j \rho_j \left[\frac{\hat{H}}{i\hbar} (\varphi_j(t) \circ \varphi_j(t)) - (\varphi_j(t) \circ \varphi_j(t)) \frac{\hat{H}}{i\hbar} \right] \psi
\end{aligned}$$

per cui

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left[\frac{\hat{H}}{i\hbar}, \sum_j \rho_j \varphi_j(t) \circ \varphi_j(t) \right] = -\frac{1}{i\hbar} [W(t), \hat{H}]$$

laddove, come avevamo visto, in meccanica classica abbiamo

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H]_{\text{PB}}.$$

Infine, andiamo a vedere cosa succede per l'evoluzione dei valori medi sulle miscele: operiamo nello schema di Heisenberg

$$\begin{aligned}
\text{Tr}(AW(t)) &= \text{Tr}(AU(t,0)W(0)U^+(t,0)) = \text{Tr}(U^+(t,0)AU(t,0)W(0)) = \\
&= \text{Tr}(A_H(t)W(0))
\end{aligned}$$

IV.8.3 Sistemi composti e miscele statistiche

Stati puri in \mathcal{H} e miscele in $\mathcal{H}_{A,B}$

Consideriamo ora un sistema composto da due sottosistemi descritti dagli spazi di Hilbert \mathcal{H}_A e \mathcal{H}_B . Il sistema complessivo sarà rappresentato su $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$, così ogni vettore $\psi \in \mathcal{H}$ si scriverà come

$$\psi = \sum_{i,j} c_{ij} \tilde{\varphi}_i \tilde{\xi}_j = \sum_j \left(\sum_i c_{ij} \tilde{\varphi}_i \right) \tilde{\xi}_j = \sum_j \varphi'_j \tilde{\xi}_j$$

poniamo $\varphi_j \doteq \varphi'_j / \|\varphi'_j\|$ e $\xi_j \doteq \|\varphi'_j\| \tilde{\xi}_j$ troviamo

$$\psi = \sum_j \varphi_j \xi_j$$

da cui ogni vettore si sviluppa come sopra con i $\varphi_j \in \mathcal{H}_A$ di norma 1 e con gli $\xi_j \in \mathcal{H}_B$ ortogonali:

$$(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij}, \quad (\xi_i, \xi_j) = \rho_i \delta_{ij}$$

Prendiamo ora $\zeta \in \mathcal{H}$ di norma 1

$$1 = \left(\sum_i \varphi_i \xi_i, \sum_j \varphi_j \xi_j \right) = \sum_{i,j} (\varphi_i, \varphi_j) (\xi_i, \xi_j) = \sum_{i,j} \rho_i \delta_{ij} = \sum_i \rho_i$$

Valor medio di osservabili F di un sottosistema

Sia ora F una osservabile di \mathcal{H}_A . Andiamo a calcolarne il valor medio sullo stato puro ψ del sistema intero

$$(\psi, F\psi) = \left(\sum_i \varphi_i \xi_i, F \sum_j \varphi_j \xi_j \right) = \sum_{i,j} (\varphi_i, F\varphi_j) (\xi_i, \xi_j) = \sum_i \rho_i (\varphi_i, F\varphi_i) = \text{Tr}_{\mathcal{H}_A}(FW)$$

con

$$W = \sum_i \rho_i (\varphi_i \circ \varphi_i)$$

dunque stati puri di \mathcal{H} sono miscele statistiche di \mathcal{H}_A o \mathcal{H}_B per quanto concerne un'osservabile del primo o del secondo sottosistema.

Evoluzione temporale del valor medio di F

Consideriamo un sistema composto da due sottosistemi tali da non interagire per tempi maggiori di 0. Allora, l'evoluzione a $t > 0$ sarà data dalla somma delle hamiltoniane H_A e

H_B . Presa F osservabile su \mathcal{H}_A , abbiamo

$$(\psi_t, F\psi_t) = \left(\exp\left(-it\frac{\hat{H}_A + \hat{H}_B}{\hbar}\right) \psi_0, F \exp\left(-it\frac{\hat{H}_A + \hat{H}_B}{\hbar}\right) \psi_0 \right)$$

ora, \hat{H}_A e F commutano con \hat{H}_B . Notiamo che prese le osservabili A, B che commutano si ha

$$[A, B] = 0 \Rightarrow \exp(A + B) = \exp(A) \exp(B)$$

la dimostrazione è immediata: prendiamo l'insieme completo ψ_i degli autostati simultanei di A e B , su di essi

$$\begin{aligned} \exp(A + B) \psi_i &= e^{a_i + b_i} \psi_i = e^{a_i} e^{b_i} \psi_i \\ \exp(A) \exp(B) \psi_i &= e^{b_i} \exp(A) \psi_i = e^{a_i} e^{b_i} \psi_i \end{aligned}$$

Allora

$$\begin{aligned} (\psi_t, F\psi_t) &= \left(\psi_0, \exp\left(it\frac{\hat{H}_A}{\hbar}\right) \exp\left(it\frac{\hat{H}_B}{\hbar}\right) F \exp\left(-it\frac{\hat{H}_B}{\hbar}\right) \exp\left(-it\frac{\hat{H}_A}{\hbar}\right) \psi_0 \right) = \\ &= \left(\psi_0, \exp\left(it\frac{\hat{H}_A}{\hbar}\right) F \exp\left(it\frac{\hat{H}_B}{\hbar}\right) \exp\left(-it\frac{\hat{H}_B}{\hbar}\right) \exp\left(-it\frac{\hat{H}_A}{\hbar}\right) \psi_0 \right) = \\ &= \left(\psi_0, \exp\left(it\frac{\hat{H}_A}{\hbar}\right) F \exp\left(-it\frac{\hat{H}_A}{\hbar}\right) \psi_0 \right) = (\psi_0, F_H(t) \psi_0) = \text{Tr}_{\mathcal{H}_A}(F_H(t) W(0)) \end{aligned}$$

IV.8.4 Distinzione di stati puri e miscele statistiche

Impostazione del problema

Abbiamo già evidenziato come il carattere statistico della teoria che stiamo studiando ha due origini: quella quantistica, secondo cui ogni misura è regolata da una distribuzione di probabilità, e quella che abbiamo detto *classica* (perché era presente pure in meccanica classica), data dal fatto che non sempre siamo in grado di specificare esattamente lo stato in cui è il sistema prima di eseguire una data misura.

Ci chiediamo ora se i due aspetti statistici possono essere distinti fisicamente (i.e., in termini pratici, almeno in linea di principio).

Soluzione con argomento fisico

Consideriamo due stati ortonormali φ_1 e φ_2 . Il sistema si trovi nello stato puro

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

che è pure un insieme statistico W_p , oppure il sistema sia descritto da una miscela data dall'insieme statistico seguente

$$W_m \doteq \left\{ \left(\varphi_1, |c_1|^2 \right); \left(\varphi_2, |c_2|^2 \right) \right\}$$

La domanda che ci facciamo è se è possibile distinguere nella pratica gli insiemi detti, visto che, per entrambi, c'è una probabilità $|c_i|^2$ di trovare il sistema nello stato φ_i . Sia A una osservabile qualsiasi e procediamo a misurarla sul sistema nelle due configurazioni date. Sull'insieme W_m il valor medio di A vale

$$\langle A \rangle = |c_1|^2 (\varphi_1, A\varphi_1) + |c_2|^2 (\varphi_2, A\varphi_2)$$

sull'insieme W_p invece

$$\begin{aligned} \bar{A} &= (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, c_1A\varphi_1 + c_2A\varphi_2) = \\ &= |c_1|^2 (\varphi_1, A\varphi_1) + |c_2|^2 (\varphi_2, A\varphi_2) + c_1c_2^* (\varphi_2, A\varphi_1) + c_1^*c_2 (\varphi_1, A\varphi_2) = \\ &= \langle A \rangle + 2 \text{Re} [c_1c_2^* (\varphi_2, A\varphi_1)] \end{aligned}$$

e la differenza nelle due medie indica il fatto che nell'insieme W_p gli stati φ_i possono interferire. W_p è una sovrapposizione **coerente** degli stati di partenza, al contrario di W_m . In un conto sono rilevanti le fasi dei numeri complessi c_1 e c_2 , nell'altro compaiono solo i moduli.

Soluzione rigorosa

Detto questo vediamo come si procede ad eseguire la distinzione (che abbiamo dimostrato essere possibile) usando un argomento teoricamente rigoroso.

Come detto a suo tempo, i proiettori, essendo autoaggiunti, sono osservabili: in particolare per

ogni $\zeta \in \mathcal{H}$, si ha che $A = \zeta \circ \zeta$ è un proiettore, quindi un'osservabile. Se andiamo a calcolare il valor medio di A su una miscela W troviamo perciò $\langle A \rangle = \text{Tr}(AW) = \text{Tr}((\zeta \circ \zeta)W)$, se $W = \{(\varphi_i, \rho_i)\}$, vale

$$\langle A \rangle = \sum_i \rho_i(\varphi_i, (\zeta, \varphi_i)\zeta) = \sum_i \rho_i(\varphi_i, \zeta)(\zeta, \varphi_i) = \left(\zeta, \sum_i \rho_i(\varphi_i, \zeta)\varphi_i \right) = (\zeta, W\zeta)$$

In linea di principio questo consente di ricavare sperimentalmente, per ogni $\zeta \in \mathcal{H}$, il valore di $(\zeta, W\zeta)$ che determina completamente W (se esistessero due operatori tali che su ogni ζ $(\zeta, A\zeta) = (\zeta, B\zeta)$, allora per ogni vettore varrebbe $(\zeta, (A - B)\zeta) = 0$ che implica, in uno spazio complesso, $A - B = 0$).

Una volta ricostruito W per vedere se si tratta di uno stato puro, basta farne il quadrato e verificare se è eguale o meno a W .

IV.9 Misura in meccanica quantistica

Quello della misura è il capitolo più controverso (a tutt'oggi) della meccanica quantistica. Noi lo lambiremo appena, esponendo solo i risultati più standard.

IV.9.1 Misure non ripetibili e misure ripetibili

Distribuzione di probabilità per una misura

Sia data una osservabile F con spettro discreto $\text{Sp } F = \{f_k\}$. Dato uno stato ψ sappiamo che è possibile svilupparlo in autostati standard di F $\psi_k^{(n)}$ dove per ogni n $\psi_k^{(n)}$ è autovettore di F relativo all'autovalore f_k . Allora, se eseguiamo la misura di F sul sistema nello stato ψ abbiamo la probabilità

$$P_F^k(\psi) = \sum_n |c_k^{(n)}|^2$$

di trovare il valore f_k per F . Se definiamo il proiettore ortogonale P_k sull'autospazio $E(f_k, F)$, abbiamo

$$P_k\psi = \sum_n c_k^{(n)}\psi_k^{(n)} = \sum_n (\psi_k^{(n)}, \psi)\psi_k^{(n)} = \sum_n (\psi_k^{(n)} \circ \psi_k^{(n)})\psi$$

da cui

$$(\psi, P_k\psi) = \left(\sum_{k', n'} c_{k'}^{(n')} \psi_{k'}^{(n')}, \sum_n c_k^{(n)} \psi_k^{(n)} \right) = \sum_n |c_k^{(n)}|^2 = P_F^k(\psi).$$

Evoluzione del sistema in seguito a una misura

Il problema che ci poniamo adesso è di determinare lo stato del sistema **subito dopo aver effettuato la misura**. Dobbiamo subito porre una distinzione tra **misure ripetibile** e **misure non ripetibili**. Le misure ripetibili sono tali che se eseguita la misura si è trovato per F il valore f_k , ripetendo **subito** la medesima misura si ottiene di nuovo, stavolta con sicurezza, $F = f_k$. Abbiamo insistito sul fatto che la seconda misura deve esser eseguita subito dopo affinché il sistema non abbia un'evoluzione temporale tra le due misure.

Misura ripetibile: esperimento di Stern e Gerlach

Un esempio di misura ripetibile è dato dall'esperimento di Stern e Gerlach: un fascio ben collimato di elettroni entra in un certo strumento e viene diviso in due fasci: uno che è stato deflesso verso l'alto, l'altro che è stato deviato verso il basso. Lo strumento adoperato può essere considerato un apparato di misura di una quantità ignota s_z cui assegnamo lo spettro $\{\pm 1/2\}$ Per gli elettroni deflessi verso l'alto diremo che $s_z = 1/2$, per quelli deflessi in basso diremo $s_z = -1/2$. L'esperimento di Stern e Gerlach si rivela allora una misura ripetibile, perché se ripetiamo la misura su uno dei due fasci uscenti otteniamo un solo nuovo fascio che è deviato allo stesso modo di quello incidente. Perciò l'apparato di Stern-Gerlach compie misure ripetibili: se per un elettrone vale $s_z = +1/2$ subito dopo la misura ritroviamo con certezza sullo stesso elettrone $s_z = +1/2$.

Misura non ripetibile: camera di Wilson

Un esempio di misura non ripetibile è la misura dell'energia in una camera di Wilson: si misura l'energia a partire dalla traccia lasciata dalla particella, dopo la misura però la particella è stata fermata sicché $E \approx 0$ e la misura non è ripetibile.

Misure ripetibili
su autovalori
non degeneri

D'ora in poi ci occuperemo di misure ripetibili (in alcuni testi solo le misure ripetibili sono designate come misure).

Eseguiamo allora una misura ripetibile di F sullo stato ψ , trovato il valore f_k per F , il nostro problema è quello di determinare lo stato ψ_+ che assume il sistema subito dopo la misura. Quello che **postuliamo** è che ψ_+ dipenda **linearmente** da ψ (non vogliamo in alcun modo rinunciare alla linearità). Sia f_k non degeneri. Siccome se eseguiamo di nuovo la misura dobbiamo riottenere il valore f_k con certezza, ψ_+ deve appartenere allo spazio generato da ψ_k cioè deve essere proporzionale a ψ_k . Ciò significa che

$$\psi_+ = c(\psi) \psi_k$$

con $c(\psi)$ funzionale lineare, dunque della forma $c(\psi) = (\zeta, \psi)$. D'altra parte se prendiamo ψ ortogonale a ψ_k la misura di F non può avere dato il risultato f_k di conseguenza ψ_+ può essere posto eguale a 0. Ne deriva che ζ può essere preso eguale a ψ_k . Concludiamo che l'operatore A_k che allo stato ψ associa lo stato ψ_+ corrispondente all'evoluzione dello stato ψ sul quale sia stata effettuata la misura di F che abbia fornito il valore f_k è

$$\psi_k \circ \psi_k$$

se ψ_k è **non degeneri**. Dunque $A_k = P_k$.

IV.9.2 Misure fortemente ripetibili

Definizione
di misura
fortemente
ripetibile

Il caso in cui f_k sia degeneri non è così immediato. Infatti, non esiste più un vettore privilegiato in $E(f_k, F)$ che ha come base ortonormale il set numerato da n $\{\psi_k^{(n)}\}$. Si deve allora introdurre il concetto di **misura fortemente ripetibile**: se lo stato iniziale è tale che effettuata la misura di F si ottiene con sicurezza f_k allora dopo la misura di F lo stato resta immutato.

Verifica
sperimentale
della forte
ripetibilità

Vediamo come è possibile stabilire, almeno in linea di principio, se un apparato esegue misure fortemente ripetibili di F . Sia ψ tale che ottengo con sicurezza f_k misurando F su ψ . Caratterizziamo lo stato ψ andando a calcolare su ψ i valori medi di tutte le osservabili del tipo $\zeta \circ \zeta$, come detto nella sezione precedente, questo consente di ottenere ψ dal quale risaliamo a $\psi \circ \psi$ e quindi a ψ (a meno di una fase che sappiamo essere del tutto ininfluenza). Adesso andiamo a misurare F su ψ ottenendo con sicurezza f_k . Il sistema adesso si troverà nello stato ψ_+ , procedendo come prima posso sperimentalmente ricostruire ψ_+ e verificare se $\psi_+ = \psi$. Se questo avviene l'apparato esegue misure fortemente ripetibili.

Evoluzione
per misure
fortemente
ripetibili

Restringiamoci a considerare misure fortemente ripetibili. Come prima sia ψ lo stato iniziale su cui effettuiamo la misura di F . Ammettiamo di ottenere il valore f_k , cerchiamo ψ_+ stato evoluto ψ nelle ipotesi dette. Impostiamo

$$\psi_+ = A_k \psi$$

con A_k lineare. Adesso andiamo a cercare A_k . Cominciamo con lo scegliere ψ autostato per F all'autovalore f_k . Per ipotesi ψ_+ deve rappresentare lo stesso stato di ψ , perciò deve appartenere al raggio per ψ . Ne deriva che

$$\psi_+ = \alpha(\psi) \psi$$

siano ora ψ_1 e ψ_2 vettori indipendenti nell'autospazio relativo a f_k , per quanto detto sopra,

$$\psi_{1+} = \alpha(\psi_1) \psi_1, \quad \psi_{2+} = \alpha(\psi_2) \psi_2$$

da cui, preso $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$

$$\psi_+ = c_1 \alpha(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \psi_1 + c_2 \alpha(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \psi_2$$

ma, d'altra parte,

$$\psi_+ = A_k (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \alpha(\psi_1) \psi_1 + c_2 \alpha(\psi_2) \psi_2$$

dall'indipendenza di ψ_1 e ψ_2 si ottiene

$$\alpha(\psi_1) = \alpha(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = \alpha(\psi_2)$$

da cui $\alpha(\psi)$ non dipende da $\psi \in E(f_k, F)$. Scegliamo adesso ψ ortogonale all'autospazio

$E(f_k, F)$, allora non essendo possibile ottenere f_k dalla misura di F su ψ , l'evoluto di ψ dovrà essere posto eguale a $\psi_+ = 0$, altrimenti cadremmo in una contraddizione (ψ passa il test di selezione relativo all'autovalore f_k , dunque è possibile misurare f_k su ψ). Ne abbiamo che l'operatore A_k è, a meno di un fattore α , il proiettore P_k sull'autospazio relativo a f_k .

Misura di minimo disturbo

Ecco che la misura fortemente ripetibile è quella che arreca il minimo disturbo al sistema (il proiettato di un vettore essendo l'elemento appartenente allo spazio di proiezione più **vicino** al vettore di partenza). Le misure fortemente ripetibili si dicono anche **di minimo disturbo**.

IV.9.3 Misure su miscele statistiche

Evoluzione per insiemi statistici

Anziché effettuare la misura su uno stato puro, può essere interessante andare ad eseguire la misura su un insieme statistico $W = \{(\rho_i, \varphi_i)\}$. Ciascuno stato della miscela viene mandato in $\varphi_{+i} = P_k \varphi_i$ di conseguenza l'operatore statistico viene mandato in

$$W_+ = \sum_i \rho_i (P_k \varphi_i \circ P_k \varphi)$$

Dunque, data la linearità e la hermiticità di P_k

$$W_+ \psi = \sum_i \rho_i (P_k \varphi_i, \psi) P_k \varphi = P_k \left[\sum_i \rho_i (\varphi_i, P_k \psi) \varphi \right] = P_k W P_k$$

Si noti che però W_+ non è più normalizzato, dato che, in generale, $\text{Tr}(P_k W P_k) = \text{Tr}(P_k^2 W) = \text{Tr}(P_k W) < 1$. Dimenticandoci dell'operazione di misura effettuata, l'operatore statistico che descrive la miscela di stati selezionata da f_k è perciò

$$W' \doteq \frac{P_k W P_k}{\text{Tr}(P_k W)}$$

Si noti che la probabilità di trovare f_k misurando F su W è

$$P_k^F(W) = \sum_i \rho_i P_k^F(\varphi_i) = \sum_i \rho_i (\varphi_i, P_k \varphi_i) = \text{Tr}(P_k W)$$

da cui

$$W' \doteq \frac{P_k W P_k}{P_k^F(W)}$$

IV.9.4 Commutazione temporale e algebrica di osservabili

Commutazione temporale

Consideriamo, infine, due osservabili F e G . Vogliamo calcolare le quantità $P(f_i, g_j)$, probabilità di ottenere prima f_i e subito dopo g_j misurando in sequenza F e G su un dato stato W , e $P(g_j, f_i)$, probabilità di ottenere prima g_j e poi f_i misurando sullo stesso stato G e F . Diremo che F e G **commutano temporalmente** se le due probabilità risultano eguali per ogni coppia di valori in $\text{Sp } F$ e $\text{Sp } G$.

Cominciamo col calcolare

$$P(f_i, g_j) = \text{Tr}(W P_i) \text{Tr}(W' Q_j) = \text{Tr}(W P_i) \left[\frac{1}{\text{Tr}(P_i W)} \text{Tr}(P_i W P_i Q_j) \right] = \text{Tr}(W P_i Q_j P_i)$$

dove P_i è il proiettore su $E(f_i, F)$ e Q_j è il proiettore su $E(g_j, G)$.

Analogamente

$$P(g_j, f_i) = \text{Tr}(W Q_j P_i Q_j),$$

in generale accade allora che le due probabilità risultano diverse, contrariamente a quanto accade nel caso classico. Se invece vale

$$P_i Q_j P_i = Q_j P_i Q_j$$

allora le due probabilità risultano eguali. Cominciamo col vedere che questo accade se P_i e Q_j commutano. Infatti, usando ancora l'idempotenza dei proiettori

$$\begin{aligned} P_i Q_j P_i &= P_i (P_i Q_j) = (P_i P_i) Q_j = P_i Q_j \\ Q_j P_i Q_j &= Q_j (Q_j P_i) = Q_j P_i = P_i Q_j \end{aligned}$$

Abbiamo dunque che le due probabilità si eguagliano su qualunque stato W se P_i e Q_j commutano. Se poi Q_j e P_i commutano su ogni f_i e g_j si ha che le misure fortemente ripetibili di F e G commutano temporalmente. D'altra parte sussiste il seguente

Teorema IV.7 F e G commutano se e solo se commutano i proiettori di ogni autospazio di F e G , cioè

$$\left\{ \begin{array}{l} F = \sum_i f_i P_i \\ G = \sum_j g_j P_j \end{array} \right., \quad [F, G] = 0 \Leftrightarrow [P_i, Q_j] = 0 \quad \forall i, j$$

Dimostrazione Se commutano tutti i proiettori commutano

$$[F, G] = \left[\sum_i f_i P_i, \sum_j g_j P_j \right] = \sum_{i,j} f_i g_j [P_i, Q_j] = 0$$

Vediamo il viceversa, siccome F e G commutano, hanno una base comune di autovettori che chiameremo φ_{ijn} . Allora

$$\begin{aligned} F\varphi_{ijn} &= f_i \varphi_{ijn} \\ G\varphi_{ijn} &= g_j \varphi_{ijn} \end{aligned}$$

allora

$$\begin{aligned} F &= \sum_{i,j,n} f_i (\varphi_{ijn} \circ \varphi_{ijn}) = \sum_i f_i \sum_{j,n} (\varphi_{ijn} \circ \varphi_{ijn}) = \sum_i f_i P_i \\ G &= \sum_{i,j,n} g_j (\varphi_{ijn} \circ \varphi_{ijn}) = \sum_j g_j \sum_{i,n} (\varphi_{ijn} \circ \varphi_{ijn}) = \sum_j g_j Q_j \end{aligned}$$

perciò

$$P_i = \sum_{j',n} (\varphi_{ij'n} \circ \varphi_{ij'n}), \quad Q_j = \sum_{i',m} (\varphi_{i'jm} \circ \varphi_{i'jm})$$

sicché

$$\begin{aligned} P_i Q_j \psi &= \left[\sum_{j',n} \varphi_{ij'n} \circ \varphi_{ij'n} \sum_{i',m} \varphi_{i'jm} \circ \varphi_{i'jm} \right] \psi = \sum_{j',n} \left(\varphi_{ij'n}, \sum_{i',m} \varphi_{i'jm} \circ \varphi_{i'jm} \psi \right) \varphi_{ij'n} = \\ &= \sum_{i',j',n,m} (\varphi_{ij'n}, \varphi_{i'jm}) (\varphi_{i'jm}, \psi) \varphi_{ij'n} = \sum_{i',j',n,m} \delta_{i'i'} \delta_{j'j'} \delta_{nm} (\varphi_{i'jm}, \psi) \varphi_{ij'n} = \\ &= \sum_n (\varphi_{ijn}, \psi) \varphi_{ijn} = \sum_n (\varphi_{ijn} \circ \varphi_{ijn}) \psi \end{aligned}$$

d'altra parte, in modo analogo

$$Q_j P_i \psi = \sum_n (\varphi_{ijn} \circ \varphi_{ijn}) \psi = P_i Q_j \psi$$

(c.v.d.)

Questo comporta che se F e G commutano algebricamente, allora commutano temporalmente. Vale anche il viceversa.

Se per ogni W, i, j si ha $\text{Tr}(W P_i Q_j P_i) = \text{Tr}(W Q_j P_i Q_j)$, scegliendo per ogni $\zeta \in \mathcal{H}$, $W = \zeta \circ \zeta$, siccome

$$\text{Tr}(\zeta \circ \zeta A) = (\zeta, A\zeta)$$

vale

$$(\zeta, Q_j P_i Q_j \zeta) = (\zeta, P_i Q_j P_i \zeta) \quad \forall \zeta \in \mathcal{H}$$

da cui per ogni i, j P_i e Q_j commutano e per il teorema precedente commutano anche F e G :

Teorema IV.8 Due osservabili commutano temporalmente se e solo se commutano algebricamente.

IV.10 La notazione di Dirac

IV.10.1 Bra, ket e prodotto scalare

Notazione di Dirac

Fino ad ora abbiamo adottato notazioni comuni ai testi di analisi funzionale, evitando di *traumatizzare* il lettore con la notazione di Dirac. Si tratta di una notazione semplificata molto apprezzata dai fisici e molto poco digerita dai matematici. In effetti, le sue virtù matematiche si riducono a compattezza ed estetica, mentre dal punto di vista teorico l'impostazione della notazione alla Dirac comporta qualche difficoltà. Ad ogni modo è **necessario** che un fisico sappia padroneggiare ambedue gli apparati. Non si può perciò fare a meno di dedicare una sezione alla notazione di Dirac. Avvertiamo che, in questa sede, avremo modo di chiarire o approfondire alcuni argomenti già visti in precedenza.

Ket

Consideriamo il nostro spazio di Hilbert \mathcal{H} , chiameremo ciascun elemento di \mathcal{H} **ket** o **vettore-ket**, e lo indicheremo con il simbolo $|\cdot\rangle$, all'interno del quale porremo un segno distintivo. Ad esempio se ψ è un vettore di \mathcal{H} nella notazione usuale, potremmo indicarlo in notazione di Dirac anche come $|\psi\rangle$.

Bra

Consideriamo ora il duale algebrico di \mathcal{H}_a^* , ogni elemento $\chi \in \mathcal{H}_a^*$ si dice **bra** o **vettore-bra**, e si indica con il simbolo $\langle \cdot |$. Dunque il bra $\langle \chi |$ corrisponde all'elemento $\chi \in \mathcal{H}_a^*$ e si scrive

$$\chi(|\psi\rangle) = \langle \chi | \psi \rangle$$

Teorema di Riesz e prodotto scalare

È noto però (teorema di rappresentazione di Riesz, vedi *MMF*) che ogni spazio di Hilbert è autoduale, cioè è isometricamente isomorfo al suo duale topologico \mathcal{H}^* . In altre parole esiste un isomorfismo isometrico, che indicheremo con T , dallo spazio \mathcal{H} allo spazio \mathcal{H}^* che è il sottoinsieme del duale algebrico, costituito dai funzionali continui. Ne deriva che a ogni ket $|\psi\rangle$, corrisponde uno e un solo bra **continuo** $\langle \psi | = T|\psi\rangle$ tale che

$$\langle \psi | \varphi \rangle = (|\psi\rangle, |\varphi\rangle)_{\mathcal{H}}, \forall \varphi \in \mathcal{H}$$

In notazione di Dirac il prodotto scalare tra i ket $|\psi\rangle$ e $|\varphi\rangle$ si scrive allora $\langle \psi | \varphi \rangle$.

Osservazione IV.2

Notiamo anzitutto, si veda *MMF*, che \mathcal{H}^* , duale topologico di \mathcal{H} è uno spazio di Hilbert, mentre il duale algebrico è semplicemente uno spazio vettoriale (di dimensione infinita). Inoltre, notiamo che

$$(\lambda|\psi\rangle, |\varphi\rangle)_{\mathcal{H}} = \lambda^* (|\psi\rangle, |\varphi\rangle)_{\mathcal{H}} = \lambda^* \langle \psi | \varphi \rangle = \langle \lambda\psi | \varphi \rangle$$

poiché per definizione

$$\lambda^* \langle \psi | = \langle \lambda\psi |$$

Allora al ket $\lambda|\psi\rangle \doteq |\lambda\psi\rangle$ corrisponde il bra $\langle \lambda\psi | = \lambda^* \langle \psi |$.

Esempio di bra che non ammette Riesz-ket

Il teorema di Riesz garantisce che a ogni ket corrisponde un bra e che a ogni bra continuo corrisponde un ket. D'altra parte, per come abbiamo definito un bra, è evidente che non a ogni bra corrisponderà un ket. Basterà considerare un bra $\langle \delta |$ non continuo: se a esso corrispondesse un ket $|\delta\rangle$, tale che per ogni ket in \mathcal{H}

$$\langle \delta | \varphi \rangle = (|\delta\rangle, |\varphi\rangle)$$

allora $\langle \delta |$ sarebbe continuo, il che è assurdo. Un esempio molto semplice è dato dalla delta di Dirac in L^2 , essa è definita sul denso delle funzioni continue in un punto f , sulle quali si ha

$$\langle \delta_{x_0} | f(x) \rangle \doteq f(x_0)$$

ma su tale denso $\langle \delta_{x_0} |$ non è limitata, perciò non può essere estesa per continuità. Se ci limitiamo a $L^2(-1, 1)$ e consideriamo $x_0 = 0$, ci basta valutare la δ sulla successione di funzioni f_n a scalino normalizzate a 1 alte $n > 0$:

$$|\langle \delta_{x_0} | f_n \rangle| = n \rightarrow \infty.$$

Nondimeno è possibile, uscendo da \mathcal{H} , introdurre dei ket generalizzati che corrispondano ai bra discontinui. È quello che abbiamo fatto quando abbiamo incontrato osservabili con spettro continuo: gli autovettori di tali osservabili non sono vettori di \mathcal{H} , ma il loro prodotto scalare

con gli elementi di \mathcal{H} è ben definito. In questo senso chiameremo $|\delta_{x_0}\rangle$ il vettore che **non appartiene a \mathcal{H}** ma tale che

$$\langle \delta | \varphi \rangle = (|\delta\rangle, |\varphi\rangle)$$

Nell'esempio della delta di Dirac, sappiamo che nessun vettore di L^2 è Riesz-corrispondente alla δ , tuttavia possiamo costruire una successione di ket, cioè di funzioni L^2 , tali che al limite convergono alla δ . Un esempio di una tale successione approssimante è dato dalla successione f_n definita sopra: se $g(x)$ è una funzione continua nell'origine calcoliamo

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-1}^1 f_n(x) g(x) dx = g(0)$$

Infatti,

$$\left| \int_{-1}^1 f_n(x) g(x) dx - g(0) \right| = \left| \frac{n}{2} \int_{-1/n}^{1/n} g(x) dx - \frac{n}{2} \int_{-1/n}^{1/n} g(0) dx \right| \leq \frac{n}{2} \int_{-1/n}^{1/n} |g(x) - g(0)| dx$$

fissato ε esiste $\nu \in \mathbb{N}$ tale che $|g(x) - g(0)| < \varepsilon$ se $x \in [-1/n, 1/n]$ con $n > \nu$, allora, per $n > \nu$

$$\left| \int_{-1}^1 f_n(x) g(x) dx - g(0) \right| < \frac{n}{2} \frac{2\varepsilon}{n} = \varepsilon$$

IV.10.2 Operatori lineari in notazione di Dirac

Un operatore lineare, ovviamente, associa a ogni $|\psi\rangle$ un altro $|\psi'\rangle$ di modo che

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$$

Se $|\varphi\rangle$ e $|\psi\rangle$ sono due ket chiamiamo elemento di matrice di A tra $|\varphi\rangle$ e $|\psi\rangle$ il numero

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \langle \varphi | (A | \psi \rangle)$$

L'elemento di matrice dipende linearmente da $|\psi\rangle$ e antilinearmente da $|\varphi\rangle$.

L'operatore $|\psi\rangle\langle\varphi|$ come $\psi \circ \varphi$

Abbiamo visto prima che semplicemente giustapponendo un bra e un ket si ottiene il prodotto scalare tra il ket corrispondente al bra e l'altro ket. Vogliamo allora dare un significato alla scrittura

$$|\psi\rangle\langle\varphi|$$

siccome un bra agisce linearmente sullo spazio \mathcal{H} dando luogo a un numero complesso, $|\psi\rangle\langle\varphi|$ agirà linearmente su \mathcal{H} a dare un complesso moltiplicato per $|\psi\rangle$, cioè

$$\begin{aligned} |\psi\rangle\langle\varphi| : \mathcal{H} &\rightarrow \mathcal{H} \\ |\chi\rangle &\mapsto (\langle\varphi|\chi\rangle)|\psi\rangle \end{aligned}$$

cioè

$$|\psi\rangle\langle\varphi|(|\chi\rangle) = |\psi\rangle\langle\varphi|\chi\rangle = (\langle\varphi|\chi\rangle)|\psi\rangle$$

In altre parole $|\psi\rangle\langle\varphi|$ è un operatore lineare e precisamente

$$|\psi\rangle\langle\varphi| = \psi \circ \varphi$$

Ne deriviamo che l'ordine nel quale vengono scritti ket e bra è assolutamente rilevante: solo i numeri possono essere spostati a piacimento all'interno di un'espressione.

IV.10.3 Il problema dell'aggiunzione

Azione di un operatore lineare su un bra

Consideriamo un bra fissato $\langle\varphi|$ e un'applicazione lineare A . A ogni $|\psi\rangle$ si può associare l'elemento di matrice di A su φ e ψ . D'altra parte siccome la corrispondenza è lineare in $|\psi\rangle$, l'associazione

$$|\psi\rangle \mapsto \langle\varphi|(A|\psi\rangle)$$

è un funzionale lineare, cioè un elemento del duale algebrico di \mathcal{H} . Denotiamo con $\langle\varphi|A$ questo

nuovo bra ottenuto a partire dal bra $\langle \varphi |$ e da A , abbiamo, per definizione

$$(\langle \varphi | A) |\psi\rangle = \langle \varphi | (A |\psi\rangle)$$

In questo modo, abbiamo costruito, tramite A , una applicazione di \mathcal{H}_a^* in sé:

$$\langle \varphi | \mapsto \langle \varphi | A$$

l'applicazione istituita è lineare

$$\begin{aligned} [(\langle \varphi_1 | + \lambda \langle \varphi_2 |) A] |\psi\rangle &= (\langle \varphi_1 | + \lambda \langle \varphi_2 |) (A |\psi\rangle) = \langle \varphi_1 | (A |\psi\rangle) + \lambda^* \langle \varphi_2 | (A |\psi\rangle) = \\ &= (\langle \varphi_1 | A) |\psi\rangle + (\lambda \langle \varphi_2 | A) |\psi\rangle = (\langle \varphi_1 | A) |\psi\rangle + (\lambda \langle \varphi_2 | A) |\psi\rangle \end{aligned}$$

per arbitrarietà di $|\psi\rangle$ si ha

$$(\langle \varphi_1 | + \lambda \langle \varphi_2 |) A = \langle \varphi_1 | A + \lambda \langle \varphi_2 | A$$

D'ora in poi, visto che $(\langle \varphi | A) |\psi\rangle = \langle \varphi | (A |\psi\rangle)$ scriveremo direttamente $\langle \varphi | A |\psi\rangle$.

Aggiunzione Ora, sia $|\psi\rangle$ un ket e sia A lineare, allora $|\psi'\rangle = A |\psi\rangle$ è di nuovo un ket. Al ket $|\psi\rangle$ corrisponde il $\langle \psi |$ e a $|\psi'\rangle = A |\psi\rangle$ corrisponde il bra $\langle \psi' |$. Denoteremo il bra $\langle \psi' |$ come $\langle \psi | A^+$.

Vediamo che l'applicazione $|\psi\rangle \mapsto \langle \psi | A^+$ è lineare. Consideriamo il bra $\langle \psi_1 | + \lambda \langle \psi_2 |$, ad esso corrisponde il ket $|\psi_1\rangle + \lambda^* |\psi_2\rangle$, a quest'ultimo A fa corrispondere il ket $A |\psi_1\rangle + \lambda^* A |\psi_2\rangle$, il cui bra associato è

$$\langle \psi_1 | A^+ + \lambda \langle \psi_2 | A^+$$

Abbiamo cioè il seguente diagramma ($\tilde{\mathcal{H}}$ è \mathcal{H} allargato a contenere i ket generalizzati generati dal duale algebrico)

$$\begin{array}{ccc} \tilde{\mathcal{H}} & \xrightarrow{A} & |\psi'\rangle = A |\psi\rangle \\ \downarrow & & \downarrow \\ \mathcal{H}_a^* & \xrightarrow{A^+} & \langle \psi' | = \langle \psi | A^+ \end{array}$$

A^+ è un operatore lineare definito dalla seguente proprietà

$$|\psi'\rangle = A |\psi\rangle \Leftrightarrow \langle \psi' | = \langle \psi | A^+$$

Sia ora $|\varphi\rangle$ un altro ket, abbiamo

$$\langle \psi | A^+ |\varphi\rangle = \langle \psi' | \varphi\rangle = \langle \varphi | \psi'\rangle^* = \langle \varphi | A |\psi\rangle^*$$

Osserviamo che se poniamo $|A\psi\rangle \doteq A |\psi\rangle$, dobbiamo ammettere che

$$\langle A\psi | = \langle \psi | A^+$$

A^+ come aggiunto L'operatore A^+ agisce sul duale di \mathcal{H} , d'altra parte, siccome esso è isomorfo a \mathcal{H} , si può dare un senso alla scrittura

$$A^+ |\psi\rangle$$

allo stesso modo in cui abbiamo dato un significato a

$$\langle \psi | A$$

basta invertire i ruoli di \mathcal{H} e di \mathcal{H}_a^* .

Proprietà dell'aggiunto È facile vedere che

$$(A^+)^+ = A; (\lambda A)^+ = \lambda^* A^+; (A + B)^+ = A^+ + B^+; (AB)^+ = B^+ A^+$$

L'aggiunzione in notazione di Dirac Abbiamo visto come l'operazione di aggiunzione cambi l'ordine degli elementi in una espressione, $A |\psi\rangle$ diventa $\langle \psi | A^+$, $(AB)^+ = B^+ A^+$. Infine

$$(|u\rangle \langle v|)^+ = |v\rangle \langle u|$$

cioè $|u\rangle$ è sostituito da $\langle u|$, $\langle v|$ da $|u\rangle$ e l'ordine è cambiato, infatti

$$[\langle \varphi | (|u\rangle \langle v|) |\psi\rangle]^* = [\langle \varphi | u\rangle \langle v | \psi\rangle]^* = \langle \psi | v\rangle \langle u | \varphi\rangle = [\langle \psi | (|v\rangle \langle u|) | \varphi\rangle]$$

Risulta allora naturale definire **hermitiano coniugato**

- (i) di un numero λ , il suo complesso coniugato λ^* ;
- (ii) di un ket $|\psi\rangle$, il suo bra $\langle\psi|$;
- (iii) di un operatore, il suo aggiunto

Ne otteniamo che per **ottenere l'hermitiana coniugata** di una qualunque espressione si devono mandare tutte le quantità nei rispettivi coniugati e invertire l'ordine.

Facciamo un esempio: calcoliamo l'aggiunto del seguente operatore

$$B = \lambda \langle u| A |v\rangle |w\rangle \langle\psi|$$

allora

$$B^+ = |\psi\rangle \langle w| \langle v| A^+ |u\rangle \lambda^* = \lambda^* \langle v| A^+ |u\rangle |\psi\rangle \langle w|$$

e questo dimostra la comodità della notazione di Dirac.

Nonostante questo non sarà sfuggito il fatto che la notazione di Dirac tende a nascondere difficoltà matematiche pesanti quali i problemi di dominio degli operatori. Per questo, in una trattazione matematicamente rigorosa, la notazione di Dirac andrebbe usata solo per operatori e funzionali limitati.

Proiettori Sia dato un ket ψ normalizzato a 1, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Consideriamo allora l'operatore

$$P_\psi \doteq |\psi\rangle \langle\psi|$$

Esso associa a ogni ket un vettore proporzionale a $|\psi\rangle$ con costante di proporzionalità data dal prodotto scalare con $|\psi\rangle$. Vogliamo vedere che si tratta di un **proiettore ortogonale** sullo spazio generato da $|\psi\rangle$. Infatti

$$P_\psi^2 = P_\psi$$

poiché

$$(|\psi\rangle \langle\psi|) |\psi\rangle \langle\psi| \langle\varphi| = |\psi\rangle \langle\psi| \langle\psi| \langle\psi| \langle\varphi| = (|\psi\rangle \langle\psi|) \langle\varphi|$$

e $P_\psi^+ = P_\psi$.

Data una base ortonormale $\{|\psi_n\rangle\}$ si ha

$$\varphi = \sum_{n=1}^{\infty} \langle\psi_n|\varphi\rangle |\psi_n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |\psi_n\rangle \langle\psi_n|\varphi\rangle$$

cioè

$$\mathbb{I} = \sum_{n=1}^{\infty} |\psi_n\rangle \langle\psi_n|$$

che è la **relazione di completezza**.

L'equazione di Schrödinger

Abbiamo imparato che uno dei problemi più importanti della meccanica quantistica è quello di determinare autovettori e autovalori degli operatori che rappresentano le osservabili. Un punto fondamentale è che ci interessano anche gli autovettori impropri che sappiamo non appartenere a \mathcal{H} . Si tratta allora di capire dove ha senso cercare questi autovettori: la questione è molto più complicata di quello che possa sembrare e noi non riusciremo a risolverla completamente, tuttavia nello studio dell'equazione di Schrödinger unidimensionale, troveremo alcune importanti risposte. Segnaliamo il debito che tutto questo capitolo ha con il capitolo 7 delle Lezioni di L. E. Picasso (si veda la bibliografia).

Le prime cinque sezioni trattano il caso unidimensionale. Nell'ultima sezione ci si occupa del caso tridimensionale in alcuni casi semplici (funzione d'onda a simmetria sferica).

V.1 Particella libera

V.1.1 Determinazione degli stati stazionari

Hamiltoniana della particella libera unidimensionale

In questo capitolo ci occuperemo del moto unidimensionale, per cui la particella libera sarà considerata vincolata su una retta. In questo modo l'hamiltoniana del sistema si riduce a

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

Ne deriva subito che H e p commutano. Esse hanno perciò un insieme completo di autovettori (impropri) simultanei. L'osservabile p è non degenere, perché fissato $p = p'$ esiste, a meno di una fase, un solo autovettore improprio relativo a p' , il vettore $|p'\rangle$. Questo significa che ogni autovettore di p è anche autovettore di H . Quanto detto è il risultato dell'applicazione del già enunciato, usato e dimostrato (ridimostrarlo non guasta!)

Lemma V.1 Se $[A, B] = 0$ e se $A\psi = a\psi$ allora $B\psi$ è ancora autovettore all'autovalore a di A , cioè

$$\psi \in E(a, A) \Rightarrow B\psi \in E(a, A)$$

Se poi a è un autovalore non degenere, allora esiste b

$$B\psi = b\psi \Rightarrow \psi \in E(b, B)$$

Dimostrazione Abbiamo

$$A(B\psi) = B(A\psi) = B(a\psi) = a(B\psi)$$

da cui $B\psi \in E(a, A)$. Se poi a è non degenere allora $E(a, A) = \text{Span}\langle\psi\rangle$ da cui

$$B\psi = b\psi$$

(c.v.d.) e ψ è autovettore anche di B .

Ne consegue che gli autovettori ψ_p costituiscono una base di autovettori di H . Adesso è facile

calcolarne gli autovalori E

$$E |p'\rangle = H |p'\rangle = \frac{p'^2}{2m} |p'\rangle = \frac{p'^2}{2m} |p'\rangle$$

da cui

$$E = \frac{p'^2}{2m}$$

e lo spettro di H è $\text{Sp}(H) = \{E \in \mathbb{R} | E \geq 0\}$. Da questo si deriva che H ha solo autovalori impropri.

**Degenerazione
dell'hamiltoniana e
autovettori**

Vogliamo calcolare adesso la degenerazione dell'autovalore E . Questo equivale a contare gli autovettori indipendenti che hanno come autovalore E . Banalmente la degenerazione è 2 se $E \neq 0$, perché se $p' = \sqrt{2mE}$ gli autovettori corrispondenti all'autovalore E sono $|p'\rangle$ e $|-p'\rangle$. Ne segue che tutti e soli gli autovettori di H sono del tipo

$$\alpha |p'\rangle + \beta |-p'\rangle, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}$$

Il significato fisico della degenerazione è del tutto evidente in senso classico: lo stato $|p'\rangle$ corrisponde al moto da sinistra a destra, lo stato $|-p'\rangle$, al moto nel verso opposto. Ciò che classicamente non ha del tutto senso è - ovviamente - la sovrapposizione dei due stati di cui sopra. In termini ondulatori lo stato sovrapposto è invece facilmente comprensibile.

Il problema degli stati stazionari è definitivamente risolto. Si noti come non si è fatto uso di alcuna rappresentazione particolare.

V.1.2 Stati stazionari in rappresentazione di Schrödinger

L'equazione di Schrödinger per la particella libera è

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

da cui

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

e la soluzione più generale di questa equazione è, se $E \in \mathbb{C}$

$$\psi(x) = \alpha \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + \beta \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right), \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}$$

Così, a differenza di quanto ottenuto nella sottosezione precedente, qui otteniamo una soluzione (impropria) per ogni valore di E , anche complesso. Come abbiamo scritto nell'introduzione di questo capitolo, ciò è dovuto al fatto che non abbiamo chiarito bene **dove cercare** la soluzione **impropria** dell'equazione differenziale. Ora, siccome in rappresentazione delle coordinate si deve riottenere quanto sopra, dobbiamo eliminare i valori negativi e immaginari dell'energia. In effetti la differenza tra gli $E \geq 0$ e gli altri valori di E , sta nel fatto che se accettiamo E negativi o E con componente immaginaria abbiamo soluzioni che scoppiano all'infinito. Sembra allora che la ricerca delle soluzioni vada eseguita tra le funzioni d'onda che si mantengono **limitate** per $x \rightarrow \pm\infty$. In altri termini

Se vogliamo determinare autovalori e autovettori impropri di una osservabile, dobbiamo accettare solo quelle autofunzioni che, in rappresentazione delle coordinate, si mantengono limitate all'infinito.

Come deve essere, scelto $E \geq 0$, ritroviamo la degenerazione doppia dell'hamiltoniana. Si noti infine che l'autofunzione scritta è la funzione d'onda relativa a $\alpha |p'\rangle + \beta |-p'\rangle$.

V.2 Operatore di inversione spaziale

V.2.1 Il teorema di degenerazione

Per determinare informazioni importanti sulla degenerazione di osservabili di cui, per esempio, non siamo in grado di individuare esplicitamente gli autovettori, è utile il seguente

Teorema V.1 (di degenerazione)

Se due osservabili B e C commutano entrambe con una osservabile A , ma non commutano tra di loro, allora A è degenere.

Dimostrazione

Infatti, se A fosse non degenere, ogni suo autovettore sarebbe autovettore simultaneamente di B e C come deriva dal lemma della sezione precedente. Da questo si ricava che B e C avrebbero un set completo di autovettori simultanei (quelli di A). Ne deriverebbe $[B, C] = 0$, contro l'ipotesi. (c.v.d.)

Esempio: la particella libera unidimensionale

Prima abbiamo visto che l'hamiltoniana della particella libera è degenere. Possiamo inferire questo risultato dal teorema di degenerazione se troviamo un operatore autoaggiunto diagonalizzabile tale da commutare con H , ma non con p . Un tale operatore è l'**inversione spaziale**, I . Torneremo su questo esempio dopo aver studiato I .

V.2.2 L'operatore di inversione spaziale

La definizione di operatore di inversione spaziale si dà solitamente in rappresentazione delle coordinate: I associa a $\psi(x)$ la funzione $\psi(-x)$ (facendo l'ipotesi di lavorare o su tutta la retta, oppure su un dominio simmetrico nell'origine).

Analizziamo di seguito le proprietà di I :

Idempotenza:
 $I^2 = \mathbb{I}$

Si ha $I^2\psi(x) = I\psi(-x) = \psi(x)$ per ogni $\psi(x) \in L^2$, da cui $I^2 = \mathbb{I}$. Chiaramente I ha norma 1 e perciò è continuo.

Autoaggiunzione: $I = I^+$

Dati due stati A e B calcoliamo

$$\langle A|I|B\rangle = \int \psi_A^*(x)\psi_B(-x) dx = \int \psi_A^*(-y)\psi_B(y) dy = \langle B|I|A\rangle^*$$

da cui

$$I = I^+$$

si noti come l'ipotesi per cui l'intervallo di integrazione è I -invariante sia essenziale ai fini della hermiticità di I . Dato poi che I e I^+ sono definiti su tutto L^2 , si ha che I è autoaggiunto.

Ne consegue che I ha autovalori reali

$$I|A\rangle = \lambda|A\rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle A|I|A\rangle = \lambda\langle A|A\rangle \\ \langle A|I|A\rangle^* = \lambda^*\langle A|A\rangle \end{cases} \Rightarrow \lambda = \lambda^* \Rightarrow \lambda \in \mathbb{R}$$

Unitarietà di I

Siccome I è autoaggiunto e idempotente, si conclude che è unitario, $I^2 = II^+ = I^+I = \mathbb{I}$. Ma un operatore unitario ha autovalori (se esistono) di modulo 1:

$$I|A\rangle = \lambda|A\rangle \Rightarrow \||A\rangle\| = \||I|A\rangle\| = |\lambda|\||A\rangle\| \Rightarrow |\lambda| = 1$$

D'altro canto se I ha autovalori, questi sono reali, perciò lo spettro di I è ridotto al più a $\{\pm 1\}$. Il fatto che esistono autovettori di I agli autovalori specificati è immediato. Le funzioni pari sono autovettori relativi a 1, le funzioni dispari sono autovettori relativi a -1 .

Set completo di autofunzioni di I

Inoltre, le autofunzioni di I costituiscono un set completo, infatti ogni $f(x) \in L^2$ si può scrivere come combinazione lineare di una funzione pari e di una funzione dispari

$$f(x) = \frac{f(x) + f(-x)}{2} + \frac{f(x) - f(-x)}{2}.$$

Azione di I su p e q

Siccome I è unitario esso induce un cambiamento di rappresentazione sulle osservabili del sistema. Perciò, è interessante vedere come agisce sulle p e sulle q . Facciamo il calcolo in rappresentazione di Schrödinger:

$$IqI\psi(x) = Iq\psi(-x) = Ix\psi(-x) = -x\psi(x) = -q\psi(x)$$

da cui

$$IqI = -q,$$

per quanto riguarda l'impulso si ottiene, posto $\tilde{\psi}(x) \doteq \psi(-x) = I\psi(x)$

$$IpI\psi(x) = Ip\tilde{\psi}(x) = I\frac{d\tilde{\psi}}{dx}(x) = \frac{d\tilde{\psi}}{dx}(-x)$$

d'altra parte

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dx}\psi(g(x)) \right|_{x=a} &= \left. \frac{d}{dy}\psi(y) \right|_{y=g(a)} \left. \frac{d}{dx}g(x) \right|_{x=a} \Rightarrow \\ \left. \frac{d\tilde{\psi}}{dx} \right|_{-x} &= \left. \frac{d}{dx}\psi(-x) \right|_{-x} = - \left. \frac{d}{dx}\psi \right|_x \end{aligned}$$

da cui

$$IpI\psi(x) = \frac{d\tilde{\psi}}{dx}(-x) = -\frac{d\psi}{dx}(x) = -p\psi$$

da cui I **anticommuta** con le p e le q :

$$IpI = -p, \quad IqI = -q$$

Siccome I cambia segno alla coordinata e all'impulso, prende proprio il nome di **inversione spaziale**.

Quanto detto vale - parola per parola (a patto di aggiungere un pedice i a p e q) - pure nel caso a più dimensioni.

L'operatore di inversione spaziale è spesso molto utile nella ricerca degli stati stazionari di una hamiltoniana. Vale per esempio la seguente

Proposizione V.1 *Se H ha autovalore E non degenero, e H commuta con l'operatore di inversione spaziale I , allora gli autostati di H all'autovalore E sono a parità definita (i.e. in RS sono funzioni pari o dispari).*

Dimostrazione Discende dal lemma V.I dimostrato sopra. Se ψ è autovettore di H a E , allora anche $I\psi$ è autovettore di H a E . Ma tale autospazio è unidimensionale perciò

$$I\psi = b\psi$$

(c.v.d.) ma $b = \pm 1$, sicché ψ è pari o dispari.

Nel seguente esempio si vede invece un caso - in certo modo - opposto: si usa I per mostrare che l'hamiltoniana è degenera.

Esempio:
particella libera
unidimensionale

Come promesso, torniamo al problema della particella libera unidimensionale. Avevamo detto che H commuta con p e che avremmo trovato I che commutasse con H , ma tale da non commutare con p . Allora, l'operatore di inversione spaziale fa al caso nostro: come detto non commuta con p , inoltre

$$Ip^2I = IpI IpI = -p(-p) = p^2$$

da cui $[H, I] = 0$. Dal teorema di degenerazione si ricava subito che H è degenera (come avevamo già visto in altri due modi).

Gli autovettori di H sono gli autostati dell'impulso $|p'\rangle$ che in RS si scrivono come onde di de Broglie, $e^{ip'x/\hbar}$ da cui, operando una inversione spaziale, si ha

$$Ie^{ip'x/\hbar} = e^{-ip'x/\hbar}$$

perciò

$$I|p'\rangle = | -p'\rangle$$

Ma, siccome H e I commutano, si ha che pure $| -p'\rangle$ è autostato dell'energia allo stesso autovalore di $|p'\rangle$. Come autostati dell'impulso ad autovalori diversi, $|p'\rangle$ e $| -p'\rangle$ sono però ortogonali, da cui si ottiene che l'energia (se diversa da 0) ha degenerazione almeno due.

Può interessare trovare le autofunzioni simultanee di H e I . Siccome le autofunzioni di H sono tutte e sole le onde di de Broglie, decomponendole in funzioni pari e dispari si ottiene che

gli autostati dell'energia pari sono

$$|p'_+\rangle \mapsto \cos\left(i\frac{p'}{\hbar}x\right)$$

mentre quelli dispari sono

$$|p'_-\rangle \mapsto \sin\left(i\frac{p'}{\hbar}x\right)$$

V.3 Caratteristiche delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger

V.3.1 Caratteristiche generali delle autofunzioni d'onda

Dopo aver affrontato questioni introduttive come il caso della particella libera, ci occupiamo adesso di descrivere le caratteristiche più generali dell'equazione di Schrödinger unidimensionale.

In rappresentazione delle coordinate essa si scrive

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

si tratta di una equazione differenziale ordinaria lineare e omogenea del secondo ordine: come tale, per ogni $E \in \mathbb{C}$, ammette due soluzioni indipendenti. Come annunciato nell'introduzione e come abbiamo visto nella prima sezione di questo capitolo, a noi interessano le soluzioni dell'equazione che soddisfino una delle due seguenti proprietà

- (i) appartengano a $L^2(\mathbb{R})$, si tratta allora di autovettori propri, che rappresentano stati propri del sistema;
- (ii) se non sono L^2 si mantengano limitate per $x \rightarrow \pm\infty$, si tratta delle autofunzioni improprie, come vedremo corrispondono a spettri continui dell'energia.

Un aspetto molto interessante dell'insieme delle soluzioni che ci interessano è che ci si può limitare a considerare quelle a valori reali: infatti, se $\psi(x)$ è soluzione tale è pure $\psi^*(x)$ perciò sono pure soluzioni le loro combinazioni $\operatorname{Re}\psi(x)$ e $\operatorname{Im}\psi(x)$ (che tra l'altro sono indipendenti se ψ non è reale o reale moltiplicata per una fase).

Dato il potenziale $V(x)$ conveniamo di dividere l'asse delle x in regioni in cui

- (i) se $V(x) - E < 0$ (cioè $E > V$), regioni di tipo **I**;
- (ii) se $V(x) - E > 0$ (cioè $E < V$), regioni di tipo **II**.

Classicamente, le regioni di tipo **I** sono quelle in cui il moto è possibile (visto che $E - V = K \geq 0$), mentre quelle di tipo **II** sono inaccessibili al sistema. I punti in cui $E = V(x)$ si chiamano **punti di inversione** (in meccanica classica sono infatti i punti in cui la particella invertiva la direzione di moto...).

Quello che ci interessa è che nelle regioni di tipo **I**, risulta

$$\frac{\psi''}{\psi} < 0$$

perciò se la funzione sta sopra l'asse delle x la concavità è rivolta verso basso, viceversa, verso l'alto.

Nelle regioni di tipo **II** risulta invece

$$\frac{\psi''}{\psi} > 0$$

sicché le funzioni d'onda sono a concavità rivolta verso l'alto solo se ψ è positiva. Nei punti di inversione e nelle intersezioni della funzione d'onda con l'asse delle x si ha $\psi'' = 0$, perciò la funzione presenta un **flesso**.

In conclusione, nelle regioni di tipo **I** la funzione d'onda ha un comportamento oscillante

intorno a $\psi = 0$. Nelle regioni di tipo **II** la funzione si mantiene sempre sopra o sotto la tangente finché ha segno costante, perciò se attraversa l'origine lo fa una volta sola.

**Caratteristiche
asintotiche di ψ**

Uno dei punti fondamentali dell'equazione di Schrödinger è la linearità. Dalla teoria delle equazioni differenziali lineari (si veda *Analisi II per Fisici*) sappiamo che su ogni intervallo chiuso in cui V è continuo la funzione d'onda è definita, limitata e di classe \mathcal{C}^2 . Se V è continuo la ψ può scoppiare solo all'infinito.

Sia ora x_0 un punto di discontinuità per V (discuteremo in seguito, quando ci occuperemo di **buche** di potenziale, il significato fisico di questa discontinuità visto che i potenziali sono continui per costruzione) in cui V ammetta finiti i limiti destro e sinistro. Da una parte e dall'altra di x_0 sono definite due equazioni differenziali lineari a coefficienti continui. Per il teorema di esistenza e unicità globale, dovranno esistere le soluzioni \mathcal{C}^2 a destra e a sinistra di x_0 , su intervalli, cioè, **chiusi** in x_0 . Questo comporta che ψ non può scoppiare neppure in x_0 . Se ne conclude che se ψ scoppia allora lo fa nei punti in cui V scoppia.

Adesso è facile vedere che nei punti di discontinuità di cui sopra la funzione ψ è \mathcal{C}^1 , ma evidentemente non \mathcal{C}^2 . Infatti, consideriamo un intervallo di ampiezza ε a cavallo di x_0 e integriamo l'equazione su tale intervallo

$$\psi'(x_0 + \varepsilon) - \psi'(x_0) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0}^{x_0 + \varepsilon} (V(x) - E) \psi(x) dx$$

siccome l'integranda è limitata per quanto detto sopra, si ha che il limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ del secondo membro è nullo, perciò la funzione d'onda è \mathcal{C}^1 (è noto che se esiste il limite in x_0 della derivata, allora la funzione è derivabile - e quindi continua - in x_0 e ivi la derivata è pari al limite detto: in x_0 la funzione è \mathcal{C}^1).

**Continuità
della funzione
d'onda e delle
sue derivate**

In tutto quanto visto sopra non abbiamo utilizzato il fatto che $\psi \in L^2$ sulla retta, perciò in particolare è L^2 e L^1 su qualsiasi compatto. Preso allora un punto qualsiasi $x_0 \in \mathbb{R}$ abbiamo

$$\psi'(x_0 + \varepsilon) - \psi'(x_0) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0}^{x_0 + \varepsilon} (V(x) - E) \psi(x) dx$$

e sull'insieme $D \doteq [x_0, x_0 + \varepsilon]$ $\psi(x) \in L^1$. Se nell'intorno di x_0 , V è una funzione limitata, l'integranda è L^1 in D . Per passare al limite nel secondo membro si può procedere come segue

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{x_0}^{x_0 + \varepsilon} (V(x) - E) \psi(x) dx = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{D_0} (V(x) - E) \psi(x) \chi_D dx$$

dove D_0 corrisponde a $[x_0, x_0 + \varepsilon_0]$ intervallo su cui V sia limitato. Ovviamente

$$(V(x) - E) \psi(x) \chi_D \leq (V(x) - E) \psi(x) \chi_{D_0} \in L^1(E_0)$$

visto che al limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ l'integranda va a zero, possiamo applicare il teorema di Lebesgue per cui

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{D_0} (V(x) - E) \psi(x) \chi_D dx = 0$$

dunque si ha che dove V è limitato ψ è \mathcal{C}^1 e, in particolare, non può scoppiare. Ricapitolando

Teorema V.2 *Le autofunzioni d'onda sono di classe \mathcal{C}^1 nei punti in cui il potenziale è limitato, sono di classe \mathcal{C}^2 nei punti in cui il potenziale è continuo.*

Corollario V.1 *Se un'autofunzione d'onda scoppia in un punto, allora anche il potenziale dell'hamiltoniana corrispondente diverge nel punto detto.*

**Potenziali
limitati
inferiormente**

Consideriamo un potenziale che sia limitato inferiormente dalla costante M . Vogliamo dimostrare che non esistono autofunzioni proprie corrispondenti ad autovalori $E < M$ (nota bene che questo non succede in generale, ma solo per determinate condizioni al bordo dettate sull'equazione di Schrödinger).

Infatti, se andiamo a calcolare il valor medio dell'energia su un autostato a $|E\rangle$ troviamo

$$E = \langle E | H | E \rangle = \frac{1}{2m} \langle E | p^2 | E \rangle + \langle E | V | E \rangle \Rightarrow$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}} \psi^* \psi'' dx + \int_{\mathbb{R}} \psi^* V \psi dx \geq \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}} |\psi'|^2 dx + M \geq M$$

da cui $E \geq M$. Come anticipato questo vale perché nell'integrazione per parti si possono trascurare i termini di bordo (stiamo lavorando sulla retta) della ψ che essendo L^2 va a zero per $x \rightarrow \pm\infty$

V.3.2 Autovalori discreti

In questa e nella prossima sottosezione passeremo in rassegna una serie di potenziali di diverso tipo. Salvo avviso contrario considereremo potenziali **continui** (che hanno un senso fisico ben fondato), riservandoci di discutere in seguito il caso di buche con potenziale discontinuo (in parte già considerato nella sottosezione precedente)

Il primo caso che andiamo a considerare è quello di potenziale che diverge a $+\infty$ per $x \rightarrow \pm\infty$. Se il potenziale è continuo, allora esiste un valore minimo per V che denoteremo con V_{\min}

Caso $E < V_{\min}$ Se $E < V_{\min}$ allora tutto l'asse reale è di tipo **II**. Come discusso sopra, in questo caso, se ψ è positivo sta sempre sopra la tangente, viceversa, sta sempre sotto. Sicuramente esiste un punto x_0 in cui $\psi(x_0) \neq 0$ e supponiamo $\psi(x_0) > 0$ (altrimenti ci basta moltiplicare ψ per -1 il che è lecito poiché l'equazione di Schrödinger è omogenea). Se ora $\psi'(x_0) > 0$ allora a destra di x_0 $\psi(x)$ sta sopra la tangente che diverge, perciò $\psi(x)$ diverge a $+\infty$; se invece $\psi'(x_0) < 0$, allora a sinistra di x_0 $\psi(x)$ sta sopra la tangente che diverge, perciò $\psi(x)$ scoppia per $x \rightarrow -\infty$.

In nessun caso, dunque, $\psi(x)$ è accettabile.

Caso $E > V_{\min}$ In questo caso esistono sicuramente due regioni all'infinito, $]-\infty, x_1[$, $]x_2, +\infty[$, in cui $V > E$ (tipo **II**). Fra queste due regioni ne esiste almeno una di tipo **I**. Nei due intorni di ∞ di tipo **II** la soluzione o tende a un limite finito o diverge, perciò non può più oscillare. Analizziamo il caso di limite finito. ψ , concava, tenda a $\ell \neq 0$, allora ψ' e ψ'' tendono 0, ma dall'equazione differenziale si ha che ψ'' tende all'infinito. Se ne ricava che i comportamenti possibili all'infinito sono la convergenza a 0 oppure la divergenza. La soluzione è accettabile solo nel caso in cui si abbia la convergenza.

Stabiliamo adesso il seguente

Teorema V.3 *Sia E tale che gli intorni di $\pm\infty$ sono regioni di tipo II (cioè $V > E$) allora gli autostati dell'hamiltoniana all'autovalore E sono propri, i.e. $|E\rangle \in \mathcal{H}$.*

Dimostrazione Analizziamo il comportamento, per esempio, a $+\infty$. Come sappiamo è sempre possibile, preso x_0 nell'intorno B di ∞ che è di tipo **II**, scegliere $\psi(x_0) > 0$. Allora in B la funzione d'onda è convessa. Dunque, o ψ diverge, e allora non è accettabile, o ammette limite finito. Ma allora ψ'' e ψ' tendono a zero.

Per l'andamento del potenziale si presentano tre casi

- (i) il potenziale diverge;
- (ii) il potenziale non ammette limite, ma si mantiene limitato;
- (iii) il potenziale converge;

Vediamo prima (i). Per fissare le idee il potenziale diverga a $+\infty$. Confrontiamo ψ con x . Per il teorema dell'Hôpital, il limite

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x\psi(x)$$

è eguale al limite, se esiste,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{d/dx(1/\psi)}$$

visto che

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi(x) = 0$$

(come abbiamo visto prima, altrimenti $\psi''(x) \rightarrow \infty$). Calcoliamo allora il secondo limite, abbiamo

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{d/dx(1/\psi)} = - \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\psi^2}{\psi'}$$

riapplicando il teorema dell'Hôpital,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{d/dx(1/\psi)} = - \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2\psi'\psi}{\psi''}$$

ma, siccome $V \rightarrow \infty$

$$\frac{\psi}{\psi''} \rightarrow 0$$

e, essendo $\psi' \rightarrow 0$, abbiamo

$$\frac{2\psi'\psi}{\psi''} \rightarrow 0$$

In definitiva

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x\psi(x) = 0$$

perciò, da un certo punto in poi

$$|\psi(x)| \leq \frac{\varepsilon}{x}$$

da cui

$$|\psi(x)| \leq \frac{\varepsilon}{x^2}.$$

Nella regione B^c , la funzione d'onda è continua perciò L^2 , in definitiva $\psi \in L^2$.

Il caso (ii) è analogo. In B , si ha che

$$0 < \varepsilon < \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] < M$$

dunque, in B ,

$$|\psi''| = \psi'' > \varepsilon\psi \Rightarrow \left| \frac{\psi}{\psi''} \right| < \frac{1}{\varepsilon}$$

perciò, essendo $\psi' \rightarrow 0$, si ha ancora

$$\frac{2\psi'\psi}{\psi''} \rightarrow 0$$

e la conclusione è quella del caso (i).

Resta da esaminare il caso (iii). Stavolta è sufficiente notare che in B l'equazione si riduce a

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

dove $V_0 > E$ è pari al limite di V per $x \rightarrow \infty$. La soluzione, asintoticamente, è la sovrapposizione degli esponenziali

$$e^{\pm kx}, \quad k \doteq \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$$

scartato l'esponenziale divergente, ci rimane una soluzione L^2 .

(c.v.d.) In ogni caso $\psi \in L^2$ e perciò $|E\rangle \in \mathcal{H}$.

In particolare, si ha che in questo caso tutti gli autostati possibili sono **propri**. Ne consegue che si ha che fare con uno **spettro discreto**.

**Discretizzazione
dello spettro
di E**

Vediamo qualitativamente come avviene la discretizzazione dell'energia. Ridefiniamo l'energia, il che è sempre possibile affinché $V_{\min} \geq 0$. Nel caso in esame possiamo accettare solo soluzioni $L^2(\mathbb{R})$. Fissiamo un valore E per l'energia. Prendiamo x_0 nella regione **II** di sinistra e fissiamo $\psi(x_0) > 0$ (sempre possibile per l'omogeneità dell'equazione differenziale).

Figura 1. Comportamenti asintotici dato $\psi(x_0)$ al variare di $\psi'(x_0)$

La soluzione è adesso univocamente determinata una volta fissato $\psi'(x_0)$. Il comportamento di $\psi(x)$ per $x \rightarrow -\infty$ dipende dal valore di $\psi'(x_0)$. Se $\psi'(x_0)$ è negativo allora per grande e negativo x , la ψ diverge a $+\infty$ e perciò non è accettabile. Se $\psi'(x_0)$ è positiva possono verificarsi tre casi, sempre per il comportamento a $x < x_0$: se il valore della derivata è troppo grande la funzione può intersecare l'origine e andare a $-\infty$; se la $\psi'(x_0)$ è troppo piccola la funzione può andare a $+\infty$ restando sopra l'asse delle x ; esisterà un valore intermedio di $\psi'(x_0)$ per cui $\psi(x)$ va a zero per $x \rightarrow -\infty$ (per una esemplificazione si veda la figura V.1). Non possiamo che scegliere quest'ultimo valore. Adesso vediamo cosa accade per $x \rightarrow +\infty$. Per semplicità supponiamo che esista una sola regione di tipo **I** tra x_1 e x_2 . In quest'intervallo la funzione d'onda ha un comportamento oscillante. Se prendiamo un valore di E vicino a V_{\min} l'equazione differenziale si approssima come segue

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

perciò ψ è praticamente armonica con lunghezza d'onda tanto più grande quanto più è piccola la differenza tra E e V_{\min} . Allora possiamo pensare che, scelto E sufficientemente prossimo a V_{\min} , la soluzione si mantiene sempre positiva e perciò convessa. In x_2 , in cui ψ ha un flesso ed è - per costruzione - positiva, si ripresenta una situazione simile a quella discussa in x_0 . Ci sono valori di $\psi'(x_2)$ per cui la soluzione nella regione di tipo **II** va all'infinito rimanendo positiva, e valori per cui attraversa l'asse x e conseguentemente scoppia a $-\infty$ (per $x \rightarrow \infty$). Per passare dalla prima alla seconda situazione si deve aumentare il modulo di $\psi'(x_2)$, perciò esisterà un valore intermedio (sicuramente negativo) per cui la funzione ψ va a zero all'infinito. Dall'equazione di Schrödinger si vede che l'aumento di $|\psi'(x_2)|$ si ottiene aumentando la curvatura (rendendola più negativa), perciò aumentando l'energia.

Dall'intera discussione svolta si comprende come l'autofunzione al più basso valore dell'energia non abbia zeri, o **nodi**. D'altra parte siccome gli autovettori di H devono essere ortogonali si capisce come il numero dei nodi deve crescere all'aumentare dell'autovalore discreto E .

Tutto quanto discusso sopra in termini qualitativi e per il caso di **autovalori discreti** generati da un potenziale con una struttura particolare trova sistemazione precisa nel seguente teorema sul quale torneremo in seguito

Teorema V.4 (di Sturm-Liouville)

Per un sistema unidimensionale siano $E_0, E_1, \dots, E_n, \dots$ gli autovalori discreti dell'hamiltoniana ordinati in senso crescente, e siano $\psi_0, \dots, \psi_n, \dots$ le corrispondenti autofunzioni. Allora $\psi_0(x)$ non ha nodi (non si annulla mai all'interno del suo dominio di definizione), $\psi_1(x)$ ha un nodo, \dots , $\psi_n(x)$ ha n nodi.

Non ci resta che occuparci della degenerazione degli autovettori trovati, per fortuna sussiste un risultato del tutto generale che ci giunge in aiuto

Teorema V.5 (di non degenerazione)

Per ogni sistema unidimensionale gli autovalori discreti dell'hamiltoniana sono non degeneri.

Dimostrazione Siano ψ_1 e ψ_2 due autofunzioni relative allo stesso autovalore discreto E dell'energia. Moltiplichiamo le due equazioni differenziali per ψ_2 e ψ_1 rispettivamente e sottraiamo membro a membro

$$\begin{cases} \psi_2 \psi_1''(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi_2(x) \psi_1(x) \\ \psi_1 \psi_2''(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi_1(x) \psi_2(x) \end{cases} \Rightarrow \psi_1'' \psi_2 - \psi_2'' \psi_1 = 0$$

da cui

$$\frac{d}{dx} (\psi_1' \psi_2 - \psi_1 \psi_2') = 0 \Leftrightarrow \psi_1' \psi_2 - \psi_1 \psi_2' = C$$

ora, siccome all'infinito il primo membro si annulla si ha $C = 0$, da cui

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \Leftrightarrow \frac{d}{dx} (\log \psi_1 - \log \psi_2) = 0 \Leftrightarrow \psi_1(x) = C \psi_2(x)$$

(c.v.d.) perciò ψ_1 e ψ_2 non sono indipendenti ed E è non degenera.

Osservazione V.1 Si noti come l'ipotesi fondamentale nel teorema non è tanto il fatto che l'autovalore E sia discreto, quanto che a $+\infty$ o a $-\infty$ le autofunzioni di E si annullino. Avremo modo di usare più tardi questo fatto.

Potenziale pari In conclusione consideriamo un caso notevole. Il potenziale sia **pari**. Allora la hamiltoniana commuta con l'operatore di inversione spaziale. Come avevamo dimostrato sopra (in conseguenza del lemma V.1) questo comporta che se $\psi(x)$ è un'autofunzione anche $\psi(-x)$ è un'autofunzione. Siccome poi gli autovettori sono non degeneri (poiché gli stati considerati sono ad autovalori discreti), $I\psi(x) = \psi(-x)$ è proporzionale a $\psi(x)$ per cui $\psi(x) = \pm\psi(-x)$ e tutte le autofunzioni trovate hanno **parità definita**.

Torniamo a lavorare nel caso generale di autovalori discreti e potenziale **qualsiasi** ma pari e limitato al finito. Allora sia ψ un'autofunzione. Se essa ha uno zero (contato con la propria molteplicità) in $x \neq 0$ allora ne ha un altro in $-x$. Se ψ è dispari ha un numero dispari di zeri perché $x = 0$ è necessariamente uno zero. Se invece ψ è pari essa ha un numero pari di nodi, perché se si annulla in $x = 0$ lo fa con molteplicità pari. D'altra parte se ψ ha uno zero con molteplicità maggiore di 1 allora ha nello zero derivata nulla e per il teorema di Cauchy $\psi \equiv 0$ il che è assurdo. Ne consegue che ψ non può averi zeri di molteplicità maggiore di 1. Perciò le funzioni ψ pari non hanno zeri nell'origine.

Parità e teorema di oscillazione Se ora usiamo il teorema di oscillazione di Sturm-Liouville, *abbiamo che, ordinati in modo crescente gli autovalori discreti dell'hamiltoniana, i rispettivi autovettori di ordine pari sono funzioni pari e quelli di ordine dispari sono dispari. Ne deriva, tra l'altro, che lo stato a energia più basso, cioè lo stato fondamentale è pari.*

V.3.3 Autovalori continui

Riprendiamo la discussione a partire da un potenziale che diverga per $x \rightarrow -\infty$ e che asintotizzi a un valore finito che possiamo sempre prendere uguale a 0 per $x \rightarrow \infty$. Sia poi $V_{\min} < 0$. Un esempio è fornito in figura V.2.

Caso $E < V_{\min}$ Ancora, se $E < V_{\min}$ tutto l'asse x è una regione di tipo **II** perciò tutte le soluzioni divergono all'infinito (da una parte o dall'altra). Perciò non ci sono autostati a energia inferiore a V_{\min} .

Caso $V_{\min} < E < 0$ Posto $V_{\min} < E < 0$ si ha che esistono due regioni di tipo **II** intorno a $\pm\infty$, mentre la regione centrale, $x_1 < x < x_2$, è di tipo **I**. Siamo allora nelle condizioni studiate nella sottosezione precedente: esistono solo autovalori discreti dell'energia cui corrispondono autovettori non degeneri.

Siccome V è infinitesimo per $x \rightarrow +\infty$, quando $V \ll E$ la soluzione generale dell'equazione di Schrödinger vale

$$\alpha e^{\sqrt{2m|E|x}/\hbar} + \beta e^{-\sqrt{2m|E|x}/\hbar}, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \quad x \rightarrow +\infty$$

Si noti che solo quando $\alpha = 0$ la soluzione è accettabile.

Figura 2. Primo potenziale per il caso di autovalori continui

Caso $E > 0$ Se $E > 0$ la retta reale è divisa in due semirette di origine x_1 , quella corrispondente alle x grandi e negative ($x < x_1$) è di tipo **II**. Come discusso nella precedente sottosezione (figura V.1) è sempre possibile scegliendo opportunamente $\psi'(x_0)$, con $x_0 < x_1$, ottenere una autosoluzione che vada a zero per $x \rightarrow -\infty$. Siccome il resto della retta reale è di tipo **I** sappiamo che la soluzione si manterrà comunque limitata per $x \rightarrow +\infty$, perciò sarà accettabile. D'altra parte si ha subito che la soluzione all'infinito sarà oscillante, poiché assume la seguente forma asintotica

$$\alpha e^{i\sqrt{2m|E|x}/\hbar} + \beta e^{-i\sqrt{2m|E|x}/\hbar}, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \quad x \rightarrow +\infty$$

Da quanto detto si ricava che per ogni **fissata** $E > 0$, esiste una soluzione dell'equazione di Schrödinger che è accettabile e che all'infinito non tende a 0, ma presenta andamento oscillante. Perciò lo spettro dell'hamiltoniana contiene tutta la semiretta $E > 0$ e a ogni valore di E corrisponde almeno un autovettore improprio. Si noti che siccome le autofunzioni considerate vanno a zero per $x \rightarrow -\infty$, per il teorema di non degenerazione (e per l'osservazione successiva), gli autovalori $E > 0$ sono non degeneri.

Potenziale tipo buca continua Analizziamo ora un potenziale che abbia un andamento tipo buca: il potenziale asintotizza a V_2 per $x \rightarrow -\infty$ e a V_1 per $x \rightarrow +\infty$. Si abbia pure un minimo $V_{\min} < V_2 < V_1$.

Caso $E < V_{\min}$ Banalmente, se $E < V_{\min}$ non si hanno autofunzioni accettabili e perciò $E < V_{\min}$ non è autovalore.

Caso $V_{\min} < E < V_2$ Gli intorni di $\pm\infty$ sono di tipo **II**, in mezzo c'è almeno una regione di tipo **I** (in figura V.3 ce ne è solo una). Sono allora possibili autovalori discreti e perciò degeneri.

Caso $V_2 < E < V_1$ Per x grandi e positivi si ha una regione di tipo **II**, per x grandi e negativi, l'asse x è invece di tipo **I**. Tutti gli E sono autovalori dell'hamiltoniana che presenta un intervallo di spettro continuo cui corrispondono autovettori impropri non degeneri (si veda la discussione precedente).

Caso $E > V_1$ Certamente, per $|x|$ grande si hanno regioni di tipo **I**. In mezzo dipende dalla forma specifica del potenziale. Se consideriamo un potenziale tipo buca, come quello disegnato in figura V.3, tutto l'asse delle x è di tipo **I**. In ogni caso all'infinito la soluzione si mantiene limitata perché di tipo **I** (quindi oscillante intorno a 0). La cosa emerge anche andando a calcolare la forma asintotica delle autosoluzioni: siccome $E - V$ è costante all'infinito, l'equazione è lineare a coefficienti costanti con radici negative del polinomio caratteristico. Per ψ si hanno perciò combinazioni di esponenziali immaginari che certo sono limitati.

Ogni E appartiene allo spettro di H , ancora a spettro continuo corrispondono autovettori impropri. Ancora dall'esame delle forme asintotiche delle autosoluzioni si rinviene la degenerazione doppia degli autovalori a $E > V_1$.

V.3.4 Conclusioni

Abbiamo visto che dato un certo potenziale e un intervallo di energie possibili, il compartimento delle autosoluzioni è dovuto fondamentalmente ai tipi di regione in cui si

Figura 3. Potenziale tipo buca continua

va a suddividere l'asse delle x . Dall'intera discussione deduciamo i seguenti punti

- (i) tutto l'asse x è di tipo **II**: *nessun autovalore*;
- (ii) regioni attorno all'infinito entrambe di tipo **II**: *autovalori discreti non degeneri*;
- (iii) regioni attorno all'infinito rispettivamente di tipo **I** e **II** (o viceversa): *autovalori continui non degeneri*;
- (iv) regioni attorno all'infinito entrambe di tipo **I**: *autovalori continui doppiamente degeneri*;

L'interpretazione classica della degenerazione quantistica è la seguente (con riferimento all'elenco di sopra)

- (i) il moto non è consentito;
- (ii) il moto è oscillante attorno a due punti di inversione: c'è un solo modo possibile per il moto;
- (iii) la particella arriva dall'infinito e viene rilanciata all'infinito dalla barriera di potenziale: un solo modo possibile di moto;
- (iv) la particella può ora muoversi in due modi possibili: da destra a sinistra e viceversa.

V.3.5 Altre considerazioni

In questa sottosezione esamineremo di nuovo una buca continua, in modo da mettere in luce alcuni aspetti fondamentali dell'analisi dell'equazione unidimensionale di Schrödinger. In particolare vedremo una nuova giustificazione del perché si devono escludere le soluzioni esplodenti dall'insieme delle autofunzioni.

**Scelta di un
potenziale
particolare**

Sia il nostro potenziale costantemente eguale a V_0 per $x < x_m < 0$ e nullo per $x > 0$ (il comportamento detto potrebbe pure essere asintotico, ma non è questo che ci preme ora). Inoltre, il potenziale decresca fino a $V_{\min} < 0$ per poi crescere monotonamente fino a $x = 0$.

Caso $0 < E < V_0$

Se $V_{\min} < E < 0$ ritroviamo stati propri e non degeneri. Consideriamo allora il caso $0 < E < V_0$. In modo esatto, allora la soluzione per $x < x_m$ sarà data da

$$\alpha e^{\kappa x/\hbar} + \beta e^{-\kappa x/\hbar}, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \quad x < x_m$$

con $\kappa \doteq \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Adesso si tratta di scegliere α, β . Finora abbiamo deciso di escludere comportamenti asintotici divergenti e perciò abbiamo posto $\beta = 0$. Vogliamo vedere cosa implica, dal punto di vista matematico, porre $\beta = 0$ e cosa implicherebbe fare una scelta diversa.

**Comportamento
a $+\infty$, non
degenerazione**

Posto $\beta = 0$ la soluzione dell'equazione di Schrödinger è univocamente decisa (si tratta ora

di un problema di Cauchy) e così o a $+\infty$ la soluzione si mantiene limitata oppure dobbiamo escluderla. Ma per $x > 0$, la soluzione è di tipo

$$ae^{ikx/\hbar} + be^{-ikx/\hbar}, \quad a, b \in \mathbb{C}, x > 0$$

con $k \doteq \sqrt{-2mE}/\hbar$. Ovviamente la soluzione è accettabile per ogni valore di a, b e questo implica che la soluzione è decisa dal solo parametro α , cosa consistente con il teorema di non degenerazione (la ψ si annulla a $-\infty$, il wronskiano di due soluzioni a E è nullo).

Forma della soluzione per $x > 0$

Se la soluzione è non degenera allora ψ^* , che è ancora soluzione, è multipla di ψ , cioè ψ è una funzione reale moltiplicata per un numero complesso

$$\psi^* = c\psi \Rightarrow f \doteq \psi - \psi^* = (1 - c)\psi$$

con $f = 2 \operatorname{Im} \psi \in \mathbb{R}$, perciò $\psi = \alpha f$. Ora, questo comporta che per $x > 0$ devono esistere due costanti complesse $A = a/\alpha$ e $B = b/\alpha$ tali che

$$Ae^{ikx/\hbar} + Be^{-ikx/\hbar} \in \mathbb{R}$$

da cui

$$Ae^{ikx/\hbar} + Be^{-ikx/\hbar} = \left(Ae^{ikx/\hbar} + Be^{-ikx/\hbar} \right)^* = A^* e^{-ikx/\hbar} + B^* e^{ikx/\hbar}$$

siccome $e^{ikx/\hbar}$ e il suo coniugato sono indipendenti, si conclude $B = A^*$ e la funzione d'onda per $x > 0$ diventa

$$\psi(x > 0) = ae^{ikx/\hbar} + a^* e^{-ikx/\hbar} = A \sin(kx + \delta(k))$$

Relazione di ortogonalità

Quello che ci proponiamo di vedere è che, nel caso in cui siamo, nel quale cioè abbiamo escluso la soluzione esplosiva, e **solo in questo**, gli autostati impropri sono ortogonali cioè è possibile scegliere A di modo che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_{k_1} \psi_{k_2} = \delta(k_2 - k_1)$$

V.4 Buche discontinue di potenziale: un esercizio notevole

In questa sezione risolveremo un esercizio in grado di chiarirci un po' le idee su quello che abbiamo fin qui visto.

V.4.1 Buche discontinue di potenziale

Schematizzazione e buche di potenziale

Come abbiamo più volte sottolineato il potenziale è una funzione continua, tanto più che in fisica non ha senso parlare di quantità discontinue dal momento che non si è mai in grado di effettuare limiti per dimensioni che vanno a zero (i nostri strumenti hanno tutti una risoluzione finita per quanto piccola). D'altra parte può accadere che il potenziale subisca brusche variazioni, cioè vari in un intervallo di lunghezza ε da V_1 a V_2 . È il caso dell'interazione di un elettrone vicino alla superficie del metallo con gli ioni positivi del metallo stesso: in pochi Ångstrom il potenziale aumenta di una quantità pari all'energia di estrazione. In queste situazioni, sia per semplicità che per ignoranza del modo, **continuo**, in cui questa variazione occorre, si schematizza il potenziale con una funzione discontinua, magari a gradino. In altri casi può accadere che $V_2 \gg V_1$ sicché la schematizzazione può diventare $V_2 \doteq \infty$.

D'altronde abbiamo avuto modo di vedere che, in ogni caso, nel punto di discontinuità la funzione d'onda deve essere \mathcal{C}^1 il che colma la lacuna di informazione portata dalla discontinuità del potenziale. Tra l'altro, il fatto che le funzioni d'onda dovessero restare \mathcal{C}^1 , si sarebbe potuto dedurre imponendo l'autoaggiunzione dell'operatore hamiltoniano H .

V.4.2 Buca rettangolare: stati legati

Buca rettangolare

Cominciamo il nostro esercizio dallo studio di una buca rettangolare di potenziale. A meno di innalzare tutti i livelli di una costante è sempre possibile porre $V_{\min} = 0$ (cosa che abbiamo

ampiamente già visto). Allora, il potenziale abbia la seguente forma

$$V(x) \doteq \begin{cases} V_0, & |x| \geq a \\ 0, & |x| < a \end{cases}$$

con $V_0 > 0$. Questo comporta che l'equazione di Schrödinger assume la seguente forma

$$\begin{cases} \psi''(x) = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \psi(x), & \text{se } |x| \geq a \\ \psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x), & \text{se } |x| < a \end{cases}$$

Come sappiamo se $E < 0$ non esistono autosoluzioni accettabili del problema. Se invece $0 < E < V_0$ allora esistono solo livelli discreti di energia E che corrispondono ad autosoluzioni proprie e non degeneri. Infine, se $E > V_0$ lo spettro è continuo, gli autovettori sono impropri e doppiamente degeneri.

Stati legati Cominciamo col determinare gli autostati legati. A questo proposito notiamo subito che $V(x)$ è pari e perciò l'hamiltoniana commuta con l'operatore di inversione spaziale. Siccome tutti gli autovalori in questa regione dello spettro sono non degeneri, allora sono a parità definita.

Teniamo conto di quanto detto e calcoliamo la soluzione generale dell'equazione, per $|x| < a$ vale (si rammenti che $E \geq 0$)

$$\psi = A \cos(kx) + A' \sin(kx)$$

con

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},$$

siccome $E \leq V_0$, abbiamo

$$\begin{aligned} \psi(x) &= B \exp(-\kappa x) + B' \exp(\kappa x), & \text{se } x > a \\ \psi(x) &= C \exp(\kappa x) + C' \exp(-\kappa x), & \text{se } x < -a \end{aligned}$$

dove

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}.$$

Ora, sappiamo che la soluzione deve mantenersi limitata per $x \rightarrow \pm\infty$ perciò dobbiamo imporre $B' = 0$ e $C' = 0$.

Stati pari Adesso studiamo gli autovettori **pari**: questo comporta immediatamente $A' = 0$ e $B = C$, ne consegue che le autosoluzioni legate a parità positiva sono

$$\psi_+(x) = \begin{cases} B \exp(\kappa x), & \text{se } x < -a \\ A \cos(kx), & \text{se } |x| < a \\ B \exp(-\kappa x), & \text{se } x > a \end{cases}$$

non ci resta che imporre le condizioni di continuità per la ψ_+ e la sua derivata, ovviamente basterà imporre la continuità in a essendo per parità automaticamente verificata in $-a$

$$\begin{cases} B e^{-\kappa a} = A \cos(ka) \\ \kappa B e^{-\kappa a} = k A \sin(ka) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \cos(ka) & -e^{-\kappa a} \\ k \sin(ka) & -\kappa e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

si tratta di un sistema lineare omogeneo nelle incognite A, B . Esso ha come soluzione $A = B = 0$ se il determinante è diverso da 0. In questo caso $\psi(x) \equiv 0$ e la soluzione non è accettabile. Dunque, affinché la soluzione descriva uno stato del sistema dobbiamo imporre che il determinante del sistema sia nullo

$$-\kappa \cos(ka) + k \sin(ka) = 0 \Leftrightarrow k \tan(ka) = \kappa$$

Perciò saranno autofunzioni accettabili solo le soluzioni per le quali E (κ e k sono funzioni di E) soddisfa l'equazione di sopra.

Figura 4. In blu la $\xi \tan \xi$ (stati pari, +), in rosso la $-\xi / \tan \xi$ (stati dispari, -)

Stati dispari Vediamo che accade per gli stati legati dispari. Si ricava $A = 0$ e $B = -C$ perciò

$$\psi_-(x) = \begin{cases} -B \exp(\kappa x), & \text{se } x < -a \\ A \sin(kx), & \text{se } |x| < a \\ B \exp(-\kappa x), & \text{se } x > a \end{cases}$$

e le condizioni di parità diventano

$$\begin{cases} B e^{-\kappa a} = A \sin(ka) \\ -\kappa B e^{-\kappa a} = k A \cos(ka) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \sin(ka) & -e^{-\kappa a} \\ k \cos(ka) & \kappa e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

e imponendo ancora che il determinante sia nullo troviamo

$$\kappa \sin(ka) + k \cos(ka) = 0 \Leftrightarrow k / \tan(ka) = -\kappa$$

Ovviamente, per risolvere le equazioni trovate dobbiamo usare un metodo grafico. definiamo allora le variabili adimensionali

$$\xi \doteq ka \quad \eta \doteq \kappa a$$

perciò dobbiamo risolvere

$$\begin{aligned} \eta &= \xi \tan \xi \\ \eta &= -\frac{\xi}{\tan \xi} \end{aligned}$$

Ma η e ξ che **non sono indipendenti**, infatti si ha

$$\begin{aligned} \xi^2 &= \frac{2ma^2 E}{\hbar^2} \\ \eta^2 &= \frac{2ma^2 (V_0 - E)}{\hbar^2} \end{aligned}$$

perciò

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 = r^2$$

cioè è definitivamente fissata a r^2 la quantità $\xi^2 + \eta^2$. Si tratta allora di trovare l'intersezione delle curve di sopra con la circonferenza di raggio **fissato** r^2 nel primo quadrante ($\kappa, k > 0$ perciò $\xi, \eta > 0$).

Dalle intersezioni della circonferenza con i rami positivi delle curve di sopra si ricavano i possibili valori di k e perciò di E per gli stati legati. Dalla figura V.4 si vede poi che il

numero di stati legati è sempre finito per qualsiasi energia. Un altro punto importante è che esiste sempre **uno stato legato** (il primo è pari, come deve essere). Si noti che r deve essere maggiore di $\pi/2$ affinché esista più di uno stato legato, cioè deve essere

$$\frac{2ma^2}{\hbar^2}V_0 \geq \frac{\pi^2}{4}.$$

Limite per $V_0 \rightarrow \infty$ Interessante è vedere che cosa accade per $V_0 \rightarrow \infty$. Numerando lo stato fondamentale con $n = 0$, l'ascissa dell'intersezione dello stato n -esimo tende a $(n + 1)\pi/2$ cioè si ha

$$ka = \frac{(n + 1)\pi}{2} \Rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a = \frac{(n + 1)\pi}{2} \Rightarrow E_n = (n + 1)^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2m(2a)^2}.$$

Adesso vediamo come si modificano le funzioni d'onda al limite per $V_0 \rightarrow \infty$: siccome $ka \rightarrow (n + 1)\pi/2$ le condizioni in $x = a$ sono

$$\cos\left(\frac{2m + 1}{2}\pi\right) = 0, \quad \sin(m\pi) = 0$$

da cui la funzione d'onda dello stato $2m$ è

$$\begin{cases} \psi_{2m}(x) = \cos\left(m + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi x}{a}, & |x| \leq a \\ \psi_{2m}(x) = 0, & |x| > a \end{cases}$$

per lo stato $2m + 1$

$$\begin{cases} \psi_{2m+1}(x) = \sin(m + 1)\frac{\pi x}{a}, & |x| \leq a \\ \psi_{2m+1}(x) = 0, & |x| > a \end{cases}$$

D'altra parte l'insieme delle $\psi_n(x)$ è completo perciò ogni funzione d'onda è nulla per $|x| > a$, al contrario di quello che accadeva per V_0 finito. In questo caso si dice che **la particella è vincolata a muoversi sul segmento lungo $2a$** . Ne ricaviamo che se la particella è vincolata ci possiamo disinteressare di quello che accade fuori dall'intervallo $[-a, a]$ e risolvere l'equazione di Schrödinger con le condizioni al contorno di annullamento al bordo (**buca di Dirichlet**). Questo è un fatto generale: *qualsiasi sia il potenziale, per la particella vincolata vale l'equazione di Schrödinger con la condizione di annullamento al bordo* (questo perché, per esempio, le condizioni al bordo garantiscono l'autoaggiunzione di H).

V.4.3 Importanza delle condizioni al contorno: un altro problema

Condizioni al contorno

Come è ben noto, risolvendo il problema di una particella in una scatola (unidimensionale di lunghezza $2a$) si riottengono, con le condizioni di Dirichlet dette, le autofunzioni di sopra. Una scatola è allora schematizzabile come una buca infinita di potenziale.

Abbiamo visto qual è l'importanza delle condizioni al contorno in una equazione differenziale come quella di Schrödinger. In particolare tutta l'analisi fatta nelle sezioni precedenti era valida perché si richiedeva che le autofunzioni fossero L^2 oppure fossero limitate all'infinito. Dunque, anche nel lavoro di prima avevano una importanza determinante le condizioni di bordo. Come vedremo ancora tra un po' e come dovrebbe essere noto dal corso di *Metodi*, le condizioni al bordo sono anche legate al dominio di definizioni di H e come tali non possono essere scelte a caso ma devono garantire l'autoaggiunzione.

Un nuovo problema

Per puntualizzare meglio quanto detto, modifichiamo la buca di Dirichlet, passando a considerare le condizioni alla Robin. Il problema che ci poniamo è il seguente

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \\ \psi'(\pm a) = t_{\pm}\psi(\pm a) \end{cases}$$

che sembra rappresentare, seppure con strane condizioni al contorno, la particella libera vincolata su un segmento lungo $2a$. Vediamo che si può dire se $t_{\pm} \in \mathbb{C}$. In primo luogo, richiediamo che H sia autoaggiunto, altrimenti il problema non è fisico. Per questo, come al solito, ci accontentiamo di imporre l'hermiticità: ci basta che a essere hermitiana sia

la derivata seconda

$$\left(f, \frac{d^2}{dx^2}g\right) = \int_{-a}^a f^* g'' = f^* g'|_{-a}^a - \int_{-a}^a f'^* g' = f^* g'|_{-a}^a - f'^* g|_{-a}^a + \int_{-a}^a f''^* g$$

da cui la condizione per l'hermiticit  

$$f^* g'|_{-a}^a = f'^* g|_{-a}^a \Leftrightarrow f^* g'(a) - f^* g'(-a) = f'^* g(a) - f'^* g(-a)$$

tenendo conto delle condizione al contorno

$$\begin{aligned} t_+ g f^*(a) - t_- g f^*(-a) &= t_+^* f^* g(a) - t_-^* f^* g(-a) \\ (t_+ - t_+^*) f^* g(a) &= (t_- - t_-^*) f^* g(-a) \end{aligned}$$

per soddisfare la quale ci basta $t_+, t_- \in \mathbb{R}$.

Non vogliamo rinunciare neppure alla commutativit   con I (in fin dei conti si tratta ancora di una particella libera), ma questo implica che $t_+ = -t_- \doteq t \in \mathbb{R}$. Infatti, per poter verificare che H e I commutano    necessario che $I\psi(x)$ appartenga al dominio di H , ma questo    possibile solo se $t_+ = -t_-$.

Condizioni al contorno alla Robin

Le condizioni al contorno sono diventate quelle di Robin:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \\ \psi'(\pm a) = \pm t\psi(\pm a), \quad t \in \mathbb{R} \end{cases}$$

Ora, vediamo che gli autovalori di H sono non degeneri: ripercorrendo la dimostrazione del teorema di non degenerazione ci basta vedere che

$$\psi'_1 \psi_2 - \psi_1 \psi'_2 = 0$$

in un punto: ci basta prendere $x = a$ e abbiamo

$$\psi'_1 \psi_2 - \psi_1 \psi'_2 = t\psi_1 \psi_2 - t\psi_1 \psi_2 = 0$$

da cui abbiamo che gli autostati di H sono ancora a parit   definita.

La soluzione generale dell'equazione differenziale   

$$\psi(x) = A \exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x\right) + B \exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x\right)$$

Caso $E < 0$ Sia ora $E < 0$ allora la soluzione    la sovrapposizione di due esponenziali reali. Cominciamo con il selezionare quella pari:

$$k \doteq \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \Rightarrow \psi_+(x) = A \cosh(kx)$$

imponiamo le condizioni al contorno

$$\psi'_+(a) = tA \cosh(ka) = kA \sinh(ka)$$

da cui si ottiene la condizione

$$t \cosh(ka) = k \sinh(ka) \Leftrightarrow t = k \tanh(ka)$$

Veniamo agli stati dispari a $E < 0$

$$\psi_-(x) = A \sinh(ka)$$

le condizioni al contorno diventano

$$\psi'_-(a) = tA \sinh(ka) = kA \cosh(ka) \Leftrightarrow t = \frac{k}{\tanh(ka)}$$

Adesso dobbiamo vedere se per qualche t le condizioni determinate possono essere soddisfatte la qual cosa implicherebbe l'esistenza di stati a energia negativa (da cui l'hamiltoniano non potrebbe essere considerato autoaggiunto). Usiamo ancora un metodo grafico: in ordinata riportiamo $\eta \doteq ta$ e in ascissa $\xi \doteq ka$ e intersechiamo le funzioni di ξ con la retta fissata di ordinata ta . Poich   $ka > 0$ e le funzioni in questione sono positive possiamo limitarci al primo quadrante. Siccome troviamo delle intersezioni se $t > 0$, si veda figura V.5, esiste almeno uno stato (pari) a $E < 0$. Dal grafico si deduce che se $0 < ta < 1$ allora si ha solo lo stato pari, se

Figura 5. In blu lo stato pari ($\xi \tanh \xi$) in rosso lo stato dispari ($\xi / \tanh \xi$).

$ta > 1$ esistono due stati, uno pari e uno dispari a energie sempre più vicine man mano che t aumenta. Siccome $k_- < k_+$ si ha che $|E_-| < |E_+|$ da cui, essendo $E_-, E_+ < 0$, $E_+ < E_-$ e ancora lo stato fondamentale è quello pari.

Caso $E > 0$ Passiamo a considerare le energie positive. Le soluzioni sono ora trigonometriche

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$$

quella pari è di tipo coseno, quella dispari di tipo seno. Andiamo, come al solito, a imporre le condizioni di bordo:

$$\begin{aligned} \psi'_+(a) &= t\psi_+(a) \Rightarrow -kA \sin(ka) = tA \cos(ka) \Rightarrow -k \tan(ka) = t \\ \psi'_-(a) &= t\psi_-(a) \Rightarrow kA \cos(ka) = tA \sin(ka) \Rightarrow \frac{k}{\tan(ka)} = t \end{aligned}$$

Usiamo ancora il metodo grafico (figura V.6). Stavolta dobbiamo includere valori negativi dell'ordinata. Dal grafico otteniamo che per ogni valore di t troviamo stavolta **infiniti** stati legati.

Se adesso mandiamo $t \mapsto -t$ e ribaltiamo tutti i grafici ottenuti abbiamo per il caso $E > 0$ le funzioni che avevamo trovato trattando la buca rettangolare, stavolta intersecate con una retta anziché con una circonferenza. È utile ricapitolare quanto ottenuto, graficando tutte le funzioni in esame in un'unica figura (V.7), ancora, a differenza che per la buca rettangolare, dobbiamo includere ordinate negative

Come si vede, la parte positiva del grafico rappresenta la figura che avevamo ottenuto per gli stati legati della buca rettangolare. Ancora, notiamo che se $t \rightarrow \infty$ ritroviamo la buca di Dirichlet, $ka \rightarrow (n+1)\pi/2$ e le soluzioni sono trigonometriche.

Buca di von Neumann

Per $t \rightarrow 0$ troviamo invece la buca di **von Neumann**, che prevede condizioni al bordo di annullamento per la derivata, dato che

$$ka \rightarrow \frac{n\pi}{2}, n \in \mathbb{N}$$

e le soluzioni sono ancora trigonometriche. I livelli energetici per la buca di von Neumann sono

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2}.$$

V.4.4 Buca rettangolare: autostati impropri

Stati a $E > V_0$ per la buca rettangolare

La lunga digressione sulle condizioni al bordo ha interrotto l'esercizio della buca rettangolare: vogliamo adesso determinare gli stati a energia maggiore di V_0 . Come sappiamo dall'analisi qualitativa, lo spettro a $E > V_0$ è continuo e gli autovettori corrispondenti sono impropri e doppiamente degeneri. La soluzione generale è adesso

$$\psi = A \exp(ikx) + A' \exp(-ikx), \quad |x| < a$$

Figura 6.

con

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},$$

inoltre

$$\begin{aligned}\psi(x) &= B \exp(-i\kappa x) + B' \exp(i\kappa x), \text{ se } x > a \\ \psi(x) &= C \exp(i\kappa x) + C' \exp(-i\kappa x), \text{ se } x < -a\end{aligned}$$

dove

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}.$$

Stavolta non possiamo eliminare le soluzioni per parità (gli stati sono **degeneri**) né per andamento all'infinito: le soluzioni si mantengono tutte limitate. Non ci resta che applicare le condizioni di raccordo per continuità. Quest'ultime costituiscono un sistema di 4 relazioni, mentre noi abbiamo 6 incognite: ciò conferma che tutti gli autovalori sono doppiamente degeneri. Per determinare una soluzione a E fissata, possiamo porre

$$\begin{cases} B \doteq 0 \\ C \doteq 1 \end{cases}$$

oppure

$$\begin{cases} B \doteq 1 \\ C \doteq 0 \end{cases}$$

e determinare di conseguenza gli altri quattro parametri, imponendo le condizioni di continuità. Si noti che la prima soluzione corrisponde a un'onda che arriva da sinistra, giunge sulla buca, in parte torna indietro e in parte si trasmette. L'altra soluzione è esattamente la stessa ma invertita spazialmente: siccome H e I commutano le due soluzioni corrispondono allo stesso valore di E , cioè appartengono allo stesso autospazio. D'altra parte sono indipendenti, ma essendo due, formano una base per l'autospazio all'energia E maggiore di V_0 .

Si noti, infine, che non è comunque possibile che B e B' (o C e C') siano contemporaneamente eguali a 0: altrimenti la soluzione si annullerebbe su un intervallo assieme alla sua derivata: il che comporterebbe soluzione nulla su tutta la retta: il che è assurdo.

Torneremo su questo caso nella prossima sezione.

V.5 Effetto tunnel

V.5.1 Barriera di potenziale

**Barriere di
potenziale**

Consideriamo il seguente profilo di potenziale unidimensionale: $V(x)$ abbia supporto tra 0 e a e sia compreso tra 0 e $V_0 > 0$ (si veda la figura V.8)

Figura 7. Grafico complessivo: stati pari in blu, dispari in rosso

**Analogo classico.
Comportamento
quantistico**

Nell'analogo problema classico, la particella che giunga (da sinistra o da destra) in prossimità della barriera di potenziale viene **riflessa** se la sua energia totale è minore di V_0 , mentre riesce sicuramente ad attraversare la barriera se la sua energia è più grande di V_0 . Dal punto di vista quantistico, gli stati consentiti sono, come nel caso classico, quelli a energia positiva, tuttavia, una particella che abbia un'energia minore di V_0 ha probabilità non nulla di attraversare la barriera di potenziale: altrimenti la funzione d'onda della particella sarebbe nulla su una semiretta e, per il teorema di Cauchy-Lipschitz, sarebbe nulla su tutta la retta: il che è assurdo. Questo fatto, tipicamente quantistico, prende il nome di **effetto tunnel** e sarà l'oggetto della presente sezione.

**Problema agli
autovalori**

Studiamo gli autostati dell'hamiltoniana. Siccome le regioni asintotiche presentano energia maggiore del potenziale, lo spettro dell'energia è continuo ($E > 0$) e corrisponde ad **autovettori impropri e doppiamente degeneri**. In particolare, tutto quanto diremo è valido anche se rimpiazziamo la barriera con una buca a supporto in $[0, a]$ pur di prendere $E > V_{\max}$.

Nelle regioni al di fuori del supporto di V le soluzioni sono

$$\psi_E(x) = \begin{cases} A' \exp(ikx) + A \exp(-ikx), & x \leq 0 \\ C \exp(ikx) + C' \exp(-ikx), & x \geq a \end{cases}$$

con

$$k \doteq \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Come avevamo trovato per la buca di potenziale, solo due dei quattro coefficienti sono indipendenti e coefficienti nella stessa regione non possono essere contemporaneamente nulli (lo abbiamo più volte notato). Dunque, sarà possibile scegliere due soluzioni indipendenti ponendo prima $A' = 1$ e $C' = 0$ e poi $C' = 1$ e $A' = 0$.

**Coefficienti di
trasmissione e
di riflessione
parziale**

Consideriamo il primo caso abbiamo

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \exp(ikx) + A \exp(-ikx), & x \leq 0 \\ C \exp(ikx), & x \geq a \end{cases}$$

che si dice funzione d'onda di **scattering**. La ψ_E scritta come sopra rappresenta un'onda incidente (e^{ikx}) proveniente da sinistra, in parte riflessa (Ae^{-ikx}) e in parte trasmessa (Ce^{ikx}): allora definiamo $|A|^2$ **coefficiente di riflessione** e $|C|^2$ **coefficiente di trasmissione**.

Ora, i valori di A e C dipendono dalla barriera di potenziale, ma, per ogni profilo e ogni energia, vale

$$|A|^2 + |C|^2 = 1$$

se inviamo molte particelle sulla barriera, il numero di particelle inviate (proporzionale a $|A'|^2$) eguaglia il numero di particelle riflesse più quelle trasmesse: si tratta dunque di una **legge di conservazione**.

Figura 8. Barriera di potenziale

Corrente di
probabilità nel
caso stazionario

Per dimostrare l'ultimo asserto consideriamo il caso tridimensionale $n = 3$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_E + V\psi_E = E\psi_E$$

moltiplichiamo per ψ^* e la sua complessa coniugata per ψ , poi sottraiamo

$$\psi_E^*\Delta\psi_E - \psi_E\Delta\psi_E^* = 0 \Rightarrow \operatorname{div}(\psi_E^*\nabla\psi_E - \psi_E\nabla\psi_E^*) = 0$$

per cui, posto

$$\mathbf{j} \doteq -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \left(\psi^*\frac{\hat{p}}{2m}\psi - \psi\frac{\hat{p}}{2m}\psi^*\right)$$

troviamo

$$\operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{x}) = 0$$

che è una equazione di continuità (sulla quale torneremo per vedere il caso dipendente dal tempo).

Caso
unidimensionale

Nel caso unidimensionale, si ottiene

$$\frac{d}{dx}(\psi_E^*\psi_E' - \psi_E\psi_E'^*) = 0$$

integriamola tra x_1 e x_2 e otteniamo

$$\begin{aligned}\psi_E^*\psi_E'|_{x_1}^{x_2} - \psi_E\psi_E'^*|_{x_1}^{x_2} &= 0 \\ \psi_E^*\psi_E'(x_2) - \psi_E\psi_E'(x_1) &= \psi_E^*\psi_E'(x_1) - \psi_E\psi_E'(x_1) \\ \operatorname{Im}[\psi_E^*\psi_E'(x_2)] &= \operatorname{Im}[\psi_E^*\psi_E'(x_1)]\end{aligned}$$

Poniamo ora $x_1 < 0$ e $x_2 > 0$, troviamo

$$\begin{aligned}\operatorname{Im}[(\exp(-ikx_2) + A^*\exp(ikx_2))ik(\exp(ikx_2) - A\exp(-ikx_2))] &= \\ \operatorname{Im}ik[1 - |A|^2 + 2i\operatorname{Im}(A^*\exp(2ikx_2))] &= k(1 - |A|^2)\end{aligned}$$

mentre

$$\operatorname{Im}[C^*\exp(-ikx_1)ikC\exp(ikx_1)] = k|C|^2$$

da cui

$$1 = |A|^2 + |C|^2$$

Invarianza dei
coefficienti per
cambiamento del
verso dell'onda
incidente

In conclusione, vogliamo compiere un'altra annotazione importantissima: **indipendentemente** dal profilo di potenziale a supporto in $[0, a]$, i coefficienti di trasmissione e riflessione sono gli stessi **sia che la particella incida da destra a sinistra che da sinistra a destra**.

Notiamo che la cosa è del tutto ovvia se scegliamo una barriera simmetrica, perché, traslando

gli assi, V diventa pari e allora se a una **certa fissata** E la soluzione è

$$\psi_E^{\rightarrow}(x) = \begin{cases} \exp(ikx) + A \exp(-ikx), & x \leq -a/2 \\ C \exp(ikx), & x \geq a/2 \end{cases}$$

allora alla stessa E un'altra soluzione è

$$\psi_E^{\leftarrow}(x) = \begin{cases} C \exp(-ikx), & x \leq -a/2 \\ \exp(-ikx) + A \exp(ikx), & x \geq a/2 \end{cases}$$

Ora, abbiamo che $\psi_E^{\rightarrow}(x)$ e $\psi_E^{\leftarrow}(x)$ sono due soluzioni indipendenti - alla stessa energia - ma propagantisi in versi opposti. Per queste due soluzioni i coefficienti di trasmissione e riflessione sono eguali (sono gli stessi proprio A e C , come numeri complessi!).

**Dimostrazione
nel caso generale**

Vediamo come si fa la dimostrazione nel caso generale. Se

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \exp(ikx) + A \exp(-ikx), & x \leq 0 \\ C \exp(ikx), & x \geq a \end{cases}$$

è autovettore di E anche

$$\psi_E^*(x) = \begin{cases} \exp(-ikx) + A^* \exp(ikx), & x \leq 0 \\ C^* \exp(-ikx), & x \geq a \end{cases}$$

è soluzione, poiché l'equazione differenziale è reale. Inoltre, siccome la ψ_E non è reale, neppure a meno di una fase (si veda l'andamento per $x \geq a$), si ha che ψ_E e la sua complessa coniugata ψ_E^* sono indipendenti e formano una base dell'autospazio relativo a E . Perciò la soluzione $\psi_E^{\leftarrow}(x)$ si esprime come combinazione lineare delle due trovate cioè

$$\psi_E^{\leftarrow}(x) = \begin{cases} (\alpha + \beta A^*) \exp(ikx) + (\alpha A + \beta) \exp(-ikx), & x \leq 0 \\ \alpha C \exp(ikx) + \beta C^* \exp(-ikx), & x \geq a \end{cases}$$

con α e β complessi tali che

$$\beta C^* = 1, \quad \alpha + \beta A^* = 0$$

da cui $\alpha = -A^*/C^*$ e $\beta = 1/C^*$.

Il coefficiente di trasmissione è $T^{\leftarrow} = |\alpha A + \beta|^2$, ma $\alpha A + \beta = \beta(|A|^2 + 1) = \beta|C|^2$ da cui

$$T^{\leftarrow} = |\beta|^2 |C|^4 = \frac{1}{|C|^2} |C|^4 = |C|^2 = T^{\rightarrow},$$

il coefficiente di riflessione $R^{\leftarrow} = |\alpha C|^2$ ma

$$R^{\leftarrow} = |\alpha C|^2 = \frac{|A|^2}{|C|^2} |C|^2 = |A|^2 = R^{\rightarrow}.$$

**Barriera
rettangolare**

Detto questo è interessante andiamo, per esercizio, a calcolare i coefficienti in un caso particolare, come quello della barriera rettangolare: posto

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x \text{ e } x > a \\ V_0, & 0 \leq x \leq a \end{cases}$$

nel caso in cui $0 < E \leq V_0$ la soluzione generale è

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \exp(ikx) + A \exp(-ikx), & x < 0 \\ B \exp(\kappa x) + B' \exp(-\kappa x), & 0 < x < a \\ C \exp(i\kappa(x-a)), & x > a \end{cases}$$

dove abbiamo mandato C in $e^{-i\kappa a} C$ il che non comporta variazioni per $T = |C|^2$. Ovviamente

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

imponendo le condizioni di continuità ψ_E C^1 in 0 e a si ottengono le equazioni

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 + A = B + B' \\ i\frac{k}{\kappa}(1 - A) = B - B' \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} C = B e^{\kappa a} + B' e^{-\kappa a} \\ C = -i\frac{\kappa}{k}(B e^{\kappa a} - B' e^{-\kappa a}) \end{array} \right.$$



Figura 9. Coefficiente di trasmissione $|C|^2$ in funzione di E/V_0 per $2mV_0a^2/\hbar^2 = 3$

Considerando il secondo sistema abbiamo

$$\begin{cases} C = (B + B') \cosh \kappa a + (B - B') \sinh \kappa a \\ C = -i \frac{\kappa}{k} [(B + B') \sinh(\kappa a) + (B - B') \cosh \kappa a] \end{cases}$$

da cui, sostituendo le quantità ottenute dal primo sistema,

$$\begin{cases} C = (1 + A) \cosh \kappa a + \frac{ik}{\kappa} (1 - A) \sinh \kappa a \\ C = -i \frac{\kappa}{k} \left[(1 + A) \sinh(\kappa a) + \frac{ik}{\kappa} (1 - A) \cosh \kappa a \right] \end{cases}$$

sicché

$$\begin{cases} C = (1 + A) \cosh \kappa a + \frac{ik}{\kappa} (1 - A) \sinh \kappa a \\ C = (1 - A) \cosh \kappa a - \frac{i\kappa}{k} (1 + A) \sinh(\kappa a) \end{cases}$$

da cui si ricava

$$\begin{cases} C = (1 + A) \cosh \kappa a + \frac{ik}{\kappa} (1 - A) \sinh \kappa a \\ C = (1 - A) \cosh \kappa a - \frac{i\kappa}{k} (1 + A) \sinh(\kappa a) \end{cases}$$

da quest'ultimo sistema si ottengono i valori cercati:

$$\begin{cases} |C|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \kappa a} \\ |A|^2 = \frac{V_0^2 \sinh^2 \kappa a}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \kappa a} \end{cases}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad E \leq V_0$$

Analogamente, nel caso in cui sia $E \geq V_0$,

$$\begin{cases} |C|^2 = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \kappa a} \\ |A|^2 = \frac{V_0^2 \sin^2 \kappa a}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \kappa a} \end{cases}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}, \quad E \geq V_0$$

Come si vede dal grafico tracciato in figura V.9, $|C|^2$ è sempre diverso da 0 (per energie non nulle), inoltre esiste un valore di E/V_0 per cui la riflessione parziale si azzerà e l'onda viene completamente trasmessa.

V.6 L'equazione tridimensionale

V.6.1 Corrente di probabilità ed equazione di continuità

Corrente di
probabilità nel
caso dipendente
dal tempo

Consideriamo l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, abbiamo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H |\psi\rangle = \left(\frac{p^2}{2m} + V(q) \right) |\psi\rangle$$

In rappresentazione di Schrödinger, essa diviene

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

Prendiamo il complesso coniugato di ambo i membri

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

moltiplichiamo le due equazioni ricavate per ψ^* e per ψ , rispettivamente, poi sottraiamo

$$i\hbar \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*)$$

da cui ricaviamo

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi \psi^*) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \\ \frac{\partial}{\partial t} (\psi \psi^*) &= \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \end{aligned}$$

quindi

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\psi \psi^*) + \frac{1}{2m} \operatorname{div} (\psi^* (-i\hbar \nabla) \psi - \psi (-i\hbar \nabla) \psi^*) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (\psi \psi^*) + \operatorname{div} \left(\psi^* \frac{\hat{p}}{2m} \psi - \psi \frac{\hat{p}}{2m} \psi^* \right) &= 0 \end{aligned}$$

se definiamo $\rho(\mathbf{q}, t) \doteq \psi \psi^*(\mathbf{q}, t)$, **densità di probabilità**, e

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}, t) \doteq \left(\psi^* \frac{\hat{p}}{2m} \psi - \psi \frac{\hat{p}}{2m} \psi^* \right) = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

corrente di probabilità troviamo la seguente **equazione di continuità**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$$

che si riduce all'equazione trovata alla sezione precedente, $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$, per gli stati stazionari. L'equazione scritta esprime la conservazione della probabilità.

V.6.2 Potenziali centrali esplodenti nell'origine

Potenziali
centrali e
funzioni
d'onda sferiche

Ammettiamo di avere (non ci interessa adesso come) una funzione d'onda tridimensionale che dipenda solo dalla distanza da un centro di forza. $\psi = \psi(r)$ debba cioè risolvere l'equazione

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

ma, come sappiamo (per esempio dal corso di Fisica Generale II),

$$\Delta \psi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi(r)) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\psi' + \psi) = \frac{1}{r} [\psi' + r\psi'' + \psi'] = \psi'' + \frac{2}{r} \psi'$$

Potenziali
esplodenti
nell'origine

Vogliamo analizzare il comportamento delle autosoluzioni nel caso di potenziali esplodenti (poniamo nell'origine) come

$$V(r) \approx -\frac{e^2}{r^s}$$

che, ad esempio per $s = 1$, è il potenziale di interazione del protone e dell'elettrone nell'atomo

di idrogeno.

Ragionamento alla Landau

Cominciamo con un ragionamento qualitativo: confiniamo la particella in una sferetta di raggio r_0 attorno all'origine. Dal principio di indeterminazione abbiamo che l'impulso deve essere dell'ordine \hbar/r_0 perciò l'energia deve essere circa

$$E \approx \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} - \frac{e^2}{r_0^s}$$

da cui, se $s > 2$ l'energia non è inferiormente limitata, perciò il sistema non è stabile. Troviamo allora, per una via non rigorosa, la stabilità dell'atomo di idrogeno.

Dimostrazione rigorosa

Adesso vogliamo formalizzare il risultato (giustissimo!) ottenuto alla Landau. Consideriamo la seguente funzione d'onda normalizzata di prova, dipendente dal parametro r_0 (che svolge il ruolo dell' r_0 di sopra)

$$\psi(r) \doteq \frac{1}{r_0^{3/2}} \frac{r_0}{r} f\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

con f reale a supporto compatto e \mathcal{C}_0^∞ . Dalla normalizzazione di ψ

$$1 = (\psi, \psi) = \frac{1}{r_0^3} \int d(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta \frac{r_0^2}{r^2} f^2\left(\frac{r}{r_0}\right) = 4\pi \int_0^\infty f\left(\frac{r}{r_0}\right) \frac{dr}{r_0} = 4\pi \int_0^\infty f(x) dx.$$

Adesso andiamo a calcolare il valor medio dell'energia cinetica su ψ , $(\psi, T\psi)$. Cominciamo col calcolare $T\psi$, troviamo

$$T\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r_0^{1/2}} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} f\left(\frac{r}{r_0}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r_0^{5/2}} \frac{1}{r} f''\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

perciò

$$\begin{aligned} (\psi, T\psi) &= 4\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 \psi T\psi = -4\pi \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r_0^2} \int_0^{+\infty} \frac{dr}{r_0} f\left(\frac{r}{r_0}\right) f''\left(\frac{r}{r_0}\right) = -\frac{4\pi\hbar^2}{2mr_0^2} \int_0^{+\infty} dx f(x) f''(x) = \\ &= -\frac{4\pi\hbar^2}{2mr_0^2} \int_0^{+\infty} dx f(x) f''(x) = \frac{4\pi\hbar^2}{2mr_0^2} \int_0^{+\infty} dx [f'(x)]^2 = \frac{c_1^2}{r_0^2}, \quad c_1 \in \mathbb{R} \end{aligned}$$

Passiamo al valor medio del potenziale che è moltiplicativo

$$\begin{aligned} (\psi, V\psi) &= 4\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 V |\psi|^2 = -4\pi e^2 \int_0^{+\infty} \frac{dr}{r_0} \frac{1}{r^s} f^2\left(\frac{r}{r_0}\right) = -\frac{4\pi e^2}{r_0^s} \int_0^{+\infty} \frac{dr}{r_0} \frac{r_0^s}{r^s} f^2\left(\frac{r}{r_0}\right) = \\ &= -\frac{4\pi e^2}{r_0^s} \int_0^{+\infty} dx \frac{1}{x^s} f^2(x) = -\frac{c_2^2}{r_0^s}, \quad c_2 \in \mathbb{R} \end{aligned}$$

perciò sugli stati ψ costruiti tramite la f a supporto compatto risulta

$$(\psi, H\psi) = \frac{c_1^2}{r_0^2} - \frac{c_2^2}{r_0^s}$$

da cui se $s > 2$ il valor medio dell'energia può diventare arbitrariamente negativo.

Proposizione V.2 Dato un potenziale attrattivo centrale esplodente nell'origine come

$$-\frac{e^2}{r^s}$$

esso dà luogo a sistemi instabili se $s > 2$.

Dimostrazione

Abbiamo eseguito la dimostrazione (la parte rigorosa!) solo nel caso in cui ψ fosse funzione di r . Quando avremo completato la teoria del momento angolare e affronteremo i campi centrali, vedremo che quanto dimostrato in questo caso è vero (dalla meccanica analitica sappiamo infatti che in quei casi il termine cinetico dipendente da θ viene inglobato nel potenziale effettivo tramite il momento angolare con un termine che diverge all'origine come L^2/r^2 , ma (c.v.d.) se $s > 2$ la divergenza è dominata da $1/r^s$).

Medie e spettro Il fatto che esistano medie arbitrariamente negative di H implica che lo spettro dell'energia non è limitato inferiormente. Infatti, per ogni $M < 0$ esiste ψ normalizzato talché $(\psi, H\psi) < M$. Ora, dato un s.o.n.c. di autovettori di H $\{\varphi_i\}$, per ogni $N < 0$ esiste una successione in ℓ^2 , $\{a_i\}$ talché $\psi = \sum a_i \varphi_i$ con

$$\sum_i |a_i|^2 E_i < M \Leftrightarrow \sum_i |a_i|^2 E_i < M \sum_i |a_i|^2 \Leftrightarrow \sum_i |a_i|^2 (E_i - M) < 0$$

da cui esiste almeno un j per cui $E_j < M$ per ogni $M < 0$. Dunque lo stato fondamentale di un sistema per cui il potenziale diverge come $-e^2/r^s$ con $s > 2$ ha energia infinitamente negativa: la particella cioè **cade sul centro di forza**, di qui l'instabilità.

Comportamento per $s < 2$ Nella proposizione non si chiarisce che cosa accade per $0 < s \leq 2$. Cominciamo col considerare il caso $0 < s < 2$ per funzioni d'onda sferiche.

Data la funzione d'onda ψ definiamo **funzione d'onda ridotta** la $\varphi = r\psi$. Se ψ è uno stato legato la φ si annulla all'infinito e nell'origine

$$(\psi, T\psi) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{+\infty} 4\pi dr \varphi \frac{d^2 \varphi}{dr^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{+\infty} (\varphi')^2 4\pi dr$$

da cui T è positivo (φ è nulla per $r \rightarrow \infty$, la assumiamo nulla all'origine).

D'altra parte sarà positivo anche l'operatore K che si ottiene rimpiazzando nell'ultimo integrale d/dr con

$$\frac{d}{dr} + \frac{\alpha}{r}$$

Calcoliamo K , tralasciando le costanti

$$0 < \int \left[\left(\frac{d}{dr} + \frac{\alpha}{r} \right) \varphi \right]^* \left(\frac{d}{dr} + \frac{\alpha}{r} \right) \varphi dr = \int \varphi^* K \varphi dr$$

per trovare K sviluppiamo l'integranda e integriamo per parti nel membro intermedio

$$\begin{aligned} \int \varphi^* K \varphi dr &= \int \frac{d\varphi^*}{dr} \frac{d\varphi}{dr} + \int \varphi^* \frac{\alpha}{r} \frac{d\varphi}{dr} dr + \int \varphi \frac{\alpha}{r} \frac{d\varphi^*}{dr} dr + \int \varphi^* \frac{\alpha^2}{r^2} \varphi dr = \\ &= - \int \varphi^* \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \int \varphi^* \frac{\alpha}{r} \frac{d\varphi}{dr} dr - \int \varphi^* \frac{d}{dr} \left(\frac{\alpha}{r} \varphi \right) dr + \int \varphi^* \frac{\alpha^2}{r^2} \varphi dr = \\ &= - \int \varphi^* \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \int \varphi^* \frac{\alpha}{r} \frac{d\varphi}{dr} dr - \int \varphi^* \frac{\alpha}{r} \frac{d\varphi}{dr} dr + \int \varphi^* \varphi \frac{\alpha}{r^2} dr + \int \varphi^* \frac{\alpha^2}{r^2} \varphi dr = \\ &= - \int \varphi^* \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \int \varphi^* \varphi \frac{\alpha^2 + \alpha}{r^2} dr = \int \varphi^* \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\alpha^2 + \alpha}{r^2} \right) \varphi \end{aligned}$$

da cui

$$K = \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\alpha^2 + \alpha}{r^2} \right)$$

è un operatore positivo per ogni $\alpha \in \mathbb{R}$. In particolare è positivo per il minimo di $\alpha^2 + \alpha$ che coincide con $\alpha = -1/2$, da cui è un **operatore positivo**

$$K = \left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{4r^2} \right)$$

Allora preso un potenziale del tipo $-e^2/r^s$ con $s < 2$ abbiamo,

$$(\psi, H\psi) = \int_0^{+\infty} 4\pi dr \varphi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{r^s} \right) \varphi$$

ora, l'operatore che agisce sulle φ è

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{r^s} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{r^s} - \frac{\hbar^2}{4r^2(2m)} + \frac{\hbar^2}{4r^2(2m)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d}{dr^2} - \frac{1}{4r^2} \right) + \left(\frac{\hbar^2}{4r^2(2m)} - \frac{e^2}{r^s} \right)$$

il primo addendo è positivo per quanto detto sopra, il secondo addendo è un operatore di moltiplicazione che, nel caso in cui $s < 2$ è sempre limitato inferiormente. Ne consegue che tutti i valori medi sono limitati, in particolare lo spettro di E è limitato.

Proposizione V.3 Dato un potenziale attrattivo centrale esploidente nell'origine come

$$-\frac{e^2}{r^s}$$

esso dà luogo a sistemi stabili se $s < 2$.

Il caso $s = 2$, lo rimandiamo alla trattazione non rigorosa (figuriamoci) che si trova nel §35 del testo di Landau.

V.6.3 Potenziali centrali a grandi distanze

**Potenziali
asintotici a
 $-e^2/r^s, s < 2$**

Consideriamo ancora un'andamento all'infinito del tipo $-e^2/r^s$ con $s < 2$. Torniamo a considerare la funzione d'onda

$$\psi(r) \doteq \frac{1}{r_0^{3/2}} \frac{r_0}{r} f\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

f abbia supporto tra 1 e 2. Prendiamo $r_0 \doteq \bar{r}_0$ il primo valore della retta reale tale che

$$(\psi, H\psi) = \frac{c_1^2}{r_0^2} - \frac{c_2^2}{r_0^s} < 0$$

Allora ψ_1 avrà supporto tra r_0 e $2r_0$. Ora prendiamo una nuova ψ_2 ponendo $r_0 \doteq 2\bar{r}_0$, otteniamo una funzione a supporto tra $2r_0$ e $4r_0$ e continuiamo così. Costruiamo così un sistema ortonormale di infinite funzioni sulle quali H ha valor medio negativo

$$\bar{H}_n \doteq (\psi_n, H\psi_n) < 0$$

Siccome poi H è locale $H\psi_n$ mantiene il suo supporto di modo che

$$(\psi_m, H\psi_n) = 0.$$

Se $s < 2$ (come nel caso dell'idrogeno) vogliamo dimostrare che esistono infiniti stati legati. Siccome da un certo punto in poi il potenziale va come $-e^2/r^s$, gli stati legati sono quelli a energia inferiore di 0.

Procediamo per assurdo e supponiamo esista un numero finito di autostati a energia negativa. Il set di autovettori dell'hamiltoniana sia dato dalle ϕ_n e ζ_m tali che

$$\begin{cases} H\phi_n = E_n\phi_n, & E_n > 0 \\ H\zeta_m = E_m\zeta_m, & E_m < 0, m \in J_N \end{cases}$$

siccome si tratta di un s.o.n.c. sviluppiamo le ψ_i per $i = 1, \dots, N+1$. Abbiamo

$$\psi_i = \phi^{(i)} + \zeta^{(i)}$$

dove $\phi^{(i)}$ e $\zeta^{(i)}$ sono sovrapposizioni delle ϕ_n e ζ_m rispettivamente. Visto che abbiamo $N+1$ sovrapposizioni degli ζ_m esse saranno dipendenti, cioè esisterà l' $N+1$ -upla α_j tale che

$$\sum_i \alpha_i \zeta^{(i)} = 0$$

Consideriamo allora la seguente funzione d'onda

$$\varphi = \sum_i \alpha_i \psi_i$$

per essa abbiamo

$$\sum_i \alpha_i \psi_i = \sum_i \alpha_i \phi^{(i)}$$

ma su una sovrapposizione dei ϕ_n il valor medio dell'energia è maggiore di zero, perciò

$$0 < \left(\sum_i \alpha_i \psi_i, \sum_j \alpha_j H\psi_j \right) = \sum_i |\alpha_i|^2 \bar{H}_i < 0$$

il che è assurdo:

Proposizione V.4 Per un potenziale che a grandi distanze si comporta come

$$-\frac{e^2}{r^s}, \quad s < 2$$

esistono infiniti stati legati.

L'oscillatore armonico unidimensionale

L'importanza dell'oscillatore armonico nella fisica è ben nota. Ogni sistema meccanico nell'intorno di un punto di equilibrio si comporta come un'oscillatore armonico, nell'approssimazione delle piccole oscillazioni; il campo elettromagnetico all'interno di una cavità è equivalente a un sistema di oscillatori lineari;...

VI.1 Caratteristiche dello spettro dell'energia

VI.1.1 Positività degli autovalori

Proprietà dello spettro

Cominciamo con l'esaminare le caratteristiche salienti dello spettro dell'energia di un oscillatore armonico. In primo luogo l'hamiltoniana del sistema è la seguente

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

perciò il potenziale $V(q)$ ha la forma di una parabola rivolta verso l'alto, con vertice nell'origine. Ne deriva che

- (i) $V_{\min}(q) = 0$, perciò gli autovalori dell'energia sono **tutti** non negativi: $E \geq 0$;
- (ii) il potenziale è illimitato superiormente, ogni retta parallela all'asse delle ascisse corrispondente all'energia E incontra il grafico del potenziale in due punti, perciò le regioni all'infinito sono a $E < V$; questo implica

- (a) lo spettro dell'energia è formato **solo** da autovalori **discreti**, E_n ;
- (b) ciascun autovalore è **non degenero**.

Vogliamo adesso vedere se è possibile avere un autostato a energia nulla: se così fosse avremmo un autostato per cui

$$\langle E | H | E \rangle = 0$$

Abbiamo

$$\langle E | H | E \rangle = \frac{1}{2m} \langle E | p^2 | E \rangle + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle E | q^2 | E \rangle,$$

Ma, abbiamo $p = p^+$ e $|\psi\rangle \doteq p|E\rangle$

$$\langle E | p^2 | E \rangle = \langle E | p^+ p | E \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \geq 0$$

e l'eguaglianza vale se e solo se $p|E\rangle = 0$, dunque

$$\langle E | H | E \rangle = 0 \Leftrightarrow \langle E | p^2 | E \rangle = \langle E | q^2 | E \rangle = 0 \Leftrightarrow p|E\rangle = 0 \text{ e } q|E\rangle = 0$$

la qualcosa è assurda, altrimenti avremmo trovato un autovettore (all'autovalore nullo) simultaneo di p e q .

Questo comporta che **tutti gli autovalori** dell'energia sono strettamente **positivi**.

Parità Siccome il potenziale è pari, gli autostati sono a parità definita, ordinandoli in ordine di energia, lo stato fondamentale è pari, lo stato a energia E_1 è dispari, e così via...

VI.1.2 Energia dello stato fondamentale

Cominciamo con un risultato generale.

Proposizione VI.1 *Se un sistema ha hamiltoniana*

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

allora i valori medi di p e q sugli autostati dell'hamiltoniana sono nulli.

Dimostrazione Andiamo a calcolare il commutatore dell'hamiltoniana con gli operatori p e q . Abbiamo, essendo $[V(q), q] = 0$,

$$[H, q] = \frac{1}{2m} [p^2, q] = \frac{1}{2m} (p[p, q] + [p, q]p) = \frac{1}{2m} (-2i\hbar p) = -\frac{i\hbar}{m} p$$

perciò

$$\langle E_n | [H, q] | E_n \rangle = \langle E_n | Hq | E_n \rangle - \langle E_n | qH | E_n \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \langle E_n | p | E_n \rangle$$

ma, ricordando che il bra è l'hermitiano coniugato del ket

$$H | E_n \rangle = E_n | E_n \rangle \Rightarrow \langle E_n | H = E_n \langle E_n |$$

allora

$$\langle E_n | [H, q] | E_n \rangle = E_n \langle E_n | q | E_n \rangle - E_n \langle E_n | q | E_n \rangle = 0$$

perciò

$$\langle E_n | p | E_n \rangle = 0.$$

(c.v.d.) Analogamente si procede per il caso riguardante q .

Valore minimo dell'energia Il risultato trovato ci consente di determinare un limite inferiore per l'energia dello stato fondamentale dell'oscillatore lineare. Sia infatti E_0 un autovalore dell'energia, corrispondente all'autostato $|E_0\rangle$ normalizzato, $\langle E_0 | E_0 \rangle = 1$. Vale allora

$$E_0 = \langle E_0 | H | E_0 \rangle = \frac{1}{2m} (\langle E_0 | p^2 | E_0 \rangle + m^2 \omega^2 \langle E_0 | q^2 | E_0 \rangle) = \frac{1}{2m} (\bar{p}^2 + m^2 \omega^2 \bar{q}^2)$$

essendo $\bar{p} = \bar{q} = 0$, per la proposizione precedente, abbiamo

$$E_0 = \frac{1}{2m} ((\Delta p)^2 + m^2 \omega^2 (\Delta q)^2)$$

grazie alla disuguaglianza $a^2 + b^2 \geq 2ab$, abbiamo

$$E_0 \geq \frac{1}{2m} 2m\omega (\Delta p) (\Delta q) = \omega (\Delta p) (\Delta q) \geq \frac{\hbar\omega}{2}$$

Notiamo che l'eguaglianza vale solo se

(i) $|E_0\rangle$ è uno stato di minima indeterminazione

(ii) $a^2 + b^2 = 2ab \Leftrightarrow a = b$, cioè se $\Delta p = m\omega\Delta q$.

Vedremo che lo stato fondamentale ha proprio autovalore $\hbar\omega/2$, perciò per esso, in virtù di (ii),

$$\frac{1}{2} m\omega^2 (\Delta q)^2 = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{1}{2} E_0$$

cioè

$$\frac{1}{2}m\omega^2\overline{q^2} = \frac{\overline{p^2}}{2m} = \frac{1}{2}E_0$$

che è la versione quantistica del teorema del viriale. Si noti però come qui la media sia da intendersi **non** sul tempo, ma sulle misure.

VI.2 Livelli energetici dell'oscillatore armonico

VI.2.1 Operatori di discesa e di salita

Per determinare gli autovalori dell'hamiltoniana conviene introdurre i seguenti operatori

$$\eta \doteq \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(p - im\omega q) \quad (\text{VI.1a})$$

$$\eta^+ \doteq \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(p + im\omega q) \quad (\text{VI.1b})$$

in termini dei quali troviamo

$$q = -i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\eta^+ - \eta), \quad p = \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\eta^+ + \eta). \quad (\text{VI.2})$$

Si ha poi

$$\begin{aligned} \eta^+\eta &= \frac{1}{2m\omega\hbar}(p^2 + im\omega(qp - pq) + m^2\omega^2q^2) = \frac{1}{2m\omega\hbar}(p^2 + im\omega[q, p] + m^2\omega^2q^2) = \\ &= \frac{1}{2m\omega\hbar}(p^2 + m^2\omega^2q^2 - m\omega\hbar) = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 - \frac{\hbar\omega}{2}\right) = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

e, analogamente

$$\eta\eta^+ = \frac{H}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}$$

e quindi $[\eta, \eta^+] = 1$.

Calcoliamo ancora

$$\begin{aligned} [H, \eta] &= \hbar\omega[\eta^+\eta, \eta] = \hbar\omega[\eta^+, \eta]\eta = -\hbar\omega\eta \\ [H, \eta^+] &= H\eta^+ - \eta^+H = (\eta H - H\eta)^+ = [\eta, H]^+ = \hbar\omega\eta^+ \end{aligned}$$

Operatore di discesa

Sia ora $|E\rangle$ un autovettore dell'hamiltoniana all'autovalore E . Consideriamo allora il vettore $\eta|E\rangle$, se $\eta|E\rangle \neq 0$, esso è ancora un autovettore dell'hamiltoniana. Infatti,

$$H\eta|E\rangle = \eta H|E\rangle - \hbar\omega\eta|E\rangle = (E - \hbar\omega)\eta|E\rangle$$

cioè se $|E\rangle$ è autovettore a E dell'hamiltoniana, $\eta|E\rangle$ è ancora autovettore all'autovalore $E - \hbar\omega$. Per questo motivo η viene detto **operatore di discesa**.

Energia dello stato fondamentale

Prendiamo allora l'autovettore ad autovalore E e applichiamo ripetutamente η . Siccome otteniamo valori dello spettro sempre più bassi finché $\eta|E_n\rangle \neq 0$, e siccome lo spettro è limitato inferiormente, dovrà esistere un autovettore dell'hamiltoniana, tale che

$$\eta|E_0\rangle = 0$$

allora

$$0 = \langle E_0|\eta^+\eta|E_0\rangle = \langle E_0|\frac{H}{\hbar\omega}|E_0\rangle - \langle E_0|\frac{1}{2}|E_0\rangle = \frac{E_0}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

da cui

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

cioè l'autovalore minimo dell'energia è proprio pari a $\hbar\omega/2$ (come abbiamo visto, si tratta di uno stato di minima indeterminazione).

Operatore di salita

Vediamo invece qual è l'azione di η^+ su gli autovettori dell'energia:

$$H\eta^+|E\rangle = \eta^+H|E\rangle + [H, \eta^+]|E\rangle = E\eta^+|E\rangle + \hbar\omega\eta^+|E\rangle = (E + \hbar\omega)\eta^+|E\rangle$$

cioè se $|E\rangle$ è autovettore dell'hamiltoniana, $\eta^+|E\rangle$ è autovettore dell'hamiltoniana all'autovalore $E + \hbar\omega$.

Partendo allora dall'autostato fondamentale, $|E_0\rangle$ a energia $\hbar\omega/2$, costruiamo, tramite η^+ gli autovettori agli autovalori $E_n = n\hbar\omega + \hbar\omega/2 = (n + 1/2)\hbar\omega$. Gli autovalori così trovati, esauriscono lo spettro dell'energia dell'oscillatore: se ne esistessero altri, la catena discendente a partire da uno di essi, non passerebbe per E_0 e perciò finirebbe col determinare autovalori negativi, il che è assurdo.

Spettro dell'oscillatore

In conclusione lo spettro dell'oscillatore armonico è dato da

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n \in \mathbb{N}$$

Normalizzazione degli autovettori

Per concludere, semplificata la notazione, poniamo $|E_n\rangle \doteq |n\rangle$, notiamo che gli autovettori ottenuti da $|0\rangle$ per applicazione di $(\eta^+)^n$, non sono normalizzati.

Procediamo alla normalizzazione. Dobbiamo calcolare

$$\langle n|n\rangle = \langle 0|\eta^n (\eta^+)^n |0\rangle$$

Cominciamo con il dimostrare che

$$[\eta, (\eta^+)^n] = n(\eta^+)^{n-1}$$

Procediamo per induzione. Il passo $n = 1$ lo abbiamo già visto. Ora sia

$$[\eta, (\eta^+)^{n-1}] = (n-1)(\eta^+)^{n-2}$$

dunque

$$\begin{aligned} [\eta, (\eta^+)^n] &= [\eta, (\eta^+)^{n-1}] \eta^+ + (\eta^+)^{n-1} [\eta, \eta^+] = \\ &= (n-1)(\eta^+)^{n-2} \eta^+ + (\eta^+)^{n-1} = n(\eta^+)^{n-1} \end{aligned}$$

Allora

$$\langle 0|\eta^n (\eta^+)^n |0\rangle = \langle 0|\eta^{n-1} \eta (\eta^+)^n |0\rangle = \langle 0|\eta^{n-1} [\eta, (\eta^+)^n] |0\rangle$$

visto che $\eta|0\rangle = 0$. Infine,

$$\langle 0|\eta^n (\eta^+)^n |0\rangle = n \langle 0|\eta^{n-1} (\eta^+)^{n-1} |0\rangle$$

reiterando, per induzione, troviamo

$$\langle 0|\eta^n (\eta^+)^n |0\rangle = n! \langle 0|0\rangle$$

Autovettori dell'oscillatore

Perciò gli autovettori dell'oscillatore armonico, sono

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\eta^+)^n |0\rangle \quad (\text{VI.3})$$

per cui se $|0\rangle$ è normalizzato, risulta normalizzato anche $|n\rangle$.

VI.2.2 L'oscillatore armonico in rappresentazione di Heisenberg

Una rappresentazione in cui l'hamiltoniana sia diagonale, si dice di **Heisenberg**. Nel caso dell'oscillatore, siccome l'hamiltoniana è non degenere essa viene diagonalizzata subito dai suoi autovettori $|n\rangle$, definiti dalla (VI.3). Vediamo, in tale rappresentazione, la forma degli operatori η, η^+, q e p .

Si ha

$$(\eta^+)_{nm} = \langle n|\eta^+|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{m!}} \langle n|(\eta^+)^{m+1}|0\rangle = \frac{\sqrt{(m+1)!}}{\sqrt{m!}} \langle n|m+1\rangle = \sqrt{m+1} \delta_{n,m+1}$$

allora

$$\eta^+ \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

ma η è semplicemente la trasposta coniugata di η , abbiamo

$$\eta \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

per le (VI.2) abbiamo

$$q \rightarrow -i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad p \rightarrow \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

Infine, volendo rendere q formata da elementi reali, basta cambiare fase agli autovettori dell'hamiltoniana:

$$|n\rangle = \frac{(-i)^n}{\sqrt{n!}} (\eta^+)^n |0\rangle \quad (\text{VI.4})$$

VI.2.3 Autostati dell'oscillatore armonico in rappresentazione di Schrödinger

**Autofunzione
all'autovalore
 $\hbar\omega/2$**

Vogliamo ottenere le autofunzioni dell'hamiltoniana in rappresentazione di Schrödinger, a questo scopo ci serviamo dell'equazione (VI.4), abbiamo

$$\psi_n(x) = \frac{(-i)^n}{\sqrt{n!}} \langle x | (\eta^+)^n |0\rangle,$$

d'altra parte η^+ vale

$$\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (p + im\omega q)$$

perciò la sua rappresentazione delle coordinate è

$$\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + im\omega x \right)$$

da cui

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{(-i)^{2n}}{(2m\omega\hbar)^{n/2}} \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x} + m\omega x \right)^n \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{(2m\omega\hbar)^{n/2}} \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x} + m\omega x \right)^n \psi_0(x).$$

Ne consegue che ci basta determinare l'autostato fondamentale.

Quest'ultimo soddisfa all'equazione

$$\eta |E_0\rangle = 0$$

cioè

$$\frac{-i}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial x} + m\omega x \right) \psi_0(x) = 0 \Leftrightarrow \left(\hbar \frac{\partial}{\partial x} + m\omega x \right) \psi_0(x) = 0$$

ne ricaviamo

$$\begin{aligned}\frac{d\psi_0}{dx} &= -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0 \\ \log \psi_0 + C &= -\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2\end{aligned}$$

e, infine,

$$\psi_0(x) = Ce^{-(m\omega/2\hbar)x^2},$$

imponendo la normalizzazione

$$C^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(m\omega/\hbar)x^2} dx = 1$$

siccome

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

si ha che

$$C = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4}$$

da cui

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$$

Ne consegue che ψ_0 è rappresentato da una gaussiana.

**Autofunzioni
agli autovalori
 $n > 0$**

In definitiva

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

introduciamo la variabile adimensionata

$$\xi \doteq \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$$

abbiamo

$$\begin{aligned}\psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{(2m\omega\hbar)^{n/2}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \left(-\sqrt{\hbar m\omega}\frac{d}{d\xi} + \sqrt{\hbar m\omega}\xi\right)^n \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)^n e^{-\xi^2/2}\end{aligned}$$

Come si noterà il termine

$$\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)^n e^{-\xi^2/2}$$

è dato dal prodotto di un polinomio di grado n per $e^{-\xi^2/2}$, allora, definito tale polinomio $H_n(\xi)$,

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2/2} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)^n e^{-\xi^2/2}$$

concludiamo che

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} H_n\left(\sqrt{m\omega/\hbar}x\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \quad (\text{VI.5})$$

**Polinomi
di Hermite**

I polinomi introdotti si dicono **polinomi di Hermite**. Se la teoria è consistente, la (VI.5) dovrebbe dare un insieme ortonormale completo sullo spazio $L^2(\mathbb{R})$.

Si ha

$$H_0(\xi) = 1; H_1(\xi) = 2\xi; H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 \dots$$

Momento angolare e simmetrie in meccanica quantistica

Data l'importanza che il momento angolare riveste nella fisica classica è lecito aspettarsi che esso rappresenti una quantità fondamentale anche nella sua versione quantistica. Lo studio del momento angolare ci consentirà di ampliare il nostro orizzonte per cominciare a introdurre alcune nozioni circa le simmetrie di un sistema fisico.

VII.1 Il momento angolare e la sua diagonalizzazione

VII.1.1 Definizione del momento angolare

Introduzione Introduciamo il momento angolare in due modi diversi: il primo sarà quello naturale che abbiamo utilizzato finora per studiare osservabili già note dalla fisica classica; il secondo sarà una generalizzazione del primo e avrà conseguenze pesantissime, tanto che ci consentirà di introdurre una osservabile che non ha analogo classico, lo spin.

Il momento angolare orbitale Il primo metodo, che è quello che andiamo ad applicare, consente di introdurre il **momento angolare orbitale**, cioè la traduzione quantistica della quantità classica

$$\mathbf{M} = \sum_{\alpha} \mathbf{q}_{\alpha} \times \mathbf{p}_{\alpha} \quad (\text{VII.1})$$

dove l'indice α numera le varie particelle che costituiscono il nostro sistema fisico.

Regole di commutazione Definito classicamente il momento angolare orbitale, (VII.1), ricaviamo le tre osservabili

$$\hat{M}_k = \sum_{\alpha} \varepsilon_{kij} \hat{q}_i^{\alpha} \hat{p}_j^{\alpha}$$

dove $i, j, k \in J_3$ e ε_{ijk} è il ben noto tensore di Ricci. Gli operatori \hat{M}_k sono ovviamente autoaggiunti.

Come si ricorderà dalla meccanica analitica, valgono le seguenti relazioni

$$[M_i, M_j]_{\text{PB}} = \varepsilon_{ijk} M_k$$

per cui, dal **postulato di quantizzazione**, troviamo

$$[\hat{M}_i, \hat{M}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{M}_k \quad (\text{VII.2})$$

che costituiscono le **regole di commutazione del momento angolare**. Per rendere più snella la notazione introduciamo il momento angolare in unità di \hbar , \mathbf{L} , come segue

$$\hbar \mathbf{L} = \mathbf{M}$$

da cui troviamo le seguenti regole di commutazione

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (\text{VII.3})$$

Per il seguito di questa sezione, dimentichiamo la definizione di momento angolare orbitale, e

trattiamo la diagonalizzazione di \mathbf{L} , solo sulla base delle sue regole di commutazione. In futuro daremo una nuova definizione di momento angolare, più generale, invero, ma che conserverà le (VII.3) di modo che tutto quanto diremo varrà definitivamente.

Commutazione di L_i con L^2

Da quanto detto si ha che le componenti del momento angolare non possono essere diagonalizzate simultaneamente. Tuttavia è possibile determinare una quantità che venga a commutare con tutte le tre componenti di \mathbf{L} . Tale quantità è $L^2 = |\mathbf{L}|^2$, infatti

$$\begin{aligned} 0 &= [L^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z] = L_x [L_x, L_z] + [L_x, L_z] L_x + L_y [L_y, L_z] + [L_y, L_z] L_y = \\ &= -iL_x L_y - iL_y L_x + iL_y L_x + iL_x L_y = 0 \end{aligned}$$

Si deve notare che $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ è autoaggiunto come somma di operatori autoaggiunti (perciò è un'osservabile)

VII.1.2 Diagonalizzazione del momento angolare

Diagonalizzazione simultanea

Come sappiamo dal capitolo IV, due osservabili che commutino ammettono un insieme completo di autostati simultanei, perciò procediamo a diagonalizzare (simultaneamente) una componente del momento angolare e $L^2 \doteq |\mathbf{L}|^2$. Per tradizione sceglieremo come componente di \mathbf{L} da diagonalizzare la terza, cioè L_z .

In generale, il sistema L^2, L_z non sarà un insieme completo di osservabili compatibili, sicché gli autostati simultanei non potranno essere univocamente individuati dagli autovalori k e m di L^2 e L_z . Se chiamiamo R il set di osservabili che completa quello formato da L^2 e da L_z , abbiamo che gli autostati che stiamo cercando saranno determinati dalla terna k, m, r . Poniamo perciò

$$L^2 \psi_{k,m,r} = k \psi_{k,m,r}; \quad L_z \psi_{k,m,r} = m \psi_{k,m,r}$$

Naturalmente L^2 è un operatore **positivo**, infatti

$$\begin{aligned} (\psi, L^2 \psi) &= (\psi, L_x^2 \psi) + (\psi, L_y^2 \psi) + (\psi, L_z^2 \psi) = (L_x \psi, L_x \psi) + (L_y \psi, L_y \psi) + (L_z \psi, L_z \psi) = \\ &= \|L_x \psi\|^2 + \|L_y \psi\|^2 + \|L_z \psi\|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

ne consegue che $k \geq 0$.

Operatori di salita e discesa

Come per l'oscillatore armonico, introduciamo i seguenti operatori di salita e discesa

$$L_+ = L_x + iL_y \quad (\text{VII.4})$$

$$L_- = L_x - iL_y \quad (\text{VII.5})$$

e, in modo ovvio,

$$L_+^\dagger = L_x^\dagger + i^* L_y^\dagger = L_x - iL_y = L_-$$

Calcoliamo i commutatori degli operatori L_+ ed L_- con le quantità che ci interessano

$$\begin{aligned} [L_z, L_+] &= [L_z, L_x] + i[L_z, L_y] = iL_y - i^2 L_x = L_+ \\ [L_z, L_-] &= [L_z, L_x] - i[L_z, L_y] = iL_y + i^2 L_x = -L_- \end{aligned}$$

siccome L^2 commuta con tutte le componenti di \mathbf{L} si conclude che

$$[L^2, L_\pm] = 0$$

Andiamo a vedere l'effetto di L_\pm sugli autostati $\psi_{k,m,r}$, abbiamo

$$L_z (L_+ \psi_{k,m,r}) = [L_z, L_+] \psi_{k,m,r} + L_+ L_z \psi_{k,m,r} = L_+ \psi_{k,m,r} + m L_+ \psi_{k,m,r} = (m+1) L_+ \psi_{k,m,r}$$

cioè $L_+ \psi_{k,m,r}$ è autovettore di L_z all'autovalore $m+1$. A buon diritto avevamo perciò denominato L_+ **operatore di salita**.

Come c'è da aspettarsi vale

$$L_z (L_- \psi_{k,m,r}) = [L_z, L_-] \psi_{k,m,r} + L_- L_z \psi_{k,m,r} = -L_- \psi_{k,m,r} + m L_- \psi_{k,m,r} = (m-1) L_- \psi_{k,m,r}$$

e perciò L_- è detto **operatore di discesa**.

Siccome, poi, L^2 e L_\pm commutano, $L_\pm \psi_{k,m,r}$ è ancora autovettore di L^2 all'autovalore m

$$L^2 (L_\pm \psi_{k,m,r}) = m (L_\pm \psi_{k,m,r})$$

ne consegue che L_+ e L_- operano sull'autovalore relativo m alla terza componente del momento angolare.

Mostriamo adesso che i processi di discesa e di salita non possono proseguire all'infinito. Siccome L_{\pm} non agisce su L^2 , sarà quest'ultima a limitare i possibili valori di m . Infatti, essendo positivi i valori di medi di L_i^2 troviamo

$$\begin{aligned} k(\psi_{k,m,r}, \psi_{k,m,r}) &= (\psi_{k,m,r}, L^2\psi_{k,m,r}) \geq (\psi_{k,m,r}, L_z^2\psi_{k,m,r}) = \\ &= (L_z\psi_{k,m,r}, L_z\psi_{k,m,r}) = m^2(\psi_{k,m,r}, \psi_{k,m,r}) \end{aligned}$$

cioè

$$0 \leq m^2 \leq k$$

In effetti, il processo prosegue fintantoché $L_{\pm}\psi_{k,m,r}$ è diverso da 0, ora,

$$\|L_{\pm}\psi_{k,m,r}\|^2 = (L_{\pm}\psi_{k,m,r}, L_{\pm}\psi_{k,m,r}) = (\psi_{k,m,r}, L_{\mp}L_{\pm}\psi_{k,m,r})$$

calcoliamo

$$\begin{aligned} L_-L_+ &= (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) = L_x^2 + i(L_xL_y - L_yL_x) + L_y^2 = L_x^2 + i[L_x, L_y] + L_y^2 = \\ &= L_x^2 - L_z + L_y^2 = L^2 - L_z^2 - L_z \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} L_+L_- &= L_-L_+ + [L_+, L_-] = L^2 - L_z^2 - L_z - 2i[L_x, L_y] \\ &= L^2 - L_z^2 - L_z + 2L_z = L^2 - L_z^2 + L_z \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} \|L_{\pm}\psi_{k,m,r}\|^2 &= (L_{\pm}\psi_{k,m,r}, L_{\pm}\psi_{k,m,r}) = (\psi_{k,m,r}, (L^2 - L_z^2 \mp L_z)\psi_{k,m,r}) = \\ &= (k - m^2 \mp m)(\psi_{k,m,r}, \psi_{k,m,r}) \end{aligned}$$

Come abbiamo visto sopra il processo deve arrestarsi, perciò devono esistere due valori di m , superiore, \overline{m} , e inferiore, \underline{m} , tali che, rispettivamente

$$\begin{aligned} k - \overline{m}^2 - \overline{m} &= 0 \\ k - \underline{m}^2 + \underline{m} &= 0 \end{aligned}$$

perciò

$$\begin{aligned} k &= \overline{m}(\overline{m} + 1) \\ k &= \underline{m}(\underline{m} - 1) \end{aligned}$$

da cui otteniamo l'equazione

$$\overline{m}(\overline{m} + 1) = \underline{m}(\underline{m} - 1)$$

la quale ha due soluzioni, $\underline{m} = \overline{m} + 1$ e $\underline{m} = -\overline{m}$, di cui solo la seconda è accettabile in quanto $\underline{m} \leq \overline{m}$.

Concludiamo che, fissato il valore di k , esistono solo $2\overline{m}$ valori possibili per il momento lungo l'asse z ed essi sono

$$-\overline{m}, -\overline{m} + 1, \dots, \overline{m} - 1, \overline{m}$$

Siccome con un numero intero di salti unitari si passa da $-\overline{m}$ a \overline{m} si ha che $2\overline{m} \in \mathbb{N}$, infatti

$$\overline{m} = -\overline{m} + 1 + 1 + \dots + 1 = -\overline{m} + N \iff 2\overline{m} = N$$

Conclusioni Se ne deduce che i possibili autovalori k di L^2 sono del tipo

$$k = \ell(\ell + 1), \ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Gli autovalori di L_z sono invece del tipo m intero o semintero, a seconda che ℓ sia intero o semidispari. Infine, fissato ℓ , e quindi k , e fissato r , m può assumere solo valori compresi tra $-\ell$ e ℓ . Ne deriva che esistono $2\ell + 1$ autostati indipendenti (individuati dagli autovettori di L_z) in corrispondenza a ogni coppia di autovalori di L^2 e R .

Bisogna notare che i valori di ℓ di cui sopra sono solo **possibili** e non **necessariamente**

realizzati da tutti i momenti angolari. I valori di m , distanziati di una unità e compresi tra $-\ell$ e ℓ , sono invece realizzati non appena **uno** di essi sia realizzato.

Si noti che queste conclusioni discendono **dalle sole regole di commutazione** (VII.3), perciò sono valide per ogni definizione di momento angolare che rispetti le (VII.3).

D'ora in poi denoteremo $\psi_{k,m,r}$ con $\psi_{\ell,m,r}$ essendo k univocamente determinato da ℓ .

VII.1.3 Base standard e rappresentazione del momento angolare

Sviluppo standard

Ribadiamo che L^2 e L_z commutano, perciò, essendo osservabili, ammettono un set comune di autovettori ortonormali. Dal momento che, come abbiamo già sottolineato, in generale, L^2 e L_z non formano un sistema completo di osservabili compatibili, gli autospazi simultanei di L^2 e L_z presentano degenerazione. Perciò lo sviluppo dei vettori di \mathcal{H} in termini del s.o.n.c. di autovettori di L^2 e L_z è lo sviluppo standard.

In altre parole, se denotiamo con $E(\ell, m)$ il sottospazio dei vettori di \mathcal{H} che sono autovettori di L^2 all'autovalore $\ell(\ell+1)$ e di L_z all'autovalore m , abbiamo

$$g(\ell, m) \doteq \dim E(\ell, m) \geq 1$$

Ovviamente, al variare di ℓ, m nell'insieme $\text{Sp } L^2 \times \text{Sp } L_z = S \subset \mathbb{R}^2$ abbiamo

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{(\ell, m) \in S} E(\ell, m)$$

Costruzione della base standard

Scegliamo allora una base in $E(\ell, m)$ data dai vettori $\psi_{\ell, m, r}$ con $r \in J_{g(\ell, m)}$. Se m non è pari a ℓ , allora deve esistere (non vuoto) un altro sottospazio $E(\ell, m+1)$ in \mathcal{H} . Similmente, se $m \neq -\ell$ allora esiste (non vuoto) $E(\ell, m-1)$. Come sappiamo, la base degli eventuali spazi $E(\ell, m+1)$ e $E(\ell, m-1)$ possono essere costruite (tramite gli operatori L_+ e L_-) a partire dalla base scelta in $E(\ell, m)$.

Prima di tutto mostriamo che se $r_1 \neq r_2$, allora $L_{\pm}\psi_{\ell, m, r_1}$ e $L_{\pm}\psi_{\ell, m, r_2}$ sono, rispettivamente, ortogonali, infatti

$$\begin{aligned} (L_{\pm}\psi_{\ell, m, r_1}, L_{\pm}\psi_{\ell, m, r_2}) &= (\psi_{\ell, m, r_1}, L_{\mp}L_{\pm}\psi_{\ell, m, r_2}) = \\ &= (\psi_{\ell, m, r_1}, (L^2 - L_z^2 \mp L_z)\psi_{\ell, m, r_2}) = (\psi_{\ell, m, r_1}, (L^2 - L_z^2 \mp L_z)\psi_{\ell, m, r_2}) \\ &= (\psi_{\ell, m, r_1}, (\ell(\ell+1) - m^2 \mp m)\psi_{\ell, m, r_2}) = \\ &= (\ell(\ell+1) - m^2 \mp m)(\psi_{\ell, m, r_1}, \psi_{\ell, m, r_2}) = (\ell(\ell+1) - m^2 \mp m)\delta_{r_1, r_2} \end{aligned}$$

visto che la base di $E(\ell, m)$ è ortonormale. Consideriamo allora il set di $g(\ell, m)$ vettori dati da

$$\psi_{\ell, m+1, r} = \frac{1}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m^2 - m}} L_+ \psi_{\ell, m, r}, \quad r \in J_{g(\ell, m)}$$

per quanto detto, il set è ortonormale. Mostriamo che si tratta di una base di $E(\ell, m+1)$. Ammettiamo che esista un vettore, $\psi_{\ell, m+1, \alpha}$ ortogonale a tutti i vettori del set considerato, allora

$$(\psi_{\ell, m+1, \alpha}, \psi_{\ell, m+1, r}) = 0 \quad \forall r \in J_{g(\ell, m)}$$

da cui, per ogni $r \in J_{g(\ell, m)}$,

$$0 = (\psi_{\ell, m+1, \alpha}, \psi_{\ell, m+1, r}) = (\psi_{\ell, m+1, \alpha}, L_+ \psi_{\ell, m, r}) = (L_- \psi_{\ell, m+1, \alpha}, \psi_{\ell, m, r})$$

cioè

$$L_- \psi_{\ell, m+1, \alpha} = 0$$

e dunque $m+1 = -\ell$, il che è assurdo, perché $m \neq -\ell - 1$. Analogamente, si ha che una base di $E(\ell, m-1)$ è data da

$$\psi_{\ell, m-1, r} = \frac{1}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m^2 + m}} L_- \psi_{\ell, m, r}, \quad r \in J_{g(\ell, m)}$$

Ne consegue che la dimensione (hilbertiana) dei sottospazi $E(\ell, m)$ **non dipende** da m .

Procedimento per la determinazione di una base

Si procede allora come segue: per ogni valore di ℓ effettivamente trovato nel problema

in questione, scegliamo un sottospazio $E(\ell, m)$, per esempio quello con $m = \ell$, e, in tale sottospazio, andiamo a costruire una qualsiasi base ortonormale $\{\psi_{\ell, m, r} \mid r \in J_{g(\ell)}\}$. Poi, usando gli operatori di salita e di discesa e le normalizzazioni di sopra, costruiamo iterativamente le basi per gli altri sottospazi $E(\ell, m)$. I vettori della base di $E(\ell)$ sono, infine, $(2\ell + 1)g(\ell)$.

Operando il procedimento descritto si viene a determinare la base standard indotta su \mathcal{H} dal momento angolare:

$$\begin{aligned} (\psi_{\ell, m, r}, \psi_{\ell', m', r'}) &= \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'} \delta_{r, r'} \\ \sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{r=1}^{g(\ell)} (\psi_{\ell, m, r} \circ \psi_{\ell, m, r}) &= \mathbb{I} \end{aligned}$$

**Set completo
di osservabili
compatibili**

Come abbiamo già osservato più volte in precedenza, è interessante (e spesso utile) costruire una base di \mathcal{H} partendo da un sistema completo di osservabili compatibili. Si scelgono cioè delle osservabili A, B, \dots compatibili con L^2 e L_z di modo che il sistema L^2, L_z, A, B, \dots formi un set completo. Solitamente si scelgono le osservabili A, B, \dots in modo che commutino con \mathbf{L} , di modo che automaticamente vengano a commutare con L^2 . Vedremo più tardi che siffatte osservabili si dicono **scalari**. Per semplicità ammettiamo ora che occorra una sola osservabile A a completare l'insieme L^2, L_z . Come è noto, sotto queste ipotesi, l'insieme $E(\ell, m)$ è A -invariante, per esercizio lo mostriamo di nuovo (per l'ennesima volta!): sia $\psi_{\ell, m} \in E(\ell, m)$, vogliamo vedere che anche $A\psi_{\ell, m} \in E(\ell, m)$, il che è vero essendo

$$\begin{aligned} L_z (A\psi_{\ell, m}) &= AL_z \psi_{\ell, m} = m (A\psi_{\ell, m}); \\ L^2 (A\psi_{\ell, m}) &= AL^2 \psi_{\ell, m} = \ell(\ell + 1) (A\psi_{\ell, m}). \end{aligned}$$

Siccome $E(\ell, \ell)$ è A -invariante, possiamo diagonalizzare A all'interno di $E(\ell, \ell)$. Denotiamo con $a_{\ell, r}$ gli autovalori di A determinati in questo modo. Visto che abbiamo ammesso che A, L^2, L_z sia un set completo, un solo vettore di $E(\ell, \ell)$, $\psi_{\ell, \ell, r}$, è autovettore di A all'autovalore $a_{\ell, r}$. L'insieme $\{\psi_{\ell, \ell, r} \mid r \in g(\ell)\}$ costituisce una base ortonormale di $E(\ell, \ell)$. Usando tale base e l'algoritmo prodotto sopra, siamo in grado di determinare una base in ogni altro spazio $E(\ell, m)$ con $-\ell \leq m \leq \ell$. Applicando la stessa procedura al variare di ℓ andiamo a costruire nuovamente una base standard $\{\psi_{\ell, m, r}\} \subset \mathcal{H}$ di autovettori simultanei di L^2, L_z e - stavolta - di A . Infatti, se A è uno scalare, A commuta con L_- e dunque

$$A\psi_{\ell, \ell-1, r} = cAL_- \psi_{\ell, \ell, r} = cL_- A\psi_{\ell, \ell, r} = a_{\ell, r} cL_- \psi_{\ell, \ell, r} = a_{\ell, r} \psi_{\ell, \ell-1, r}$$

e per induzione si ha la tesi. In altri termini, se A è uno scalare, allora $\psi_{\ell, m, r}$ è autovettore di A all'autovalore $a_{\ell, r}$, o, equivalentemente, lo spettro di A è il medesimo in ogni $E(\ell, m)$ a ℓ **fissato**. Si capisce allora l'utilità di cercare il completamento di L^2, L_z fra le osservabili che commutano direttamente con \mathbf{L} .

**Base standard
 A, L^2**

Nei paragrafi precedenti abbiamo introdotto una base standard di \mathcal{H} , basata sulla decomposizione di \mathcal{H} in somma diretta di autospazi $E(\ell, m)$. Ciononostante, l'uso di una tale decomposizione presenta certi svantaggi, primo tra tutti la determinazione della degenerazione $g(\ell)$ di ciascun $E(\ell, m)$ (degenerazione che come abbiamo sottolineato non dipende da m - autovalore di L_z , ma solo da L^2). Inoltre, gli autospazi $E(\ell, m)$ non sono invarianti sotto l'azione di \mathbf{L} .

Convienne perciò introdurre un'altra decomposizione di \mathcal{H} in sottospazi $E(\ell, r)$ che siano i generati dagli autovettori $\psi_{\ell, m, r}$ a ℓ, r fissati. In questo modo, veniamo a conoscere la degenerazione di ciascun $E(\ell, r)$ essendo essa pari a $2\ell + 1$. Un'altra proprietà degli spazi $E(\ell, r)$ è che essi sono \mathbf{L} -invarianti, cioè se $\psi \in E(\ell, r)$ allora anche $L_u \psi$ appartiene ancora a $E(\ell, r)$. Questo perché ogni componente L_u può essere espressa come combinazione lineare di L_z, L_+ ed L_- i quali mandano $E(\ell, r)$ in sé (agiscono solo sull'indice m).

**Rappresen-
tazioni matriciali
del momento
angolare**

Vogliamo rappresentare il momento angolare sulla base standard indotta dalla decomposizione di \mathcal{H} in somma diretta dei sottospazi $E(\ell, r)$. La matrice che si associa al momento angolare (o a una sua funzione) è a blocchi finito-dimensionali (di dimensione $2\ell + 1$) dislocati sulla diagonale principale. Infatti, la rappresentazione di L_z è diagonale e quelle di L_{\pm} sono a

blocchi diagonali:

$$\begin{aligned} (\psi_{\ell',m',r'}, L_z \psi_{\ell,m,r}) &= m \delta_{m'm} (\delta_{\ell'\ell} \delta_{r'r}) \\ (\psi_{\ell',m',r'}, L_{\pm} \psi_{\ell,m,r}) &= \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} \delta_{m'm \pm 1} (\delta_{\ell'\ell} \delta_{r'r}) \end{aligned} \quad (\text{VII.6})$$

Ne deriva che L_u è a blocchi essendo combinazione lineare di L_z e L_{\pm} .

Visto che valgono le (VII.6), le rappresentazioni matriciali di L_z e L_{\pm} non dipendono da r né dal particolare sistema fisico che stiamo studiando: infatti, i blocchi fuori diagonali sono nulli, e nei blocchi diagonali r compare solo come un δ di Kronecker che vale identicamente 1.

Allora, per conoscere le matrici associate alla componente L_u , nella base standard, scriviamo - una volta per tutte - la matrice *universale* $L_u^{(\ell)}$ che rappresenta L_u nel sottospazio $E(\ell, r)$; poi, nel problema particolare che verremo a porci, determineremo i valori di ℓ effettivamente assunti nel problema, oltre al numero di sottospazi $E(\ell, r)$ che sono associati a ciascun ℓ trovato (i.e., $g(\ell)$). Siccome L_u è a blocchi, costruiremo la matrice (associata al problema che stiamo studiando) scrivendo, per ogni ℓ trovato, $g(\ell)$ blocchi *universali* uguali.

Vediamo qualche esempio delle matrici *universali* associate a L_u :

Esempio VII.1 Cominciamo da $\ell = 0$, allora la dimensione dei vari blocchi diagonali $E(\ell = 0, r)$ è 1 e m può assumere solo il valore 0. Ne consegue che i blocchi si riducono al numero 0, in accordo alle (VII.6).

Esempio VII.2 Vediamo $\ell = 1/2$. In questo caso i blocchi $E(\ell = 1/2, r)$ hanno dimensione 2. I possibili valori di m sono perciò $1/2$ e $-1/2$. Ne segue che, se prendiamo la base nell'ordine $m = 1/2, m = -1/2$ otteniamo

$$L_z^{(1/2)} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

e inoltre,

$$L_+^{(1/2)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad L_-^{(1/2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

perciò

$$\begin{aligned} L_x^{(1/2)} &= \frac{1}{2} (L_+^{(1/2)} + L_-^{(1/2)}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ L_y^{(1/2)} &= \frac{1}{2i} (L_+^{(1/2)} - L_-^{(1/2)}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

■

Esempio VII.3 Vediamo il caso $\ell = 1$. Il blocco ha dimensione 3 stavolta. I possibili valori di m sono (nell'ordine in cui rappresenteremo la base) $m = 1, 0, -1$, perciò

$$L_z^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

e

$$L_+^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_-^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

da cui

$$\begin{aligned} L_x^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ L_y^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

■

Esempio VII.4 Vediamo il caso generale, ℓ arbitrario. Abbiamo dalle (VII.6)

$$\begin{aligned} L_x^{(\ell)} &= \frac{1}{2} \delta_{\ell' \ell} \delta_{r' r} \left(\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} \delta_{m' m+1} + \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \delta_{m' m-1} \right) \\ L_y^{(\ell)} &= \frac{i}{2} \delta_{\ell' \ell} \delta_{r' r} \left(\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \delta_{m' m-1} - \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} \delta_{m' m+1} \right) \end{aligned}$$

ne segue che i blocchi $L_x^{(\ell)}$ e $L_y^{(\ell)}$ sono non nulli solo sulle diagonali sopra e sotto quella principale. Inoltre, $L_x^{(\ell)}$ è reale e simmetrica, mentre $L_y^{(\ell)}$ è immaginaria e antisimmetrica. L_z e L^2 sono invece diagonali e reali.

Osservazione VII.1 L'asse z che abbiamo scelto come **asse di quantizzazione** è arbitrario. Perciò gli autovalori di L_x e L_y sono gli stessi di L_z . Ciò potrebbe essere dedotto anche calcolando direttamente

- gli autovalori di L_x e L_y nella rappresentazione matriciale data nell'esempio precedente.

Osservazione VII.2 Come abbiamo detto, gli spazi $E(k, \ell)$ sono invarianti per l'azione di L_z ed L_{\pm} , perciò sono invarianti per ogni funzione (svilupicabile in serie) di \mathbf{L} . In particolare, consideriamo $f(\mathbf{L})$ e ne vogliamo determinare la matrice su $E(k, \ell)$. Siano $L_i^{(\ell)}$ le matrici delle componenti del momento angolare. Vogliamo dimostrare che la matrice di $f(\mathbf{L})$ è proprio $f(L_i^{(\ell)})$. Come al solito è sufficiente vederlo per le relazioni algebriche e perciò per

$$f(\mathbf{L}) = L_1^q L_2^p L_3^r$$

abbiamo

$$\begin{aligned} (\psi_{\ell m'}, f(\mathbf{L}) \psi_{\ell m}) &= (\psi_{\ell m'}, L_1^q L_2^p L_3^r \psi_{\ell m}) = \sum_{m_1, m_2, m_3} (\psi_{\ell m'}, L_1^q L_2^p L_3^r \psi_{\ell m}) = \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} (\psi_{\ell m'}, L_1^q \psi_{\ell m_1}) (\psi_{\ell m_1}, L_2^p \psi_{\ell m_2}) (\psi_{\ell m_2}, L_3^r \psi_{\ell m}) = \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} [L_1^{(\ell)q}]_{m' m_1} [L_2^{(\ell)p}]_{m_1 m_2} [L_3^{(\ell)r}]_{m_2 m} = \\ &= [L_1^{(\ell)q} L_2^{(\ell)p} L_3^{(\ell)r}]_{m' m} \end{aligned}$$

- come volevamo dimostrare.

VII.2 Il momento angolare orbitale

VII.2.1 Il momento angolare in rappresentazione di Schrödinger

Torniamo all'introduzione del momento angolare come traduzione quantistica della quantità classica. Consideriamo, cioè, il **momento angolare orbitale** associato al moto di una singola particella. Come abbiamo imparato è molto importante passare dalle considerazioni generali nello spazio degli stati \mathcal{H} , a una qualche sua rappresentazione concreta. Risulta conveniente passare a studiare l'azione di L^2 e \mathbf{L} nello spazio delle coordinate, cioè nella rappresentazione su $L^2(\mathbb{R}^3)$ di \mathcal{H} istituita dalle tre osservabili \mathbf{q} . La rappresentazione di Schrödinger del momento angolare è

$$L_i = -i \varepsilon_{ijk} x_j \partial_k$$

Coordinate sferiche

Passiamo a coordinate sferiche e otteniamo così

$$\begin{aligned} L_x &= i \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_y &= i \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_z &= -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \tag{VII.7}$$

da cui,

$$L^2 = - \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{VII.8})$$

$$L_{\pm} = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Autofunzioni di L^2 e L_z Nella rappresentazione delle coordinate, le autofunzioni associate agli autovalori $\ell(\ell+1)$ di L^2 e m di L_z , risolvono le equazioni alle derivate parziali

$$- \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = \ell(\ell+1) \psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{VII.9})$$

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = m \psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{VII.10})$$

e già conosciamo la natura di ℓ e m visto che i risultati determinati nella prima sezione si applicano anche al momento angolare. Nelle due equazioni differenziali di sopra, la r non compare in alcun operatore differenziale, perciò è possibile cercare soluzioni a variabili separate. Denoteremo con $f(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$ le autofunzioni comuni di L^2 e L_z che corrispondono agli autovalori, rispettivamente $\ell(\ell+1)$ e m . La dipendenza da r non è regolata dalle equazioni differenziali. Questo fatto mostra inequivocabilmente come il set L^2, L_z non è un set completo in $L^2(\mathbb{R}^3)$. Il fatto che non si è aggiunto un indice a Y_{ℓ}^m (per tener conto di una ulteriore degenerazione) verrà giustificato dopo.

Normalizzazione Si conviene solitamente di normalizzare separatamente dipendenza angolare e dipendenza da r , ponendo

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin \theta |Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)|^2 = 1 \quad (\text{VII.11})$$

$$\int_0^r dr r^2 |f(r)|^2 = 1 \quad (\text{VII.12})$$

Valori di ℓ e m Usando la terza espressione in (VII.7) otteniamo

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = m Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

da cui

$$Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = F_{\ell}^m(\theta) e^{im\varphi}$$

siccome l'angolo azimutale φ è definito modulo 2π deve essere

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)}$$

altrimenti, in $\varphi = 0$ avremmo una discontinuità a salto che comporterebbe la comparsa di una δ a primo membro nell'equazione differenziale di sopra, δ che invece non sarebbe presente a secondo membro. Se ne conclude che m deve essere **intero** e perciò tale dovrà essere ℓ . Il momento angolare orbitale ammette solo valori interi di ℓ e m .

Vediamo adesso di stabilire **quali** valori di $\ell \in \mathbb{N}$ siano effettivamente ottenibili. Prendiamo un $\ell \in \mathbb{N}$ qualsiasi; sappiamo che deve sussistere

$$L_+ Y_{\ell}^{\ell}(\theta, \varphi) = 0$$

cioè

$$\begin{aligned} 0 &= e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F_{\ell}^{\ell}(\theta) e^{i\ell\varphi} = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} F_{\ell}^{\ell}(\theta) - \ell \cot \theta F_{\ell}^{\ell}(\theta) \right) e^{i\ell\varphi} \\ &\iff \frac{\partial}{\partial \theta} F_{\ell}^{\ell}(\theta) - \ell \cot \theta F_{\ell}^{\ell}(\theta) = 0 \end{aligned}$$

integriamo l'equazione

$$\log F_{\ell}^{\ell}(\theta) = \int \ell \frac{\cos \theta d\theta}{\sin \theta} = \ell \int \frac{d(\sin \theta)}{\sin \theta} = \ell \log \sin \theta$$

e, in definitiva,

$$F_\ell^\ell(\theta) = c_\ell \sin^\ell \theta$$

Conseguentemente, per ogni valore intero di ℓ esiste una funzione $Y_\ell^\ell(\theta, \varphi)$, **unica** a meno di un fattore costante, che risolve l'equazione agli autovalori di L^2 e L_z all'autovalore $\ell(\ell+1)$ e ℓ . Questo implica che per ogni valore di $\ell \in \mathbb{N}$ e di $-\ell \leq m \leq \ell$ si trova almeno un autovettore (in realtà c'è da considerare la degenerazione infinita portata dalla variabile r) del momento angolare orbitale. Le autofunzioni $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ si dicono **armoniche sferiche**.

VII.2.2 Sferiche armoniche

Normalizzazione In questa sottosezione ci occupiamo delle proprietà matematiche principali delle sferiche armoniche. Come abbiamo visto prima, vale

$$Y_\ell^\ell(\theta, \varphi) = c_\ell \sin^\ell \theta e^{i\ell\varphi}$$

Calcoliamo, tanto per cominciare, c_ℓ , abbiamo

$$1 = |c_\ell|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i2\ell\varphi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \sin^{2\ell} \theta = \frac{|c_\ell|^2}{2\pi} I_\ell$$

dove

$$\begin{aligned} I_\ell &= \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta)^\ell d \cos \theta = \int_{-1}^1 (1 - u^2)^\ell du = \int_{-1}^1 (1 - u^2) (1 - u^2)^{\ell-1} du = \\ &= I_{\ell-1} - \int_{-1}^1 u^2 (1 - u^2)^{\ell-1} du = I_{\ell-1} + \int_{-1}^1 \frac{u}{2\ell} \frac{d}{du} (1 - u^2)^\ell du = \\ &= I_{\ell-1} + \left[\frac{u}{2\ell} (1 - u^2)^\ell \right]_{-1}^1 - \frac{1}{2\ell} \int_{-1}^1 (1 - u^2)^\ell du = I_{\ell-1} - \frac{1}{2\ell} I_\ell \end{aligned}$$

da cui si ricava

$$I_\ell = \frac{2\ell}{2\ell+1} I_{\ell-1}$$

con $I_0 = 2$. Ne segue

$$I_\ell = \frac{(2\ell)!!}{(2\ell+1)!!} I_0 = \frac{2^{2\ell+1} (\ell!)^2}{(2\ell+1)!}$$

perciò dobbiamo porre

$$|c_\ell| = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}},$$

Solitamente si sceglie la fase di c_ℓ (che è del tutto arbitraria) come segue

$$c_\ell = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}$$

Determinazione delle funzioni armoniche

Otterremo le altre armoniche sferiche applicando successivamente l'operatore L_- a $Y_\ell^\ell(\theta, \varphi)$. A questo scopo andiamo a indagare l'azione dell'operatore $(L_\pm)^p$ sulle funzioni della forma $e^{in\varphi} F(\theta)$. Abbiamo

$$\frac{d}{d(\cos \theta)} = \frac{d\theta}{d(\cos \theta)} \frac{d}{d\theta} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta}$$

perciò

$$\begin{aligned} (\sin \theta)^{1\pm n} \frac{d}{d(\cos \theta)} \left[(\sin \theta)^{\mp n} F(\theta) \right] &= -(\sin \theta)^{1\pm n} \frac{1}{\sin \theta} \left[\mp n (\sin \theta)^{\mp n-1} \cos \theta F(\theta) + (\sin \theta)^{\mp n} \frac{dF}{d\theta} \right] = \\ &= - \left[\mp n \cot \theta F(\theta) + \frac{dF}{d\theta} \right] \end{aligned}$$

d'altronde

$$\begin{aligned} L_{\pm} (e^{in\varphi} F(\theta)) &= e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) (e^{in\varphi} F(\theta)) = \left(\pm \frac{d}{d\theta} - n \cot \theta \right) (e^{i(n\pm 1)\varphi} F(\theta)) = \\ &= \pm e^{i(n\pm 1)\varphi} \left(\frac{d}{d\theta} \mp n \cot \theta \right) F(\theta) = \mp e^{i(n\pm 1)\varphi} (\sin \theta)^{1\pm n} \frac{d}{d(\cos \theta)} \left[(\sin \theta)^{\mp n} F(\theta) \right] \end{aligned}$$

Ora, per induzione, vogliamo dimostrare che

$$L_{\pm}^p (e^{in\varphi} F(\theta)) = (\mp 1)^p e^{i(n\pm p)\varphi} (\sin \theta)^{p\pm n} \frac{d^p}{d(\cos \theta)^p} \left[(\sin \theta)^{\mp n} F(\theta) \right]$$

abbiamo già visto il caso $p = 1$. Veniamo al passo induttivo, sia cioè

$$L_{\pm}^{p-1} (e^{in\varphi} F(\theta)) = (\mp 1)^{p-1} e^{i(n\pm p\mp 1)\varphi} (\sin \theta)^{p-1\pm n} \frac{d^{p-1}}{d(\cos \theta)^{p-1}} \left[(\sin \theta)^{\mp n} F(\theta) \right]$$

applichiamo ora L_{\pm} a entrambi i membri usando il caso $p = 1$,

$$\begin{aligned} L_{\pm}^p (e^{in\varphi} F(\theta)) &= (\mp 1)^{p-1} L_{\pm} \left(e^{i(n\pm p\mp 1)\varphi} (\sin \theta)^{p-1\pm n} \frac{d^{p-1}}{d(\cos \theta)^{p-1}} \left[(\sin \theta)^{\mp n} F(\theta) \right] \right) = \\ &= (\mp 1)^p e^{i(n\pm p)\varphi} (\sin \theta)^{\pm n+p} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{d}{d(\cos \theta)} \left((\sin \theta)^{\mp n-p+1} (\sin \theta)^{p-1\pm n} \frac{d^{p-1}}{d(\cos \theta)^{p-1}} \left[(\sin \theta)^{\mp n} F(\theta) \right] \right) \\ &= (\mp 1)^p e^{i(n\pm p)\varphi} (\sin \theta)^{\pm n+p} \frac{d^p}{d(\cos \theta)^p} \left[(\sin \theta)^{\mp n} F(\theta) \right] \end{aligned}$$

Siamo ora in grado di calcolare le armoniche sferiche,

$$Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(\ell+m)!}{(2\ell)!(\ell-m)!}} L_{-}^{\ell-m} Y_{\ell}^{\ell}(\theta, \varphi)$$

cioè

$$Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell} \ell!} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^{-m} \frac{d^{\ell-m}}{d(\cos \theta)^{\ell-m}} (\sin \theta)^{2\ell}$$

**Funzioni
armoniche
per $\ell = 0, 1, 2$**

Andiamo a calcolare le armoniche sferiche per i primi valori di ℓ

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{VII.13})$$

$$\begin{cases} Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \end{cases} \quad (\text{VII.14})$$

$$\begin{cases} Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{cases} \quad (\text{VII.15})$$

**Funzioni
armoniche
come s.o.n.c.**

Visto che \mathbf{L} è un'osservabile, allora $Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$ costituisce un s.o.n.c., sicché ogni funzione dell'azimuth e della colatitudine si esprime come serie delle funzioni armoniche:

$$\begin{aligned} f(\theta, \varphi) &= \sum_{\ell, m} c_{\ell, m} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \\ c_{\ell, m} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta Y_{\ell}^{m*}(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

VII.3 Le simmetrie in meccanica quantistica

VII.3.1 Considerazioni generali

Simmetrie Nello spazio di Hilbert \mathcal{H} che riproduce il nostro spazio delle fasi, consideriamo la varietà lineare densa \mathcal{S} che contiene tutti i raggi $\hat{\psi}$ biunivocamente associati a tutti i possibili stati del sistema.

Consideriamo ora un osservatore \mathcal{O} che utilizza il sistema di riferimento (t, \mathbf{q}) e consideriamo la trasformazione dello spazio fisico quadridimensionale $(t', \mathbf{q}') = \gamma(t, \mathbf{q})$ tale che il sistema di riferimento (t', \mathbf{q}') sia utilizzato dall'osservatore \mathcal{O}' . γ si dice **trasformazione di simmetria** se gli osservatori \mathcal{O} e \mathcal{O}' sono equivalenti (cioè danno descrizioni equivalenti della stessa realtà fisica e ottengono risultati identici effettuando misure su esperimenti soggettivamente identici).

**Atteggiamen-
to passivo e
atteggiamen-
to attivo**

La definizione che abbiamo dato caratterizza le simmetrie da un **punto di vista passivo**: il sistema fisico resta immutato, mentre l'osservatore, coi suoi strumenti di misura, si sposta nello spaziotempo. D'altra parte si può assumere facilmente un atteggiamento **attivo** riguardo alla trasformazione: il sistema fisico viene cambiato effettivamente, mentre l'osservatore (con le sue strumentazioni) resta lo stesso.

Esaminiamo il senso fisico dei due possibili atteggiamenti: in quello attivo la trasformazione **agisce sugli stati** e restano fissi gli strumenti di misura; in quello passivo, gli stati fisici non vengono toccati e la trasformazione va ad agire sugli strumenti di misura.

Se decidiamo che tutti gli osservatori usino la medesima corrispondenza tra l'insieme degli stati fisici realmente ottenibili e lo spazio $\mathcal{S} \subset \mathcal{H}$, allora, operando una trasformazione dello spaziotempo, abbiamo,

- (i) nell'atteggiamento passivo, la conservazione dei raggi nello spazio di Hilbert e il mutamento delle osservabili intese come operatori, dato che si lasciano invariati gli stati fisici, ma si spostano gli strumenti di misura - nello spaziotempo - secondo γ^{-1} ;
- (ii) nell'atteggiamento attivo, la conservazione degli operatori associati alle osservabili e la mutazione dei raggi in corrispondenza alla modificazione effettiva degli stati fisici del sistema che avviene tramite lo spostamento - nello spaziotempo - secondo γ - degli apparati preparatori dei vari stati.

A questo punto si tratta di capire come si realizzano le variazioni di raggi e operatori per effetto della trasformazione γ che varia stati e strumenti di misura, a seconda dell'atteggiamento che si viene a prendere.

**Osservabili e
stati trasformati**

Dimostreremo nella prossima sezione (**teorema di Wigner**) che una trasformazione di simmetria si rappresenta sullo spazio \mathcal{H} come un operatore unitario oppure antiunitario, perciò associamo alla trasformazione γ l'operatore V_γ che allo stato ψ associa lo stato trasformato attivamente $V_\gamma\psi$.

Applichiamo γ in senso passivo: dal riferimento (t, \mathbf{q}) passiamo al riferimento $(t', \mathbf{q}') = \gamma(t, \mathbf{q})$, dall'osservatore \mathcal{O} , all'osservatore \mathcal{O}' . Adesso, \mathcal{O} misuri l'osservabile A sullo stato ψ , otterrà come valor medio $(\psi, A\psi)$. Se A' è l'operatore che rappresenta per \mathcal{O}' la medesima osservabile (strumento di misura trasformato) che A rappresenta per \mathcal{O} , e se $\tilde{\psi}$ è uno stato che per \mathcal{O}' è soggettivamente identico a ψ per \mathcal{O} , allora

$$(\psi, A\psi) = (\tilde{\psi}, A'\tilde{\psi})$$

dove abbiamo usato la definizione di simmetria. Siamo ridotti a trovare $\tilde{\psi}$ in funzione di ψ . In termini fisici, dobbiamo fare in modo che l'apparato preparatore di $\tilde{\psi}$ e l'apparato di misura A' si trovino nelle stesse mutue condizioni dell'apparato che prepara ψ e lo strumento che misura A . Siccome lo strumento A' è il trasformato attivo di A secondo γ^{-1} , anche l'apparato che prepara $\tilde{\psi}$ deve essere il trasformato attivo dell'apparato preparatore di A secondo γ^{-1} . Ne segue che ψ è l'immagine secondo V_γ di $\tilde{\psi}$, perciò

$$\tilde{\psi} = V_\gamma^{-1}\psi = V_\gamma^+\psi$$

Dato che questo è valido per ogni $\psi \in \mathcal{H}$ abbiamo

$$(\psi, A\psi) = (V_\gamma^+ \psi, A' V_\gamma^+ \psi) \iff A' = V_\gamma^+ A V_\gamma$$

Perciò se V_γ rappresenta l'operazione di simmetria γ applicata attivamente, allora

$$\psi' = V_\gamma \psi$$

dove ψ' è lo stato che si ottiene trasformando attivamente, secondo γ , lo strumento preparatore di ψ . Inoltre, se A' è l'operatore che si ottiene per trasformazione passiva γ del riferimento (e perciò degli strumenti di misura) dall'operatore A che rappresenta una certa osservabile, allora

$$A' = V_\gamma^+ A V_\gamma$$

**Simmetria
e operatore
di posizione**

La portata di quest'ultima cosa si comprende forse meglio pensando all'operatore posizione. Escludiamo per un attimo il tempo dalla trasformazione γ . Allora, **per definizione**, $\hat{\mathbf{q}}'$ è l'osservabile i cui valori si ottengono usando un riferimento trasformato secondo γ rispetto al riferimento di partenza. Ne segue che

$$\langle \hat{\mathbf{q}}' \rangle = \gamma(\langle \hat{\mathbf{q}} \rangle)$$

la qual cosa equivale a scrivere

$$\hat{\mathbf{q}}' = \gamma(\hat{\mathbf{q}})$$

e, in definitiva,

$$\gamma(\hat{\mathbf{q}}) = V_\gamma^+ \hat{\mathbf{q}} V_\gamma$$

VII.3.2 Alcuni esempi

**Sistemi isolati:
isotropia
dello spazio
e omogeneità
del tempo**

Le simmetrie di un sistema fisico dipendono dalle sue caratteristiche: come sappiamo, in un sistema isolato valgono i postulati di isotropia dello spazio e omogeneità del tempo secondo cui gli esiti dei vari esperimenti non dipendono dall'orientazione degli assi né dalle scelte dell'origine del tempo e della posizione. Ne segue che trasformazioni quali avanzamento nel tempo, traslazioni e trasformazioni rigide dello spazio sono simmetrie per il sistema fisico isolato.

**Sistemi
non isolati:
campi esterni**

Cosa accade se consideriamo sistemi che non siano isolati? Tipicamente, la non isolatezza implica la presenza di un qualche **campo esterno** che, proprio perché esterno, non si modifica trasformando lo spazio in sé. Un esempio banale è quello del campo magnetico terrestre. Esso non è uniforme, perciò influisce in maniera diversa rispetto a stati ruotati l'uno rispetto all'altro (atteggiamento attivo). Dal punto di vista passivo un campo esterno rompe l'equivalenza tra osservatori ruotati. Consideriamo ad esempio un campo elettrico \mathbf{E} uniforme ed esterno al nostro sistema. Prendiamo un riferimento O con asse z parallelo ed equiverso ad \mathbf{E} . L'osservatore O produca un elettrone nel piano xy e ne osservi il moto successivo: vedrà l'elettrone accelerare spostandosi a z sempre più negative. L'osservatore O' voglia ripetere l'esperimento soggettivamente equivalente: prodotto un elettrone sul piano $x'y' \equiv xy$ vedrà l'elettrone accelerare e spostarsi a z' sempre più positive. Ne segue che i due osservatori non danno descrizioni equivalenti di fenomeni soggettivamente equivalenti, perciò in presenza di campi esterni il gruppo euclideo non appartiene più al gruppo di simmetria. Per contro però l'inserimento di un campo esterno in un sistema isolato distrugge solo in parte le simmetrie del sistema: nell'esempio del campo elettrico, continuano ad appartenere al gruppo le rotazioni attorno ad assi paralleli a z e le riflessioni rispetto a piani paralleli a z . Si noti che inserendo il campo esterno (e perciò le sue sorgenti) nel sistema, torniamo ad avere un sistema isolato e il gruppo euclideo torna ad essere contenuto nel gruppo di simmetria.

**Gruppo di
Galileo e gruppo
di Lorentz**

In fisica si postula poi l'invarianza dei sistemi inerziali: osservatori in moto rettilineo uniforme dovranno ottenere stessi risultati da sistemi soggettivamente identici. Ne consegue che dovranno appartenere al gruppo di simmetria il gruppo di Galileo, in ambito non relativistico, e il gruppo di Lorentz, in ambito relativistico.

In un sistema isolato le trasazioni temporali e quelle spaziali, sono simmetrie del sistema

fisico. Siccome le abbiamo già incontrate, le torniamo a considerare dal punto di vista delle simmetrie.

Traslazioni temporali Sia γ la trasformazione

$$\begin{cases} t' = t + \tau \\ \mathbf{q}' = \mathbf{q} \end{cases}$$

data dalla traslazione di τ nel tempo. In primo luogo urge capire quale ne sia il significato. Per la definizione di trasformazione attiva che abbiamo dato, ψ' immagine secondo la rappresentazione di γ di ψ , è lo stato che si ottiene trasformando attivamente secondo γ lo strumento preparatore di ψ . Fissiamo allora l'istante t in cui andiamo ad osservare lo stato ψ . Vogliamo determinare lo stato ψ' all'istante t . Se ψ è l'evoluto di ψ_0 prodotto all'istante $t = 0$, allora ψ' è l'evoluto dello stato ψ_0 prodotto all'istante τ , ne segue che

$$\begin{aligned} \psi &= e^{-itH} \psi_0 \\ \psi' &= e^{-i(t-\tau)H} \psi_0 = e^{i\tau H} e^{-itH} \psi_0 = e^{i\tau H} \psi \end{aligned}$$

da cui la trasformazione V_γ è unitaria e vale $e^{i\tau H}$ (dove abbiamo espresso l'hamiltoniana in unità di \hbar). Si noti come nel calcolo è fondamentale l'ipotesi dell'omogeneità del tempo grazie alla quale H non dipende dal tempo: l'evoluzione di ψ_0 non dipende dall'istante iniziale ma solo dalla durata dell'evoluzione stessa. Inoltre, si osservi la stretta analogia col caso classico: se H non dipende dal tempo le equazioni del moto sono autonome e da ogni punto dello spazio delle fasi $(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ passa una e una sola orbita.

Evoluzione temporale Poniamo ora di voler calcolare, anziché lo stato che all'istante t è uguale a quello che era lo stato ψ all'istante $t - \tau$, lo stato ψ' che all'istante t (al quale andiamo a vedere ψ') è quello che sarà ψ all'istante $t + \tau$. Per far questo dobbiamo anticipare di τ la produzione dello stato ψ_0 che all'istante t è ψ . Si tratta quindi di operare la seguente trasformazione attiva

$$\gamma : \begin{cases} t' = t - \tau \\ \mathbf{q}' = \mathbf{q} \end{cases}$$

Abbiamo allora

$$\begin{aligned} \psi &= e^{-itH} \psi_0 \\ \psi' &= e^{-i(t+\tau)H} \psi_0 = e^{-i\tau H} e^{-itH} \psi_0 = e^{-i\tau H} \psi \end{aligned}$$

perciò la **trasformazione attiva** che rappresenta l'evoluzione temporale è, come ci aspettavamo,

$$U(\tau) = e^{-i\tau H}$$

Ora, l'applicazione della trasformazione γ (che chiameremo d'ora in poi evoluzione temporale) in senso passivo, corrisponde a lavorare nello schema di Heseinberg: gli stati restano invariati, ma le osservabili cambiano secondo la legge

$$A' = V_\gamma^+ A V_\gamma = e^{i\tau H} A e^{-i\tau H} = U^+(\tau) A U(\tau) = A_H$$

Traslazioni spaziali A suo tempo abbiamo anche appreso che le traslazioni spaziali attive di vettore \mathbf{a} ($\gamma : \mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{a}$) sono implementate dall'operatore unitario

$$V_\gamma = e^{-i\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}}$$

dove, ancora, \mathbf{p} è in unità di \hbar . Perciò, traslando in avanti di \mathbf{a} l'apparato che prepara ψ otteniamo lo stato ψ' dato da

$$\psi' = V_\gamma \psi = e^{-i\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}} \psi$$

Viceversa, arretrando gli strumenti di misura relativi all'osservabile A di \mathbf{a} , otteniamo una osservabile A' il cui operatore associato vale

$$A' = e^{i\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}} A e^{-i\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}}$$

Che il risultato sia giusto è dimostrato dall'azione di V_γ sull'operatore $\hat{\mathbf{q}}$, abbiamo

$$\hat{\mathbf{q}}' = e^{i\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}} \hat{\mathbf{q}} e^{-i\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}} = \hat{\mathbf{q}} + \mathbf{a}\mathbb{I} = \gamma(\hat{\mathbf{q}})$$

infatti

$$\begin{aligned}\frac{\partial \hat{\mathbf{q}}'}{\partial a_k} &= ie^{i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{a}} \hat{p}_k \hat{\mathbf{q}} e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{a}} - ie^{i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{a}} \hat{\mathbf{q}} \hat{p}_k e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{a}} = ie^{i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{a}} [\hat{p}_k, \hat{q}_k] e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{a}} = \mathbb{I} \\ \hat{\mathbf{q}}'(\mathbf{a}=0) &= \hat{\mathbf{q}}\end{aligned}$$

**Trasformazioni
puntuali e
rappresentazione
di Schrödinger**

Vogliamo adesso vedere come agisce la simmetria in rappresentazione di Schrödinger se essa interviene solo sulla parte spaziale $\mathbf{q}' = \gamma(\mathbf{q})$ (in questo caso si parla di simmetria **puntuale** e, come vedremo, V_γ risulta unitario). Per far questo, dobbiamo prima di tutto vedere come agisce sugli autostati della posizione $\psi_{\mathbf{q}}$ la trasformazione γ . Prima abbiamo dimostrato che l'osservabile posizione a seguito dell'applicazione di γ , $\mathbf{q}' = \gamma(\mathbf{q})$, vale $\mathbf{q}' = V_\gamma^+ \mathbf{q} V_\gamma$ dove V_γ rappresenta la γ come trasformazione attiva sugli stati. Perciò

$$\mathbf{q}(V_\gamma \psi_{\mathbf{x}}) = V_\gamma \mathbf{q}' \psi_{\mathbf{x}} = V_\gamma \gamma(\mathbf{q}) \psi_{\mathbf{x}} = \gamma(\mathbf{x}) V_\gamma \psi_{\mathbf{x}}$$

cioè

$$V_\gamma \psi_{\mathbf{x}} = \psi_{\gamma(\mathbf{x})}$$

Consideriamo ora uno stato qualsiasi $\psi \in \mathcal{S}$ e sia $\psi' = V_\gamma \psi$. Vogliamo calcolare $\psi'(\mathbf{q}) = \Omega_{\mathbf{q}} \psi' = \Omega_{\mathbf{q}} V_\gamma \psi$ la qual cosa ci consentirà di avere la rappresentazione di γ sullo spazio $L_{\mathbf{q}}^2$. Abbiamo

$$\begin{aligned}\psi'(\mathbf{q}) &= \Omega_{\mathbf{q}} \psi' = \Omega_{\mathbf{q}} V_\gamma \psi = \left(\psi_{\mathbf{q}}, \int (\psi_{\bar{\mathbf{q}}}, V_\gamma \psi) \psi_{\bar{\mathbf{q}}} d\bar{\mathbf{q}} \right) = \int (\psi_{\bar{\mathbf{q}}}, V_\gamma \psi) d\bar{\mathbf{q}} (\psi_{\mathbf{q}}, \psi_{\bar{\mathbf{q}}}) = \\ &= \int (V_\gamma^+ \psi_{\bar{\mathbf{q}}}, \psi) d\bar{\mathbf{q}} (\psi_{\mathbf{q}}, \psi_{\bar{\mathbf{q}}}) = \int (\psi_{\gamma^{-1}(\bar{\mathbf{q}})}, \psi) d\bar{\mathbf{q}} (\psi_{\mathbf{q}}, \psi_{\bar{\mathbf{q}}}) = \psi(\gamma^{-1}(\mathbf{q}))\end{aligned}$$

Ne deduciamo che sotto traslazione spaziale $\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{a}$,

$$\psi'(\mathbf{q}) = \psi(\mathbf{q} - \mathbf{a})$$

VII.3.3 Il gruppo di simmetria

L'insieme delle operazioni di simmetria che caratterizzano un sistema fisico costituisce un gruppo rispetto alla composizione (la verifica di quanto detto è del tutto banale). Tale gruppo viene definito **gruppo di simmetria**. Sono esempi di gruppi di simmetria il gruppo di Galileo (che comprende il gruppo euclideo) per i sistemi isolati classici, e il gruppo di Lorentz per i sistemi relativistici.

Nella prossima sezione dimosteremo il teorema di Wigner e vedremo in quali termini si può dare una rappresentazione del gruppo di simmetria usando gli operatori su \mathcal{H} .

VII.4 Il teorema di Wigner

In questa sezione passiamo alla dimostrazione del teorema fondamentale sulle simmetrie: il teorema di Wigner. L'importanza di questo teorema è chiara già dallo studio della sezione precedente, nella quale se ne è fatto un uso pesante.

VII.4.1 Enunciato del teorema di Wigner

Consideriamo una trasformazione di simmetria γ . Essa induce sull'insieme dei raggi contenuti in \mathcal{S} una applicazione invertibile \mathcal{R}_γ che agisce sui raggi $\hat{\psi} \in \mathcal{S}$ associando loro i raggi $\hat{\psi}' = \mathcal{R}_\gamma \hat{\psi}$ ottenuti applicando attivamente γ agli apparati preparatori degli stati rappresentati dal raggio di partenza.

**Conservazione
delle probabilità
di transizione**

Vogliamo investigare la natura di \mathcal{R}_γ . Consideriamo una osservabile A per l'osservatore \mathcal{O} , e l'osservabile corrispondente A' per l'osservatore \mathcal{O}' . Come abbiamo dimostrato la misura di A sul raggio $\hat{\psi}$ è del tutto equivalente alla misura di A' sullo stato $\hat{\psi}' = \mathcal{R}_\gamma^{-1} \hat{\psi}$. Ne segue che la probabilità di ottenere il valore a dalla misura di A e da quella su A' è la medesima e che, se $\hat{\varphi}$ è autostato per a di A , allora $\hat{\varphi}' = \mathcal{R}_\gamma^{-1} \hat{\varphi}$ è autostato di a per A' . Dunque, se $\varphi \in \hat{\varphi}$, $\psi \in \hat{\psi}$, $\varphi' \in \hat{\varphi}'$, $\psi' \in \hat{\psi}'$ sono normalizzati, deve risultare

$$|(\varphi, \psi)|^2 = |(\mathcal{R}_\gamma^{-1} \varphi, \mathcal{R}_\gamma^{-1} \psi)|^2$$

o, equivalentemente,

$$|(\mathcal{R}_\gamma \varphi, \mathcal{R}_\gamma \psi)|^2 = |(\varphi, \psi)|^2 \quad (\text{VII.16})$$

che, evidentemente, non dipende dalla scelta della fase dei vettori appartenenti ai vari raggi. Abbiamo cioè che una trasformazione di simmetria induce un'applicazione \mathcal{R}_γ sui raggi tale da soddisfare l'equazione (VII.16). Siamo ora in grado di enunciare il teorema della rappresentazione delle simmetrie, noto anche come teorema di Wigner.

Teorema VII.1
(di Wigner)

Una applicazione biunivoca dell'insieme dei raggi in sé che conservi le probabilità di transizione, i.e., soddisfi l'equazione (VII.16), ammette una rappresentazione sullo spazio \mathcal{H} unitaria oppure antiunitaria.

Il teorema è reso possibile dall'arbitrarietà nella fase con cui è definita l'applicazione \mathcal{R}_γ quando va agire sui vettori anziché sui raggi. In altre parole, il teorema afferma che esiste una scelta della fase che rende l'applicazione lineare o antilineare. Il significato di quanto detto si chiarirà meglio nel corso della dimostrazione del teorema.

VII.4.2 Dimostrazione del teorema di Wigner

Definizione di
V su un s.o.n.c.

Seguiamo la linea di dimostrazione fornita da Weinberg nel testo *Quantum theory of fields*. Consideriamo un sistema ortonormale completo $\{\psi_k\}_{k \in \mathbb{N}_0}$ ove ciascun ψ_k appartiene al raggio $\hat{\psi}_k$. Se $\psi'_k \in \hat{\psi}'_k = \mathcal{R}_\gamma \hat{\psi}_k$ abbiamo

$$|(\psi'_k, \psi'_l)| = |(\psi_k, \psi_l)| = \delta_{kl}$$

siccome (ψ'_k, ψ'_k) è reale e positiva, allora si ha

$$(\psi'_k, \psi'_l) = \delta_{kl}$$

A questo punto è facile vedere che $\{\psi'_k\}_{k \in \mathbb{N}_0}$ è ancora un sistema completo: sia ψ' un vettore tale che, per ogni $k \in \mathbb{N}_0$

$$(\psi'_k, \psi) = 0$$

se $\psi' \neq 0$ allora è possibile normalizzarlo. Sia $\hat{\psi}'$ il suo raggio, siccome \mathcal{R}_γ è invertibile esiste $\hat{\psi}''$ tale che $\hat{\psi}' = \mathcal{R}_\gamma \hat{\psi}''$ perciò, se $\psi'' \in \hat{\psi}''$, allora $\|\psi''\| = 1$ e

$$0 = |(\psi'_k, \psi')| = |(\psi_k, \psi'')|$$

D'altra parte, l'ultima equazione, vista la completezza di $\{\psi_k\}_{k \in \mathbb{N}_0}$, implica che $\psi'' = 0$, il che è manifestatamente assurdo.

Dobbiamo adesso fissare una norma per ciascun ψ'_k in modo da ridurre alla forma più semplice possibile la rappresentazione su \mathcal{H} di \mathcal{R}_γ .

Consideriamo adesso i vettori

$$\Upsilon_k \doteq \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_k)$$

appartenenti ai raggi $\hat{\Upsilon}_k$ per $k \neq 1$. Ogni Υ'_k appartenente a $\mathcal{R}_\gamma \hat{\Upsilon}_k$ può essere scritto in serie degli ψ'_l sicché

$$\Upsilon'_k = \sum_{l=1}^{\infty} c_{kl} \psi'_l$$

Tuttavia

$$|(\psi'_l, \Upsilon'_k)| = |(\psi_l, \Upsilon_k)|$$

da cui, se $l \neq k$ e $l \neq 1$

$$c_{kl} = |c_{kl}| = 0$$

mentre

$$|c_{k1}| = |c_{kk}| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

scegliamo ora le fasi di Υ'_k e di ψ'_k in modo che risulti

$$c_{k1} = c_{kk} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

In questo modo abbiamo fissato le fasi di Υ'_k e di ψ'_k definitivamente, e perciò li denoteremo come $V\Upsilon_k$ e $V\psi_k$, rispettivamente. Dunque

$$V\Upsilon_k = V \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_k) \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (V\psi_1 + V\psi_2)$$

Rimane da definire ora $V\psi$ per un qualsiasi vettore ψ normalizzato.

**Condizioni
su un vettore
normalizzato
qualunque**

Sia $\psi \in \hat{\psi}$ qualsiasi, espandiamolo in serie rispetto agli ψ_k , abbiamo

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \psi_k.$$

Ogni vettore $\psi' \in \mathcal{R}_\gamma \hat{\psi}$ può essere analogamente espanso in serie dei $V\psi_k$

$$\psi' = \sum_{k=1}^{\infty} C'_k V\psi_k$$

ora, per ogni $k \in \mathbb{N}_0$

$$\begin{aligned} |(\psi_k, \psi)| &= |(V\psi_k, \psi')| \\ |C_k| &= |C'_k| \end{aligned} \quad (\text{VII.17})$$

Deve pure valere l'eguaglianza

$$|(\Upsilon_k, \psi)| = |(V\Upsilon_k, \psi')|$$

da cui, se $k \neq 1$

$$|C_1 + C_k| = |C'_1 + C'_k| \quad (\text{VII.18})$$

Dal quadrato della (VII.18) otteniamo

$$|C_1|^2 + |C_k|^2 + C_1 C_k^* + C_k C_1^* = |C'_1|^2 + |C'_k|^2 + C'_1 C'_k^* + C'_k C'_1^*$$

perciò, tenendo conto della (VII.17), e dividendo i membri per il quadrato della (VII.17) riferita a $k = 1$

$$\begin{aligned} \frac{C_1 C_k^* + C_k C_1^*}{C_1 C_1^*} &= \frac{C_1 C_k^* + C_k C_1^*}{C_1 C_1^*} \\ \frac{C_k}{C_1} + \frac{C_k^*}{C_1^*} &= \frac{C'_k}{C'_1} + \frac{C_k^*}{C_1^*} \\ \text{Re} \left(\frac{C_k}{C_1} \right) &= \text{Re} \left(\frac{C'_k}{C'_1} \right) \end{aligned}$$

e, ancora combinando la (VII.17) con l'ultimo risultato ottenuto, abbiamo

$$\text{Im} \left(\frac{C_k}{C_1} \right) = \pm \text{Im} \left(\frac{C'_k}{C'_1} \right)$$

da cui si ottengono le alternative

$$C_k/C_1 = C'_k/C'_1 \quad (\text{VII.19})$$

$$C_k/C_1 = (C'_k/C'_1)^* \quad (\text{VII.20})$$

**Indipendenza
della scelta
dall'indice k**

Prima di proseguire dimostriamo che se una delle due scelte vale per un certo k , allora vale per ogni intero k (passo che Wigner non compie nella sua dimostrazione, come nota Weinberg). Supponiamo che per un certo k si abbia $C_k/C_1 = C'_k/C'_1$, mentre per un certo $l \neq k$ si abbia $C_l/C_1 = (C'_l/C'_1)^*$. Supponiamo inoltre che entrambi i rapporti siano complessi, sicché per l e k i casi siano veramente differenti (la qualcosa richiede subito $k \neq 1$ e $l \neq 1$). Mostriamo che si cade in un assurdo. A questo scopo, definiamo il vettore normalizzato

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_1 + \psi_k + \psi_l)$$

siccome i coefficienti di ϕ sono tutti reali, dovremo ottenere

$$\phi' = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} (V\psi_1 + V\psi_2 + V\psi_3)$$

dove $|\alpha| = 1$. Imponiamo l'eguaglianza delle probabilità di transizione da ϕ a ψ , abbiamo

$$|(\phi, \psi)| = |(\phi', \psi')| \iff |C_1 + C_k + C_l| = |C'_1 + C'_k + C'_l|$$

ossia

$$\left| 1 + \frac{C_k}{C_1} + \frac{C_l}{C_1} \right| = \left| 1 + \frac{C'_k}{C'_1} + \frac{C'_l}{C'_1} \right|$$

da cui

$$\left| 1 + \frac{C_k}{C_1} + \frac{C_l}{C_1} \right| = \left| 1 + \frac{C_k}{C_1} + \frac{C_l^*}{C_1^*} \right|$$

Abbiamo perciò la seguente eguaglianza

$$\begin{aligned} |a + b| &= |a + b^*| \iff |a|^2 + |b|^2 + ab^* + a^*b = |a|^2 + |b|^2 + ab + a^*b^* \\ \operatorname{Re}(ab^*) &= \operatorname{Re}(ab) \iff \operatorname{Im} a \operatorname{Im} b^* = \operatorname{Im} a \operatorname{Im} b \iff \operatorname{Im} b = 0 \end{aligned}$$

perciò

$$\operatorname{Im} \left(\frac{C_l}{C_1} \right) = 0$$

la qual cosa nega le nostre assunzioni.

Definizione generale di V

Detto questo, abbiamo che per ogni simmetria \mathcal{R}_γ e per ogni vettore normalizzato $\psi = \sum_k C_k \psi_k$ sussiste una delle alternative (VII.19) o (VII.20) indipendentemente da k . L'immagine di ψ secondo \mathcal{R}_γ è definita a meno di un fattore di fase che scegliamo in modo che o $C_1 = C'_1$ o $C_1 = C_1^*$. Allora, nei due casi poniamo ordinatamente

$$\begin{aligned} V\psi &= \sum_{k=1}^{\infty} C_k V\psi_k \\ V\psi &= \sum_{k=1}^{\infty} C_k^* V\psi_k \end{aligned}$$

Unicità della scelta

Mostriamo che una volta stabilita quale alternativa sussiste per un vettore, per tutti gli altri vettori si deve procedere alla stessa scelta. A questo proposito, consideriamo due vettori $\sum_k A_k \psi_k$ e $\sum_k B_k \psi_k$ per i quali valgano, rispettivamente, primo e secondo caso. Escludiamo la possibilità che ogni A_k e, separatamente, ogni B_k abbiano le stesse fasi, altrimenti scegliamo C_1^* in modo da eliminare tale fase nell'immagine.

Applichiamo l'invarianza delle probabilità di transizione e otteniamo

$$\left| \left(\sum_k A_k \psi_k, \sum_k B_k \psi_k \right) \right| = \left| \left(\sum_k A_k V\psi_k, \sum_k B_k^* V\psi_k \right) \right|$$

da cui

$$\sum_{k,l} \operatorname{Im}(A_k^* A_l) \operatorname{Im}(B_k^* B_l) = 0$$

Siccome gli A_k e i B_k non hanno tutti la medesima fase esisteranno coppie di indici k, l e m, n tali che $A_k^* A_l$ e $B_m^* B_n$ sono complessi. Scegliamo allora una terza successione ℓ^2 , $\{C_k\}$ di modo che i suoi termini siano tutti nulli e che risulti

$$\begin{aligned} \sum_{k,l} \operatorname{Im}(A_k^* A_l) \operatorname{Im}(C_k^* C_l) &\neq 0 \\ \sum_{k,l} \operatorname{Im}(B_k^* B_l) \operatorname{Im}(C_k^* C_l) &\neq 0 \end{aligned}$$

La cosa è facilmente realizzabile: se ambedue $A_k^* A_l$ e $B_k^* B_l$ sono complessi, basta prendere tutti i C_j nulli tranne per $j = k$ e $j = l$ con fasi diverse per C_k e C_l . Se invece $B_k^* B_l$ è reale,

ma $B_m^* B_n$ è complesso con $A_m^* A_n$ reale, scegliamo C_j tutti nulli, tranne per gli indici k, l, m, n in cui prendiamo complessi con fasi diverse.

Ora, abbiamo dimostrato prima che se per due successioni di $\{A_k\}, \{B_l\} \in \ell^2$ si fanno scelte opposte per l'azione di V si ottiene

$$\sum_{k,l} \text{Im}(A_k^* A_l) \text{Im}(B_k^* B_l) = 0$$

perciò se questa equazione non sussiste, per $\{A_k\}$ e $\{B_l\} \in \ell^2$ si fanno scelte eguali. Ne segue che la scelta per $\{A_k\}$ è eguale a quella per $\{C_k\}$ che è la stessa per $\{B_k\}$, il che è assurdo.

Resta da vedere che nella prima eventualità V è lineare e che nella seconda V è antilineare, visto che manda s.o.n.c. in s.o.n.c. sarà poi unitario o antiunitario. Ma quest'ultima verifica è un semplice conto

$$\begin{aligned} V(\psi + \lambda\varphi) &= V\left(\sum_{k=1}^{\infty} A_k \psi_k + \lambda \sum_{k=1}^{\infty} B_k \psi_k\right) = V \sum_{k=1}^{\infty} (A_k + \lambda B_k) \psi_k = \sum_{k=1}^{\infty} (A_k + \lambda B_k) V \psi_k = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} A_k \psi_k + \lambda \sum_{k=1}^{\infty} B_k V \psi_k = V\psi + \lambda V\varphi \end{aligned}$$

analogamente, nel secondo caso,

$$\begin{aligned} V(\psi + \lambda\varphi) &= V\left(\sum_{k=1}^{\infty} A_k \psi_k + \lambda \sum_{k=1}^{\infty} B_k \psi_k\right) = V \sum_{k=1}^{\infty} (A_k + \lambda B_k) \psi_k = \sum_{k=1}^{\infty} (A_k^* + \lambda^* B_k^*) V \psi_k = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} A_k^* \psi_k + \lambda^* \sum_{k=1}^{\infty} B_k^* V \psi_k = V\psi + \lambda^* V\varphi \end{aligned}$$

VII.4.3 Operatori antilineari e antiunitari

Operatori antilineari

Vista la scarsa abitudine a maneggiare operatori antilineari e antiunitari ne passiamo in rassegna le caratteristiche principali in questa sottosezione.

Se A è antilineare, allora

$$A(\phi + \lambda\psi) = A\phi + \lambda^* A\psi$$

Aggiunto di un operatore antilineare

Veniamo all'introduzione di **aggiunto** nel caso antilineare (limitato). Consideriamo il seguente funzionale

$$\alpha(\psi) = (\varphi, A\psi)^*$$

esso è lineare

$$\alpha(\lambda\psi) = (\varphi, \lambda^* A\psi)^* = \lambda (\varphi, A\psi)^* = \lambda \alpha(\psi)$$

perciò esiste ζ tale che

$$(\varphi, A\psi)^* = \alpha(\psi) = (\zeta, \psi)$$

allora si definisce $\zeta = A^+ \varphi$, sicché

$$(A\psi, \varphi) = (A^+ \varphi, \psi)$$

Operatori antiunitari

Sia A un operatore antilineare che conserva la norma, allora

$$(\alpha\psi + \beta\phi, \alpha\psi + \beta\phi) = (\alpha^* A\psi + \beta^* A\phi, \alpha^* A\psi + \beta^* A\phi)$$

da cui

$$\begin{aligned} |\alpha|^2 (\psi, \psi) + \alpha^* \beta (\psi, \phi) + \alpha \beta^* (\phi, \psi) + |\beta|^2 (\phi, \phi) = \\ |\alpha|^2 (A\psi, A\psi) + \alpha \beta^* (A\psi, A\phi) + \alpha^* \beta (A\phi, A\psi) + |\beta|^2 (A\phi, A\phi) \end{aligned}$$

che implica

$$\alpha^* \beta (\psi, \phi) + \alpha \beta^* (\phi, \psi) = \alpha \beta^* (A\psi, A\phi) + \alpha^* \beta (A\phi, A\psi)$$

scegliamo successivamente $\alpha = \beta = 1$ e $\alpha = 1, \beta = i$ abbiamo

$$\begin{cases} (\psi, \phi) + (\phi, \psi) = (A\psi, A\phi) + (A\phi, A\psi) \\ (\psi, \phi) - (\phi, \psi) = -(A\psi, A\phi) + (A\phi, A\psi) \end{cases}$$

e, sommando membro a membro, troviamo

$$(\psi, \phi) = (A\phi, A\psi)$$

Abbiamo dimostrato che se A antilineare conserva le norme, allora

$$(\psi, \phi) = (A\phi, A\psi)$$

da cui

$$(\psi, \phi) = (A\phi, A\psi) = (A^+ A\psi, \phi)$$

e, infine, $A^+ A = \mathbb{I}$, se poi A è invertibile, allora $AA^+ = \mathbb{I}$ e A si dice **antiunitario**.

VII.4.4 Caso unitario e caso antiunitario

Realizzazione del caso unitario

Abbiamo dimostrato che ogni operazione di simmetria è rappresentata tramite un operatore unitario o antiunitario sullo spazio degli stati \mathcal{H} . Si tratta adesso di capire in quali casi si realizza l'unitarietà o l'antiunitarietà. Vediamo cosa possiamo dire sul gruppo galileiano. Siano \mathcal{O} e \mathcal{O}' due osservatori in moto rettilineo uniforme l'uno rispetto all'altro, i cui riferimenti siano eventualmente ruotati. La trasformazione che lega i due osservatori sia rappresentata da V su \mathcal{H} . Allora l'equivalenza dei due osservatori e il fatto che nei due riferimenti il tempo è lo stesso (scorre nello stesso senso) implicano che se ψ_t è l'evoluzione temporale dello stato ψ_0 per \mathcal{O} , allora $V\psi_t$ è l'evoluzione temporale di $V\psi_0$ per \mathcal{O}' , ne segue che

$$i\frac{d}{dt}V\psi_t = HV\psi_t \iff \pm i\frac{d}{dt}\psi_t = V^{-1}HV\psi_t \iff \pm H = V^{-1}HV \iff \pm VH = HV$$

dove vale il segno $+$ nel caso unitario, e il segno $-$ nel caso antiunitario. Ne segue che, se V è antiunitario

$$(V\psi, HV\psi) = -(V\psi, VH\psi) = -(H\psi, \psi) = -(\psi, H\psi)$$

Ora, in tutti i sistemi fisici reali l'hamiltoniana è inferiormente limitata e superiormente illimitata, perciò l'eguaglianza di primo e ultimo membro è palesemente assurda.

Ne segue che il gruppo galileiano (e in particolare quello euclideo) ammette rappresentazione unitaria. Si noti che l'operatore V indotto dalle trasformazioni del gruppo commuta con l'hamiltoniana e rappresenta perciò un **integrale primo del moto**.

In generale, ammesso di avere una hamiltoniana tratta dalla realtà fisica, ogni trasformazione che lascia invariata l'evoluzione temporale è unitaria.

Dimostrazione di Wigner

La dimostrazione di Wigner è leggermente diversa, ma si basa ancora sulla commutatività proiettiva dell'evoluzione temporale con l'operazione di simmetria (commutatività che implica che la simmetria manda autostati dell'hamiltoniana in autostati dell'hamiltoniana con eguali autovalori). Consideriamo due autostati dell'energia ψ_1, ψ_2 relativi agli autovalori E_1, E_2 e ammettiamo per assurdo che la trasformazione sia antiunitaria. Lo stato che al tempo $t = 0$ vale $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ si evolve al tempo t nello stato

$$\alpha_1 e^{-itE_1}\psi_1 + \alpha_2 e^{-itE_2}\psi_2 \quad (\text{VII.21})$$

Invece lo stato trasformato all'istante $t = 0$,

$$\alpha_1^* V\psi_1 + \alpha_2^* V\psi_2$$

si evolve al tempo t nello stato

$$\alpha_1^* e^{-itE_1} V\psi_1 + \alpha_2^* e^{-itE_2} V\psi_2 \quad (\text{VII.22})$$

D'altra parte se trasformiamo secondo V lo stato (VII.21) dobbiamo trovare (VII.22), perciò

$$\begin{aligned} c(t) (\alpha_1^* e^{itE_1} V\psi_1 + \alpha_2^* e^{itE_2} V\psi_2) &= \alpha_1^* e^{-itE_1} V\psi_1 + \alpha_2^* e^{-itE_2} V\psi_2 \\ c'(t) (\alpha_1^* V\psi_1 + \alpha_2^* e^{it(E_2-E_1)} V\psi_2) &= \alpha_1^* V\psi_1 + \alpha_2^* e^{-it(E_2-E_1)} V\psi_2 \end{aligned}$$

con $|c'(t)| = 1$. Siccome i vettori $V\psi_1$ e $V\psi_2$ sono indipendenti deve essere

$$\begin{aligned} c'(t) &= 1 \\ e^{it(E_2-E_1)} &= e^{-it(E_2-E_1)} \end{aligned}$$

da cui segue $E_1 = E_2$ il che è assurdo.

Realizzazione del caso antiunitario

Se ora i due osservatori equivalenti hanno riferimenti temporali con versi opposti, la loro equivalenza implica che $V\psi_{-t}$ è una soluzione dell'equazione dipendente dal tempo, se ψ_t lo è, ne deriva

$$i \frac{d}{dt} V\psi_{-t} = HV\psi_{-t} \iff \mp i \frac{d}{dt'} \psi_{t'} = V^{-1}HV\psi_{-t} \iff \mp H = V^{-1}HO \iff \mp VH = HV$$

dove vale il segno $-$ nel caso unitario, e il segno $+$ nel caso antiunitario. Ne segue che, se V è unitario

$$(V\psi, HV\psi) = -(V\psi, VH\psi) = -(H\psi, \psi) = -(\psi, H\psi)$$

il che è assurdo.

Trasformazioni che commutino con l'hamiltoniana e che siano antiunitarie si dicono **inversioni temporali** (time reversal).

Topologia e unitarietà

Se il gruppo di simmetria ha una topologia si può mostrare la continuità della rappresentazione $V(\gamma)$ in γ , in questo caso, grazie proprio alla continuità, la componente connessa del gruppo contenente l'identità è formata da elementi unitari, ed eventuali elementi antiunitari possono trovarsi solo lontani dall'identità. In questo senso si ha subito che $SO(3)$ (ma questo ragionamento non si estende a tutto $O(3)$ se non si considera la natura dell'operatore di parità) - che è connesso e contiene l'identità - ammette una rappresentazione unitaria su \mathcal{H} .

Su questi concetti permarremo su un piano intuitivo (e rigorosamente scorretto) rimandando a corsi superiori per una loro sensata formalizzazione.

Ancora su unitarietà e antiunitarietà

Il fatto che la simmetria debba poter commutare proiettivamente con l'evoluzione temporale (se in entrambi i riferimenti il tempo scorre nel verso giusto) è una richiesta che discende dalla fondamentale ipotesi che i due osservatori siano equivalenti. Questo aspetto mostra che non è sufficiente richiedere la conservazione delle probabilità di transizione per considerare una trasformazione come una simmetria. La (VII.16) resta soltanto una condizione necessaria.

Infine, notiamo che il fatto che il gruppo galileiano sia una simmetria dei sistemi isolati discende dal principio di isotropia e omogeneità solo se si ammette che il tempo sia assoluto. Nel seguito considereremo come un postulato il fatto che il gruppo galileiano sia contenuto nel gruppo di simmetria.

Un altro modo che avremmo potuto utilizzare per dirimere la questione è quello di usare lo schema di Heseinberg e conseguentemente il teorema di von Neumann. Pensiamo al gruppo euclideo: esso agisce sulle osservabili (\mathbf{p}, \mathbf{q}) trasmormandole in $(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$ in modo canonico, ne deriva che esiste un operatore **unitario** che implementa tale trasformazione e il caso antiunitario è escluso. In particolare resta dimostrato che l'inversione spaziale I è rappresentata da un operatore unitario (e per continuità anche tutta la componente connessa di $O(3)$ cui I appartiene).

VII.4.5 Il teorema di Bargmann

Rappresentazioni proiettive di un gruppo

Consideriamo un gruppo \mathcal{G} di operatori di simmetria che ammettano una rappresentazione unitaria (escludiamo cioè il caso antiunitario nel teorema di Wigner). Siano $\gamma_1, \gamma_2 \in \mathcal{G}$ e siano $V(\gamma_1)$ e $V(\gamma_2)$ i rappresentativi unitari. Ora, alla trasformazione $\gamma_2\gamma_1$ corrisponderà l'operatore $V(\gamma_2\gamma_1)$. Siccome la successione delle trasformazioni γ_1 e γ_2 è fisicamente equivalente alla trasformazione $\gamma_2\gamma_1$ si deve avere

$$V(\gamma_2\gamma_1)\psi = \alpha(\gamma_2, \gamma_1, \psi) V(\gamma_2)V(\gamma_1)\psi$$

dove α è un fattore di fase. Mostriamo che, in realtà, α non dipende da ψ . Consideriamo due operatori unitari U e W tali che per ogni ψ sussista

$$U\psi = \alpha(\psi)W\psi$$

Definiamo $K \doteq W^+U$ e prendiamo i vettori $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}$ linearmente indipendenti. Allora abbiamo

$$\begin{aligned} K\psi_1 &= \alpha(\psi_1)\psi_1 \\ K\psi_2 &= \alpha(\psi_2)\psi_2 \\ K(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) &= \alpha(a_1\psi_1 + a_2\psi_2)(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) \end{aligned}$$

cioè, con ovvie notazioni,

$$\begin{aligned} K\psi_1 &= \alpha_1\psi_1 \\ K\psi_2 &= \alpha_2\psi_2 \\ K(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) &= a_1\alpha_3\psi_1 + a_2\alpha_3\psi_2 \\ K(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) &= a_1\alpha_1\psi_1 + a_2\alpha_2\psi_2 \end{aligned}$$

e per l'indipendenza di ψ_1, ψ_2 si ottiene $\alpha(\psi_1) = \alpha(\psi_2) = \alpha_3$.

Se ne ricava che per ogni $\gamma_1, \gamma_2 \in \mathcal{G}$ si ha

$$V(\gamma_2\gamma_1) = \alpha(\gamma_2, \gamma_1)V(\gamma_2)V(\gamma_1)$$

Una rappresentazione unitaria a meno di una fase come quella trovata si dice **rappresentazione proiettiva** (a meno di una fase) del gruppo.

Nella teoria delle rappresentazioni si dimostra il seguente

Teorema VII.2
(di Bargmann)

Una rappresentazione proiettiva unitaria di un gruppo compatto, che sia continua in un intorno dell'identità, può essere ridotta a una rappresentazione genuina del gruppo che è ancora continua in un intorno dell'identità.

Si dimostra, inoltre, che la tesi del teorema di Bargmann si **estende in grande** se il gruppo è semplicemente connesso.

VII.5 Il gruppo delle rotazioni

VII.5.1 Caratteristiche principali del gruppo $SO(3)$

Definizione del gruppo $SO(3)$

Come abbiamo dimostrato il gruppo delle rotazioni $SO(3)$ appartiene al gruppo di simmetria dei sistemi isolati. Vogliamo passare in rassegna le caratteristiche principali di questo gruppo. $SO(3)$ si identifica con la sua rappresentazione sull'algebra delle matrici 3×3 . Come è ben noto $R \in \mathcal{M}(3, 3; \mathbb{R})$ se e solo se

$$\begin{aligned} RR^t &= \mathbb{I} \\ \det R &= 1 \end{aligned}$$

Autovalori e asse di rotazione

Siccome $R^t = R^{-1}$ si ha che tutti e soli gli autovalori di R^t sono del tipo $1/\lambda$, con λ autovalore di R . Ma R^t e R sono matrici simili (ammettono la stessa forma di Jordan), perciò hanno gli stessi autovalori. Ne viene che se λ è autovalore di R , allora $1/\lambda$ è autovalore di R . Se indichiamo con $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ gli autovalori di R , abbiamo

$$1 = \lambda_1\lambda_2\lambda_3$$

e, certamente, $\lambda_1 = 1/\lambda_2$ (la scelta degli indici 1 e 2 è puramente arbitraria), sicché

$$\lambda_3 = 1$$

cioè una rotazione ammette sempre l'autovalore 1.

Proposizione VII.1

Una rotazione ammette sempre una retta invariante. Tale retta si dice asse di rotazione.

Il teorema delle rotazioni infinitesimali per $SO(n)$

Il gruppo $SO(n)$ è formato da tutte e sole le matrici del tipo

$$e^\alpha, \alpha \in A(n)$$

dove $A(n)$ è l'insieme delle matrici $n \times n$ antisimmetriche, i.e., $\alpha = -\alpha^t$. Infatti, se $\alpha \in A(3)$ allora

$$(e^\alpha)^t = e^{\alpha^t} = e^{-\alpha} \Rightarrow e^\alpha e^{-\alpha} = \mathbb{I}$$

Si ha così che $e^\alpha \in O(n)$. Veniamo a calcolarne il determinante. A questo scopo premettiamo il seguente

Lemma VII.1 *Data $\alpha \in \mathcal{M}(n, n; \mathbb{C})$ si ha*

$$\det e^\alpha = e^{\text{Tr } \alpha}$$

Dimostrazione Il determinante di e^α è dato dal prodotto degli n autovalori μ_i di e^α . Mostriamo che tutti e soli gli autovalori di e^α sono e^{λ_i} dove λ_i è autovalore di α .

Infatti, se λ_i è autovalore di α , allora esiste $v \in \mathbb{C}^n$ tale che

$$\alpha v = \lambda_i v$$

ne segue che

$$e^\alpha v = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha^k v}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda_i^k v}{k!} = e^{\lambda_i} v$$

Siccome gli autovalori di e^α così trovati sono n (per monotonia dell'esponenziale), questi sono tutti gli autovalori di e^α . Allora

$$(c.v.d.) \quad \det e^\alpha = e^{\lambda_1} e^{\lambda_2} \dots e^{\lambda_n} = \exp(\lambda_1 + \dots + \lambda_n) = e^{\text{Tr } \alpha}$$

Se α è antisimmetrica, allora ha traccia nulla, perciò $\det e^\alpha = e^0 = 1$. Vediamo, adesso, l'inverso. Cioè mostriamo che ogni matrice di rotazione è l'esponenziale di una matrice antisimmetrica. A questo scopo ci occorre un risultato di teoria spettrale (si veda il corso *Geometria per Fisici*) che riassumiamo nel seguente

Teorema VII.3 (forma normale delle isometrie reali)

Sia $A \in O(n)$ una matrice ortogonale. Allora esiste un cambiamento di base ortogonale P ($P \in GL(n, \mathbb{R})$, $P^t = P^{-1}$) per cui

$$P^t A P = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_{k_1} & & & & \\ & -\mathbb{I}_{k_2} & & & \\ & & R_{\theta_1} & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & R_{\theta_k} \end{pmatrix}$$

dove

$$R_{\theta_i} = \begin{pmatrix} \cos \theta_i & -\sin \theta_i \\ \sin \theta_i & \cos \theta_i \end{pmatrix}$$

Dal teorema segue subito che

$$\det A = \det P^t A P = (-1)^{k_2}$$

Perciò se $A \in SO(n)$ allora k_2 deve essere pari. Ma allora

$$-\mathbb{I}_{k_2} = \begin{pmatrix} R_{-\pi} & & \\ & \ddots & \\ & & R_{-\pi} \end{pmatrix}$$

Cioè, la forma normale di una matrice $A \in SO(n)$ è

$$A = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_{k_1} & & & \\ & R_{\theta_1} & & \\ & & \ddots & \\ & & & R_{\theta_m} \end{pmatrix}$$

Definiamo ora la matrice $S \in A(n)$

$$S \doteq \left(\begin{array}{c|cc|cc} 0 & & & & & \\ \hline & 0 & -\theta_1 & & & \\ & \theta_1 & 0 & & & \\ \hline & & & \ddots & & \\ \hline & & & & 0 & -\theta_m \\ & & & & \theta_m & 0 \end{array} \right)$$

siccome l'esponenziale di una matrice a blocchi è la matrice i cui blocchi sono l'esponenziale di ciascun blocco di partenza (come è evidente scrivendo la serie di potenze), e siccome

$$\exp \begin{pmatrix} 0 & -\theta_i \\ \theta_i & 0 \end{pmatrix} = R_{\theta_i}$$

abbiamo

$$P^t A P = e^S \iff A = P e^S P^t = e^{P S P^t}$$

Posto $\alpha \doteq P S P^t$ abbiamo che α è antisimmetrica e che

$$A = e^\alpha$$

Abbiamo così dimostrato il seguente

Teorema VII.4
(delle rotazioni
infinitesime)

Ogni matrice ortogonale speciale $A \in SO(n)$ si scrive come esponenziale di una matrice antisimmetrica $\alpha \in A(n)$.

Dimostrazione
diretta del
caso $n = 3$

Abbiamo voluto condurre la dimostrazione in tutta generalità lavorando sui gruppi n -dimensionali. In realtà avremmo potuto ottenere il teorema nel caso $n = 3$, molto più rapidamente.

Abbiamo dimostrato prima che una rotazione (in 3 dimensioni) ammette sempre uno spazio invariante di dimensione almeno 1. Scegliamo allora una terna ortonormale (x', y', z') avente z' lungo l'asse di rotazione trovato. Siccome la terna scelta è ortonormale esiste P ortogonale e invertibile tale che $P^t A P$ è la matrice della rotazione rispetto a (x', y', z') , cioè

$$A' = P^t A P = \left(\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & & R \\ 0 & & \end{array} \right)$$

Siccome $A' A'^t = \mathbb{I}$ e $\det A' = 1$ allora $R \in SO(2)$, cioè

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} = \exp \begin{pmatrix} 0 & -\theta \\ \theta & 0 \end{pmatrix}$$

sicché, come prima,

$$A' = \exp \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\theta \\ 0 & \theta & 0 \end{pmatrix}$$

e ancora A è l'esponenziale di una matrice antisimmetrica.

Rotazioni
e matrici
antisimmetriche

Torniamo a considerare esclusivamente il gruppo che ci interessa, cioè $SO(3)$. Cominciamo col vedere alcune semplici proprietà delle matrici antisimmetriche. Tanto per cominciare fissiamo una base di $A(3)$, $\{L_1, L_2, L_3\}$

$$(L_i)_{jk} = \varepsilon_{ikj}$$

cioè

$$L_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, L_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, L_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Sia $S \in A(3)$, allora

$$S = n_i L_i = \mathbf{u} \cdot \mathbf{L}$$

e, per ogni $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$, si ha

$$(S\mathbf{x})_j = (u_i L_i)_{jk} x_k = \varepsilon_{jik} u_i x_k = (\mathbf{u} \times \mathbf{x})_j$$

cioè $S = \mathbf{u} \times \cdot$, dove, essendo \mathbf{L} una base per $A(3)$, \mathbf{u} è univocamente determinato da S .

Se ora $R = e^S$ con $S \in A(3)$ e \mathbf{u} tale che $S\mathbf{x} = \mathbf{u} \times \mathbf{x}$, allora \mathbf{u} è autovettore all'autovalore 0 per S e $e^0 = 1$ per R . Cioè \mathbf{u} individua l'asse di rotazione. Se adesso definiamo \mathbf{n} come il versore lungo \mathbf{u} e chiamiamo $\varphi \doteq |\mathbf{u}|$, allora ogni $R \in SO(3)$ si scrive come

$$R = e^{\varphi \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}}$$

dove \mathbf{n} è l'asse della rotazione e φ è l'angolo di rotazione. Infatti fissiamo una base $\mathcal{B} = \{x', y', z'\}$ con z' lungo \mathbf{n} . Scriviamo la matrice di R rispetto alla base \mathcal{B} , abbiamo

$$R = M^t R' M$$

con M matrice di cambiamento di base da $\{x, y, z\}$ in $\{x', y', z'\}$. Denotiamo con $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ le colonne di M . R' è la matrice della rotazione attorno a z' di angolo θ . Allora

$$R = \exp(\theta M^t L_3 M)$$

calcoliamo

$$\begin{aligned} M^t L_3 M &= \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} (L_3 \mathbf{a} \quad L_3 \mathbf{b} \quad L_3 \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} (\mathbf{z} \times \mathbf{a} \quad \mathbf{z} \times \mathbf{b} \quad \mathbf{z} \times \mathbf{c}) = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{a} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{b}) & \mathbf{a} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{c}) \\ -\mathbf{a} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{b}) & 0 & \mathbf{b} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{c}) \\ -\mathbf{a} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{c}) & -\mathbf{b} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{b}) & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

d'altronde

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{b}) &= \mathbf{z} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{a}) = -c_3 \\ \mathbf{a} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{c}) &= \mathbf{z} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = b_3 \\ \mathbf{b} \cdot (\mathbf{z} \times \mathbf{c}) &= \mathbf{z} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{b}) = -a_3 \end{aligned}$$

Ora, l'ultima colonna di M^t è formata dalle coordinate di \mathbf{n} nella base canonica. Cioè \mathbf{n} è l'ultima riga di M :

$$\mathbf{n} = (a_3, b_3, c_3)$$

e dunque

$$M^t L_3 M = \begin{pmatrix} 0 & -n_3 & n_2 \\ n_3 & 0 & -n_1 \\ -n_2 & n_1 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}$$

In definitiva

$$R = \exp(\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}) = \exp(\varphi \mathbf{n} \cdot \mathbf{L})$$

cioè $\varphi = \theta$ e φ è l'angolo di rotazione di R .

Per concludere

Teorema VII.5 *$R \in SO(3)$ se e solo se esiste un versore \mathbf{n} , asse di rotazione, e un reale φ tra 0 e 2π , angolo di rotazione, tali che*

$$R = \exp(\varphi \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}).$$

VII.5.2 Rappresentazione unitaria di $SO(3)$ e momento angolare

Teorema di Bargmann e $SO(3)$ Dal teorema di Bargmann abbiamo che possiamo rappresentare il gruppo $SO(3)$ tramite operatori unitari sullo spazio \mathcal{H} , cioè se $\gamma_1, \gamma_2 \in SO(3)$ risulta

$$U(\gamma_2 \gamma_1) = U(\gamma_2) U(\gamma_1)$$

Rotazioni attorno a un asse Restringiamoci per un momento al sottogruppo delle rotazioni attorno a un asse. Scegliamo l'asse associato alla matrice antisimmetrica $\alpha \in A(3)$. Il sottogruppo delle rotazioni attorno

all'asse lungo il kernel di α , appartiene al gruppo di simmetria e ammette rappresentazione proiettiva unitaria. È facile vedere che si tratta di un gruppo compatto abeliano a un parametro, dove il parametro è l'angolo φ di rotazione:

$$\begin{aligned} R_\alpha(\varphi_1 + \varphi_2) &= R_\alpha(\varphi_1) R_\alpha(\varphi_2) \\ U(e^{\varphi_1 \alpha} e^{\varphi_2 \alpha}) &= U(e^{\varphi_1 \alpha}) U(e^{\varphi_2 \alpha}) \end{aligned}$$

Vale allora il teorema di Stone, perciò

$$U(\varphi) = e^{-i\varphi r(\alpha)/\hbar}$$

dove $r(\alpha)$ è un operatore autoaggiunto definito su \mathcal{H} (e come tale è un'osservabile del sistema).

**Calcolo delle
regole di
commutazione**

Consideriamo adesso due rotazioni caratterizzate dalle matrici antisimmetriche α e β . Nella teoria delle rappresentazioni si dimostra la formula di **Baker-Campbell-Hausdorff**

$$\exp(A) \exp(B) = \exp\left(A + B + \frac{[A, B]}{2} + O_3\right)$$

ne segue che

$$e^{-\varepsilon\beta} e^{-\varepsilon\alpha} e^{\varepsilon\beta} e^{\varepsilon\alpha} = e^{-\varepsilon\beta - \varepsilon\alpha + \varepsilon^2[\beta, \alpha]/2 + O(\varepsilon^3)} e^{\varepsilon\beta + \varepsilon\alpha + \varepsilon^2[\beta, \alpha]/2 + O(\varepsilon^3)} = e^{\varepsilon^2[\beta, \alpha] + O(\varepsilon^3)}$$

Conseguentemente,

$$U(e^{-\varepsilon\beta}) U(e^{-\varepsilon\alpha}) U(e^{\varepsilon\beta}) U(e^{\varepsilon\alpha}) = e^{\varepsilon^2[-ir(\beta)/\hbar, -ir(\alpha)/\hbar] + O(\varepsilon^3)}$$

Quest'ultimo deve allora essere eguale a

$$U\left(e^{\varepsilon^2[\beta, \alpha] + O(\varepsilon^3)}\right) = e^{-i\varepsilon^2 r([\beta, \alpha])/\hbar + O(\varepsilon^3)}$$

visto che $[\beta, \alpha]$ è ancora una matrice antisimmetrica e che

$$U\left(e^{\varepsilon^2[\beta, \alpha] + O(\varepsilon^3)}\right) = U\left(e^{\varepsilon^2([\beta, \alpha] + O(\varepsilon))}\right) = e^{-i\varepsilon^2 r([\beta, \alpha] + O(\varepsilon))/\hbar}$$

supponendo r continua,

$$e^{-i\varepsilon^2 r([\beta, \alpha] + O(\varepsilon))/\hbar} = e^{-i\varepsilon^2 r([\beta, \alpha])/\hbar + O(\varepsilon^3)}$$

Ne segue che, sviluppando per $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\mathbb{I} - i\varepsilon^2 r([\beta, \alpha])/\hbar + O(\varepsilon^3) = \mathbb{I} - \varepsilon^2 [-ir(\beta)/\hbar, -ir(\alpha)/\hbar] + O(\varepsilon^3)$$

cioè

$$i\varepsilon^2 \frac{r([\beta, \alpha])}{\hbar} + \varepsilon^2 [-ir(\beta)/\hbar, -ir(\alpha)/\hbar] + O(\varepsilon^3)$$

dividendo per ε^2 e passando al limite per $\varepsilon \rightarrow 0$, si ottiene

$$ir([\beta, \alpha]) = \frac{1}{\hbar} [r(\beta), r(\alpha)],$$

da cui

$$[r(\beta), r(\alpha)] = i\hbar r([\beta, \alpha]) \quad (\text{VII.23})$$

cioè r conserva le regole di commutazione delle β, α .

Calcolo di $[L_i, L_j]$

Calcoliamo allora le regole di commutazione per le matrici antisimmetriche che inducono le rotazioni attorno agli assi principali:

$$\begin{aligned} [L_i, L_j]_{mk} &= (L_i)_{mn} (L_j)_{nk} - (L_j)_{mn} (L_i)_{nk} = \varepsilon_{inm} \varepsilon_{jkn} - \varepsilon_{jnm} \varepsilon_{ikn} \\ &= \varepsilon_{nmi} \varepsilon_{njk} - \varepsilon_{nmj} \varepsilon_{nik} = \delta_{ik} \delta_{mj} - \delta_{ij} \delta_{mk} - \delta_{jk} \delta_{mi} + \delta_{ij} \delta_{mk} \\ &= \delta_{ik} \delta_{mj} - \delta_{jk} \delta_{mi} = \varepsilon_{lij} \varepsilon_{lkm} = \varepsilon_{ijl} (L_l)_{mk} \end{aligned}$$

cioè troviamo

$$[L_i, L_j] = \varepsilon_{ijk} L_k \quad (\text{VII.24})$$

**Regole di
commutazione
e definizione
di momento
angolare**

A questo punto, dall'equazione (VII.23) troviamo

$$[r(L_i), r(L_j)] = \varepsilon_{ijk} r(L_k)$$

che sono le stesse regole di commutazione del momento angolare, equazione (VII.2). Definiamo allora momento angolare

$$\mathbf{M} \doteq r(\mathbf{L})$$

il che è lecito essendo $r(L_i)$ operatori autoaggiunti. Questo ci consente di ritrovare la (VII.2), senza specificare la natura di \mathbf{M} in termini di \mathbf{q}, \mathbf{p} che ci aveva costretti a rigettare i valori seminteri di ℓ .

Momento angolare orbitale

D'altra parte se uno stato ammette le \mathbf{q}, \mathbf{p} come insieme completo di osservabili compatibili, allora si può passare alla rappresentazione di Schrödinger e porre $\mathcal{H} \equiv L_{\mathbf{q}}^2$ (in questo caso lo stato di una particella è completamente assegnato una volta fornita la funzione d'onda $\psi(\mathbf{q})$, vedremo che questo non è sempre verificato: esiste lo spin!). Come abbiamo visto possiamo rappresentare le rotazioni γ nel modo seguente

$$U(\gamma) : \psi(\mathbf{q}) \mapsto \psi'(\mathbf{q}) = \psi(\gamma^{-1}\mathbf{q})$$

è facile vedere che la rappresentazione $U(\gamma)$ è unitaria e che

$$U(\gamma_2)U(\gamma_1)\psi(\mathbf{q}) = U(\gamma_2)\psi'(\mathbf{q}) = \psi'(\gamma_2^{-1}\mathbf{q}) = \psi(\gamma_1^{-1}\gamma_2^{-1}\mathbf{q}) = \psi\left((\gamma_2\gamma_1)^{-1}\mathbf{q}\right) = U(\gamma_2\gamma_1)\psi(\mathbf{q})$$

cioè U è la rappresentazione di $SO(3)$ su $L_{\mathbf{q}}^2$ che cercavamo.

Andiamo a calcolare il generatore delle rotazioni attorno all'asse 3, consideriamo un angolo di rotazione pari a ε e passiamo al limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ nella

$$\begin{aligned} U(\varepsilon)\psi(\mathbf{q}) &= \psi(e^{-\varepsilon L_3}\mathbf{q}) \\ \left(\mathbb{I} - \frac{i\varepsilon M_3}{\hbar} + O(\varepsilon^2)\right)\psi(\mathbf{q}) &= \psi(\mathbf{q} - \varepsilon L_3\mathbf{q} + O(\varepsilon^2)) \\ \psi(\mathbf{q}) - \frac{i\varepsilon M_3}{\hbar}\psi(\mathbf{q}) + O(\varepsilon^2) &= \psi(\mathbf{q}) - \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{q}}(\mathbf{z} \times \mathbf{q}) + O(\varepsilon^2), \end{aligned}$$

infine,

$$M_3 = \frac{\hbar}{i} \left(q_1 \frac{\partial}{\partial q_2} - q_2 \frac{\partial}{\partial q_1} \right) = q_1 p_2 - q_2 p_1$$

così ritroviamo l'espressione con la quale avevamo aperto il capitolo.

VII.5.3 Osservabili scalari e vettoriali

Scalari e vettori

In generale, definiamo vettore ogni tripletta \mathbf{y} che, sotto trasformazione ortogonale del sistema di riferimento, cambi secondo la legge

$$\mathbf{y}'(\mathbf{x}') \doteq \mathbf{y}(R\mathbf{x}) = R\mathbf{y}(\mathbf{x})$$

se $RR^t = \mathbb{I}$. Si chiamano pseudovettori le triplette per cui

$$\mathbf{y}' = (\det R)\mathbf{y}$$

Si chiamano scalari le quantità per cui

$$y(R\mathbf{x}) = y(\mathbf{x})$$

e pseudoscalari le quantità tali che

$$y(R\mathbf{x}) = (\det R)y(\mathbf{x})$$

Osservabili classiche scalari e vettoriali

In meccanica classica, dunque, si chiamano osservabili scalari quelle funzioni $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ tali che

$$f(R\mathbf{p}, R\mathbf{q}) = f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

si chiamano osservabili vettoriali le triplette $\mathbf{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ tali che

$$\mathbf{f}(R\mathbf{p}, R\mathbf{q}) = R\mathbf{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

In generale, riferendosi a $R \in SO(3)$ si confondono pseudoscalari e pseudovettori con scalari e vettori e si dice, allora, che si considerano scalari e vettori per rotazione.

Ne viene in modo banale che \mathbf{p} e \mathbf{q} sono osservabili (classiche) vettoriali.

Osservabili quantistiche scalari e vettoriali

In meccanica quantistica, definiamo A **osservabile scalare**, se questa è invariante per

trasformazione ortogonale $\gamma = R \in O(3)$

$$A' = V_\gamma^+ A V_\gamma = A$$

cioè se

$$[A, V_\gamma] = 0$$

Analogamente, definiamo osservabile vettoriale una tripletta di osservabili $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$, tali che, sotto trasformazione ortogonale del riferimento, $R \in O(3)$, cambiano secondo l'equazione seguente

$$A'_i = V_\gamma^+ A_i V_\gamma = R_{ij} A_j$$

Regole di commutazione

Limitiamoci adesso a trasformazioni $R \in SO(3)$. Sia A scalare, allora

$$A = e^{i\phi \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}/\hbar} A e^{-i\phi \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}/\hbar} = \left(\mathbb{I} + \phi \frac{i}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \mathbf{M} A + O(\phi) \right) A \left(\mathbb{I} - \phi \frac{i}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \mathbf{M} A + O(\phi) \right)$$

$$A = A + \phi \frac{i}{\hbar} n_j [M_j, A] + O(\varepsilon)$$

passando al limite per $\phi \rightarrow 0$ troviamo

$$[M_j, A] = 0$$

Sia invece \mathbf{A} un'osservabile vettoriale. Allora

$$A'_j = \left[e^{\phi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{L})} \right]_{jk} A_k$$

Dunque,

$$e^{i\phi \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}/\hbar} A_j e^{-i\phi \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}/\hbar} = \left[e^{\phi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{L})} \mathbf{A} \right]_j$$

il secondo membro vale

$$\left[e^{\phi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{L})} \mathbf{A} \right]_j = [\mathbf{A} + \phi \mathbf{n} \times \mathbf{A} + O(\phi)]_j = A_j + \phi \varepsilon_{jik} n_i A_k + O(\phi)$$

il primo membro, invece,

$$A_j + \phi \frac{i}{\hbar} n_i [M_i, A_j] + O(\phi)$$

eguagliando e mandando $\phi \rightarrow 0$, troviamo

$$\frac{i}{\hbar} [M_i, A_j] = \varepsilon_{jik} A_k$$

cioè

$$[M_i, A_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} A_k \quad (\text{VII.25})$$

Scrivendo l'esponenziale in serie di potenze troviamo l'inverso: se A commuta con il momento angolare, allora A commuta con V_γ se $\gamma \in SO(3)$, e se \mathbf{A} soddisfa le regole di commutazione (VII.25), allora \mathbf{A} si trasforma come un'osservabile vettoriale per $\gamma \in SO(3)$.

Prodotto scalare e invarianza

Il prodotto scalare di osservabili vettoriali è un'osservabile scalare (come somma di prodotti di osservabile è un'osservabile). Sia $A = \mathbf{v} \cdot \mathbf{w}$, allora

$$\begin{aligned} A' &= V^+ A V = V^+ v_i \delta_{ij} w_j V = \delta_{ij} V^+ v_i V V^+ w_j V = \delta_{ij} R_{ik} v_k R_{jl} w_l = \\ &= R_{ik} R_{il} v_k w_l = v_k \delta_{kl} w_l = v_k w_k = A. \end{aligned}$$

Osservabili classiche e osservabili quantistiche

Abbiamo visto che condizione necessaria e sufficiente affinché un'osservabile quantistica

- (i) sia scalare è che commuti con il momento angolare;
- (ii) sia vettoriale è che soddisfi le regole di commutazione

$$[M_i, A_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} A_k;$$

Abbiamo poi visto che un'osservabile classica è

- (i) scalare se è invariante per rotazione;
(ii) vettoriale se trasforma secondo la legge $\mathbf{A}(R\mathbf{p}, R\mathbf{q}) = R\mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$;

Ora vogliamo dimostrare che un'osservabile quantistica (avente analoga classica) è scalare (o vettoriale) se e solo se l'analoga classica è scalare (o vettoriale).

Come è noto dalla meccanica analitica ogni $R \in SO(3)$ induce una **trasformazione canonica** nello spazio delle fasi. Se fissiamo un asse \mathbf{n} , il gruppo a un parametro, in φ , delle rotazioni $R_{\mathbf{n}, \varphi}$ attorno all'asse \mathbf{n} , è un **gruppo a un parametro di trasformazioni completamente canoniche**, perciò (vedi corso di Meccanica Analitica) è il flusso (dove il tempo è proprio φ) di una hamiltoniana. Si dimostra poi che tale hamiltoniana è $\mathbf{M} \cdot \mathbf{n}$:

Proposizione VII.2 *Il flusso della hamiltoniana*

$$H = \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}$$

è tale che

$$\begin{cases} \mathbf{q}(t) = \exp(t\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{q}(0) \\ \mathbf{p}(t) = \exp(t\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{p}(0) \end{cases}$$

dove $\mathbf{L} = (L_1, L_2, L_3)$ con $L_i \in \mathcal{M}(3, 3; \mathbb{R})$ e $[L_i]_{jk} = \varepsilon_{ikj}$.

Dimostrazione Abbiamo

$$H = \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} = n_k \varepsilon_{kij} q_i p_j$$

dunque,

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_m} &= n_k \varepsilon_{kij} q_i \delta_{mj} = n_k \varepsilon_{kim} q_i = \varepsilon_{mki} n_k q_i = (\mathbf{n} \times \mathbf{q})_m \\ \frac{\partial H}{\partial q_m} &= n_k \varepsilon_{kij} \delta_{mi} p_j = n_k \varepsilon_{kmj} p_j = -\varepsilon_{mkj} n_k p_j = -(\mathbf{n} \times \mathbf{p})_m \end{aligned}$$

sicché

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{q}} = \mathbf{n} \times \mathbf{q} \\ \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{n} \times \mathbf{p} \end{cases}$$

da cui

$$\begin{cases} \mathbf{q}(t) = \exp(t\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{q}(0) \\ \mathbf{p}(t) = \exp(t\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{p}(0) \end{cases}$$

infatti, derivando

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}(t) &= (\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) \exp(t\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{x}(0) = (\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{x}(t) = n_i L_i \mathbf{x}(t) = \\ &= n_i \varepsilon_{ikj} x_k = \varepsilon_{jik} n_i x_k = \mathbf{n} \times \mathbf{x}(t) \end{aligned}$$

(c.v.d.) come volevamo.

Caso scalare Sia A un'osservabile classica scalare. Dunque, fissato $\mathbf{n} \doteq \mathbf{e}_j$ (versore del j -esimo asse cartesiano) abbiamo

$$A(R\mathbf{p}, R\mathbf{q}) = A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

ma il primo membro vale, posto $t \doteq \varphi$

$$\begin{aligned} A(\mathbf{p} + \Delta t \dot{\mathbf{p}} + o(\Delta t); \mathbf{q} + \Delta t \dot{\mathbf{q}} + o(\Delta t)) &= A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \Delta t \left(-\frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right) + o(\Delta t) = \\ &= A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \Delta t [A, H]_{\text{PB}} + o(\Delta t) \end{aligned}$$

dunque

$$A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \Delta t [A, H]_{\text{PB}} + o(\Delta t) = A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

da cui

$$[A, H]_{\text{PB}} = 0$$

e dal postulato di quantizzazione

$$[A, H] = 0$$

cioè, avendo preso $H = M_j$

$$[A, M_j] = 0$$

Caso vettoriale Sia \mathbf{A} un'osservabile vettoriale, sicché

$$A_i(R\mathbf{p}, R\mathbf{q}) = R_{ik}A_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

Ora, il primo membro, per $\Delta t \rightarrow 0$ vale

$$A_i(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \Delta t [A_i, M_j]_{\text{PB}} + o(\Delta t)$$

mentre il secondo membro è

$$R_{ik}A_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = [R\mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})]_i = [\exp(-tL_j)\mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})]_i$$

dove L_j è la matrice

$$[L_j]_{km} = \varepsilon_{kjm}$$

definita in precedenza. Dunque,

$$R_{ik}A_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = [R\mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})]_i = [\mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \Delta t L_j \mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + o(\Delta t)]_i$$

d'altra parte

$$[L_j \mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})]_i = (L_j)_{ik} A_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \varepsilon_{ijk} A_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

In definitiva

$$[A_i, M_j]_{\text{PB}} = \varepsilon_{ijk} A_k \iff [M_j, A_i]_{\text{PB}} = \varepsilon_{jik} A_k \iff [M_j, A_i] = i\hbar \varepsilon_{jik} A_k$$

Abbiamo così dimostrato il seguente

Teorema VII.6 *Se $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ è un'osservabile classica scalare (nel senso delle rotazioni) allora la sua analogia quantistica è scalare. Se $\mathbf{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ è un'osservabile classica vettoriale (nel senso delle rotazioni) allora la sua analogia quantistica è vettoriale.*

Dunque, \mathbf{p} e \mathbf{q} sono osservabili vettoriali sia in senso classico che in senso quantistico. Ne segue che osservabili che dipendano da $|\mathbf{q}|^2$, $|\mathbf{p}|^2$, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}$ sono osservabili scalari e perciò commutano con il momento angolare. In particolare, l'hamiltoniana di un sistema isolato ha la forma

$$H = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + V(|\mathbf{q}|)$$

perciò è uno scalare e dunque commuta con il momento angolare (cosa che avevamo già dimostrato in precedenza).

Inversione spaziale

Come detto in apertura, ci siamo limitati a scalari e vettori sotto rotazione. Un'altra operazione di simmetria molto importante è l'inversione spaziale $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$. Poniamoci pure nel contesto quantistico. Affinché si mantengano le relazioni di commutazione canoniche, deve essere $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, sicché $\mathbf{L} \rightarrow \mathbf{L}$ (\mathbf{L} è un'osservabile pseudovettoriale).

VII.6 Spin $\frac{1}{2}$

Abbiamo visto che l'introduzione del momento angolare a partire dalla traduzione operatoriale della quantità classica esclude la possibilità di realizzare momenti angolari semidispari, cosa, invece, prevista dalle regole di commutazione del momento angolare.

Esistenza sperimentale di spin semidispari

Ora, sperimentalmente (vedremo più avanti in che termini) si trova la necessità di associare ad alcune particelle, come l'elettrone (che pure è puntiforme!), un **momento angolare intrinseco** o **spin** avente due soli autovalori distinti.

Le regole di commutazione dello spin sono quelle del momento angolare, cioè, se indichiamo con s lo spin in unità di \hbar , troviamo

$$[s_i, s_j] = i\varepsilon_{ijk} s_k$$

Se, come si rinviene sperimentalmente, le componenti di \mathbf{s} hanno solo due autovalori distinti, questi devono essere necessariamente $1/2$ e $-1/2$. Ne segue che lo spin è cosa del tutto diversa dal momento angolare orbitale, cioè \mathbf{s} non si esprime come \mathbf{M} in funzione delle \mathbf{q} e delle \mathbf{p} .

Assumeremo allora che \mathbf{s} non sia funzione delle variabili canoniche e perciò

$$[s_i, q_j] = [s_i, p_j] = 0$$

dunque, se definiamo **orbitali** le osservabili $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ che abbiamo finora studiato, dobbiamo ammettere che lo spin commuti con le osservabili orbitali.

Ciò significa che ogni autospazio di una osservabile orbitale A debba avere almeno degenerazione 2. Infatti, si ha

$$[A, s_1] = 0; [A, s_2] = 0; [s_1, s_2] \neq 0$$

perciò, per il teorema di degenerazione (dimostrato in V.2.1) A è degenera (ricordiamo brevemente la dimostrazione: se A non fosse degenera, allora ogni suo autovettore sarebbe simultaneamente autovettore di s_1 e s_2 , da cui s_1 e s_2 avrebbero un s.o.n.c. di autovettori simultanei, cioè commuterebbero).

Caratteristiche dello spin

In altri termini, lo spin è una nuova osservabile (diversa da zero solo per alcune particelle) avente le seguenti proprietà (che possiamo assumere come postulati)

- (i) le tre componenti dello spin $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ sono **osservabili**;
- (ii) **regole di commutazione** delle tre componenti dello spin:

$$[s_i, s_j] = i\varepsilon_{ijk}s_k;$$

- (iii) \mathbf{s} **commuta** con le variabili canoniche:

$$[s_i, q_j] = [s_i, p_j] = 0;$$

- (iv) ciascuna delle componenti dello spin ammette **due soli autovalori**, $1/2$ e $-1/2$.

Spazio di Hilbert per la descrizione dell'elettrone

Vogliamo adesso caratterizzare lo spazio degli stati per la particella dotata di spin che stiamo considerando. Non possiamo più ammettere che $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$ formi un sistema completo di osservabili compatibili e perciò dobbiamo aggiungere almeno una componente dello spin. Poniamo allora che $\{\mathbf{q}, s_3\}$ sia un insieme completo. Consideriamo un set completo di autostati simultanei per $\{\mathbf{q}, s_3\}$, sia tale set $\{\psi_{\mathbf{q}, s_3}\}$. Dato un qualunque vettore ψ nel nostro spazio di Hilbert \mathcal{H} possiamo rappresentarlo in $L^2_{\mathbf{q}, s_3}$ come

$$\psi(\mathbf{q}, s_3) = (\psi_{\mathbf{q}, s_3}, \psi)$$

d'altra parte, ogni funzione di $L^2_{\mathbf{q}, s_3}$ si espande in serie come segue

$$\psi(\mathbf{q}, s_3) = \sum c_{i,l,m,n} d_i(q_1) f_i(q_2) g_i(q_3) h_i(s_3)$$

cioè

$$L^2_{\mathbf{q}, s_3} = L^2_{q_1} \otimes L^2_{q_2} \otimes L^2_{q_3} \otimes L^2_{s_3}$$

e dato che $L^2_{\mathbf{q}, s_3}$ è isomorfo unitariamente a \mathcal{H} troviamo che

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3 \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}} \doteq \mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$$

dimodoché

$$\begin{aligned} s_i &\mapsto \mathbb{I}_{\mathcal{H}_{\text{orb}}} \otimes s_i \\ f(q_i, p_j) &\mapsto f(q_i, p_j) \otimes \mathbb{I}_{\mathcal{H}_{\text{spin}}} \end{aligned}$$

D'altra parte ciascuna s_i ammette due soli autovalori e forma un sistema completo di osservabili compatibili in $\mathcal{H}_{\text{spin}}$, perciò tali autovalori non sono degeneri, e $\dim \mathcal{H}_{\text{spin}} = 2$.

Allora $\mathcal{H}_{\text{spin}}$ non è isomorfo a $L^2_{s_3}$, ma a \mathbb{C}^2 , perciò la rappresentazione di Schrödinger dell'elettrone si effettua su

$$L^2_{\mathbf{q}} \otimes \mathbb{C}^2$$

cioè le funzioni d'onda divengono del tipo

$$f(\mathbf{q})(1,0) + g(\mathbf{q})(0,1) = \begin{pmatrix} f(\mathbf{q}) \\ g(\mathbf{q}) \end{pmatrix}$$

Studio dello spin in $\mathcal{H}_{\text{spin}}$

Ci siamo ora ridotti a studiare l'azione di tre operatori hermitiani s_i con le regole di commutazione di cui sopra su uno spazio bidimensionale. Dalle regole di commutazione abbiamo che

$$[s^2, s_i] = 0$$

perciò s^2 e s_i ammettono una base di autovettori simultanei. D'altra parte s^2 ha come unico autovalore $1/2(1/2 + 1)$, perciò sui due autovettori s^2 vale $3/4$ e con ciò

$$s^2 = \frac{3}{4}\mathbb{I}_2.$$

Determinazione delle matrici di Pauli

Introduciamo per comodità

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{s}$$

da cui

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 4[s_i, s_j] = 4i\varepsilon_{ijk}s_k = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$$

Denotiamo con χ_+ e χ_- gli autovettori di σ_3 , allora $(\chi_+, \chi_-) = 0$ e

$$\sigma_3\chi_+ = \chi_+; \quad \sigma_3\chi_- = -\chi_-$$

Ovviamente,

$$\sigma_+\chi_+ \doteq (\sigma_1 + i\sigma_2)\chi_+ = 0$$

adesso scegliamo la fase di χ_- ponendo

$$\sigma_-\chi_+ = (\sigma_1 - i\sigma_2)\chi_+ = 2\chi_-$$

Ne segue che, per σ_3

$$\begin{aligned} (\chi_+, \sigma_3\chi_+) &= 1; & (\chi_+, \sigma_3\chi_-) &= 0 \\ (\chi_-, \sigma_3\chi_+) &= 0; & (\chi_-, \sigma_3\chi_-) &= -1 \end{aligned}$$

per σ_+

$$\begin{aligned} (\chi_+, \sigma_+\chi_+) &= 0; & (\chi_+, \sigma_+\chi_-) &= 2 \\ (\chi_-, \sigma_+\chi_+) &= 0; & (\chi_-, \sigma_+\chi_-) &= 0 \end{aligned}$$

per σ_-

$$\begin{aligned} (\chi_+, \sigma_-\chi_+) &= 0; & (\chi_+, \sigma_-\chi_-) &= 0 \\ (\chi_-, \sigma_-\chi_+) &= 2; & (\chi_-, \sigma_-\chi_-) &= 0 \end{aligned}$$

infine, troviamo (ancora una volta) le **matrici di Pauli**

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Anticommutatore e algebra di Clifford

Si noti che, come doveva essere, $\sigma_i^2 = \mathbb{I}_2$. Da questo si trova che

$$\begin{aligned} \sigma_i\sigma_j\sigma_i - \sigma_j &= 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k\sigma_i \\ \sigma_j - \sigma_i\sigma_j\sigma_i &= 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_i\sigma_k \end{aligned}$$

cioè

$$\sigma_i\sigma_k + \sigma_k\sigma_i = 2\delta_{ki}$$

Se denotiamo con $\{\cdot, \cdot\}$ l'**anticommutatore**, abbiamo che

$$\{\sigma_i, \sigma_k\} = 2\delta_{ki}$$

sicchè le σ_i obbediscono all'**algebra di Clifford**.

Trasformazione degli spinori per rotazioni dello spazio fisico

Vogliamo andare a vedere come agiscono le rotazioni in rappresentazione. Preso lo stato χ

le sue componenti rispetto a χ_+ e χ_- ne costituiscono il rappresentativo in \mathbb{C}^2 , si ha cioè

$$\chi \equiv \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

dove (a, b) viene definito anche **spinore**.

A causa di una rotazione lungo \mathbf{n} di angolo ϕ , lo stato χ viene mandato nello stato

$$\chi' = e^{-i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2} \chi$$

cioè

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = e^{-i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

dove qui, con leggero abuso di notazione, intendiamo per $\exp(-i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2)$ la matrice associata in \mathbb{C}^2 rispetto alla base $\{\chi_+, \chi_-\}$. Per calcolare tale matrice scriviamo le σ_i nella base $\{\chi_+, \chi_-\}$ e valutiamo la serie

$$\exp(-i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2) = \sum_k \frac{1}{k!} \left(\frac{\phi}{2}\right)^k (-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^k$$

calcoliamo

$$(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = n_i \sigma_i n_j \sigma_j = \sum_i n_i^2 \sigma_i^2 = \sum_i n_i^2 \mathbb{I}_2 = \mathbb{I}_2$$

$$(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^3 = (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})$$

sicché le potenze pari danno l'identità e quelle dispari danno $(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})$.

Si ha perciò

$$\begin{aligned} (-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^0 &= \mathbb{I}_2 \\ (-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^1 &= -i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ (-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 &= -\mathbb{I}_2 \\ (-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^3 &= i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ (-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^4 &= \mathbb{I}_2 \end{aligned}$$

cioè $(-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})$ è una unità immaginaria nello spazio delle matrici 2×2 complesse. Quindi

$$\begin{aligned} \exp(-i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} \left(\frac{\phi}{2}\right)^{2k} \mathbb{I}_2 - i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} \left(\frac{\phi}{2}\right)^{2k+1} = \\ &= \mathbb{I}_2 \cos \frac{\phi}{2} - i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2}. \end{aligned}$$

Dunque, per una rotazione del sistema di angolo ϕ attorno all'asse \mathbf{n} , si ha

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = \left(\mathbb{I}_2 \cos \frac{\phi}{2} - i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2} \right) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

Ruotando di $\phi = 2\pi$

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

cioè lo stato è sempre lo stesso, ma il vettore cambia per una fase $(-)$.

Parametrizzazione
di $SU(2)$

Vogliamo ora caratterizzare la matrice

$$\cos \frac{\phi}{2} - i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2}$$

Mostriamo che è unitaria: la sua inversa vale infatti

$$e^{i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2} = \cos \frac{\phi}{2} + i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2}$$

laddove

$$\left(\cos \frac{\phi}{2} - i \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2} \right)^+ = \cos \frac{\phi}{2} - (i n_j \sigma_j)^+ \sin \frac{\phi}{2} = \cos \frac{\phi}{2} + i \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2}$$

Inoltre,

$$\det e^{-i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2} = e^{-i\phi/2 \text{Tr}(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})} = 1$$

essendo

$$\text{Tr}(\sigma_j) = 0.$$

perciò $e^{-i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\phi/2} \in SU(2)$

D'altra parte vale anche il viceversa

Teorema VII.7 *Le matrici del tipo*

$$\cos \frac{\phi}{2} - i \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2}, \phi \in [0, 2\pi[$$

con σ_i matrici di Pauli, sono tutte e sole le matrici di $SU(2)$.

Dimostrazione Introduciamo per comodità la matrice $\sigma_0 = \mathbb{I}_2$. Allora la più generale $M \in \mathcal{M}(2, 2; \mathbb{C})$ è della forma

$$M = a\sigma_0 + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

siano λ_1 e λ_2 gli autovalori di M allora

$$2 \det M = (\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1^2 + \lambda_2^2) = (\text{Tr } M)^2 - \text{Tr}(M^2)$$

ora,

$$M^2 = (a^2 + b^2) \sigma_0$$

sicché

$$\begin{aligned} 2 \det M &= 4a^2 - 2a^2 - 2b^2 \\ \det M &= a^2 - b^2 = 1 \end{aligned}$$

Imponiamo l'unitarietà,

$$M^{-1} = a\sigma_0 - \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

infatti

$$(a\sigma_0 + b_j \sigma_j)(a\sigma_0 - b_i \sigma_i) = a^2 \sigma_0 - ab_i \sigma_i + ab_j \sigma_j - b_i b_j \sigma_i \sigma_j = (a^2 - b^2) \sigma_0 = \sigma_0.$$

Dunque,

$$a\sigma_0 - \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma} = a^* \sigma_0 + \mathbf{b}^* \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

cioè $a \in \mathbb{R}$ e $b_j = -b_j^*$. Ne segue che i b_j sono numeri immaginari puri, cioè esiste $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^3$ per cui

$$\mathbf{b} = i\mathbf{c}$$

infine,

$$a^2 + c^2 = 1$$

dunque, $|a| < 1$, cioè $a = \cos \alpha$ con $\alpha \in [0, \pi]$, o, equivalentemente,

$$a = \cos \frac{\phi}{2}, \phi \in [0, 2\pi[$$

$$c^2 = \sin^2 \frac{\phi}{2}, \phi \in [0, 2\pi[$$

e allora $\mathbf{c} = -c\mathbf{n}$, cioè, se $M \in SU(2)$, allora

$$M = \cos \frac{\phi}{2} - i \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\phi}{2}.$$

(c.v.d.)

Abbiamo dunque trovato una corrispondenza tra il gruppo $SO(3)$ e il gruppo $SU(2)$. Per vedere che si tratta di una rappresentazione proiettiva (almeno) è necessario mostrare che, se $\gamma_1, \gamma_2 \in SO(3)$, allora

$$U(\gamma_2\gamma_1) = \alpha(\gamma_2, \gamma_1)U(\gamma_2)U(\gamma_1),$$

dove $|\alpha(\gamma_2, \gamma_1)| = 1$.

Cominciamo con il dimostrare la seguente

Proposizione VII.3 *Se $U(\gamma)$ è la rappresentazione in $\mathcal{H}_{\text{spin}} \equiv \mathbb{C}^2$ della rotazione $\gamma \in SO(3)$, allora risulta*

$$U^+(\gamma)\boldsymbol{\sigma}U(\gamma) = \gamma\boldsymbol{\sigma}$$

Dimostrazione Consideriamo un vettore \mathbf{v} nello spazio \mathbb{R}^3 e sottoponiamolo alla rotazione di angolo ϕ rispetto all'asse avente per versore \mathbf{n} . Fissiamo l'asse z lungo \mathbf{n} e il piano xz lungo il piano per \mathbf{n} e \mathbf{v} . L'asse x sarà parallelo al vettore $\mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}$, l'asse y sarà invece parallelo a $\mathbf{n} \times \mathbf{v}$. Se θ è la colatitudine di \mathbf{v} abbiamo

$$\begin{aligned}\sin\theta &= \frac{|\mathbf{n} \times \mathbf{v}|}{|\mathbf{v}|} \\ \cos\theta &= \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}}{|\mathbf{v}|}\end{aligned}$$

perciò

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}} &= \frac{\mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}}{|\mathbf{v}|\sin\theta} = \frac{\mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}}{|\mathbf{n} \times \mathbf{v}|} \\ \hat{\mathbf{y}} &= \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{v}}{|\mathbf{n} \times \mathbf{v}|} \\ \hat{\mathbf{z}} &= \mathbf{n}\end{aligned}$$

siccome il vettore \mathbf{v} ha coordinate

$$\begin{cases} x = \sin\theta|\mathbf{v}| \\ y = 0 \\ z = \cos\theta|\mathbf{v}| \end{cases}$$

esso verrà trasformato nel vettore

$$\begin{cases} x' = (\cos\phi)x \\ y' = -(\sin\phi)x \\ z' = z \end{cases}$$

e dunque

$$\begin{aligned}\gamma\mathbf{v} &= \cos\phi\frac{|\mathbf{n} \times \mathbf{v}|}{|\mathbf{v}|}|\mathbf{v}|\frac{\mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}}{|\mathbf{n} \times \mathbf{v}|} - \sin\phi\frac{|\mathbf{n} \times \mathbf{v}|}{|\mathbf{v}|}|\mathbf{v}|\frac{\mathbf{n} \times \mathbf{v}}{|\mathbf{n} \times \mathbf{v}|} + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v})\mathbf{n} = \\ \gamma\mathbf{v} &= \cos\phi(\mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}) - \sin\phi(\mathbf{n} \times \mathbf{v}) + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v})\mathbf{n}\end{aligned}$$

Mostrato questo passiamo al calcolo diretto (basato su regole di commutazione e algebra di Clifford) della quantità

$$\begin{aligned}U^+(\gamma)\sigma_iU(\gamma) &= (\cos(\phi/2) + i\sin(\phi/2)\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\sigma}(\cos(\phi/2) - i\sin(\phi/2)\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\ &= (\cos(\phi/2) + i\sin(\phi/2)n_j\sigma_j)\sigma_i(\cos(\phi/2) - i\sin(\phi/2)n_k\sigma_k) = \\ &= (\cos(\phi/2)\sigma_i + i\sin(\phi/2)n_j\sigma_j\sigma_i)(\cos(\phi/2) - i\sin(\phi/2)n_k\sigma_k) = \\ &= \cos^2(\phi/2)\sigma_i - i\cos(\phi/2)\sin(\phi/2)n_k\sigma_i\sigma_k + i\cos(\phi/2)\sin(\phi/2)n_j\sigma_i\sigma_j + \\ &\quad + \sin^2(\phi/2)n_jn_k\sigma_j\sigma_i\sigma_k\end{aligned}$$

notiamo che

$$\sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij} - \sigma_i\sigma_j$$

perciò

$$\begin{aligned}U^+(\gamma)\sigma_iU(\gamma) &= \cos^2(\phi/2)\sigma_i + i\cos(\phi/2)\sin(\phi/2)n_j[\sigma_i, \sigma_j] + \\ &\quad + \sin^2(\phi/2)n_jn_k2\delta_{ij}\sigma_k - \sin^2(\phi/2)n_jn_k\sigma_i\sigma_k\sigma_k\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \cos^2(\phi/2) \sigma_i + i \cos(\phi/2) \sin(\phi/2) n_j [\sigma_i, \sigma_j] + 2 \sin^2(\phi/2) n_i n_k \sigma_k \\
&\quad - \sin^2(\phi/2) \sigma_i \\
&= \cos(\phi) \sigma_i - 2 \varepsilon_{ijk} n_j \sigma_k \cos(\phi/2) \sin(\phi/2) + 2 \sin^2(\phi/2) n_i n_k \sigma_k = \\
&= \cos(\phi) \sigma_i - \sin(\phi) (\mathbf{n} \times \boldsymbol{\sigma})_i + 2 \sin^2(\phi/2) n_i (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) =
\end{aligned}$$

d'altra parte

$$1 - 2 \sin^2(\phi/2) = \cos(\phi)$$

sicché

$$U^+(\gamma) \sigma_i U(\gamma) = \cos(\phi) (\sigma_i - n_i (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})) - \sin(\phi) (\mathbf{n} \times \boldsymbol{\sigma})_i + n_i (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})$$

cioè

$$(c.v.d.) \quad U^+(\gamma) \boldsymbol{\sigma} U(\gamma) = \cos(\phi) (\boldsymbol{\sigma} - \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})) - \sin(\phi) (\mathbf{n} \times \boldsymbol{\sigma}) + \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \gamma \boldsymbol{\sigma}$$

Rappre-
sentazione
proiettiva di
 $SO(3)$ su $SU(2)$

Siano $\gamma_1, \gamma_2 \in SO(3)$ e consideriamo il loro prodotto $\gamma_2 \gamma_1$. Abbiamo

$$\begin{aligned}
U^+(\gamma_1) U^+(\gamma_2) \boldsymbol{\sigma} U(\gamma_2) U(\gamma_1) &= U^+(\gamma_1) \gamma_2 \boldsymbol{\sigma} U(\gamma_1) = U^+(\gamma_1) \gamma_2^{ij} \sigma_j U(\gamma_1) = \\
&= \gamma_2^{ij} U^+(\gamma_1) \sigma_j U(\gamma_1) = \gamma_2 \gamma_1 \boldsymbol{\sigma}
\end{aligned}$$

cioè

$$U^+(\gamma_1) U^+(\gamma_2) \boldsymbol{\sigma} U(\gamma_2) U(\gamma_1) = U^+(\gamma_2 \gamma_1) \boldsymbol{\sigma} U(\gamma_2 \gamma_1)$$

dunque,

$$\boldsymbol{\sigma} = U(\gamma_2) U(\gamma_1) U^+(\gamma_2 \gamma_1) \boldsymbol{\sigma} U(\gamma_2 \gamma_1) U^+(\gamma_1) U^+(\gamma_2)$$

Definiamo $V \doteq U(\gamma_2 \gamma_1) U^+(\gamma_1) U^+(\gamma_2)$, allora abbiamo $V \in SU(2)$ tale che $\boldsymbol{\sigma} = V^+ \boldsymbol{\sigma} V$. Scriviamo $V = a \sigma_0 + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, allora

$$0 = [\sigma_k, V] = b_i [\sigma_k, \sigma_i] = \varepsilon_{kij} b_i \sigma_j$$

dall'indipendenza dei σ_j si ottiene $\mathbf{b} = 0$. Ne segue che $V = a \sigma_0$, ma dovendo essere $\det V = 1$, si ha

$$V = \pm \mathbb{I}_2$$

da cui

$$U(\gamma_2 \gamma_1) U^+(\gamma_1) U^+(\gamma_2) = \pm \mathbb{I}_2$$

ossia

$$U(\gamma_2 \gamma_1) = \pm U(\gamma_2) U(\gamma_1)$$

Possiamo perciò affermare di aver trovato una **rappresentazione proiettiva** di $SO(3)$ sullo spazio \mathbb{C}^2 tramite il gruppo $SU(2)$.

La corrispondenza tra $SO(3)$ e $SU(2)$ è definita a meno del segno, infatti

$$\begin{aligned}
\phi &\mapsto \cos \frac{\phi}{2} - i \sin \phi (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\
\phi + 2\pi &\mapsto -\cos \frac{\phi}{2} + i \sin \phi (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})
\end{aligned}$$

Corrispondenza
da $SU(2)$
in $SO(3)$

Viceversa, dato un elemento $U \in SU(2)$, possiamo scrivere

$$U^+ \sigma_j U = a \sigma_0 + \sum_{l=1}^3 \Gamma_{jl} \sigma_l$$

dato che la traccia del primo membro è 0, $a = 0$ e perciò

$$U^+ \sigma_j U = \sum_{l=1}^3 \Gamma_{jl} \sigma_l$$

Calcoliamo l'aggiunto di ambedue i membri,

$$U^+ \sigma_j^+ U = \sum_{l=1}^3 \Gamma_{jl}^* \sigma_l^+$$

$$\sum_{l=1} \Gamma_{jl} \sigma_l = \sum_{l=1} \Gamma_{jl}^* \sigma_l$$

perciò $\Gamma_{jl} = \Gamma_{jl}^*$ e Γ è una matrice reale. Calcoliamo la traccia di ambo i membri della seguente equazione

$$U^+ \sigma_j U U^+ \sigma_k U = \sum_m \Gamma_{jm} \sigma_m \sum_l \Gamma_{kl} \sigma_l$$

abbiamo, per il primo membro

$$\text{Tr}(\sigma_j \sigma_k) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j) = 2\delta_{jk},$$

per il secondo membro,

$$\text{Tr}(\Gamma_{jm} \sigma_m \Gamma_{kl} \sigma_l) = 2\delta_{ml} \Gamma_{jm} \Gamma_{kl} = 2\Gamma_{jm} \Gamma_{km}$$

cioè

$$\Gamma \Gamma^t = \mathbb{I}_3$$

$\Gamma \in O(3)$. Inoltre, calcoliamo la traccia dei due membri della seguente equazione,

$$U^+ \sigma_1 U U^+ \sigma_2 U U^+ \sigma_3 U = \sum_m \Gamma_{1m} \sigma_m \sum_l \Gamma_{2l} \sigma_l \sum_l \Gamma_{2j} \sigma_j$$

abbiamo

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i &= 2i\varepsilon_{ijk} \sigma_k \\ \sigma_i \sigma_j \sigma_k - \sigma_j \sigma_i \sigma_k &= 2i\varepsilon_{ijk} \end{aligned}$$

ma

$$\begin{aligned} \sigma_j \sigma_i + \sigma_i \sigma_j &= 2\delta_{ij} \\ \sigma_j \sigma_i &= 2\delta_{ij} - \sigma_i \sigma_j \end{aligned}$$

cerco

$$2\sigma_i \sigma_j \sigma_k + 2\delta_{ij} \sigma_k = 2i\varepsilon_{ijk}$$

perciò

$$\text{Tr}(\sigma_i \sigma_j \sigma_k) = 2i\varepsilon_{ijk}$$

Ne segue che

$$\text{Tr}(\Gamma_{1m} \sigma_m \Gamma_{2l} \sigma_l \Gamma_{2j} \sigma_j) = 2i\varepsilon_{mlj} \Gamma_{1m} \Gamma_{2l} \Gamma_{2j}$$

da cui

$$1 = \varepsilon_{mlj} \Gamma_{1m} \Gamma_{2l} \Gamma_{2j} = \det \Gamma$$

sicché a ogni $U \in SU(2)$ si associa una rotazione. D'altra parte U e $-U$ generano la stessa Γ , perciò la corrispondenza tra $SU(2)$ e $SO(3)$ è 2 a 1.

Rivestimento universale

In definitiva, a ogni elemento di $SU(2)$ corrisponde **un** elemento di $SO(3)$, mentre a ogni elemento di $SO(3)$ corrispondono due elementi di $SU(2)$.

$SU(2)$ si dice **rivestimento universale** di $SO(3)$.

Proprietà topologiche di $SU(2)$ e $SO(3)$

$SU(2)$ è semplicemente connesso: infatti esso è - come visto sopra - topologicamente equivalente alla sfera unitaria quadridimensionale, \mathbb{S}^3 . D'altronde $SO(3)$ è parametrizzato dalla coppia (\mathbf{n}, φ) e, siccome

$$(\mathbf{n}, \varphi) = (\mathbf{n}, \varphi - 2\pi) = (-\mathbf{n}, -\varphi + 2\pi).$$

possiamo dire che $SO(3)$ è topologicamente equivalente alla sfera tridimensionale piena di raggio π (una rotazione essendo individuata dal vettore $\varphi \mathbf{n} \in \mathbb{R}^3$ di modulo $\varphi \in [0, \pi]$) in cui i punti della superficie diametralmente opposti sono identificati. Ne segue che $SO(3)$ non è semplicemente connesso.

VII.7 Composizione dei momenti angolari

VII.7.1 Il problema della composizione dei momenti angolari

Composizione classica dei momenti angolari

In meccanica classica sappiamo bene come si opera la composizione di due momenti angolari indipendenti \mathbf{M}_1 e \mathbf{M}_2 . Infatti, se $M_i \doteq |\mathbf{M}_i|$ abbiamo che il modulo del momento angolare totale, $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$, ha modulo M compreso tra $|M_1 - M_2|$ e $M_1 + M_2$.

Rilevanza del problema quantistico

Ora, in meccanica quantistica si pone un problema del tutto analogo che, evidentemente, risulta molto importante. Consideriamo ad esempio l'elettrone nell'atomo di idrogeno: esso ha un momento angolare orbitale \mathbf{M} dovuto al moto attorno al nucleo e un momento di intrinseco (lo spin) \mathbf{s} . In questo caso, è naturale chiedersi quali siano gli autovalori del momento angolare totale

$$\mathbf{J} = \mathbf{M} + \mathbf{s}$$

e del suo quadrato $J^2 \doteq |\mathbf{J}|^2$.

Scelta delle diagonalizzazioni simultanee

Consideriamo due momenti angolari **indipendenti** \mathbf{L}_1 e \mathbf{L}_2 (in unità di \hbar). Se \mathbf{L}_1 è definito su \mathcal{H}_1 e \mathbf{L}_2 è definito su \mathcal{H}_2 , allora il momento angolare composto $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ agisce su $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ (se si tratta di due momenti orbitali attengono a variabili dinamiche diverse, se invece uno è orbitale e l'altro di spin, uno agisce su \mathcal{H}_{orb} e l'altro su $\mathcal{H}_{\text{spin}}$).

Notiamo subito che ogni componente di \mathbf{L} commuta con ogni componente di \mathbf{L}_1 ed \mathbf{L}_2 . Allora le componenti di \mathbf{L} commutano con L_i^2 , perciò vale

$$[\mathbf{L}, L_i^2] = 0 \Rightarrow [L^2, L_i^2] = 0$$

d'altra parte è falso (a causa dei termini di interferenza) che le componenti di \mathbf{L}_1 ed \mathbf{L}_2 commutino con L^2 . In ogni caso è possibile diagonalizzare simultaneamente L^2, L_z, L_1^2, L_2^2 .

A questo scopo decomponiamo nel modo che segue ciascun autospazio simultaneo di L_1^2 e L_2^2 , $E(\ell_1, L_1^2) \otimes E(\ell_2, L_2^2)$.

Definizione del blocco $V_1 \otimes V_2$

In \mathcal{H}_i isoliamo l'autospazio relativo all'autovalore ℓ_i di L_i^2 , $E(\ell_i, L_i^2)$, e in esso blocchiamo tutti gli autovalori delle osservabili che completano $\{L_i^2, \mathbf{L}_i\}$, di modo da considerare la varietà $V_i \subset E(\ell_i, L_i^2)$ di dimensione $2\ell_i + 1$. Naturalmente, essendo le osservabili autoaggiunte e perciò chiuse, V_i è un sottospazio completo.

Andiamo allora a diagonalizzare \mathbf{L} e L^2 su $V_1 \otimes V_2$ che ha dimensione $(2\ell_1 + 1) \cdot (2\ell_2 + 1)$. Una base di tale spazio è - in modo ovvio - data dal prodotto tensore delle due basi:

$$|\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle = |\ell_1 m_1\rangle \otimes |\ell_2 m_2\rangle$$

Nello spazio $V_1 \otimes V_2$ dovremo trovare gli autovettori simultanei di L_1^2, L_2^2, L^2, L_z ,

$$|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$$

Si noti che l'autovalore m relativo a L_z va da $-\ell$ a ℓ . Infatti, $V_1 \otimes V_2$ è invariante per \mathbf{L} e perciò è invariante per L_+ e L_- , sicché trovato un $|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$ si trovano - in $V_1 \otimes V_2$ - tutti gli altri tramite gli operatori di salita e discesa.

Ora, il problema della diagonalizzazione del momento angolare composto si dirama in due questioni fondamentali:

- (i) determinazione dei valori di ℓ in funzione di quelli di ℓ_1 e ℓ_2 ;
- (ii) decomposizione dei vettori $|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$ sulla base formata dai vettori $|\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle$ (**coefficienti di Clebsch-Gordan**).

Autospazi di L_z

Occupiamoci di (i). In primo luogo vediamo che i vettori $|\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle$ sono autovettori di L_z all'autovalore $m \doteq m_1 + m_2$, infatti

$$\begin{aligned} L_z |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle &= (L_{z1} \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes L_{z2}) |\ell_1 m_1\rangle \otimes |\ell_2 m_2\rangle = \\ &= m_1 |\ell_1 m_1\rangle \otimes |\ell_2 m_2\rangle + m_2 |\ell_1 m_1\rangle \otimes |\ell_2 m_2\rangle = \\ &= (m_1 + m_2) |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle = m |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle \end{aligned}$$

Fissato m , la dimensione di $E(m, L_z)$ (intersecato con $V_1 \otimes V_2$!) è data dal numero di coppie ordinate (m_1, m_2) i cui elementi hanno somma m . Infatti, tutti i vettori del tipo $|\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle$, con $m_1 + m_2 = m$, appartengono a $E(m, L_z)$ e sono indipendenti. Viceversa se $v \in V_1 \otimes V_2$

appartiene a $E(m, L_z)$ allora, scritto

$$v = \sum_{m_1, m_2} a_{m_1 m_2} |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle$$

si ha

$$\begin{aligned} L_z \sum_{m_1, m_2} a_{m_1 m_2} |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle &= m \sum_{m_1, m_2} a_{m_1 m_2} |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle \\ \sum_{m_1, m_2} m a_{m_1 m_2} |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle &= \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) a_{m_1 m_2} |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle \end{aligned}$$

e gli unici valori di $a_{m_1 m_2}$ che non sono nulli sono quelli per cui $m_1 + m_2 = m$.

Caso $\ell = \ell_1 + \ell_2$ Il massimo valore di m che possiamo costruire si ha per $m_i = \ell_i$, cioè $m = \ell_1 + \ell_2$. L'autospazio di L_z a tale autovalore ha allora dimensione unitaria e questo implica che $|\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle$ è autovettore di L^2 (per il solito teorema su commutazione e non degenerazione...). Ora, $m \leq \ell$, sicché $\ell_1 + \ell_2 \leq \ell$, d'altra parte, $m = m_1 + m_2 \leq \ell_1 + \ell_2$, perciò

$$\ell = \max m \leq \ell_1 + \ell_2$$

e infine $|\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle$ è autovalore di L^2 all'autovalore dato dall'intero $\ell = \ell_1 + \ell_2$, cioè

$$\begin{aligned} L^2 |\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle &= (\ell_1 + \ell_2)(\ell_1 + \ell_2 + 1) |\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle \\ L_z |\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle &= (\ell_1 + \ell_2) |\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle \end{aligned}$$

Caso $\ell = \ell_1 + \ell_2 - 1$ Poniamo ora $m = \ell_1 + \ell_2 - 1$. Una base per $E(m, L_z)$ è data da

$$|\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2 - 1\rangle \quad |\ell_1 \ell_1 - 1; \ell_2 \ell_2\rangle$$

perciò dobbiamo trovare una combinazione lineare di questi due vettori che fornisca un autovettore di L^2 all'autovalore costruito tramite $\ell = \ell_1 + \ell_2$, cioè $\psi_1 \doteq |\ell_1 \ell_2 \ell = \ell_1 + \ell_2 m = \ell_1 + \ell_2 - 1\rangle = L_- |\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle$. Sia ψ_2 l'altro - unico - autovettore ortogonale a ψ_1 che ancora appartiene a $E(m, L_z)$. Si ha che $L^2 \psi_2 \in E(m, L_z)$, pertanto

$$L^2 \psi_2 = \alpha \psi_1 + \beta \psi_2$$

moltiplicando scalarmente ambo i membri per ψ_1 si ha

$$\alpha = (\psi_1, L^2 \psi_2) = (L^2 \psi_1, \psi_2) = 0$$

perciò $\psi_2 = |\ell_1 \ell_2 \ell = \ell_1 + \ell_2 - 1 m = \ell_1 + \ell_2 - 1\rangle$.

**Iterazione
dell'algoritmo**

Andiamo ancora avanti e poniamo $m = \ell_1 + \ell_2 - 2$. Stavolta la base di $E(m, L_z)$ è data da

$$|\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2 - 2\rangle \quad |\ell_1 \ell_1 - 1; \ell_2 \ell_2 - 1\rangle \quad |\ell_1 \ell_1 - 2; \ell_2 \ell_2\rangle$$

Con questi tre vettori deve essere possibile costruire tre combinazioni che forniscano gli stati a $\ell = \ell_1 + \ell_2$, $\ell = \ell_1 + \ell_2 - 1$ e $\ell = \ell_1 + \ell_2 - 2$. Il primo e il secondo si ottengono applicando L_- agli autovettori trovati precedentemente. Il terzo è semplicemente l'ortogonale ai due prodotti tramite L_- (che a loro volta sono ortogonali, come autovettori ad autovalori diversi della stessa osservabile). La dimostrazione che tale ortogonale è proprio il vettore cercato si compie come per il caso di sopra.

**Conclusione
dell'algoritmo**

Il procedimento prosegue fino a che $m = -(\ell_1 + \ell_2)$, tuttavia per $-|\ell_2 - \ell_1| \leq m \leq |\ell_2 - \ell_1|$ la degenerazione degli autospazi $E(m, L_z)$ resta costante:

$$\dim E(m, L_z) = 2 \min \{m_1, m_2\} + 1$$

Dimostriamolo. Sia $\ell_1 \leq \ell_2$ e sia $\ell_1 - \ell_2 \leq m \leq \ell_2 - \ell_1$. Vediamo in quanti modi diversi si può ottenere un tale m . Prendiamo

$$m_1 = -\ell_1, -\ell_1 + 1, \dots, \ell_1 - 1, \ell_1$$

e corrispondentemente $m_2 = m - m_1$, cioè

$$m_2 = m + \ell_1, m + \ell_1 - 1, \dots, m - \ell_1 + 1, m - \ell_1$$

che sono tutti valori permessi per m_2 essendo

$$m_2 \leq m + \ell_1 \leq \ell_2$$

$$m_2 \geq m - \ell_1 \geq -\ell_2$$

I modi possibili sono allora $2\ell_1 + 1$ e quanto avevamo preannunciato è dimostrato.

Considerazioni riassuntive

Riassumiamo:

- si parte dallo stato $|\ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle$ che è autovettore di L_z a $m = \ell_1 + \ell_2$ e di L^2 a $\ell = \ell_1 + \ell_2$;
- si applica L_- al vettore di sopra, andando ad ottenere $m = \ell_1 + \ell_2 - 1$ e $\ell = \ell_1 + \ell_2$;
- si calcola l'ortogonale del vettore di cui al punto precedente, andando a ottenere $m = \ell_1 + \ell_2 - 1$ e $\ell = \ell_1 + \ell_2 - 1$;
- si calcola ancora l'ortogonale andando a costruire $\ell = \ell_1 + \ell_2 - 2$;
- si prosegue finché $m_{\max} = |\ell_1 - \ell_2|$, cioè $\ell = |\ell_1 - \ell_2|$: qui si conclude perché non è possibile determinare un vettore ortogonale a tutti quelli già trovati con $m = |\ell_1 - \ell_2|$, perciò non esistono autovettori di L^2 a $|\ell_1 - \ell_2| - 1$, altrimenti la dimensione di $E(|\ell_1 - \ell_2|, L_z)$ sarebbe maggiore di $2 \min\{\ell_i\} + 1$.

Per chiarire meglio l'intero procedimento è forse meglio esaminare la seguente tabella

| m | ℓ | $\ell_1 + \ell_2$ | $\ell_1 + \ell_2 - 1$ | $\ell_1 + \ell_2 - 2$ | ... | $ \ell_1 - \ell_2 $ |
|-----------------------|--------|--|------------------------|--------------------------------|----------|---------------------|
| $\ell_1 + \ell_2$ | | $ \ell_1 \ell_1; \ell_2 \ell_2\rangle$ | — | — | ... | — |
| | | $\downarrow L_-$ | | | | |
| $\ell_1 + \ell_2 - 1$ | | ψ_1 | $\psi_2(\perp \psi_1)$ | — | ... | — |
| | | $\downarrow L_-$ | $\downarrow L_-$ | | ... | |
| $\ell_1 + \ell_2 - 1$ | | ψ_3 | ψ_4 | $\psi_5(\perp \psi_3, \psi_4)$ | ... | — |
| \vdots | | \vdots | \vdots | \vdots | \ddots | \vdots |
| $ \ell_1 - \ell_2 $ | | * | * | * | ... | * |
| \vdots | | \vdots | \vdots | \vdots | \ddots | \vdots |
| $- \ell_1 - \ell_2 $ | | * | * | * | ... | * |
| \vdots | | \vdots | \vdots | \vdots | \ddots | \vdots |
| $-(\ell_1 + \ell_2)$ | | * | — | — | ... | — |

In definitiva ℓ può assumere tutti i valori da $\ell_1 + \ell_2$ a $|\ell_1 - \ell_2|$ (risultato che ricalca in qualche modo quello classico), per cui gli autovettori simultanei di L_z e L^2 a ℓ_1 e ℓ_2 fissati sono del tipo

$$|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle, \quad -\ell \leq m \leq \ell, \quad |\ell_1 - \ell_2| \leq \ell \leq \ell_1 + \ell_2$$

Prima di concludere, verifichiamo che la base scritta sopra ha la giusta cardinalità, cioè $(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)$. Abbiamo, fissato $\ell_1 \leq \ell_2$

$$\sum_{\ell=\ell_2-\ell_1}^{\ell_1+\ell_2} (2\ell + 1) = (2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1).$$

Il procedimento che abbiamo seguito è il seguente: in \mathcal{H}_i abbiamo fissato un set completo di osservabili compatibili A_i, L_i^2, L_i ; si trattava di diagonalizzare L^2 ed L_z , ma questi venivano a commutare con A_i e L_i^2 , perciò, potevano essere diagonalizzati sugli autospazi simultanei agli autovalori di A_i e L_i^2 , cioè i sottospazi V_i di cui sopra. Su ogni $V_1 \otimes V_2$ di dimensione $(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)$ abbiamo determinato la base

$$|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$$

formata proprio da $(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)$ al variare di ℓ, m . Ne segue che su $V_1 \otimes V_2$, fissati ℓ, m si determina univocamente il vettore corrispondente. Perciò, partiti dal sistema completo $A_1, A_2, L_1^2, L_2^2, L_{1z}, L_{2z}$, abbiamo prodotto il sistema completo $A_1, A_2, L_1^2, L_2^2, L^2, L_z$.

VII.7.2 Coefficienti di Clebsch e Gordan

Impostazione del problema

Il secondo problema relativo alla composizione dei momenti angolari, che avevamo evidenziato nella sottosezione precedente, riguarda il passaggio dalla base $|\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle$ (data

dagli autovettori simultanei di $(L_1^2, L_{1z}, L_2^2, L_{2z})$, alla base $|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$ (data dagli autovettori simultanei di (L_1^2, L_2^2, L^2, L_z)).

Usando il fatto che $|\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle$ è un sistema completo, abbiamo

$$|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$$

perciò, i coefficienti che dobbiamo determinare sono i seguenti

$$\langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$$

Tali coefficienti, come anticipato, vengono detti di **Clebsch-Gordan**.

Nella sottosezione precedente, abbiamo visto che $|\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$ si otteneva dalla composizione lineare di vettori $|\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle$ tali che

$$\begin{aligned} |\ell_1 - \ell_2| &\leq \ell \leq \ell_1 + \ell_2 \\ m &= m_1 + m_2 \end{aligned}$$

perciò gli unici coefficienti di Clebsch-Gordan non nulli sono quelli che soddisfano alle due condizioni qui sopra.

I coefficienti di Clebsch-Gordan formano una matrice unitaria, essi sono inoltre definiti a meno di una fase: per convenzione si pone che essi siano **reali**. Dunque, i coefficienti della trasformazione di base inversa sono eguali a quelli di Clebsch-Gordan, cioè

$$\langle \ell_1 \ell_2 \ell m | \ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle = \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$$

La realtà e l'unitarietà comportano l'ortogonalità:

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell' m'\rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

Relazioni di ricorsione

Fissato ℓ, ℓ_1, ℓ_2 i coefficienti che differiscono in m_1 e m_2 sono legati da **relazioni di ricorsione**. Abbiamo

$$L_{\pm} |\ell_1 \ell_2 \ell m\rangle = (L_{\pm 1} + L_{\pm 2}) \sum_{m_1, m_2} |\ell_1 m_1; \ell_2 m_2\rangle \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle$$

da cui, sostituendo m_i con m'_i

$$\begin{aligned} \sqrt{\ell(\ell+1) - m^2 \mp m} |\ell_1 \ell_2 \ell m \pm 1\rangle &= \\ &= \sum_{m_1, m_2} \left(\sqrt{\ell_1(\ell_1+1) - m_1'^2 \mp m_1'} |\ell_1 m_1' \pm 1; \ell_2 m_2'\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\ell_2(\ell_2+1) - m_2'^2 \mp m_2'} |\ell_1 m_1'; \ell_2 m_2' \pm 1\rangle \right) \cdot \\ &\quad \cdot \langle \ell_1 m_1'; \ell_2 m_2' | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle \end{aligned}$$

Adesso moltiplichiamo a sinistra per $\langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 |$ e usiamo la ortonormalità, ne segue che i contributi non nulli a secondo membro sono possibili solo per

$$m_1 = m_1' \pm 1, m_2 = m_2'$$

per il primo addendo e

$$m_1 = m_1', m_2 = m_2' \pm 1$$

per il secondo addendo.

Ne abbiamo

$$\begin{aligned} &\sqrt{\ell(\ell+1) - m^2 \mp m} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \pm 1\rangle = \\ &= \sqrt{\ell_1(\ell_1+1) - (m_1 \mp 1)^2 \mp m_1 + 1} \langle \ell_1 m_1 \mp 1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle + \\ &\quad + \sqrt{\ell_2(\ell_2+1) - (m_2 \mp 1)^2 \mp m_2 + 1} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 \mp 1 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle \end{aligned}$$

cioè otteniamo la relazione di ricorsione seguente

$$\sqrt{\ell(\ell+1) - m^2 \mp m} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \pm 1\rangle =$$

$$= \sqrt{(\ell_1 \mp m_1 + 1)(\ell_1 \pm m_1)} \langle \ell_1 m_1 \mp 1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle + \\ + \sqrt{(\ell_2 \mp m_2 + 1)(\ell_2 \pm m_2)} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 \mp 1 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle$$

e la condizione di non annullamento diviene adesso

$$m_1 + m_2 = m \pm 1$$

**Rappresen-
tazione nel
piano $m_1 m_2$**

Si è soliti rappresentare le relazioni trovate in un piano $m_1 m_2$. La relazione di ricorsione prodotta da J_+ (segno in alto) ci dice che il coefficiente (m_1, m_2) è collegato ai coefficienti $(m_1 - 1, m_2)$ e $(m_1, m_2 - 1)$, laddove la relazione dovuta a J_- collega (m_1, m_2) a $(m_1 + 1, m_2)$ e $(m_1, m_2 + 1)$.

Fissiamo ℓ_1, ℓ_2 e ℓ . Allora

$$|m_1| \leq \ell_1, |m_2| \leq \ell_2, |m_1 + m_2| \leq \ell$$

Nel piano $m_1 m_2$ troviamo un contorno dato da un rettangolo tagliato ai due vertici in alto a destra e in basso a sinistra da due segmenti a 45° .

Se ci mettiamo nel vertice A possiamo applicare la relazione di ricorsione J_- e determinare il coefficiente di Clebsch-Gordan in B (in funzione di quello in A), dal momento che il terzo vertice è nullo (cade nella zona proibita). In questo modo, usando le relazioni di ricorsione si può procedere a ricoprire il reticolo e a determinare i coefficienti richiesti.

VII.8 Operatori tensoriali

VII.8.1 Ancora su rotazioni e momento angolare

A suo tempo abbiamo decomposto lo spazio degli stati in somma diretta di autospazi simultanei $E(k, \ell)$ al variare di k e ℓ che numerano gli autovalori di L^2 e di un sistema di osservabili che completano il set $\{L^2, L_z\}$. Ciascun autospazio $E(k, \ell)$ ha dimensione $2\ell + 1$ ed ha come base $|\ell m\rangle$ (dove ℓ è fissato, $|m| \leq \ell$ e non riportiamo l'etichetta k che è ininfluente ai fini dell'analisi del momento angolare).

**Funzioni
di Wigner**

Consideriamo l'operatore $U(R)$ che rappresenta la rotazione $R \in SO(3) \doteq (\mathbf{n}, \varphi)$ su \mathcal{H} . Vogliamo rappresentarne la matrice sulla base di cui sopra. Sappiamo che

$$U(R) = \exp(-i\varphi \mathbf{L} \cdot \mathbf{n})$$

perciò U è una funzione di L_1, L_2, L_3 : questi commutano con L^2 , perciò U commuta con L^2 e dunque $E(k, \ell)$ è U -invariante. Ne segue che dobbiamo solo calcolare i seguenti elementi di matrice

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R) = \langle \ell m' | \exp(-i\varphi \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}) | \ell m \rangle$$

questi ultimi sono anche chiamati **funzioni di Wigner**.

**Rappresen-
tazioni
irriducibili
del gruppo
delle rotazioni**

I blocchi $(2\ell + 1) \times (2\ell + 1)$ dati da $\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}$ sono anche chiamati **rappresentazioni irriducibili** di $U(R)$. Ciò sta a significare che $U(R)$ può essere ridotta al più nei blocchi diagonali dati dalle funzioni di Wigner su \mathcal{H} (cioè ciascun blocco di Wigner non può essere decomposto ulteriormente a blocchi).

Le matrici di rotazione caratterizzate da un fissato ℓ formano un gruppo. Infatti, l'insieme considerato contiene l'identità ($\varphi = 0$), ciascun elemento ammette inverso ($\varphi \rightarrow -\varphi$ a \mathbf{n} fissato), infine

$$\mathcal{D}_{m''m'}^{(\ell)}(R_1) \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R_2) = \mathcal{D}_{m''m}^{(\ell)}(R_1 R_2)$$

essendo

$$\sum_{m'} \langle \ell m'' | \exp(-i\varphi_1 \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}_1) | \ell m' \rangle \langle \ell m' | \exp(-i\varphi_2 \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}_2) | \ell m \rangle = \\ = \sum_{m'} \langle \ell m'' | U(R_1) U(R_2) | \ell m \rangle = \sum_{m'} \langle \ell m'' | U(R_1 R_2) | \ell m \rangle$$

Notiamo pure che ciascun blocco $\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R)$ è unitario, dunque

$$\left[\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R)\right]^{-1} = \left[\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R)\right]^{t*}$$

cioè

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R^{-1}) = \mathcal{D}_{mm'}^{(\ell)*}(R)$$

Per l'osservazione VII.2 abbiamo che

$$\mathcal{D}^{(\ell)}(R) = \exp\left(-i\varphi\mathbf{n} \cdot \mathbf{L}^{(\ell)}\right)$$

dove

$$\mathbf{L}^{(\ell)} = \left(L_i^{(\ell)}\right)_{\ell \in J_3}$$

e $L_i^{(\ell)}$ è la rappresentazione matriciale di L_i sullo spazio $E(k, \ell)$.

Si noti in particolare che per $\ell = 1$ ritroviamo

$$\mathcal{D}^{(1)} = \exp\left(-i\varphi\mathbf{n} \cdot \mathbf{L}^{(1)}\right)$$

Ora, troviamo $S \in GL(3, \mathbb{C})$ tale che $S^{-1}iL_i^{(1)}S = L_i \in \mathcal{M}(3, 3; \mathbb{R})$ dove $[L_i]_{jk} = \varepsilon_{ikj}$. Infatti, basta riscrivere gli operatori $L_i^{(\ell)}$ (che abbiamo ricavato nella base $\psi_{11}, \psi_{10}, \psi_{1-1}$) nella base

$$i\frac{\psi_{11} - \psi_{1-1}}{\sqrt{2}}, \frac{\psi_{11} + \psi_{1-1}}{\sqrt{2}}, -i\psi_0$$

i calcoli sono i seguenti

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ i & 0 & i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dunque,

$$\mathcal{D}(R) = \exp\left(-i\varphi\mathbf{n} \cdot \mathbf{L}^{(1)}\right) = \exp\left(\varphi\mathbf{n} \cdot S\mathbf{L}S^{-1}\right) = S \exp\left(\varphi\mathbf{n} \cdot \mathbf{L}\right) S^{-1} = SRS^{-1}$$

Perciò la rappresentazione sul sottospazio a $\ell = 1$ delle rotazioni riporta l'usuale rappresentazione di $SO(3)$ su \mathbb{R}^3 .

Esempio Una rotazione del sistema di riferimento R porta lo stato $|\ell m\rangle$ nello stato $U(R)|\ell m\rangle$: vogliamo calcolare la probabilità di transizione di $|\ell m\rangle$ nel suo ruotato secondo R . Abbiamo

$$U(R)|\ell m\rangle = \sum_{m'} |\ell m'\rangle \langle \ell m'| U(R)|\ell m\rangle = \sum_{m'} |\ell m'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R)$$

visto che U ha elementi di matrice non nulli solo su stati con eguale ℓ . Perciò

$$|\langle \ell m| U(R)|\ell m\rangle|^2 = \left|\mathcal{D}_{mm}^{(\ell)}(R)\right|^2$$

Si trova pure che $\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R)$ è l'ampiezza della probabilità di transizione dal ruotato secondo R di $|\ell m\rangle$ in $|\ell m'\rangle$.

Angoli di Eulero Dallo studio del corpo rigido in meccanica classica, conosciamo la rappresentazione delle rotazioni tramite gli angoli di Eulero, di modo che, se (α, β, γ) sono gli angoli di Eulero (vedi corso di Meccanica Analitica) associati a R , allora

$$U(R) \doteq U(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-iL_z\alpha) \exp(-iL_y\beta) \exp(-iL_z\gamma)$$

dunque

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle \ell m' | \exp(-iL_z\alpha) \exp(-iL_y\beta) \exp(-iL_z\gamma) | \ell m \rangle = \\ &= e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} \langle \ell m' | \exp(-iL_y\beta) | \ell m \rangle \end{aligned}$$

Si conclude allora che l'unica parte non banale della rotazione è quella centrale e si passa a definire la matrice

$$d_{m'm}^{(\ell)} = \langle \ell m' | \exp(-iL_y\beta) | \ell m \rangle.$$

**Armoniche
sferiche e
matrici di
rotazione**

Consideriamo l'autovettore della posizione $|\mathbf{n}\rangle$. Vogliamo trovare R tale che

$$|\mathbf{n}\rangle = U(R) |\mathbf{z}\rangle$$

Se $\mathbf{n} = (\theta, \varphi)$, allora

$$U(R) = U(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0)$$

Usando la relazione di completezza

$$|\mathbf{n}\rangle = \sum_{\ell, m} U(R) |\ell m\rangle \langle \ell m | \mathbf{z}\rangle$$

A questo punto, moltiplichiamo a destra per il bra $\langle \ell' m' |$, otteniamo

$$\begin{aligned} \langle \ell' m' | \mathbf{n}\rangle &= \sum_{\ell, m} \langle \ell' m' | U(R) |\ell m\rangle \langle \ell m | \mathbf{z}\rangle = \sum_m \langle \ell' m' | U(R) | \ell' m\rangle \langle \ell' m | \mathbf{z}\rangle = \\ &= \sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell')}(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0) \langle \ell' m | \mathbf{z}\rangle \end{aligned}$$

Per semplicità di notazione, riscriviamo senza indice su ℓ

$$\langle \ell m' | \mathbf{n}\rangle = \sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0) \langle \mathbf{z} | \ell m\rangle^*$$

ma

$$\langle \mathbf{z} | \ell m\rangle = \psi_{\ell m}(q_1 = 0, q_2 = 0, q_3 = 1) = Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)|_{\theta=0}$$

Notiamo, inoltre, che $x|\mathbf{z}\rangle = y|\mathbf{z}\rangle = 0$, da cui $L_z|\mathbf{z}\rangle = 0$, perciò $|\mathbf{z}\rangle$ è autovettore di L_z con $m = 0$.

$$\langle \mathbf{z} | \ell m\rangle = Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)|_{\theta=0} \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_{\ell}(\cos\theta)|_{\cos\theta=0} \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \delta_{m0}$$

Infine,

$$\begin{aligned} Y_{\ell}^{m'*}(\theta, \varphi) &= \sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0) \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \delta_{m0} = \\ &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \mathcal{D}_{m'0}^{(\ell)}(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0) \end{aligned}$$

In definitiva,

$$\mathcal{D}_{m0}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma = 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell}^{m*}(\beta, \alpha)$$

**Coefficienti di
Clebsch-Gordan
e matrici di
rotazione**

La composizione del momento angolare può essere, anch'essa, discussa dal punto di vista delle matrici di rotazione. La composizione $\ell_1 \otimes \ell_2$ era decomponibile come $(\ell_1 + \ell_2) \oplus (\ell_1 + \ell_2 - 1) \oplus \dots \oplus |\ell_1 - \ell_2|$. Ne segue che $\mathcal{D}^{(\ell_1)} \otimes \mathcal{D}^{(\ell_2)}$ si decompone nei blocchi $\mathcal{D}^{(\ell_1 + \ell_2)} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^{|\ell_1 - \ell_2|}$. Inoltre, vale la seguente

**Proposizione
VII.4 (serie
di Clebsch-
Gordan)**

Vale la seguente formula

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(\ell_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(\ell_2)}(R) &= \sum_{\ell=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \sum_{|m|, |m'| \leq \ell} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m\rangle \cdot \\ &\cdot \langle \ell_1 m'_1; \ell_2 m'_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m'\rangle \mathcal{D}_{mm'}^{(\ell)}(R) \end{aligned}$$

Dimostrazione Cominciamo con l'esaminare il primo membro

$$\begin{aligned} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | U(R) | \ell_1 m'_1; \ell_2 m'_2 \rangle &= \langle \ell_1 m_1 | U(R) | \ell_2 m_2 \rangle \langle \ell_1 m'_1 | U(R) | \ell_2 m'_2 \rangle = \\ &= \mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(\ell_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(\ell_2)}(R) \end{aligned}$$

Lo stesso elemento di matrice si può calcolare usando la completezza del sistema $|\ell m\rangle$, abbiamo, ricordando le proprietà degli elementi di matrice di $U(R)$ e dei coefficienti di Clebsch-Gordan

$$\begin{aligned} &\langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | U(R) | \ell_1 m'_1; \ell_2 m'_2 \rangle = \\ &= \sum_{\ell', m, m'} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle \langle \ell_1 \ell_2 \ell m | U(R) | \ell_1 \ell_2 \ell' m' \rangle \langle \ell_1 \ell_2 \ell' m' | \ell_1 m'_1; \ell_2 m'_2 \rangle = \\ &= \sum_{\ell=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \sum_{|m|, |m'| \leq \ell} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle \langle \ell_1 \ell_2 \ell m | U(R) | \ell_1 \ell_2 \ell m' \rangle \langle \ell_1 \ell_2 \ell m' | \ell_1 m'_1; \ell_2 m'_2 \rangle = \\ &= \sum_{\ell=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \sum_{|m|, |m'| \leq \ell} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle \mathcal{D}_{mm'}^{(\ell)}(R) \langle \ell_1 \ell_2 \ell m' | \ell_1 m'_1; \ell_2 m'_2 \rangle \end{aligned}$$

(c.v.d.)

Integrale di tre armoniche sferiche

Infine, un'applicazione. Ricordando la connessione tra matrici di rotazione e armoniche sferiche ricavata sopra, abbiamo, posto $m'_1 = m'_2 = 0$, si ha $m' = m'_1 + m'_2 = 0$

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{\sqrt{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}} Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta, \varphi) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta, \varphi) &= \sum_{\ell} \sum_m \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle \cdot \\ &\cdot \langle \ell_1 0; \ell_2 0 | \ell_1 \ell_2 \ell 0 \rangle \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = \end{aligned}$$

da cui, moltiplicando ambo i membri per $Y_{\ell'}^{m'*}$ e integrando sull'angolo solido,

$$\int d\Omega Y_{\ell'}^{m'*}(\theta, \varphi) Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta, \varphi) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell+1)}} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell' m' \rangle \langle \ell_1 \ell_2 \ell' 0 | \ell_1 0; \ell_2 0 \rangle$$

che ritroveremo come caso particolare del **teorema di Wigner-Eckart**.

VII.8.2 Tensori cartesiani, tensori irriducibili e tensori sferici

Introduzione

In precedenza ci siamo occupati degli operatori scalari e degli operatori vettoriali mettendo in evidenza che i primi commutano con le componenti del momento angolare, mentre i secondi rispettano le regole di commutazione

$$[L_i, V_j] = i\varepsilon_{ijk} V_k$$

Abbiamo anche messo in evidenza come il comportamento di \mathbf{V} sotto rotazione sia univocamente determinato dalle regole di commutazione scritte.

In questa sezione estenderemo il concetto di osservabile scalare o vettoriale a quello di **osservabile tensoriale**.

Tensori cartesiani

In fisica classica è usuale porre la definizione di tensore $T_{i_1 \dots i_r}$ in analogia con la definizione di vettore. $T_{i_1 \dots i_r}$ si dice **tensore cartesiano** se, ruotando il sistema di riferimento tramite $R \in SO(3)$, $T_{i_1 \dots i_r}$ trasforma come segue

$$T_{i_1 \dots i_r} \rightarrow \sum_{i'_1} \dots \sum_{i'_r} R_{i_1 i'_1} \dots R_{i_r i'_r} T_{i'_1 \dots i'_r}$$

Il numero r di indici si dice **rango** del tensore.

Esempio: tensore diadico di rango 2

Il più semplice tensore di rango 2 è il tensore **diadico**, formato tramite le componenti di due vettori \mathbf{A} e \mathbf{B} , si ha

$$T_{ij} \doteq A_i B_j$$

Tanto per familiarizzare, vediamo che si tratta effettivamente di un tensore. Trasformando lo

spazio per rotazione R , si ha

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &\rightarrow R\mathbf{A} \iff A_i \rightarrow R_{ii'} A_{i'} \\ \mathbf{B} &\rightarrow R\mathbf{B} \iff B_j \rightarrow R_{jj'} B_{j'}\end{aligned}$$

perciò

$$T_{ij} \rightarrow R_{ii'} A_{i'} R_{jj'} B_{j'} = R_{ii'} R_{jj'} A_{i'} B_{j'}$$

dove si è ripresa la convenzione di Einstein sugli indici ripetuti.

Tensori riducibili

Il problema che si ha utilizzando i tensori cartesiani è che essi sono **riducibili**, cioè, possono essere decomposti in altri oggetti che trasformano diversamente sotto rotazione. Vediamo l'esempio del tensore diadico, esso può essere riscritto come

$$A_i B_j = \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}}{3} \delta_{ij} + \frac{A_i B_j - A_j B_i}{2} + \left(\frac{A_i B_j + A_j B_i}{2} - \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}}{3} \delta_{ij} \right)$$

sicché si decompone nella somma di tre addendi. Il primo è uno scalare. Il secondo è un tensore antisimmetrico, che può essere anche visto come $\varepsilon_{ijk} (\mathbf{A} \times \mathbf{B})_k$ e che, perciò, è costituito da tre componenti indipendenti. Il terzo addendo è un tensore simmetrico stracciato (a traccia nulla), esso ha $5 = 6 - 1$ componenti indipendenti. In questo modo abbiamo che

$$3 \times 3 = 1 + 3 + 5$$

dove gli ultimi tre numeri sono le molteplicità di oggetti con momento angolare $\ell = 0, 1, 2$, laddove a primo membro leggiamo la combinazione di due $\ell = 1$, cosicché ritroviamo (per ora piuttosto misteriosamente) la legge di composizione dei momenti angolari.

L'ultima annotazione suggerisce che il tensore diadico sia decomponibile in tensori che trasformano come le sfere armoniche con $\ell = 0, 1, 2$.

Un esempio per motivare la definizione

Siamo giunti al momento di chiarirci le idee andando a introdurre i **tensori sferici**. Esaminiamo un esempio, allo scopo di motivare la definizione che daremo tra poco. Supponiamo di prendere l'armonica sferica $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, che possiamo scrivere come $Y_\ell^m(\mathbf{n})$ se \mathbf{n} è il versore individuato da (θ, φ) . Adesso sostituiamo \mathbf{n} con un vettore \mathbf{V} . Il risultato è che abbiamo ottenuto un tensore sferico di rango k (pedice che usiamo al posto di ℓ), con numero quantico magnetico q (indice che usiamo al posto di m):

$$T_q^{(k)} = Y_{\ell=k}^{m=q}(\mathbf{V})$$

Nel caso in cui $k = 1$ abbiamo

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \rightarrow T_0^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} V_z$$

avendo sostituito $z/r = n_z$ con V_z . Analogamente

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}r} \rightarrow T_{\pm 1}^{(1)} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{V_x \pm iV_y}{\sqrt{2}}$$

I tensori $T_q^{(k)}$ sono irriducibili, allo stesso modo in cui lo erano le armoniche sferiche Y_ℓ^m . Vediamo come trasformano i tensori sferici così introdotti. Come sappiamo l'autoket $|\mathbf{n}\rangle$ trasforma come

$$|\mathbf{n}\rangle \rightarrow U(R) |\mathbf{n}\rangle \doteq |\mathbf{n}'\rangle$$

Vogliamo esaminare come si esprime $Y_\ell^m(\mathbf{n}') = \langle \mathbf{n}' | \ell m \rangle$ in termini di $Y_\ell^m(\mathbf{n})$. Abbiamo

$$U(R^{-1}) |\ell m\rangle = \sum_{m'} |\ell m'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R^{-1})$$

moltiplicando per il bra $\langle \mathbf{n} |$, troviamo

$$Y_\ell^m(\mathbf{n}') = \langle \mathbf{n}' | \ell m \rangle = \sum_{m'} Y_\ell^{m'}(\mathbf{n}) \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(R^{-1})$$

Allora, se esiste un operatore che agisce come $Y_\ell^m(\mathbf{V})$ è ragionevole che trasformi come

$$U^+(R) Y_\ell^m(\mathbf{V}) U(R) = \sum_{m'} Y_\ell^{m'}(\mathbf{V}) \mathcal{D}_{mm'}^{(\ell)*}(R)$$

Definizione di tensore sferico

Siamo adesso in grado di porre la seguente fondamentale

Definizione VII.1

Un tensore sferico di rango k con $(2k+1)$ componenti è un oggetto che trasforma secondo la legge

$$U^+(R) T_q^{(k)} U(R) = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{qq'}^{(k)*}(R) T_{q'}^{(k)}$$

o, equivalentemente,

$$U(R) T_q^{(k)} U^+(R) = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(R) T_{q'}^{(k)}$$

Come si vede $Y_\ell^m(\mathbf{V})$ è un tensore sferico, ma non tutti i tensori sferici sono di questo tipo.

Commutatori e tensori sferici

Come per le osservabili scalari e vettoriali, la definizione può essere equivalentemente riscritta in termini del commutatore con il momento angolare. A questo scopo, scriviamo al primo ordine ambo i membri della legge di trasformazione,

$$\left(1 + \frac{i\varepsilon}{\hbar} \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}\right) T_q^{(k)} \left(1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}\right) = \sum_{q'=-k}^k \langle k q' | 1 + \frac{i\varepsilon}{\hbar} \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} | k q \rangle T_{q'}^{(k)}$$

$$\left[\mathbf{M} \cdot \mathbf{n}, T_q^{(k)}\right] = \sum_{q'=-k}^k \langle k q' | \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} | k q \rangle T_{q'}^{(k)}$$

Specificando i commutatori per M_z, M_\pm ,

$$\left[M_z, T_q^{(k)}\right] = \hbar q T_q^{(k)}$$

$$\left[M_\pm, T_q^{(k)}\right] = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} T_{q\pm 1}^{(k)}$$

Operatori scalari

Gli operatori scalari commutano con le tre componenti del momento angolare, quindi sono operatori tensoriali sferici di rango $k=0$.

Operatori vettoriali

Gli operatori vettoriali sono tensori sferici di rango $k=1$, una volta che se ne riscrivano le componenti nelle combinazioni lineari dettate dalle armoniche Y_1^m :

$$V_{q=0} = V_z$$

$$V_{q=1} = -\frac{V_x + iV_y}{\sqrt{2}}$$

$$V_{q=-1} = \frac{V_x - iV_y}{\sqrt{2}}$$

VII.8.3 Prodotto di tensori

Un modo sistematico per costruire prodotti di tensori è dato dal seguente

Teorema VII.8

Siano $X_{q_1}^{(k_1)}$ e $Z_{q_2}^{(k_2)}$ tensori sferici irriducibili di rango k_1 e k_2 , rispettivamente. Allora

$$T_q^{(k)} = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle X_{q_1}^{(k_1)} Z_{q_2}^{(k_2)}$$

è un tensore sferico (irriducibile) di rango k .

Dimostrazione

Ci basta mostrare che $T_q^{(k)}$ trasforma secondo la legge specificata nella sottosezione precedente.

$$U^+(R) T_q^{(k)} U(R) = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle \cdot U^+(R) X_{q_1}^{(k_1)} U(R) U^+(R) Z_{q_2}^{(k_2)} U(R)$$

$$= \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle \cdot \sum_{q'_1} \mathcal{D}_{q'_1 q_1}^{(k_1)} (R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} \sum_{q'_2} \mathcal{D}_{q'_2 q_2}^{(k_2)} (R^{-1}) Z_{q'_2}^{(k_2)}$$

usiamo allora la serie di Clebsch-Gordan ricavata prima

$$\mathcal{D}_{q'_1 q_1}^{(k_1)} \mathcal{D}_{q'_2 q_2}^{(k_2)} = \sum_{k''} \sum_{q'} \sum_{q''} \langle k_1 q'_1; k_2 q'_2 | k_1 k_2 k'' q' \rangle \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k'' q'' \rangle \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')}$$

perciò

$$U^+ (R) T_q^{(k)} U (R) = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \sum_{k''} \sum_{q'} \sum_{q''} \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle \cdot \langle k_1 q'_1; k_2 q'_2 | k_1 k_2 k'' q' \rangle \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k'' q'' \rangle \cdot \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')} (R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)}$$

che diventa

$$U^+ (R) T_q^{(k)} U (R) = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \sum_{k''} \sum_{q'} \sum_{q''} \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle \cdot \langle k_1 q'_1; k_2 q'_2 | k_1 k_2 k'' q' \rangle \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k'' q'' \rangle \cdot \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')} (R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)}$$

per l'ortogonalità dei coefficienti di Clebsch-Gordan

$$\sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle \langle k_1 q_1; k_2 q_2 | k_1 k_2 k'' q'' \rangle = \delta_{kk''} \delta_{qq''}$$

da cui

$$\begin{aligned} U^+ (R) T_q^{(k)} U (R) &= \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \sum_{k''} \sum_{q'} \sum_{q''} \delta_{kk''} \delta_{qq''} \langle k_1 q'_1; k_2 q'_2 | k_1 k_2 k'' q' \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')} (R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)} \\ &= \sum_{q'} \left(\sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \langle k_1 q'_1; k_2 q'_2 | k_1 k_2 k q' \rangle X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)} \right) \mathcal{D}_{q' q}^{(k)} (R^{-1}) = \\ &= \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} \mathcal{D}_{q' q}^{(k)} (R^{-1}) = \sum_{q'} \mathcal{D}_{qq'}^{(k)*} (R) T_q^{(k)} \end{aligned}$$

(c.v.d.)

Ne viene che possiamo costruire tensori di più alto o basso ordine moltiplicando due altri tensori. Inoltre, il modo in cui si costruisce il prodotto di tensori è del tutto analogo a quello in cui si compongono due momenti angolari, visto che compaiono anche gli stessi coefficienti di Clebsch-Gordan.

VII.8.4 Il teorema di Wigner-Eckart

Siamo adesso in grado di dimostrare un risultato fondamentale nella teoria del momento angolare, come nell'intero impianto della meccanica quantistica: il teorema di Wigner-Eckart. Questo teorema è molto utile quando si vadano a calcolare elementi di matrice di operatori tensoriali tra autovettori del momento angolare. Alcuni di questi elementi di matrice sono nulli per ragioni intrinseche (simmetrie...), chiameremo **regole di selezione** condizioni necessarie affinché taluni elementi di matrice detti risultino non nulli. Ritroveremo le regole di selezione più avanti (per esempio nella teoria delle perturbazioni ai livelli energetici).

Teorema VII.9 (*m selection rule*)

Se $m' \neq q + m$, allora

$$\langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle = 0$$

Dimostrazione Usiamo le regole di commutazione tra M_z e $T_q^{(k)}$. Abbiamo

$$\left[M_z, T_q^{(k)} \right] = \hbar q T_q^{(k)}$$

da cui

$$\langle \alpha' \ell' m' | \left[M_z, T_q^{(k)} \right] | \alpha \ell m \rangle = \hbar q \langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle$$

Valutando il primo membro,

$$\hbar (m' - m) \langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle = \hbar q \langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle$$

perciò

$$(m' - m - q) \langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle = 0$$

sicché, se $m' \neq m + q$ si ha

$$(c.v.d.) \quad \langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle = 0$$

Ma veniamo al più importante risultato di questo capitolo

Teorema VII.10 (di Wigner-Eckart)

L'elemento di matrice di un operatore tensoriale rispetto ad autostati del momento angolare soddisfa l'equazione

$$\langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle = \langle \ell m; k q | \ell k \ell' m' \rangle \frac{\langle \alpha' \ell' || T^{(k)} || \alpha \ell \rangle}{\sqrt{2\ell + 1}}$$

dove l'elemento di matrice ridotto $\langle \alpha' \ell' || T^{(k)} || \alpha \ell \rangle$ non dipende né da m né da m' .

Osservazioni sull'enunciato

Prima di procedere alla dimostrazione, alcune osservazioni. L'elemento di matrice è dato dal prodotto di due termini: il primo è il coefficiente di Clebsch-Gordan per comporre i momenti angolari ℓ e k , ottenendo ℓ' . Esso dunque dipende solo dalla geometria, i.e., dall'orientazione dell'asse z ; il secondo fattore dipende dalla dinamica, dal momento che vi compare l'etichetta α (tipicamente l'energia, lo vedremo in seguito), inoltre, è completamente indipendente dai numeri quantici magnetici. Ne segue anche che, per valutare

$$\langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle$$

al variare di m, m', q' basta conoscerne uno per avere il valore dell'elemento di matrice ridotto (gli altri sono tutti proporzionali, con un fattore di proporzionalità geometrico).

Veniamo alla

Dimostrazione Abbiamo

$$\langle \alpha' \ell' m' | \left[M_{\pm}, T_q^{(k)} \right] | \alpha \ell m \rangle = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha' \ell' m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha \ell m \rangle$$

D'altronde, valutando direttamente il primo membro

$$\begin{aligned} & \sqrt{(\ell' \pm m')(\ell' \mp m' + 1)} \langle \alpha' \ell' m' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle = \\ & = \sqrt{(\ell \pm m)(\ell \mp m + 1)} \langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \pm 1 \rangle + \\ & + \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha' \ell' m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha \ell m \rangle \end{aligned} \quad (VII.26)$$

Ricordiamo le regole di ricorsione per i coefficienti di Clebsch-Gordan

$$\begin{aligned} & \sqrt{(\ell \mp m + 1)(\ell \pm m)} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \pm 1 \rangle = \\ & = \sqrt{(\ell_1 \mp m_1 + 1)(\ell_1 \pm m_1)} \langle \ell_1 m_1 \mp 1; \ell_2 m_2 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle + \\ & + \sqrt{(\ell_2 \mp m_2 + 1)(\ell_2 \pm m_2)} \langle \ell_1 m_1; \ell_2 m_2 \mp 1 | \ell_1 \ell_2 \ell m \rangle \end{aligned}$$

In queste operiamo i seguenti cambiamenti di notazione, $\ell \rightarrow \ell', m \rightarrow m', \ell_1 \rightarrow \ell, m_1 \rightarrow m, \ell_2 \rightarrow k$ e $m_2 \rightarrow q$ abbiamo

$$\begin{aligned} & \sqrt{(\ell' \mp m' + 1)(\ell' \pm m')} \langle \ell m; k q | \ell k \ell' m' \pm 1 \rangle = \\ & = \sqrt{(\ell \mp m + 1)(\ell \pm m)} \langle \ell m \mp 1; k q | \ell k \ell' m' \rangle + \end{aligned} \quad (VII.27)$$

$$+\sqrt{(k \mp q + 1)(k \pm q)} \langle \ell m; k q \mp 1 | \ell k \ell' m' \rangle$$

Confrontiamo (VII.26) con (VII.27). Sono entrambe del tipo

$$\sum_j a_{ij} x_j = 0$$

con gli stessi coefficienti a_{ij} . Abbiamo

$$\sum_j a_{ij} x_j = 0 \quad \sum_j a_{ij} y_j = 0$$

Abbiamo esaminato il sistema che porta ai coefficienti di Clebsch-Gordan e abbiamo visto che fissandone uno tutti gli altri risultano determinati (date opportune scelte di fase). Dunque, siccome i due sistemi sono lineari ed omogenei, ammettono soluzioni proporzionali

$$x_j = c y_j$$

dove il coefficiente c dipende dai soli dati iniziali della ricorsione e perciò è indipendente da m, m', q (c non dipende dall'indice j , perciò calcolatolo in uno qualsiasi dei valori della tripletta m, m', q resta fissato per tutte le altre). In definitiva, data la corrispondenza tra $\langle \alpha' \ell' m' | T_{q\pm 1}^{(k)} | \alpha \ell m \rangle$ e $\langle \ell m; k q \pm 1 | \ell k \ell' m' \rangle$ (elementi con lo stesso a_j) abbiamo

$$\langle \alpha' \ell' m' | T_{q\pm 1}^{(k)} | \alpha \ell m \rangle = c \langle \ell m; k q \pm 1 | \ell k \ell' m' \rangle$$

(c.v.d.) che corrisponde alla tesi.

Corollario VII.1 (m, ℓ selection rules)

Se

$$\langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle \neq 0$$

allora

$$\begin{aligned} |\ell - k| &\leq \ell' \leq \ell + k \\ m' &= m + q \end{aligned}$$

Dimostrazione

Il coefficiente di Clebsch-Gordan proporzionale a $\langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle$ è, dal teorema di Wigner-Eckart, quello corrispondente alla addizione di ℓ e k a dare ℓ' , perciò, se l'elemento di matrice è non nullo, allora il coefficiente è non nullo e si ha che

(c.v.d.)
$$|\ell - k| \leq \ell' \leq \ell + k.$$

VII.8.5 Operatori vettoriali e teorema di proiezione

Consideriamo un operatore vettoriale V_q , esso è un tensore sferico di rango 1. Le regole di selezione sono

$$\langle \alpha' \ell' m' | T_q^{(k)} | \alpha \ell m \rangle \neq 0 \Rightarrow m' - m = q; |\ell - 1| \leq \ell' \leq \ell + 1$$

Nel caso in cui $\ell' = \ell$ il teorema di Wigner-Eckart assume una forma particolarmente semplice:

Teorema VII.11 (di proiezione)

Se V_q è un operatore vettoriale (tensoriale sferico di rango 1), allora

$$\langle \alpha' \ell m' | V_q | \alpha \ell m \rangle = \frac{\langle \alpha' \ell m | \mathbf{M} \cdot \mathbf{V} | \alpha \ell m \rangle}{\hbar^2 \ell (\ell + 1)} \langle \ell m' | M_q | \ell m \rangle$$

dove, per $\mathbf{A} \doteq \mathbf{M}, \mathbf{V}$ si pone

$$A_{q=\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (A_x \pm i A_y) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} A_{\pm}, \quad A_{q=0} = A_z$$

Dimostrazione

Notiamo anzitutto che

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{V} = M_0 V_0 - M_{+1} V_{-1} - M_{-1} V_1$$

perciò

$$\begin{aligned}
\langle \alpha' \ell m | \mathbf{M} \cdot \mathbf{V} | \alpha \ell m \rangle &= \langle \alpha' \ell m | M_0 V_0 - M_{+1} V_{-1} - M_{-1} V_1 | \alpha \ell m \rangle = \\
&= \langle \alpha' \ell m | M_z V_0 + 1/\sqrt{2} M_+ V_{-1} - 1/\sqrt{2} M_- V_1 | \alpha \ell m \rangle = \\
&= m' \hbar \langle \alpha' \ell m | V_0 | \alpha \ell m \rangle + \\
&\quad + \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)} \langle \alpha' \ell m-1 | V_{-1} | \alpha \ell m \rangle + \\
&\quad - \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)} \langle \alpha' \ell m+1 | V_1 | \alpha \ell m \rangle \\
&= c_{\ell m} \langle \alpha' \ell || \mathbf{V} || \alpha \ell \rangle
\end{aligned}$$

dove $c_{\ell m}$ non dipende da α', α e dove si è usato il teorema di Wigner-Eckart. Inoltre, i $c_{\ell m}$ sono indipendenti da m , visto che $\mathbf{M} \cdot \mathbf{V}$ è un operatore scalare. Dunque, $c_{\ell m} \doteq c_\ell$. Ora, siccome i c_ℓ non dipendono né da \mathbf{V} né da α' possiamo porre $\mathbf{V} = \mathbf{M}$ e $\alpha' = \alpha$ per calcolarli:

$$\langle \alpha \ell m | M^2 | \alpha \ell m \rangle = c_\ell \langle \alpha \ell || \mathbf{M} || \alpha \ell \rangle$$

Dividendo membro a membro le due equazioni trovate

$$\frac{\langle \alpha' \ell m | \mathbf{M} \cdot \mathbf{V} | \alpha \ell m \rangle}{\langle \alpha \ell m | M^2 | \alpha \ell m \rangle} = \frac{\langle \alpha' \ell || \mathbf{V} || \alpha \ell \rangle}{\langle \alpha \ell || \mathbf{M} || \alpha \ell \rangle}$$

Ancora dal teorema di Wigner-Eckart,

$$\frac{\langle \alpha' \ell m' | V_q | \alpha \ell m \rangle}{\langle \alpha \ell m' | M_q | \alpha \ell m \rangle} = \frac{\langle \alpha' \ell || \mathbf{V} || \alpha \ell \rangle}{\langle \alpha \ell || \mathbf{M} || \alpha \ell \rangle}$$

sicché

$$\frac{\langle \alpha' \ell m' | V_q | \alpha \ell m \rangle}{\langle \alpha \ell m' | M_q | \alpha \ell m \rangle} = \frac{\langle \alpha' \ell m | \mathbf{M} \cdot \mathbf{V} | \alpha \ell m \rangle}{\langle \alpha \ell m | M^2 | \alpha \ell m \rangle}$$

perciò

$$(c.v.d.) \quad \langle \alpha' \ell m' | V_q | \alpha \ell m \rangle = \frac{\langle \alpha' \ell m | \mathbf{M} \cdot \mathbf{V} | \alpha \ell m \rangle}{\hbar^2 \ell (\ell + 1)} \langle \ell m' | M_q | \ell m \rangle$$

**Regole di
selezione per
gli operatori
vettoriali**

Come applicazione del teorema di Wigner-Eckart discuteremo brevemente le regole di selezione sugli elementi di matrice di operatori vettoriali.

Si tratta di calcolare

$$\langle \alpha' \ell' m' | \mathbf{V} | \alpha \ell m \rangle$$

Siccome V_\pm e V_z sono componenti di un tensore sferico di rango $k = 1$, cominciamo da loro. Anzitutto, se l'elemento di matrice è non nullo, allora, per V_z , $m' = m$, per V_+ , $m' = m + 1$, per V_- , $m' = m - 1$. Per quanto riguarda ℓ , invece, per V_z e V_\pm , se l'elemento è non nullo, allora deve essere $|\ell - 1| \leq \ell' \leq \ell + 1$, cioè $\Delta\ell = \ell' - \ell = \pm 1, 0$ se $\ell + \ell' \neq 0$.

La regola di selezione su ℓ vale banalmente anche per V_x e V_y , mentre per quanto riguarda m , si ha

$$\langle \alpha' \ell' m' | V_{x,y} | \alpha \ell m \rangle \neq 0 \Rightarrow \Delta m = \pm 1$$

Moto in campo centrale

Un altro argomento fondamentale è lo studio del moto in campo centrale. Dobbiamo, infatti, mostrare che l'intera teoria costruita è in grado di rendere conto delle particolarità dello spettro dell'atomo di idrogeno che abbiamo incontrato nel corso dell'esposizione della *Old Quantum Mechanics*.

VIII.1 Particella in campo centrale

VIII.1.1 Hamiltoniana per una particella in campo centrale

Particella
senza spin in
campo centrale

In questa sezione esamineremo il caso di una particella priva di spin immersa in un potenziale centrale, i.e., dipendente solo dalla distanza della particella da un centro fisso che assumiamo come origine del nostro sistema di coordinate.

Invarianza
per rotazione
del sistema

Abbiamo dunque a che fare con una hamiltoniana del tipo

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + V(|\mathbf{q}|) \quad (\text{VIII.1})$$

che è invariante sotto l'azione del gruppo $O(3)$ e perciò è un'osservabile scalare. Si ha allora la conservazione del momento angolare, ossia

$$[H, \mathbf{M}] = 0.$$

Siamo dunque nella situazione prospettata nel capitolo VII quando si doveva procedere a diagonalizzare il momento angolare. Possiamo diagonalizzare simultaneamente H, M_z e $M^2 \doteq |\mathbf{M}|^2$.

M^2 in funzione
delle (\mathbf{p}, \mathbf{q})

Cominciamo con lo scrivere M^2 in termini delle variabili canoniche \mathbf{p}, \mathbf{q} . Abbiamo

$$\begin{aligned} M^2 &= \varepsilon_{ijk} q_j p_k \varepsilon_{ilm} q_l p_m = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ilm} q_j p_k q_l p_m = (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) q_j p_k q_l p_m \\ &= q_j p_k q_j p_k - q_j p_k q_k p_j \end{aligned}$$

elaboriamo l'ultimo membro facendo uso del postulato di quantizzazione:

$$\begin{aligned} q_j p_k q_j p_k - q_j p_k q_k p_j &= q_j (q_j p_k - i\hbar \delta_{jk}) p_k - q_j p_k (p_j q_k + i\hbar \delta_{jk}) = \\ &= |\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2 - i\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - q_j p_j p_k q_k - i\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} = \\ &= |\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2 - 2i\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \end{aligned}$$

d'altra parte

$$\begin{aligned} 2i\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} + (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) &= (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) [2i\hbar + p_i q_i] = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) [3i\hbar + p_i q_i - i\hbar] = \\ &= (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) [q_i p_i - p_i q_i + p_i q_i - i\hbar] = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - i\hbar) \end{aligned}$$

Tuttavia

$$(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - i\hbar) = |\mathbf{q}|^{-1} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) |\mathbf{q}|$$

infatti, l'equazione di sopra equivale alla

$$[|\mathbf{q}|, \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}] = i\hbar |\mathbf{q}|$$

che discende dal postulato di quantizzazione:

$$[|\mathbf{q}|, \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}] = i\hbar [|\mathbf{q}|, \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}]_{\text{PB}} = i\hbar \frac{\partial |\mathbf{q}|}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = i\hbar \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \cdot \mathbf{q} = i\hbar |\mathbf{q}|$$

Impulso radiale In definitiva

$$M^2 \doteq |\mathbf{M}|^2 = |\mathbf{q}|^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) |\mathbf{q}|^{-1} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) |\mathbf{q}|$$

Il calcolo classico reca invece

$$\begin{aligned} M^2 &= |\mathbf{q} \times \mathbf{p}|^2 = |\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2 (1 - \cos^2 \theta) = |\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2 \left(1 - \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})^2}{|\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2}\right) = |\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2 - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})^2 = \\ &= |\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2 - |\mathbf{q}|^2 (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p})^2 = |\mathbf{q}|^2 |\mathbf{p}|^2 - |\mathbf{q}|^2 p_r^2 \end{aligned}$$

dove p_r è l'**impulso radiale**.

Definiamo allora l'operatore di impulso radiale

$$p_r \doteq |\mathbf{q}|^{-1} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})$$

e troviamo

$$M^2 = |\mathbf{q}|^2 \mathbf{p}^2 - |\mathbf{q}| p_r^2 |\mathbf{q}| \quad (\text{VIII.2})$$

Notiamo che l'impulso radiale non è un operatore autoaggiunto, cioè non è un'osservabile, essendo

$$p_r^+ = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) |\mathbf{q}|^{-1} \neq p_r.$$

Rappre-
sentazione di
Schrödinger di p_r

In ogni caso, la rappresentazione delle coordinate di p_r è particolarmente semplice, essendo

$$p_r = -i\hbar \frac{x_i}{r} \frac{\partial}{\partial x_i} = -i\hbar \frac{\partial x_i}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x_i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$$

Torniamo all'equazione (VIII.2), moltiplichiamo ambo i membri, da sinistra, per $|\mathbf{q}|^{-2}$, otteniamo

$$|\mathbf{q}|^{-2} M^2 = \mathbf{p}^2 - |\mathbf{q}|^{-1} p_r^2 |\mathbf{q}|,$$

visto che $|\mathbf{q}|^2$ è uno scalare esso, come il suo inverso, $|\mathbf{q}|^{-2}$, commuta con \mathbf{M} , perciò con M^2 e dunque è lecito scrivere

$$\frac{M^2}{|\mathbf{q}|^2} = \mathbf{p}^2 - |\mathbf{q}|^{-1} p_r^2 |\mathbf{q}|$$

Hamiltoniana
e potenziale
efficace

Ne segue che l'hamiltoniana assume la forma

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{|\mathbf{q}|} \frac{p_r^2}{2m} |\mathbf{q}| + \frac{M^2}{2m |\mathbf{q}|^2} + V(|\mathbf{q}|) \quad (\text{VIII.3})$$

e la quantità $M^2/2m |\mathbf{q}|^2$ prende il nome di **potenziale centrifugo**. Se, come in meccanica classica, definiamo il **potenziale efficace**

$$V_{\text{eff}}(|\mathbf{q}|) \doteq \frac{M^2}{2m |\mathbf{q}|^2} + V(|\mathbf{q}|)$$

troviamo

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{|\mathbf{q}|} \frac{p_r^2}{2m} |\mathbf{q}| + V_{\text{eff}}(|\mathbf{q}|) \quad (\text{VIII.4})$$

VIII.1.2 Diagonalizzazione della hamiltoniana

Diagonaliz-
zazione del
sistema E, L^2, L_z

Come abbiamo preannunciato si può procedere a diagonalizzare simultaneamente l'hamiltoniana, M^2 e M_z , visto che si tratta di tre osservabili compatibili (che - a priori - non realizzano però un set completo di osservabili compatibili). Cerchiamo allora i vettori $|E \ell m k\rangle$ (l'indice k tiene conto del fatto che H, M_z, M^2 non formano a priori un set completo)

tali che

$$\begin{aligned} H |E \ell m k\rangle &= E |E \ell m k\rangle \\ M^2 |E \ell m k\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1) |E \ell m k\rangle \\ M_z &= \hbar m |E \ell m k\rangle \end{aligned}$$

siccome il set $|E \ell m k\rangle$ è completo (per definizione di osservabili) troviamo tutti e soli gli autovalori E dell'hamiltoniana. Consideriamo l'equazione agli autovalori per H scritta sopra, dalla (VIII.3) abbiamo

$$\begin{aligned} E |E \ell m k\rangle &= H |E \ell m k\rangle = \left(\frac{1}{|\mathbf{q}|} \frac{p_r^2}{2m} |\mathbf{q}| + \frac{M^2}{2m |\mathbf{q}|^2} + V(|\mathbf{q}|) \right) |E \ell m k\rangle = \\ &= \frac{1}{|\mathbf{q}|} \frac{p_r^2}{2m} |\mathbf{q}| |E \ell m k\rangle + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m |\mathbf{q}|^2} |E \ell m k\rangle + V(|\mathbf{q}|) |E \ell m k\rangle \end{aligned}$$

cioè, si tratta di risolvere l'equazione

$$\left[\frac{1}{|\mathbf{q}|} \frac{p_r^2}{2m} |\mathbf{q}| + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m |\mathbf{q}|^2} + V(|\mathbf{q}|) \right] |E \ell m k\rangle = E |E \ell m k\rangle \quad (\text{VIII.5})$$

Se la rappresentazione di Schrödinger di $|E \ell m k\rangle$ è $\psi_{E,\ell,m,k}$ abbiamo, in rappresentazione,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi_{E,\ell,m,k}) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right) \psi_{E,\ell,m,k} = E \psi_{E,\ell,m,k}$$

Come abbiamo detto $\psi_{E,\ell,m,k}$ è autovettore simultaneo di M^2 e M_z , perciò, come abbiamo dimostrato nel capitolo precedente, **deve essere necessariamente**

$$\psi_{E,\ell,m,k} = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

sicchè l'equazione agli autovalori diventa un'equazione ordinaria per $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right) R(r) = ER(r)$$

Andamento
a $r \rightarrow 0$

È doveroso notare che non tutte le soluzioni dell'equazione scritta sono autofunzioni dell'hamiltoniana scritta in coordinate cartesiane. Questo perché il passaggio a coordinate sferiche che abbiamo operato è singolare nell'origine, $r = 0$. D'altronde, tornando alla hamiltoniana in coordinate cartesiane, le autofunzioni debbono appartenere al dominio di \mathbf{p}^2 , cioè in rappresentazione degli impulsi, $|\mathbf{p}^2| \psi(\mathbf{p}) \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Dalla teoria delle trasformate di Fourier, ne ricaviamo che la funzione in rappresentazione delle coordinate deve essere derivabile due volte anche nell'origine.

Possiamo introdurre una ulteriore semplificazione nell'equazione di sopra, con la posizione

$$u(r) \doteq rR(r) \Rightarrow R(r) = \frac{1}{r} u(r)$$

che porta

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right) rR(r) &= ErR(r) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right) u(r) &= Eu(r) \end{aligned} \quad (\text{VIII.6})$$

perciò abbiamo un'equazione per $u(r)$ formalmente analoga a quella unidimensionale (dove a V si sostituisce V_{eff}), ma con la sostanziale differenza che $r \in [0, +\infty)$.

Nell'origine R è derivabile due volte, perciò R è ivi limitato e dunque

$$\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$$

cioè si deve imporre la condizione al bordo $u(r) = 0$. Veniamo alla normalizzazione di u . Abbiamo

$$+\infty > \int |\psi_{E,\ell,m,k}|^2 d\mathbf{q} = \int |R(r)|^2 |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\cos\theta = \int_0^{+\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{+\infty} |R(r)|^2 r^2 dr$$

cioè $u \in L^2(0, +\infty)$. L'equazione per u è allora veramente un'equazione unidimensionale, scelto il potenziale seguente

$$\begin{cases} V_{\text{eff}}(r) & r > 0 \\ +\infty & r < 0 \end{cases}$$

con $u \in L^2(\mathbb{R})$.

Un modo più fisico per dirimere la questione del comportamento per $r \rightarrow 0$ della funzione radiale $R(r)$, consiste nel supporre che il potenziale V nell'origine sia finito oppure scali al più come $1/r^{2-\varepsilon}$ con $\varepsilon > 0$, e nell'assumere che

$$u(r) \sim Cr^\alpha, \quad r \rightarrow 0$$

allora il comportamento dominante nell'origine è il seguente

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\alpha(\alpha-1)r^{\alpha-2} + \frac{\hbar^2}{2m}\ell(\ell+1)r^{\alpha-2} + r^{\alpha-2+\varepsilon} + O(r^{\alpha-1+\varepsilon}) = Er^\alpha + O(r^{\alpha+1})$$

I termini in $r^{\alpha-2}$ devono certamente annullarsi, perciò

$$\alpha(\alpha-1) = \ell(\ell+1) = -\ell(-\ell-1)$$

da cui ricaviamo $\alpha = \ell + 1$ oppure $\alpha = -\ell$. L'andamento di u deve essere perciò almeno $r^{\ell+1}$ o $r^{-\ell}$. Il caso in cui $\ell \neq 0$ si risolve imponendo la normalizzabilità in piccolo

$$\int_0^\varepsilon dr r^{-2\ell} < \infty \Rightarrow -2\ell > -1 \Rightarrow \ell < 1/2$$

il che è assurdo, perciò $\alpha = \ell + 1$. Sia invece $\ell = 0$, anche in questo caso vogliamo escludere $\alpha = -\ell$, cioè $\alpha = 0$. Se $u \sim C$, allora $R \sim C/r$, perciò nell'equazione di Schrödinger troviamo un laplaciano di $1/r$ a primo membro. Ne segue che troviamo una δ di Dirac solo a primo membro, il che è assurdo. Se ne conclude che l'andamento all'origine di u è del tipo $r^{\ell+1}$ e quindi $u \rightarrow 0$ per $r \rightarrow 0$.

Diagonalizzazione dell'hamiltoniana

Veniamo a considerare il problema della diagonalizzazione dell'hamiltoniana. Il procedimento che abbiamo preparato è molto semplice: fissiamo ℓ e m , di modo da trovare una e una sola armonica sferica $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ che risolve la parte angolare della nostro problema. Adesso, determiniamo la parte radiale. Per far questo dobbiamo risolvere l'equazione (VIII.6) al valore di ℓ fissato. Si tratta cioè di diagonalizzare l'hamiltoniana all'interno dello spazio $E(\ell, m)$ (autospatio di M^2 a $\ell(\ell+1)\hbar$ e di M_z a $m\hbar$). Sia E un autovalore dell'energia al valore di ℓ detto e sia $R_{E,\ell,k}$ una delle soluzioni di (VIII.6) corrispondente a tali E e ℓ : le funzioni $R_{E,\ell,k}Y_\ell^m$, $-\ell \leq m \leq \ell$, sono tutte autofunzioni dell'energia all'autovalore E , perciò la degenerazione di E è almeno $2\ell + 1$.

H, L^2 e L_z come set completo

Mostriamo adesso che fissati E, ℓ, m abbiamo troviamo una sola autofunzione corrispondente, cioè H, M^2 e M_z formano un set completo di osservabili compatibili, e perciò l'indice k è superfluo. Come detto, stabilire m e ℓ significa determinare univocamente la parte angolare della autofunzione. Fissare E ed ℓ vuol dire avere una espressione univoca per l'equazione differenziale (VIII.6). Quest'ultima ammette due soluzioni indipendenti possibili. D'altra parte, la condizione al bordo, $u(0) = 0$, elimina la degenerazione e determina univocamente la $R(r)$. Infatti, siano u_1 e u_2 due soluzioni dell'equazione differenziale (VIII.6), se andiamo a calcolarne il wronskiano in $r = 0$, abbiamo

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ u_1'(0) & u_2'(0) \end{pmatrix}$$

che ha determinante 0.

Numeri quantici

Abbiamo così dimostrato che fissati gli autovalori, cioè la terna E, ℓ, m , esiste uno e un solo autovettore di H a E , di M^2 a $\ell(\ell+1)\hbar$, di M_z a $m\hbar$, dunque hamiltoniana, momento angolare lungo z e modulo quadro del momento angolare formano un set completo di osservabili compatibili. Per questo E, ℓ, m sono detti anche **numeri quantici** del sistema. Come è forse noto dai corsi di chimica, ℓ si dice numero quantico **azimuthale** e m **magnetico**.

Degenerazione
essenziale e
degenerazione
accidentale

Un'ultima osservazione: abbiamo detto che la degenerazione di ogni autovalore dell'energia è almeno $2\ell + 1$ ed abbiamo visto che questa deriva dalla simmetria rotazionale del sistema. Fissato ℓ l'autovalore E si trova effettivamente solo $2\ell + 1$ volte, ma questo non impedisce di ritrovare E come autovalore a un ℓ' diverso da ℓ , la qual cosa comporterebbe una degenerazione $2\ell + 1 + 2\ell' + 1$ per E .

Una tale ulteriore degenerazione non è imputabile all'invarianza per rotazione, ma deve attenere ad un'altra simmetria e perciò a una diversa costante del moto (che non sia il momento angolare).

La degenerazione per rotazione si dice **essenziale** perché è tipica di tutti i sistemi isolati. La eventuale degenerazione ulteriore si dice **accidentale**, non perché casuale, ma perché **non** dovuta all'invarianza per $SO(3)$.

Vedremo pesanti degenerazioni accidentali nel caso dell'oscillatore armonico e nel caso del campo coulombiano (atomo d'idrogeno). Per quest'ultimo, la ovvia ulteriore costante del moto è data dal ben noto vettore di **Runge-Lenz**.

VIII.2 Campo coulombiano: atomo di idrogeno

Sostituiamo ora a V il potenziale coulombiano e sia la nostra particella un elettrone. Se ammettiamo che il centro di forza abbia carica $+e$, possiamo riguardare il moto dell'elettrone come l'approssimazione del moto dell'elettrone nell'atomo di idrogeno. Si tratta solo di un'approssimazione perché si considera fisso il centro di forza (ossia il nucleo, che comunque ha una massa 2000 volte superiore a quella dell'elettrone) e perché si trascura lo spin. In ogni caso, il risultato che troveremo sarà buono, perché ricalcherà la **serie di Balmer** che avevamo già determinato usando i postulati di Bohr (capitolo III, *Old Quantum Mechanics*).

VIII.2.1 Il vettore di Runge-Lenz

Il vettore di
Runge-Lenz
in meccanica
classica

L'hamiltoniana di una particella sottoposta a campo coulombiano è la seguente

$$H = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{q}|}$$

Come è noto dalla meccanica analitica classica un tale sistema ammette come costante del moto, oltre ad energia e momento angolare, il vettore di Runge-Lenz,

$$\mathbf{N} = \mathbf{p} \times \mathbf{M} - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} \mathbf{q}$$

siccome $\dot{\mathbf{M}} = 0$, si ha

$$\dot{\mathbf{N}} = \dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{M} - me^2 \frac{d}{dt} \hat{\mathbf{q}} = -\frac{e^2}{|\mathbf{q}|^2} \hat{\mathbf{q}} \times \mathbf{M} - me^2 \frac{d\hat{\mathbf{q}}}{dt}$$

introdotta un sistema polare (r, θ, φ) avente $\hat{\mathbf{z}}$ parallelo a \mathbf{M} e $\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{q}}$, si ha

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= mr^2 \dot{\varphi} \hat{\mathbf{z}} \\ \frac{d\hat{\mathbf{q}}}{dt} &= \dot{\varphi} \hat{\boldsymbol{\varphi}} \end{aligned}$$

da cui

$$\dot{\mathbf{N}} = \frac{e^2}{r^2} mr^2 \dot{\varphi} \hat{\boldsymbol{\varphi}} - me^2 \dot{\varphi} \hat{\boldsymbol{\varphi}} = 0.$$

Traduzione
quantistica
del vettore di
Runge-Lenz

Per tradurre quantisticamente il vettore di Runge-Lenz dobbiamo simmetrizzare il prodotto in modo che \mathbf{N} sia un operatore autoaggiunto: abbiamo

$$\mathbf{N} = \frac{1}{2} (\mathbf{p} \times \mathbf{M} - \mathbf{M} \times \mathbf{p}) - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} \mathbf{q}$$

Grazie al **postulato di quantizzazione** il vettore di \mathbf{N} commuta con l'hamiltoniana H e perciò è una costante del moto.

Relazioni di
commutazione
con H e \mathbf{M}

Andiamo a vedere le relazioni di commutazione che coinvolgono le componenti di \mathbf{N} e quelle

di \mathbf{M} . Siccome \mathbf{N} è un vettore (sotto rotazione) si ha

$$[M_i, N_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} N_k$$

Relazioni di commutazione tra le componenti di \mathbf{N}

Più complicato è il conto delle regole di commutazione tra le componenti del vettore di Runge-Lenz. Vale la formula

$$[N_k, N_j] = -2i\hbar m H \varepsilon_{kjm} M_m$$

che dimostreremo attraverso passi successivi. In primo luogo, procediamo a riscrivere \mathbf{N} come segue:

$$\mathbf{N} = |\mathbf{p}|^2 \mathbf{q} - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \mathbf{p} - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} \mathbf{q}$$

A questo scopo, abbiamo

$$\begin{aligned} 2 \left(N_i + \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_i \right) &= \varepsilon_{ijk} p_j \varepsilon_{klm} q_l p_m - \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{jlm} q_l p_m p_k = \varepsilon_{kij} \varepsilon_{klm} p_j q_l p_m - \varepsilon_{jki} \varepsilon_{jlm} q_l p_m p_k = \\ &= (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) p_j q_l p_m - (\delta_{kl} \delta_{im} - \delta_{km} \delta_{il}) q_l p_m p_k = \\ &= p_j q_i p_j - p_j q_j p_i - q_j p_i p_j + q_i p_j p_j = p_j q_i p_j - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_i - q_j p_i p_j + q_i |\mathbf{p}|^2 = \\ &= p_j q_i p_j - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_i - q_j p_i p_j + q_i |\mathbf{p}|^2 \end{aligned}$$

usando le regole di commutazione canonica si ha

$$\begin{aligned} 2 \left(N_i + \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_i \right) &= p_j p_j q_i + i\hbar p_i - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_i - q_j p_j p_i + q_i |\mathbf{p}|^2 = \\ &= |\mathbf{p}|^2 q_i + q_i |\mathbf{p}|^2 - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_i - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) p_i + i\hbar p_i = \\ &= |\mathbf{p}|^2 q_i + q_i |\mathbf{p}|^2 - 2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_i - 2i\hbar p_i = \\ &= 2|\mathbf{p}|^2 q_i + 2i\hbar p_i - 2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_i - 2i\hbar p_i \end{aligned}$$

cioè

$$N_i = |\mathbf{p}|^2 q_i - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_i - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_i$$

come volevamo.

Calcolo di $[N_k, N_j]$

A questo punto, per valutare $[N_k, N_j]$, si adoperano le seguenti formule

$$\begin{aligned} [ab, cd] &= ac[b, d] + a[b, c]d + c[a, d]b + [a, c]db \\ [\mathbf{q}, |\mathbf{p}|^2] &= 2i\hbar \mathbf{p} \\ [\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}, |\mathbf{p}|^2] &= 2i\hbar |\mathbf{p}|^2 \\ [\mathbf{p}, 1/|\mathbf{q}|] &= i\hbar \mathbf{q}/|\mathbf{q}|^3 \\ \left[|\mathbf{p}|^2, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] &= i\hbar \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \cdot \mathbf{p} + i\hbar \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \end{aligned}$$

che possono essere facilmente dedotte dal postulato di quantizzazione.

Siamo finalmente in grado di scrivere

$$\begin{aligned} [N_k, N_j] &= \left[|\mathbf{p}|^2 q_j - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_j, |\mathbf{p}|^2 q_k - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] = \\ &= \left[|\mathbf{p}|^2 q_j, |\mathbf{p}|^2 q_k \right] + \left[|\mathbf{p}|^2 q_j, -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k \right] + \left[|\mathbf{p}|^2 q_j, -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] + \\ &+ \left[-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, |\mathbf{p}|^2 q_k \right] + \left[-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k \right] + \left[-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] + \\ &+ \left[-\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_j, |\mathbf{p}|^2 q_k \right] + \left[-\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_j, -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k \right] + \left[-\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_j, -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] \end{aligned}$$

e come si vede il calcolo risulta molto intricato. Consideriamo le ultime tre righe. Ciascuna contiene tre addendi, alcuni sono legati, l'uno all'altro. Precisamente gli elementi simmetrici

rispetto alla diagonale sono eguali, a parte un segno e lo scambio degli indici j e k . Non ci resta che calcolare i sei commutatori indipendenti. Cominciamo dai termini diagonali: vediamo il primo,

$$\begin{aligned} \left[|\mathbf{p}|^2 q_j, |\mathbf{p}|^2 q_k \right] &= |\mathbf{p}|^2 \left[q_j, |\mathbf{p}|^2 \right] q_k + |\mathbf{p}|^2 \left[|\mathbf{p}|^2, q_k \right] q_j = \\ &= |\mathbf{p}|^2 2i\hbar p_j q_k - |\mathbf{p}|^2 2i\hbar p_k q_j = 2i\hbar |\mathbf{p}|^2 (p_j q_k - p_k q_j) \end{aligned}$$

passiamo al secondo,

$$[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k] = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) [p_j, \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}] p_k + (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) [\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}, p_k] p_j$$

calcoliamo

$$[p_j, \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}] = [p_j, \delta_{lm} p_l q_m] = \delta_{lm} p_l [p_j, q_m] = -\delta_{lm} p_l \delta_{jm} i\hbar = -i\hbar \delta_{jm} p_m = -i\hbar p_j$$

sicch 

$$[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k] = -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) i\hbar p_j p_k + (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) i\hbar p_k p_j = i\hbar (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \{p_k p_j - p_j p_k\} = 0$$

veniamo all'ultimo termine diagonale

$$\left[\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_j, \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] = 0$$

Passiamo ai termini fuori diagonale. Primo rigo, secondo addendo

$$\left[|\mathbf{p}|^2 q_j, -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k \right] = -|\mathbf{p}|^2 (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) i\hbar \delta_{jk} - |\mathbf{p}|^2 [q_j, (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})] p_k - \left[|\mathbf{p}|^2, (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \right] p_k q_j$$

calcoliamo

$$[q_j, (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})] = [q_j, \delta_{lm} p_l q_m] = \delta_{lm} [q_j, p_m] q_m = \delta_{lm} \delta_{jm} i\hbar q_m = i\hbar q_j$$

e

$$\begin{aligned} \left[|\mathbf{p}|^2, (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \right] &= [p_i^2, p_j q_j] = p_j [p_i^2, q_j] = p_j p_i [p_i, q_j] + p_j [p_i, q_j] p_i = \\ &= -2i\hbar \delta_{ij} p_j p_i = -2i\hbar |\mathbf{p}|^2 \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} \left[|\mathbf{p}|^2 q_j, -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_k \right] &= -|\mathbf{p}|^2 (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) i\hbar \delta_{jk} - |\mathbf{p}|^2 i\hbar q_j p_k + 2i\hbar |\mathbf{p}|^2 p_k q_j = \\ &= i\hbar |\mathbf{p}|^2 \{2p_k q_j - q_j p_k - \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})\} \end{aligned}$$

Primo rigo, terzo addendo

$$\begin{aligned} \left[|\mathbf{p}|^2 q_j, -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] &= -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} \left[|\mathbf{p}|^2, q_k \right] q_j + \left[|\mathbf{p}|^2, -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} \right] q_k q_j = \\ &= \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_k q_j - i\hbar me^2 \left(\frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \right) q_k q_j \end{aligned}$$

Infine, il secondo rigo, terzo addendo

$$\begin{aligned} \left[-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] &= me^2 \left[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, \frac{q_k}{|\mathbf{q}|} \right] = \\ &= me^2 \left\{ (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) q_k \left[p_j, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] - i\hbar \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{1}{|\mathbf{q}|} + \right. \\ &\quad \left. + q_k \left[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}), \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] p_j + [(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}), q_k] \frac{1}{|\mathbf{q}|} p_j \right\} \\ &= me^2 \left\{ i\hbar (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{q_k q_j}{|\mathbf{q}|^3} - i\hbar \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{1}{|\mathbf{q}|} + \right. \\ &\quad \left. + q_k \left[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}), \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] p_j - i\hbar \frac{q_k}{|\mathbf{q}|} p_j \right\} \end{aligned}$$

veniamo a calcolare

$$\left[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}), \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] = \left[p_l, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] q_l = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial q_l} \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right) q_l = i\hbar \frac{q_l}{|\mathbf{q}|^3} q_l = \frac{i\hbar |\mathbf{q}|^2}{|\mathbf{q}|^3} = \frac{i\hbar}{|\mathbf{q}|}$$

da cui

$$\left[-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) p_j, -\frac{me^2}{|\mathbf{q}|} q_k \right] = i\hbar me^2 \left\{ (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{q_k q_j}{|\mathbf{q}|^3} - \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right\}$$

Andiamo a ricomporre i pezzi

$$\begin{aligned} [N_k, N_j] &= 2i\hbar |\mathbf{p}|^2 (p_j q_k - p_k q_j) + i\hbar |\mathbf{p}|^2 \{2p_k q_j - q_j p_k - \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})\} \\ &+ \left\{ \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_k q_j - i\hbar me^2 \left(\frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \right) q_k q_j \right\} + \\ &- i\hbar |\mathbf{p}|^2 \{2p_j q_k - q_k p_j - \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})\} + 0 + i\hbar me^2 \left\{ (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{q_k q_j}{|\mathbf{q}|^3} - \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right\} + \\ &- \left\{ \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_j q_k - i\hbar me^2 \left(\frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \right) q_j q_k \right\} + \\ &- i\hbar me^2 \left\{ (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{q_k q_j}{|\mathbf{q}|^3} - \delta_{jk} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right\} + 0 \\ &= 2i\hbar |\mathbf{p}|^2 (p_j q_k - p_k q_j) + i\hbar |\mathbf{p}|^2 \{2p_k q_j - q_j p_k\} - i\hbar |\mathbf{p}|^2 \{2p_j q_k - q_k p_j\} + \\ &+ \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_k q_j - \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_j q_k \end{aligned}$$

cioè,

$$\begin{aligned} [N_k, N_j] &= 2i\hbar |\mathbf{p}|^2 (p_j q_k - p_k q_j) + i\hbar |\mathbf{p}|^2 \{2p_k q_j - q_j p_k\} - i\hbar |\mathbf{p}|^2 \{2p_j q_k - q_k p_j\} \\ &+ \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_k q_j - \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_j q_k \\ &= -i\hbar |\mathbf{p}|^2 q_j p_k + i\hbar |\mathbf{p}|^2 q_k p_j + \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_k q_j - \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} p_j q_k \end{aligned}$$

se $j = k$ allora il commutatore è nullo, perciò possiamo scambiare impunemente p e q negli ultimi due addendi:

$$[N_k, N_j] = i\hbar |\mathbf{p}|^2 (q_k p_j - q_j p_k) + \frac{2i\hbar me^2}{|\mathbf{q}|} (q_j p_k - q_k p_j)$$

notando che

$$(q_k p_j - q_j p_k) = -(\delta_{kl} \delta_{jn} - \delta_{kn} \delta_{jl}) q_n p_l = -\varepsilon_{mkj} \varepsilon_{mlj} q_n p_l = -\varepsilon_{mkj} M_m$$

possiamo concludere quanto preannunciato

$$[N_k, N_j] = -2mi\hbar \left(\frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{q}|} \right) \varepsilon_{kjm} M_m = -2mi\hbar H \varepsilon_{kjm} M_m$$

(si noti come questo calcolo è spesso e volentieri omesso in letteratura).

VIII.2.2 Autovalori discreti dell'energia dell'atomo di idrogeno

**Considerazioni
generali
sullo spettro
dell'energia**

Consideriamo l'equazione agli autovalori per l'energia in rappresentazione di Schrödinger. Abbiamo dimostrato che si tratta di risolvere l'equazione unidimensionale seguente

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u''(r) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right) u(r) = Eu(r)$$

con la condizione al contorno $u(0) = 0$. Andiamo a vedere l'andamento del potenziale efficace al variare di $\ell \in \mathbb{N}$. Come si vede, per ogni valore di ℓ , il potenziale va a zero all'infinito, perciò ci si aspetta di determinare valori **negativi** dell'energia corrispondenti ad autovalori

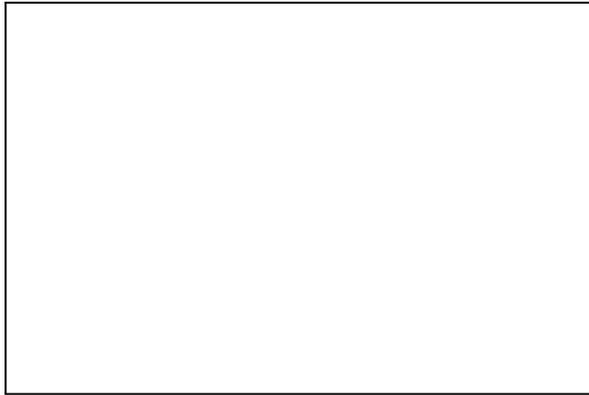


Figura 1. Profili di V_{eff} : in rosso $\ell = 0$, in blu $\ell = 1$ e in nero $\ell = 2$.

discreti. Si avrà, inoltre, un continuo di valori positivi dell'energia (come già previsto dalla teoria di Bohr, capitolo III).

Regole di commutazione per \mathbf{N}, \mathbf{M} sugli autospazi dell'energia

Ora, abbandoniamo l'analisi qualitativa e cerchiamo di usare quanto appreso nella precedente sottosezione per derivare i valori negativi dello spettro dell'hamiltoniana. A tale scopo, notiamo che sia \mathbf{N} che \mathbf{M} commutano con l'hamiltoniana, perciò è possibile diagonalizzare simultaneamente $\mathbf{N}, \mathbf{M}, H$.

Poniamoci allora in un autospazio V dell'energia corrispondente ad un valore discreto dell'energia stessa. Posto tale valore E , con $E < 0$, andiamo a vedere come si scrivono in V le regole di commutazione per le componenti del momento angolare e del vettore di Runge-Lenz:

$$\begin{aligned} [N_k, N_j] &= -2mi\hbar H \varepsilon_{kjm} M_m = -2mi\hbar \varepsilon_{kjm} M_m H = 2mi\hbar \varepsilon_{kjm} M_m E = \\ &= 2mEi\hbar \varepsilon_{kjm} M_m \\ [M_k, N_j] &= i\hbar \varepsilon_{kjm} N_m \\ [M_k, M_j] &= i\hbar \varepsilon_{kjm} M_m \end{aligned}$$

Andiamo adesso a definire il seguente vettore

$$\mathbf{N}' = \frac{\mathbf{N}}{\sqrt{-2mE}}$$

di modo che le relazioni di commutazione in V diventano

$$\begin{aligned} [N'_k, N'_j] &= i\hbar \varepsilon_{kjm} M_m \\ [M_k, N'_j] &= i\hbar \varepsilon_{kjm} N'_m \\ [M_k, M_j] &= i\hbar \varepsilon_{kjm} M_m \end{aligned}$$

I vettori \mathbf{N}' ed \mathbf{M} danno luogo adesso a un'algebra chiusa che si identifica con l'algebra dei generatori di $O(4)$ (perciò si dice che l'hamiltoniana dell'atomo di idrogeno è invariante per azione del gruppo $O(4)$, che è responsabile della degenerazione accidentale).

I vettori \mathbf{A} e \mathbf{B} Introduciamo due nuove quantità

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{\mathbf{M} + \mathbf{N}'}{2} \\ \mathbf{B} &= \frac{\mathbf{M} - \mathbf{N}'}{2} \end{aligned}$$

esse soddisfano le seguenti regole di commutazione

$$\begin{aligned} [A_k, A_j] &= \frac{1}{4} [M_k + N'_k, M_j + N'_j] = \frac{1}{4} i\hbar \varepsilon_{kjm} 2(M_m + N'_m) = i\hbar \varepsilon_{kjm} A_m \\ [B_k, B_j] &= \frac{1}{4} [M_k - N'_k, M_j - N'_j] = \frac{1}{4} i\hbar \varepsilon_{kjm} 2(M_m - N'_m) = i\hbar \varepsilon_{kjm} B_m \\ [A_k, B_j] &= \frac{1}{4} [M_k + N'_k, M_j - N'_j] = 0 \end{aligned}$$

perciò \mathbf{A} e \mathbf{B} rispettano, **separatamente**, le regole di commutazione di un momento angolare, inoltre commutano, ma hanno lo stesso modulo

$$|\mathbf{A}|^2 = \frac{1}{4} (|\mathbf{M}|^2 + |\mathbf{N}'|^2) = |\mathbf{B}|^2$$

essendo, evidentemente,

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{N}' = \mathbf{N}' \cdot \mathbf{M} = 0$$

Calcolo di $|\mathbf{N}'|^2$ Passiamo allora a calcolare $|\mathbf{N}'|^2$. A questo scopo, scriviamo il vettore di Lenz, notando che

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} \times \mathbf{M} + \mathbf{M} \times \mathbf{p})_i &= \varepsilon_{ijk} p_j M_k + \varepsilon_{ilm} M_l p_m = \varepsilon_{ijk} p_j M_k + \varepsilon_{ilm} p_m M_l + i\hbar \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{lmr} p_r = \\ &= \varepsilon_{ijk} p_j M_k - \varepsilon_{iml} p_m M_l + i\hbar \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{lmr} p_r = i\hbar \varepsilon_{lmi} \varepsilon_{lmr} p_r = 2i\hbar p_i \end{aligned}$$

sicché

$$\mathbf{N} = \frac{1}{2} (2(\mathbf{p} \times \mathbf{M}) - 2i\hbar \mathbf{p}) - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} \mathbf{q} = (\mathbf{p} \times \mathbf{M}) - i\hbar \mathbf{p} - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} \mathbf{q}$$

Perciò il calcolo di $|\mathbf{N}|^2$ diventa

$$|\mathbf{N}|^2 = \left((\mathbf{p} \times \mathbf{M}) - i\hbar\mathbf{p} - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|}\mathbf{q} \right) \cdot \left((\mathbf{p} \times \mathbf{M}) - i\hbar\mathbf{p} - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|}\mathbf{q} \right)$$

Eseguiamo i vari calcoli separatamente,

$$\begin{aligned} |\mathbf{p} \times \mathbf{M}|^2 &= \varepsilon_{ijk}p_j M_k \varepsilon_{ilm}p_l M_m = \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ilm}p_j M_k p_l M_m = (\delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{kl}) p_j M_k p_l M_m = \\ &= p_j M_k p_j M_k - p_j M_k p_k M_j = p_j M_k p_j M_k - p_j (\mathbf{M} \cdot \mathbf{p}) M_j \end{aligned}$$

siccome gli scalari commutano con \mathbf{M} , abbiamo

$$|\mathbf{p} \times \mathbf{M}|^2 = p_j M_k p_j M_k - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{M}) (\mathbf{M} \cdot \mathbf{p})$$

ora,

$$M_k p_j = p_j M_k + i\hbar\varepsilon_{kjr}p_r$$

sicché

$$\begin{aligned} |\mathbf{p} \times \mathbf{M}|^2 &= p_j p_j M_k M_k + i\hbar\varepsilon_{kjr}p_j p_r M_k - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{M}) M_j p_j = \\ &= |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{M}|^2 - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{M}) p_j M_j = |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{M}|^2 - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{M})^2 \end{aligned}$$

d'altra parte

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{M} = \varepsilon_{ijk}p_i q_j p_k = \varepsilon_{ijk}p_i p_k q_j = 0$$

perciò

$$|\mathbf{p} \times \mathbf{M}|^2 = |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{M}|^2.$$

Poi, abbiamo

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{M}) &= \varepsilon_{ilm}p_i p_l M_m = 0 \\ (\mathbf{p} \times \mathbf{M}) \cdot \mathbf{p} &= -(\mathbf{M} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{p} = 2i\hbar|\mathbf{p}|^2 - \varepsilon_{ijk}M_j p_k p_i = 2i\hbar|\mathbf{p}|^2 \end{aligned}$$

ancora,

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} \times \mathbf{M}) \cdot \mathbf{q} &= -(\mathbf{M} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{q} = -\varepsilon_{ijk}M_j p_k q_i + 2i\hbar\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} = \\ &= M_j \varepsilon_{jik}q_i p_k + 2i\hbar\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} = |\mathbf{M}|^2 + 2i\hbar\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} \end{aligned}$$

e

$$\mathbf{q} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{M}) = \varepsilon_{ijk}q_i p_j M_k = (\mathbf{q} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{M} = |\mathbf{M}|^2$$

Da cui, sfruttando la commutazione di $1/|\mathbf{q}|$ con \mathbf{q} ,

$$\begin{aligned} |\mathbf{N}|^2 &= \left((\mathbf{p} \times \mathbf{M}) - i\hbar\mathbf{p} - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|}\mathbf{q} \right) \cdot \left((\mathbf{p} \times \mathbf{M}) - i\hbar\mathbf{p} - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|}\mathbf{q} \right) = \\ &= |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{M}|^2 + 2\hbar^2 |\mathbf{p}|^2 - me^2 \left(|\mathbf{M}|^2 + 2i\hbar\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} \right) \frac{1}{|\mathbf{q}|} - \hbar^2 |\mathbf{p}|^2 + i\hbar (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} + \\ &\quad - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} |\mathbf{M}|^2 + i\hbar \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) + \frac{me^4}{|\mathbf{q}|^2} |\mathbf{q}|^2 \end{aligned}$$

ora,

$$[\mathbf{q}, \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}]_i = [q_i, p_j q_j] = i\hbar\delta_{ij}q_j = i\hbar q_i \iff [\mathbf{q}, \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}] = i\hbar\mathbf{q}$$

inoltre,

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] &= \left[p_i q_i, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] = \left[p_i, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] q_i \\ \left[p_i, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{1}{|\mathbf{q}|} = i\hbar \frac{q_i}{|\mathbf{q}|^3} \\ \left[\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}, \frac{1}{|\mathbf{q}|} \right] &= i\hbar \frac{1}{|\mathbf{q}|} \end{aligned}$$

perciò

$$\begin{aligned}
|\mathbf{N}|^2 &= |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{M}|^2 + 2\hbar^2 |\mathbf{p}|^2 - me^2 \left(|\mathbf{M}|^2 + 2i\hbar \mathbf{p} \cdot \mathbf{q} \right) \frac{1}{|\mathbf{q}|} - \hbar^2 |\mathbf{p}|^2 + i\hbar (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} + \\
&\quad - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} |\mathbf{M}|^2 + i\hbar \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) - 3\hbar^2 \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} + m^2 e^4 = \\
&\quad |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{M}|^2 + 2\hbar^2 |\mathbf{p}|^2 - me^2 \left(|\mathbf{M}|^2 + 2i\hbar \mathbf{p} \cdot \mathbf{q} \right) \frac{1}{|\mathbf{q}|} - \hbar^2 |\mathbf{p}|^2 + i\hbar (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} + \\
&\quad - \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} |\mathbf{M}|^2 + i\hbar me^2 (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) \frac{1}{|\mathbf{q}|} + \hbar^2 me^2 \frac{1}{|\mathbf{q}|} - 3\hbar^2 \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} + m^2 e^4 \\
&= |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{M}|^2 + \hbar^2 |\mathbf{p}|^2 - 2me^2 |\mathbf{M}|^2 \frac{1}{|\mathbf{q}|} - 2\hbar^2 \frac{me^2}{|\mathbf{q}|} + m^2 e^4 = \\
&= 2m \left(\frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{q}|} \right) |\mathbf{M}|^2 + 2me^2 \hbar^2 \left(\frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{q}|} \right) + m^2 e^4 = \\
&= 2m \left(|\mathbf{M}|^2 + \hbar^2 \right) H + m^2 e^4
\end{aligned}$$

Calcolo di
 $|\mathbf{A}|^2 = |\mathbf{B}|^2$

Siamo adesso in grado di scrivere il modulo quadro di \mathbf{A} e \mathbf{B} nello spazio V

$$\begin{aligned}
|\mathbf{A}|^2 &= |\mathbf{B}|^2 = \frac{1}{4} \left(|\mathbf{M}|^2 + |\mathbf{N}'|^2 \right) = \frac{1}{4} \left(|\mathbf{M}|^2 + \frac{2mE \left(|\mathbf{M}|^2 + \hbar^2 \right) + m^2 e^4}{-2mE} \right) = \\
&= \frac{1}{4} \left(|\mathbf{M}|^2 - |\mathbf{M}|^2 - \hbar^2 - \frac{me^4}{2E} \right) = -\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \frac{me^4}{2E} \right)
\end{aligned}$$

Autovalori
dell'energia:
serie di Balmer

Ora, \mathbf{A} e \mathbf{B} soddisfano le regole di commutazione del momento angolare, e in V risultano diagonali. Ne segue che

$$\beta(\beta+1)\hbar^2 = -\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \frac{me^4}{2E} \right)$$

con β intero o semidispari. L'equazione trovata dà la condizione affinché E sia l'autovalore che diagonalizza H in V :

$$\begin{aligned}
\left(\beta^2 + \beta + \frac{1}{4} \right) \hbar^2 &= -\frac{me^4}{8E} \\
\left(\beta + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar^2 &= -\frac{me^4}{8E} \\
(2\beta + 1)^2 \hbar^2 &= -\frac{me^4}{2E}
\end{aligned}$$

da cui, finalmente (!) troviamo gli autovalori discreti dell'atomo di idrogeno

$$E = -\frac{me^4}{2(2\beta+1)^2 \hbar^2}$$

se rinominiamo $n \doteq 2\beta + 1$, troviamo la **serie di Balmer**

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad n \in \mathbb{N}_0$$

essendo, il **raggio di Bohr**,

$$r_B \doteq \frac{\hbar^2}{me^2}$$

si ha

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{e^2}{2n^2 r_B}, \quad n \in \mathbb{N}_0.$$

Degenerazione
di ciascun
autovalore

Veniamo alla degenerazione di ciascun autospazio $V \doteq V_n$. Sugli autostati $\psi_{n,l,m} \in V_n$ il

modulo quadrato del vettore di Runge-Lenz diventa

$$\begin{aligned} |\mathbf{N}|^2 \psi_{n,\ell,m} &= \left(2m \left(|\mathbf{M}|^2 + \hbar^2 \right) H + m^2 e^4 \right) \psi_{n,\ell,m} = \\ &= \left\{ 2m [\ell(\ell+1) + 1] \hbar^2 \left(-\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2} \right) + m^2 e^4 \right\} \psi_{n,\ell,m} = \\ &= m^2 e^4 \left(1 - \frac{\ell^2 + \ell + 1}{n^2} \right) \psi_{n,\ell,m} \end{aligned}$$

siccome l'autovalore deve restare positivo, si ha

$$\begin{aligned} n^2 - \ell^2 - \ell - 1 &\geq 0 \\ \ell^2 + \ell + 1 - n^2 &\leq 0 \end{aligned}$$

da cui

$$\ell \leq -\frac{1}{2} + \sqrt{n^2 - \frac{3}{4}} \leq n - \frac{1}{2}$$

cioè, dovendo ℓ essere intero,

$$\ell \leq n - 1$$

Ne segue che fissato $n \neq 0$, restano disponibili i seguenti stati indipendenti (ortogonali)

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

perciò la degenerazione di ciascun autospazio V_n è n^2 . Si noti che si è pesantemente sfruttato il fatto che H, M^2, M_z formano un set completo di osservabili compatibili.

VIII.2.3 Risoluzione del problema in rappresentazione di Schrödinger

Nelle sottosezioni precedenti abbiamo ultimato la derivazione degli autovalori dell'hamiltoniana di una particella in campo coulombiano utilizzando il vettore di Runge-Lenz. Come nel caso dell'oscillatore armonico unidimensionale, si è cioè risolto il problema facendo uso **soltanto** delle regole di commutazione, senza specificare la rappresentazione delle osservabili stesse.

D'altra parte, grazie al teorema di von Neumann, sappiamo che andando a risolvere il problema in rappresentazione delle coordinate, dobbiamo ottenere i medesimi risultati.

Equazione di Schrödinger per la parte radiale

Si tratta di risolvere la seguente equazione differenziale per la parte radiale della funzione d'onda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} (r) \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} R(r) - \frac{e^2}{r} R(r) = ER(r)$$

Operiamo la seguente posizione

$$\rho \doteq 2\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} r$$

perciò,

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = 2\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{d}{d\rho}$$

e, dunque, l'equazione diventa

$$\begin{aligned} \frac{4E}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) - 4E \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} R - 2\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{e^2}{\rho} R &= ER \\ \frac{4}{\rho^2} (2\rho R' + \rho^2 R'') - 4 \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} R + 2\sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2 E}} \frac{e^2}{\rho} R &= R \\ \frac{8R'}{\rho} + 4R'' - 4 \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} R + 2\sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2 E}} \frac{e^2}{\rho} R &= R \end{aligned}$$

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}R + \sqrt{-\frac{m}{2\hbar^2 E}} \frac{e^2}{\rho}R = \frac{1}{4}R$$

definiamo la variabile adimensionale

$$n \doteq e^2 \sqrt{-\frac{m}{2\hbar^2 E}}$$

grazie alla quale troviamo l'equazione

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}R + \frac{n}{\rho}R - \frac{1}{4}R = 0$$

Il nostro problema sarà determinare i valori di n per cui la R risulta normalizzabile.

Riduzione a un'equazione nota

A questo punto, poniamo

$$R(\rho) \doteq \rho^\ell w(\rho) e^{-\rho/2}$$

il che è sempre possibile. Sostituendo nell'equazione di sopra, troviamo

$$\begin{aligned} R'(\rho) &= \ell \rho^{\ell-1} w(\rho) e^{-\rho/2} + \rho^\ell w'(\rho) e^{-\rho/2} - \frac{1}{2} \rho^\ell w(\rho) e^{-\rho/2} \\ R''(\rho) &= \ell(\ell-1) \rho^{\ell-2} w(\rho) e^{-\rho/2} + \ell \rho^{\ell-1} w'(\rho) e^{-\rho/2} - \frac{1}{2} \ell \rho^{\ell-1} w(\rho) e^{-\rho/2} + \\ &\quad + \ell \rho^{\ell-1} w'(\rho) e^{-\rho/2} + \rho^\ell w''(\rho) e^{-\rho/2} - \frac{1}{2} \rho^\ell w'(\rho) e^{-\rho/2} + \\ &\quad - \frac{1}{2} \ell \rho^{\ell-1} w(\rho) e^{-\rho/2} - \frac{1}{2} \rho^\ell w'(\rho) e^{-\rho/2} + \frac{1}{4} \rho^\ell w(\rho) e^{-\rho/2} \end{aligned}$$

cioè

$$\begin{aligned} e^{\rho/2} R'(\rho) &= \rho^{\ell-1} \left[\ell w(\rho) + \rho w'(\rho) - \frac{1}{2} \rho w(\rho) \right] \\ e^{\rho/2} R''(\rho) &= \rho^{\ell-2} \left[\ell(\ell-1) w(\rho) + \rho(2\ell w'(\rho) - \ell w(\rho)) + \rho^2 \left(w''(\rho) - w'(\rho) + \frac{1}{4} w(\rho) \right) \right] \end{aligned}$$

e l'equazione differenziale per $R(\rho)$ diventa

$$\begin{aligned} &\rho^{\ell-2} \left[\ell(\ell-1) w(\rho) + \rho(2\ell w'(\rho) - \ell w(\rho)) + \rho^2 \left(w''(\rho) - w'(\rho) + \frac{1}{4} w(\rho) \right) \right] + \\ &2\rho^{\ell-2} \left[\ell w(\rho) + \rho w'(\rho) - \frac{1}{2} \rho w(\rho) \right] - \ell(\ell+1) \rho^{\ell-2} w(\rho) + n\rho^{\ell-1} w(\rho) - \frac{1}{4} \rho^\ell w(\rho) = 0 \end{aligned}$$

sicchè

$$\begin{aligned} &\ell(\ell-1) w(\rho) + \rho(2\ell w'(\rho) - \ell w(\rho)) + \rho^2 \left(w''(\rho) - w'(\rho) + \frac{1}{4} w(\rho) \right) + \\ &2\ell w(\rho) + 2\rho w'(\rho) - \rho w(\rho) - \ell(\ell+1) w(\rho) + n\rho w(\rho) - \frac{1}{4} \rho^2 w(\rho) = 0 \end{aligned}$$

da cui, infine,

$$\rho w'' + w'(2\ell + 2 - \rho) + w(n - \ell - 1) = 0.$$

Funzione ipergeometrica confluyente

L'equazione trovata è del tipo

$$xu''(x) + (b-x)u'(x) - au(x) = 0$$

dove

$$\begin{cases} a = \ell + 1 - n \\ b = 2\ell + 2 \end{cases}$$

la cui soluzione **regolare all'origine** è data dalla **funzione ipergeometrica confluyente**:

$${}_1F_1(a, b, x) = 1 + \frac{a}{b}x + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{x^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{x^3}{3!} + \dots$$

che è una serie con raggio di convergenza $+\infty$.

Normalizzabilità: serie di Balmer e degenerazione

Notiamo che se $a = -n' \in \mathbb{N}_0$ la funzione ipergeometrica si riduce a un polinomio, nel qual

caso $R = P(\rho)e^{-\rho/2}$ con P polinomio, è normalizzabile. Per ogni $n' \in \mathbb{N}$ si può dunque scegliere

$$n = \ell + 1 + n'$$

cioè $n \in \mathbb{N}_0$, con

$$\ell + 1 - n \leq 0 \iff \ell \leq n - 1$$

sicché ritroviamo le condizioni già ottenute nell'analisi di cui alla sottosezione precedente. Si tratta ora di dimostrare che non esistono altri valori di a per cui la R risulti normalizzabile. Infatti, sia $a \notin -\mathbb{N}_0$, e sia s_n l'addendo n -esimo nella funzione ipergeometrica, allora

$$\begin{aligned} \left| \frac{s_{m+1}}{s_m} \right| &= \left| \frac{a(a+1)\dots(a+m)}{b(b+1)\dots(b+m)} \frac{1}{(m+1)!} \frac{b(b+1)\dots(b+m-1)}{a(a+1)\dots(a+m-1)} m! \frac{\rho^{m+1}}{\rho^m} \right| = \\ &= \left| \frac{a+m}{b+m} \frac{\rho}{m+1} \right| \end{aligned}$$

e, siccome $(a+m)/(b+m) \rightarrow 1$, definitivamente (in m), risulta $|(a+m)/(b+m)| > 1/\alpha$

$$\left| \frac{s_{m+1}}{s_m} \right| \geq \frac{\rho}{\alpha m}$$

da cui

$$|{}_1F_1| \geq P(\rho) + e^{\rho/\alpha}$$

cioè $R \rightarrow +\infty$ per $\rho \rightarrow \infty$.

Ne segue che ritroviamo la serie di Balmer,

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}, \quad n \in \mathbb{N}_0$$

e la regola

$$\ell \leq n - 1$$

che reca alla degenerazione n^2 di ciascun livello E_n .

Notiamo che

$$\rho \doteq 2\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}r = 2\frac{me^2}{\hbar^2}r = \frac{2}{n} \frac{r}{r_B}$$

Autofunzioni dell'energia

Lavorando in rappresentazione delle coordinate abbiamo anche determinato le autofunzioni dell'energia (e simultaneamente di L^2 e L_z):

$$\begin{aligned} \psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) &= R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \\ &= r^\ell (a_0 + a_1 r + \dots + a_{n-\ell-1} r^{n-\ell-1}) e^{-r/nr_B} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

perciò il livello fondamentale, $n = 1$ (e perciò $\ell = 0$), ha come (unica) autofunzione

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = ce^{-r/r_B}.$$

Nelle figure si hanno $R_{1,0}$, $R_{2,0}$ e $R_{2,1}$ e le rispettive probabilità radiali, $r^2 R_{n,\ell}^2$.

Autofunzioni e teorema di oscillazione

Un ultimo aspetto circa le autofunzioni dell'hamiltoniana. Consideriamo le funzioni ridotte $u_{n,\ell} = R_{n,\ell}/r$. Per ogni n e per ogni ℓ esse sono normalizzabili, perciò, fissato ℓ , possiamo applicare loro il teorema di oscillazione. In altre parole, fissato ℓ , andiamo ad ordinare le soluzioni in energia: la u corrispondente alla E (che, si rammenti, è negativa) minore sarà quella con n più piccolo possibile, cioè, essendo $n \geq \ell + 1$, $u_{\ell+1,\ell}$. Dunque, la soluzione $u_{\ell+1,\ell}$ non ha nodi, la $u_{\ell+2,\ell}$ ha un nodo, ..., **la soluzione $u_{n,\ell}$ ha $n - \ell - 1$ nodi.**

VIII.3 Sistemi di due particelle

VIII.3.1 Separazione delle variabili

Introduzione

Finora abbiamo considerato il caso di una particella (priva di spin) immersa in un campo esterno centrale. Vogliamo adesso occuparci del problema del moto di due particelle isolate, le



Figura 2. $R_{n,\ell}(r)$: in rosso $n = 1$, in blu $n = 2$ (tratteggiata $\ell = 0$).



Figura 3. Probabilità radiali: in rosso $n = 1$, in blu $n = 2$ (tratteggiata $\ell = 0$).

quali interagiscano tramite un potenziale che dipende solo dalla distanza. Ancora, supponiamo che le particelle non abbiano spin.

Separazione delle variabili

La hamiltoniana del sistema, se le variabili canoniche sono, rispettivamente, $(\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k)$, $k \in J_2$, vale

$$H(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|).$$

Come in meccanica classica, il procedimento più comune per trattare questo tipo di problema è quello di introdurre due nuove coppie di variabili canoniche coniugate, (\mathbf{p}, \mathbf{q}) e (\mathbf{P}, \mathbf{Q}) collegate alle prime dalla seguente trasformazione canonica (che risulta lineare):

$$\begin{cases} \mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \end{cases}, \begin{cases} \mathbf{Q} = \frac{m_1 \mathbf{q}_1 + m_2 \mathbf{q}_2}{m_1 + m_2} \\ \mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \end{cases},$$

La canonicità deriva dalla conservazione delle parentesi di Poisson o, che è lo stesso, delle regole canoniche di commutazione, cioè

$$\begin{aligned} [Q_i, P_j] &= i\hbar \delta_{ij} = [q_i, p_j] \\ [Q_i, Q_j] &= [P_i, P_j] = [q_i, q_j] = [p_i, p_j] = 0 \end{aligned}$$

In termini delle nuove variabili, l'hamiltoniana (che è unitariamente collegata alla precedente, in forza del teorema di von Neumann) diviene (come arcinoto dai corsi di Meccanica Analitica o Fisica Generale I)

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{q}|)$$

dove M è la massa totale, e μ è la massa ridotta:

$$\begin{aligned} M &\doteq m_1 + m_2 \\ \mu &\doteq \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

L'hamiltoniana con cui abbiamo adesso a che fare è a **variabili separate**, cioè

$$H = H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + H_2(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$$

da cui, banalmente,

$$[H_1, H_2] = 0, [H_1, H] = 0.$$

VIII.3.2 Hamiltoniana a variabili separate

In questa sottosezione ci occupiamo in generale del problema delle hamiltoniane separate, emerso nel corso dello studio dei sistemi a due corpi. Abbiamo allora

$$H = H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + H_2(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$$

cioè $H = H_1 + H_2$ con

$$[H_1, H_2] = 0$$

da cui

$$[H, H_i] = 0$$

Procediamo allora a diagonalizzare simultaneamente H, H_1 e H_2 . Siccome H, H_1 e H_2 sono tre osservabili, esiste un set completo di vettori del tipo φ per cui

$$\begin{aligned} H_1 \varphi &= E_1 \varphi \\ H_2 \varphi &= E_2 \varphi \\ H \varphi &= (E_1 + E_2) \varphi. \end{aligned}$$

Rappresentazione delle coordinate e prodotto tensore

Consideriamo ora la rappresentazione delle coordinate (\mathbf{q}, \mathbf{Q}) , indotta dagli autovettori $\psi_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}}$ simultanei di \mathbf{q} e \mathbf{Q} . In questa rappresentazione ogni stato è individuato dalle funzioni delle variabili (\mathbf{q}, \mathbf{Q}) . Gli operatori \mathbf{q} e \mathbf{Q} si comportano come operatori di moltiplicazione, mentre

gli operatori \mathbf{p} e \mathbf{P} sono rappresentati, rispettivamente, da $-i\hbar\nabla_{\mathbf{q}}$ e $-i\hbar\nabla_{\mathbf{Q}}$.

Lo spazio degli stati \mathcal{H} del sistema è allora dato dal prodotto tensore degli spazi $\mathcal{H}_{\mathbf{q}}$ e $\mathcal{H}_{\mathbf{Q}}$ i cui elementi sono, ordinatamente e in rappresentazione di Schrödinger, le funzioni di \mathbf{q} e le funzioni di \mathbf{Q} .

Risulta allora possibile determinare la base comune a H, H_1 e H_2 tra i vettori fattorizzati (che in rappresentazione sono le funzioni prodotto). Indichiamo con le lettere minuscole i vettori di $\mathcal{H}_{\mathbf{q}}$ e con quelle maiuscole i vettori di $\mathcal{H}_{\mathbf{Q}}$. Abbiamo

$$\begin{aligned} H &: \mathcal{H}_{\mathbf{q}} \otimes \mathcal{H}_{\mathbf{Q}} \rightarrow \mathcal{H}_{\mathbf{q}} \otimes \mathcal{H}_{\mathbf{Q}} \\ H_1 &: \mathcal{H}_{\mathbf{q}} \rightarrow \mathcal{H}_{\mathbf{q}} \\ H_2 &: \mathcal{H}_{\mathbf{Q}} \rightarrow \mathcal{H}_{\mathbf{Q}} \end{aligned}$$

dunque, esistono $\{\psi_n^{(k)}\} \in \mathcal{H}_{\mathbf{q}}$ e $\{\Psi_n^{(k)}\} \in \mathcal{H}_{\mathbf{Q}}$ tali che

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_{n,k} E_1^n \left(\psi_n^{(k)} \circ \psi_n^{(k)} \right) \\ H_2 &= \sum_{m,j} E_2^m \left(\Psi_m^{(j)} \circ \Psi_m^{(j)} \right) \end{aligned}$$

ed essendo

$$H = H_1 \otimes \mathbb{I}_{\mathbf{Q}} + \mathbb{I}_{\mathbf{q}} \otimes H_2$$

si ha, come dimostrato nel capitolo IV,

$$H = \sum_{n,m,k,j} (E_1^n + E_2^m) \left(\psi_n^{(k)} \Psi_m^{(j)} \circ \psi_n^{(k)} \Psi_m^{(j)} \right)$$

e, se la degenerazione di E_1^n vale $g_1(n)$ e quella di E_2^m vale $g_2(m)$, allora la degenerazione di $E_{n,m} = E_1^n + E_2^m$, risulta, ovviamente,

$$g(n, m) = g_1(n) g_2(m).$$

VIII.3.3 Autovalori e autovettori dell'hamiltoniana nel problema dei due corpi

Abbiamo appreso che gli autovalori di H sono dati dalle somme degli autovalori di H_1 e H_2 , mentre i corrispondenti autovettori sono dati dal prodotto tensore dei rispettivi autovettori, cioè

$$H_1\psi = E_1\psi, H_2\Psi = E_2\Psi$$

allora

$$H(\psi\Psi) = (E_1 + E_2)(\psi\Psi)$$

e, come detto, così otteniamo tutti gli autovettori essendo $(\psi\Psi)$ un set completo.

**Risoluzione in
rappresentazione
delle coordinate**

In rappresentazione di Schrödinger, siamo così ridotti a risolvere le due equazioni separate

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\psi(\mathbf{q}) + V(|\mathbf{q}|) &= E_1\psi(\mathbf{q}) \\ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta\Psi(\mathbf{Q}) &= E_2\Psi(\mathbf{Q}) \end{aligned}$$

La prima equazione è del tutto analoga all'equazione di Schrödinger per una particella (spinless) di massa μ immersa in un campo centrale V avente centro in $\mathbf{q} = 0$. La seconda è invece l'equazione per una particella libera di massa M e perciò è risolta dall'onda di de Broglie, per ogni $E_2 > 0$

$$\Psi(\mathbf{Q}) = e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{Q}/\hbar}$$

Si tratta, in definitiva di risolvere la prima equazione, per la quale abbiamo dato ampia trattazione nella prima parte di questo capitolo.

In conclusione, vogliamo notare come da un semplice calcolo (si veda il corso di Fisica Generale

I) risulta che

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 = \mathbf{Q} \times \mathbf{P} + \mathbf{q} \times \mathbf{p}.$$

Metodi di approssimazione

Tutto l'apparato costruito nel corso di questo testo sarebbe inutile se non fosse possibile calcolare autofunzioni e autovalori della hamiltoniana in modo approssimato. Sono infatti pochissimi i problemi in cui si riesce a risolvere in maniera esatta l'equazione agli autovalori. In questo capitolo passeremo in rassegna una serie di metodi di approssimazione, senza pretesa di completezza né - nostro malgrado - di rigore. Sempre in questa sede ci occuperemo di una applicazione fondamentale di tali metodi: lo studio dell'interazione tra la radiazione e la materia.

IX.1 Teoria delle perturbazioni ai livelli energetici

Il metodo di approssimazione più utilizzato è quello della teoria delle perturbazioni che andiamo a delineare nel corso di questa sezione. Avvertiamo che, come è ormai diventata abitudine, non potremo dimostrare tutti i risultati che andremo ad utilizzare, dato l'alto contenuto matematico del problema.

Impostazione del problema

Consideriamo una hamiltoniana della forma

$$H = H_0 + \varepsilon V$$

dove H_0 è una hamiltoniana del tutto risolubile (di cui cioè si conoscano autovalori ed autovettori in modo esatto) e V sia una "piccola" perturbazione rispetto a H_0 . La presenza del termine moltiplicativo reale ε ci servirà per comprendere gli ordini dell'approssimazione sugli autovalori: diremo che una correzione proporzionale a ε è al primo ordine in V , etc... Al termine della trattazione formale tireremo via il fattore ε . Diciamo subito che rinunceremo a dare una definizione precisa del concetto di piccolezza riferito agli operatori (per una teoria degna di questo nome, rimandiamo al solito, al corso di Meccanica Quantistica).

IX.1.1 Caso non degenere

Consideriamo l'equazione agli autovalori per H ,

$$H\psi = E\psi$$

e supponiamo che sia possibile sviluppare in serie di ε sia ψ che E , cioè

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_0 + \varepsilon\psi_1 + \varepsilon^2\psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2 + \dots \end{aligned}$$

siano inoltre dati gli autovalori ed autovettori di H_0 , cioè

$$H_0\psi^{(n)} = E^{(n)}\psi^{(n)}$$

Detto questo torniamo a scrivere l'equazione agli autovalori per H , si ha

$$(H_0 + \varepsilon V)(\psi_0 + \varepsilon\psi_1 + \varepsilon^2\psi_2 + \dots) = (E_0 + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2 + \dots)(\psi_0 + \varepsilon\psi_1 + \varepsilon^2\psi_2 + \dots)$$

Moltiplicando per le opportune potenze di ε e passando al limite per $\varepsilon \rightarrow 0$, si ottiene l'eguaglianza dei termini alla stessa potenza di ε .

Equazioni per i primi due ordini

Questo comporta, ai primi ordini,

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0 \tag{IX.1a}$$

$$H_0\psi_1 + V\psi_0 = E_0\psi_1 + E_1\psi_0 \quad (\text{IX.1b})$$

$$H_0\psi_2 + V\psi_1 = E_0\psi_2 + E_1\psi_1 + E_2\psi_0 \quad (\text{IX.1c})$$

La prima equazione implica che $E_0 = E^{(n)}$ per qualche n . Supponiamo per il momento che $E^{(n)}$ sia non degenera, allora $\psi_0 = \psi^{(n)}$. Moltiplichiamo scalarmente la seconda equazione per ψ_0 , otteniamo

$$\begin{aligned} (\psi_0, H_0\psi_1) + (\psi_0, V\psi_0) &= (\psi_0, E_0\psi_1) + (\psi_0, E_1\psi_0) \\ (H_0\psi_0, \psi_1) + (\psi_0, V\psi_0) &= E_0(\psi_0, \psi_1) + E_1(\psi_0, \psi_0) \\ (\psi_0, V\psi_0) &= E_1 \end{aligned}$$

cioè abbiamo

$$E_1 = (\psi_0, V\psi_0)$$

Adesso, sia $m \neq n$ e facciamo lo stesso, usando $\psi^{(m)}$ anziché $\psi_0 = \psi^{(n)}$, abbiamo

$$\begin{aligned} (\psi^{(m)}, H_0\psi_1) + (\psi^{(m)}, V\psi_0) &= (\psi^{(m)}, E_0\psi_1) + (\psi^{(m)}, E_1\psi_0) \\ E^{(m)}(\psi^{(m)}, \psi_1) + (\psi^{(m)}, V\psi_0) &= E^{(n)}(\psi^{(m)}, \psi_1) + (\psi^{(m)}, \psi_0)(\psi_0, V\psi_0) \end{aligned}$$

essendo $\psi^{(m)}$ e ψ_0 ortogonali, si ottiene

$$E^{(m)}(\psi^{(m)}, \psi_1) + (\psi^{(m)}, V\psi_0) = E^{(n)}(\psi^{(m)}, \psi_1)$$

da cui

$$(\psi^{(m)}, \psi_1) = -\frac{(\psi^{(m)}, V\psi_0)}{E^{(m)} - E^{(n)}}, \quad m \neq n. \quad (\text{IX.2})$$

Come si vede, resta arbitrario il coefficiente di Fourier per $m = n$. Per sceglierlo si fa in modo che $\psi_0 + \varepsilon\psi_1$ sia normalizzato, al primo ordine. Posto

$$\psi_1 = \sum_{m \neq n} (\psi^{(m)}, \psi_1) \psi^{(m)}$$

si ha

$$\|\psi_0 + \varepsilon\psi_1\|^2 = 1 + \varepsilon^2 \|\psi_1\|^2$$

perciò il vettore $\psi_0 + \varepsilon\psi_1$ risulta normalizzato al primo ordine.

**Validità
dell'approssima-
zione**

Finora abbiamo prodotto una formula per E_0 ed E_1 , di modo che sappiamo che il nuovo autovalore dell'energia deve essere

$$E \approx E_0 + \varepsilon E_1$$

e quando poniamo $\varepsilon = 1$

$$E \approx E_0 + E_1$$

Il risultato sarà fisicamente significativo solo nel caso in cui

$$|E_1| \gg |E_2|$$

perciò è interessante andare a calcolare E_2 . A questo scopo, moltiplichiamo scalarmente ambo i membri della (IX.1c) per ψ_0 , otteniamo

$$\begin{aligned} E_0(\psi_0, \psi_2) + (\psi_0, V\psi_1) &= E_0(\psi_0, \psi_2) + E_1(\psi_0, \psi_1) + E_2 \\ (\psi_0, V\psi_1) &= (\psi_0, V\psi_0)(\psi_0, \psi_1) + E_2 \end{aligned}$$

cioè

$$\begin{aligned} E_2 &= (\psi_0, V\psi_1) - (\psi_0, V\psi_0)(\psi_0, \psi_1) = \\ &= \sum_m (\psi_0, V\psi^{(m)}) (\psi^{(m)}, \psi_1) - (\psi^{(n)}, V\psi^{(n)}) (\psi^{(n)}, \psi_1) = \\ &= \sum_{m \neq n} (\psi_0, V\psi^{(m)}) (\psi^{(m)}, \psi_1) \end{aligned}$$

usando la (IX.2) troviamo

$$E_2 = - \sum_{m \neq n} \frac{(\psi_0, V\psi^{(m)}) (\psi^{(m)}, V\psi_0)}{E^{(m)} - E^{(n)}} \quad (\text{IX.3})$$

Perciò la condizione affinché l'approssimazione al primo ordine sia buona è che

$$\left| \sum_{m \neq n} \frac{(\psi_0, V\psi^{(m)}) (\psi^{(m)}, V\psi_0)}{E^{(m)} - E^{(n)}} \right| \ll |(\psi_0, V\psi_0)|$$

Siccome nella somma a sinistra contribuiscono maggiormente i termini vicini a $E^{(n)}$, abbiamo, se $E^{(\bar{m})}$ è vicina $E^{(n)}$,

$$\frac{|(\psi_0, V\psi^{(\bar{m})})|^2}{|E^{(\bar{m})} - E^{(n)}|} \ll |(\psi_0, V\psi_0)| = E_1$$

Se ammettiamo che

$$|(\psi_0, V\psi^{(\bar{m})})| \sim |(\psi_0, V\psi_0)| = E_1$$

troviamo la condizione

$$|E^{(\bar{m})} - E^{(n)}| \gg E_1$$

cioè la prima correzione al livello imperturbato n -esimo deve essere molto minore della separazione di tale livello con quelli imperturbati adiacenti.

**Teoria
matematica delle
perturbazioni**

Tutto quanto dimostrato si basa sull'ipotesi che ψ e E siano analitici in ε : si dimostra che questo è vero, nell'ipotesi che E sia un autovalore **isolato** e non degenero della hamiltoniana imperturbata H_0 .

**Stato
fondamentale
e correzione al
secondo ordine**

Prima di concludere notiamo che se E_0 è l'energia dello stato fondamentale, la correzione al secondo ordine è sempre negativa, come mostra la formula (IX.3). Questo è particolarmente interessante in quei casi in cui il termine al primo ordine non è presente.

IX.1.2 Caso degenere

**Procedimento
nel caso
degenere**

Veniamo adesso a trattare il caso in cui E_0 sia un autovalore degenere dell'hamiltoniana H_0 . Allora dalla (IX.1a), abbiamo che $E_0 = E^{(n)}$, ma non siamo in grado di determinare univocamente (a parte la solita fase che c'era anche nel caso non degenere) il vettore ψ_0 che in generale sarà una combinazione lineare di autovettori all'autovalore $E^{(n)}$ di H_0 . Poniamo che gli autovettori relativi ad $E^{(n)}$ siano $\psi^{(n,k)}$ al variare di k . Andiamo a moltiplicare scalarmente la (IX.1b) per $\psi^{(n,k)}$, troviamo

$$\begin{aligned} E_0 (\psi^{(n,k)}, \psi_1) + (\psi^{(n,k)}, V\psi_0) &= E_0 (\psi^{(n,k)}, \psi_1) + E_1 (\psi^{(n,k)}, \psi_0) \\ (\psi^{(n,k)}, V\psi_0) &= E_1 (\psi^{(n,k)}, \psi_0) \end{aligned}$$

da cui troviamo

$$\sum_j (\psi^{(n,k)}, V\psi^{(n,j)}) (\psi^{(n,j)}, \psi_0) = E_1 (\psi^{(n,k)}, \psi_0) \quad (\text{IX.4})$$

per ogni $k \in J_{g_0(n)}$ dove $g_0(n)$ è la degenerazione dell'autospazio di H_0 relativo a $E^{(n)} = E_0$. Osserviamo l'equazione (IX.4), nel caso in cui $g_0(n)$ sia finito essa è un'equazione agli autovalori in dimensione finita. Poniamo

$$\begin{aligned} (M)_{kj} &\doteq (\psi^{(n,k)}, V\psi^{(n,j)}), \quad M \in \text{Herm}(g(n), \mathbb{C}) \\ (\mathbf{v})_j &\doteq (\psi^{(n,j)}, \psi_0), \quad \mathbf{v} \in \mathbb{C}^{g(n)} \end{aligned}$$

e la (IX.4) diventa

$$M\mathbf{v} = E_1\mathbf{v}$$

che ammette $g(n)$ autovalori E_1 e autovettori essendo M una matrice hermitiana.

L'effetto della perturbazione è quello di rimuovere la degenerazione $g(n)$, dal momento che in generale M ammette autovalori distinti.

Serie analitiche In generale, non è possibile mostrare la convergenza della serie in ε per E . Spesso la serie è asintotica, cioè tale che

$$|E(\varepsilon) - (E_0 + \varepsilon E_1 + \dots + \varepsilon^n E_n)| < c_{n+1} |\varepsilon^{n+1}|$$

che è una informazione utile quando sia possibile agire su ε (per esempio ε è un parametro esterno e perciò controllabile dallo sperimentatore) e ridurlo sufficientemente.

Perturbazione al primo ordine: algoritmo Per riassumere, vediamo come si procede quando si ha a che fare con una hamiltoniana perturbata

$$H = H_0 + V$$

- si diagonalizza H_0 e se ne determinano autovalori $E^{(n)}$ e autovettori $\psi^{(n,k)}$;
- si scrive la matrice di V nella base $\psi^{(n,k)}$, trascurando gli elementi di matrice

$$\left(\psi^{(n,k)}, V \psi^{(n',k')} \right)$$

con $n \neq n'$, cioè appartenenti a blocchi di H_0 relativi ad autovalori diversi;

- su ciascun blocco, cioè autospazio all'autovalore $E^{(n)}$ di H_0 , si diagonalizza la matrice $\left(\psi^{(n,k)}, V \psi^{(n,k')} \right)$ determinandone gli autovalori $E_1^{(n,j)}$;
- gli autovalori (approssimati al primo ordine in V) della H sono allora

$$E^{(n)} + E_1^{(n,j)}.$$

IX.1.3 Effetto Stark

Considerazioni generali Allo scopo di rendere più familiari i concetti esposti nelle sottosezioni precedenti, occupiamoci di un esempio concreto, che risulta comunque molto interessante.

Consideriamo un atomo di idrogeno immerso in un campo elettrico uniforme esterno che indicheremo con $\vec{\mathcal{E}}$. In queste condizioni, il sistema non è più invariante per rotazioni attorno a tutte le direzioni, visto che il campo elettrico individua una direzione privilegiata (che prendiamo come asse z), e perciò ci si deve aspettare che la grande degenerazione sull'energia, n^2 , sia rimossa.

Hamiltoniana del sistema Andiamo a scrivere la hamiltoniana del sistema,

$$H = H_0 + e\mathcal{E}z$$

con H_0 hamiltoniana dell'atomo di idrogeno. Andiamo ad applicare la teoria delle perturbazioni alla H . In primo luogo, dobbiamo determinare una base che diagonalizzi la H_0 : scegliamo la base $|n \ell m\rangle$ di autovettori simultanei di H_0, M^2, M_z .

Condizione di perturbabilità Andiamo a valutare gli elementi relativi ai blocchi non diagonali della matrice $e\mathcal{E}z$. Quello che dobbiamo accertare è che

$$|(e\mathcal{E}z)_{nn'}| = e\mathcal{E} \langle n \ell m | z | n' \ell' m' \rangle \ll |E_n - E_{n'}|$$

Regola di selezione sulla parità

Cominciamo col notare che elementi di matrice aventi ℓ ed ℓ' con la medesima parità sono nulli senza approssimazione. Infatti, se ψ_1 e ψ_2 sono tali che

$$I\psi_1 = \pm\psi_1, I\psi_2 = \pm\psi_2$$

allora

$$-(\psi_1, z\psi_2) = (\psi_1, IzI\psi_2) = (I\psi_1, zI\psi_2) = (\pm\psi_1, \pm z\psi_2) = (\psi_1, z\psi_2)$$

Quella che abbiamo trovato si dice **regola di selezione sulla parità**: essa asserisce che gli elementi matrice degli operatori x, y, z sono nulli tra stati con la stessa parità, cioè con lo stesso $\ell \bmod 2$.

Vediamo il resto degli elementi fuori dai blocchi lungo la diagonale,

$$|\langle n | z | n' \rangle|^2 \leq \langle n | z^+ z | n \rangle = \langle n | z^2 | n \rangle < \langle n | r^2 | n \rangle \sim n^4 r_B^2$$

perciò si deve avere

$$e\mathcal{E}n^2 r_B \ll |E_n - E_{n'}|$$

Chiaramente l'approssimazione è buona per i primi livelli, poi, al crescere di n i livelli si infittiscono e $|E_n - E_{n'}|$ diviene estremamente piccola. In ogni caso noi ci limiteremo ai livelli $n = 1$ e $n = 2$, anche perché i blocchi hanno dimensione n^2 e l'equazione secolare diviene rapidamente complicata al crescere di n .

Regola di selezione sul momento angolare

Se partiamo da $n = 1$ troviamo un solo elemento di matrice per $V = e\mathcal{E}z$ e questo è nullo per la regola di selezione sulla parità trovata sopra. Un'altra regola di selezione che porta allo stesso risultato è la **regola di selezione sul momento angolare**: gli elementi di matrice di x, y, z sono nulli tra stati s (i.e., $\ell = 0$). Per tali stati infatti, la funzione d'onda ha esclusivamente dipendenza radiale, sicché $\psi_i = f_i(r)$. Invece, la $q_k \psi_i(r)$ con $k = 1, 2, 3$ e $i = 1, 2$ ha $\ell = 1$, perciò ψ_1 e $q_k \psi_2$ risultano ortogonali. Da quanto detto emerge che lo stato fondamentale risulta invariato, almeno al primo ordine.

Passiamo a considerare il livello a $n = 2$. Esso è formato dagli stati con $\ell = 0$ e $\ell = 1$ ed è degenerato quattro volte. Si tratta allora di calcolare gli elementi di matrice

$$e\mathcal{E} \langle 2\ell m | z | 2\ell m \rangle$$

già sappiamo che

$$e\mathcal{E} \langle 200 | z | 200 \rangle = e\mathcal{E} \langle 21 m' | z | 21 m \rangle = 0$$

Regola di selezione su M_z

Sussiste, però, un'altra **regola di selezione**, questa volta agente su M_z : gli elementi di matrice di z tra autostati di M_z corrispondenti ad autovalori diversi, sono nulli. Infatti, sia ψ_1 autovettore di M_z all'autovalore m_1 e ψ_2 all'autovalore m_2 . Allora ψ_1 e ψ_2 presentano dipendenza dall'azimuth φ solo nel termine $e^{im_k \varphi}$, $k = 1, 2$, come, del resto, $z\psi_k = r \cos \theta \psi_k$. Perciò $z\psi_2$ è ancora autovettore di M_z all'autovalore m_2 e perciò risulta ortogonale a ψ_1 . Ne ricaviamo che

$$e\mathcal{E} \langle 200 | z | 21 \pm 1 \rangle = 0$$

Diagonalizzazione del blocco a $n = 2$: rimozione della degenerazione

Non resta che calcolare l'elemento $\langle 210 | z | 200 \rangle$. Se si fa il conto si ottiene $3r_B$, per cui la nostra matrice da diagonalizzare è, nella base $v_1 = |200\rangle, v_2 = |210\rangle, v_3 = |211\rangle, v_4 = |21-1\rangle$,

$$\begin{pmatrix} 0 & 3e\mathcal{E}r_B & 0 & 0 \\ 3e\mathcal{E}r_B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

siccome si tratta di una matrice a blocchi, è sufficiente diagonalizzare il blocco superiore. A tale scopo si devono trovare le radici del polinomio

$$\lambda^2 - 9e^2 \mathcal{E}^2 r_B^2 = 0 \iff \lambda = \pm 3e\mathcal{E}r_B$$

perciò la degenerazione dell'energia del primo eccitato viene parzialmente rimossa, si ottengono infatti 3 stati, quello a energia E_2 due volte degenerato, e quelli a $E_2 \pm 3e\mathcal{E}r_B$ non degenerati.

Si vede subito che gli autovettori della matrice scritta sono $v_1 + v_2$ per $3e\mathcal{E}r_B$ e $v_1 - v_2$ per $-3e\mathcal{E}r_B$. Perciò ad E_2 corrispondono $|211\rangle$ e $|21-1\rangle$, a $E_2 + 3e\mathcal{E}r_B$ corrisponde $|200\rangle + |210\rangle$ e a $E_2 - 3e\mathcal{E}r_B$, $|200\rangle - |210\rangle$.

IX.2 Teoria delle perturbazioni per l'evoluzione temporale

IX.2.1 Sviluppo dell'operatore di evoluzione temporale

Evoluzione temporale

Consideriamo ancora una hamiltoniana perturbata $H = H_0 + V$ con H_0 risolubile e V "piccolo" e, in generale, dipendente dal tempo. Invece di andare a considerare gli effetti di V

sui livelli dell'energia, cioè sugli autovalori e dunque sull'equazione stazionaria, occupiamoci dell'influenza del termine perturbativo sull'evoluzione temporale del sistema. Scriviamo allora l'equazione per l'operatore di evoluzione temporale $U(t, t_0)$:

$$i\hbar \frac{\partial U}{\partial t}(t, t_0) = HU(t, t_0)$$

per comprendere gli effetti ai vari ordini, torniamo a moltiplicare V per $\varepsilon \in \mathbb{R}$, troviamo

$$i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = (H_0 + \varepsilon V)U$$

Definiamo adesso l'operatore \tilde{U} tale che

$$U(t, t_0) \doteq e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U}(t, t_0)$$

il che è sempre possibile, essendo $e^{-itH_0/\hbar}$ (evoluzione temporale per H_0) unitario. L'equazione diventa

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U}(t, t_0) \right) &= (H_0 + \varepsilon V) \left(e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U}(t, t_0) \right) \\ i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} H_0 e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U} + e^{-itH_0/\hbar} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} \right) &= H_0 e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U} + \varepsilon V e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U} \\ H_0 \tilde{U} + i\hbar \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} &= e^{itH_0/\hbar} H_0 e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U} + \varepsilon e^{itH_0/\hbar} V e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U} \\ i\hbar \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} &= \varepsilon \tilde{V} \tilde{U} \end{aligned}$$

dove si è posto

$$\tilde{V} \doteq e^{itH_0/\hbar} V e^{-itH_0/\hbar}$$

Sviluppo in serie dell'operatore \tilde{U}

Come al solito, supponiamo di poter sviluppare in ε l'operatore \tilde{U} , abbiamo

$$\tilde{U} = \tilde{U}_0 + \varepsilon \tilde{U}_1 + \varepsilon^2 \tilde{U}_2 + \dots$$

sicchè,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_0 + \varepsilon i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_1 + \varepsilon^2 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_2 + \dots = \varepsilon \tilde{V} \tilde{U}_0 + \varepsilon^2 \tilde{V} \tilde{U}_1 + \varepsilon^3 \tilde{V} \tilde{U}_2 + \dots$$

e si perviene al seguente sistema dinamico

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_0(t) = 0 \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_n(t) = \tilde{V}(t) \tilde{U}_{n-1}(t) \end{cases} \quad (\text{IX.5})$$

dove abbiamo sottinteso la dipendenza da t_0 degli \tilde{U}_n .

Ordine zero

Dalla prima equazione troviamo che \tilde{U}_0 è costante. D'altonde U deve essere pari all'identità al tempo $t = 0$, quindi

$$\mathbb{I} = U(0) = \tilde{U}_0 + \varepsilon \tilde{U}_1(0) + \varepsilon^2 \tilde{U}_2(0) + \dots$$

per ogni ε , perciò

$$\tilde{U}_0(t) = \mathbb{I}$$

Primo ordine

Ne viene che

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_1(t) = \tilde{V}(t)$$

e perciò

$$\tilde{U}_1(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 + \text{const}$$

ma, a $t = 0$ si ha

$$\mathbb{I} = \mathbb{I} + \varepsilon \text{const} + O(\varepsilon^2)$$

da cui

$$0 = \text{const} + O(\varepsilon) \iff \text{const} = 0$$

In definitiva,

$$\tilde{U}_1(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1$$

Secondo ordine Per $n = 2$, si ha

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_2(t) = \frac{1}{i\hbar} \tilde{V}(t) \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1$$

perciò

$$\tilde{U}_2(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \tilde{V}(t_1) \int_0^{t_1} \tilde{V}(t_2) dt_2 + \text{const}$$

e, come prima, si trova che $\text{const} = 0$.

Serie di Dyson Reiterando il procedimento per gli n successivi, abbiamo

$$\tilde{U}_n(t) = \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \tilde{V}(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_2) \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \tilde{V}(t_n)$$

si noti come $t_1 < t_2 < \dots < t_n$. Sicché, eliminato ε , \tilde{U} è dato dalla **serie di Dyson** la cui somma si indica, come noto, nel modo seguente

$$\tilde{U}(t) = \mathbf{T} \exp \left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t') dt' \right).$$

IX.2.2 Metodo della variazione delle costanti arbitrarie

**Metodo della
variazione
delle costanti
arbitrarie**

Un modo del tutto equivalente per discutere la perturbazione dipendente dal tempo è quello di usare il familiare metodo della variazione delle costanti arbitrarie (l'equivalenza dei due approcci è nota dalla teoria elementare delle equazioni differenziali, vedi *Analisi II per fisici*). Esso consiste nel fissare la base di autovettori ψ_n della hamiltoniana H_0 , che costituisce l'insieme completo delle autosoluzioni dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, nella quale non sia stato inserito il termine perturbativo, ed espandere la generica soluzione dell'equazione per $H_0 + \varepsilon V$ su tale base.

Fissato lo stato al tempo t_0 , $\psi(t_0)$, al tempo t lo stato diviene

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n$$

dove

$$c_n(t) = (\psi_n, \psi(t))$$

Dall'equazione dipendente dal tempo si ottiene

$$\frac{d}{dt} c_n(t) = \left(\psi_n, \frac{d}{dt} \psi(t) \right) = \frac{1}{i\hbar} (\psi_n, (H_0 + \varepsilon V) \psi(t)) = \frac{1}{i\hbar} (\psi_n, H_0 \psi(t)) + \frac{\varepsilon}{i\hbar} (\psi_n, V \psi(t))$$

quindi

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= \left(\psi_n, H_0 \sum_k c_k(t) \psi_k \right) + \varepsilon \left(\psi_n, V \sum_k c_k(t) \psi_k \right) \\ i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= E_n c_n(t) + \varepsilon \sum_k c_k(t) (\psi_n, V \psi_k) \end{aligned}$$

Denotiamo con V_{nk} gli elementi di matrice (che sono dipendenti dal tempo) $(\psi_n, V \psi_k)$ e

facciamo la seguente posizione

$$c_k(t) \doteq e^{-itE_k/\hbar} b_k(t)$$

Troviamo

$$\begin{aligned} i\hbar e^{-itE_n/\hbar} \frac{d}{dt} b_n(t) + i\hbar e^{-itE_n/\hbar} \frac{E_n}{i\hbar} b_n(t) &= E_n e^{-itE_n/\hbar} b_n(t) + \varepsilon \sum_k e^{-itE_k/\hbar} b_k(t) V_{nk} \\ i\hbar e^{-itE_n/\hbar} \frac{d}{dt} b_n(t) &= \varepsilon \sum_k e^{-itE_k/\hbar} b_k(t) V_{nk} \end{aligned}$$

moltiplichiamo ambo i membri per $e^{itE_n/\hbar}$,

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \varepsilon \sum_k e^{i\omega_{nk}} b_k(t) V_{nk}(t) \quad (\text{IX.6})$$

che è una infinità numerabile di equazioni differenziali lineari del primo ordine accoppiate.

Lo sviluppo di U in ε equivale allo sviluppo in ε di ciascun $b_n(t)$, perciò scriviamo

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \varepsilon b_n^{(1)}(t) + \varepsilon^2 b_n^{(2)}(t) + \dots$$

Si ricava facilmente il seguente sistema dinamico

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 \\ i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \varepsilon \sum_k e^{i\omega_{nk}} b_k^{(r-1)}(t) V_{nk}(t) \end{cases}$$

Approssimazione al primo ordine

Ammettiamo che per $t < 0$ il sistema si trovi nello stato ψ_i , sicché tutti i $b_n(t)$ sono eguali a zero tranne $b_i(t)$ (che, peraltro, sempre a tempi negativi, è costante). Al tempo $t = 0$ la hamiltoniana ha un cambiamento anche discontinuo, a causa della comparsa del termine aggiuntivo $\varepsilon V(0)$. D'altra parte se supponiamo che $V(t)$ rimanga finito, abbiamo che $\psi(t)$ è continuo in $t = 0$ e perciò

$$b_n(0) = \delta_{ni}$$

Ne segue che

$$\begin{aligned} b_n^{(0)}(t=0) &= \delta_{ni} \\ b_n^{(r \neq 0)}(t=0) &= 0 \end{aligned}$$

Si ha immediatamente che $b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$, mentre

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) \delta_{ki} = e^{i\omega_{ni}t} V_{ni}(t) \quad (\text{IX.7})$$

che integrata dà, tenuto conto delle condizioni iniziali,

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt'$$

Validità dell'approssimazione: tempi piccoli

L'equazione al primo ordine, (IX.7), si ottiene da quella esatta, (IX.6), sostituendo a ciascun $b_k(t)$ il suo valore al tempo $t = 0$, cioè δ_{ki} . Ne segue che $b_n^{(1)}(t) \approx b_n(t)$ solo **per tempi sufficientemente piccoli**, talché si possa confondere $b_k(t)$ con $b_k(0)$.

IX.2.3 Probabilità di transizione

Un esempio di perturbazione

Consideriamo un atomo che si trovi in uno stato stazionario dell'energia $|E_i^0\rangle$. All'istante $t = t_0$ inviamo sull'atomo della radiazione elettromagnetica, accendendo un campo esterno. Il campo interagisce con l'atomo di modo che $|E_i^0\rangle$ cessa di essere uno stato stazionario, dal momento che l'hamiltoniana viene cambiata. Se è lecito supporre che il cambiamento dell'hamiltoniana sia schematizzabile come una perturbazione, possiamo applicare al sistema la trattazione della sottosezione precedente.

Probabilità di transizione

Una quantità di particolare interesse è, dunque, la probabilità di trovare l'atomo in uno stato

stazionario $|E_f^0\rangle$ a un tempo fissato $t > t_0$. Tale quantità prende il nome di **probabilità di transizione** e, se gli stati iniziale e finale sono normalizzati, vale

$$\begin{aligned} P(i \rightarrow f) &= |\langle E_f^0 | E_i^0, t \rangle|^2 = |\langle E_f^0 | U(t, t_0) | E_i^0 \rangle|^2 = \\ &= |\langle E_f^0 | e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U}(t, t_0) | E_i^0 \rangle|^2 \end{aligned}$$

Probabilità di transizione al primo ordine

Effettuiamo il calcolo della probabilità di transizione (per una perturbazione qualsiasi) al primo ordine nella perturbazione stessa, poniamo $\psi_i \doteq |E_i^0\rangle$ e $\psi_f \doteq |E_f^0\rangle$ e abbandoniamo la notazione di Dirac (per semplicità di scrittura poniamo pure $t_0 = 0$)

$$\begin{aligned} P(i \rightarrow f) &= \left| \left(\psi_f, e^{-itH_0/\hbar} \left(\mathbb{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 \right) \psi_i \right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \left(\psi_f, e^{-itH_0/\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 \psi_i \right) \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \left(\psi_f, \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 \psi_i \right) \right|^2 \end{aligned}$$

Poniamo

$$A(t) = \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1$$

cioè

$$\dot{A}(t) = \tilde{V}(t), \quad A(0) = 0$$

uniformemente o fortemente, nel senso che il limite del rapporto incrementale,

$$\lim_{t \rightarrow \tau} \frac{A(t) - A(\tau)}{t - \tau} = \tilde{V}(\tau)$$

è uniforme o forte. Tuttavia, in ambedue i casi, il limite è anche debole, perciò preso ψ_f si ha

$$\lim_{t \rightarrow \tau} \left(\psi_f, \frac{A(t) - A(\tau)}{t - \tau} \psi_i \right) = \left(\psi_f, \tilde{V}(\tau) \psi_i \right)$$

sicché

$$\frac{d}{dt} \left(\psi_f, A(t) \psi_i \right) = \left(\psi_f, \tilde{V}(t) \psi_i \right)$$

e, infine,

$$\left(\psi_f, \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 \psi_i \right) = \int_0^t \left(\psi_f, \tilde{V}(t_1) \psi_i \right) dt_1$$

Ne deriva che abbiamo

$$\begin{aligned} P(i \rightarrow f) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \left(\psi_f, \tilde{V}(t_1) \psi_i \right) dt_1 \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \left(\psi_f, e^{it_1 H_0/\hbar} V(t_1) e^{-it_1 H_0/\hbar} \psi_i \right) dt_1 \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \left(e^{-it_1 E_f^0/\hbar} \psi_f, V(t_1) e^{-it_1 E_i^0/\hbar} \psi_i \right) dt_1 \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{it_1 (E_f^0 - E_i^0)/\hbar} \left(\psi_f, V(t_1) \psi_i \right) dt_1 \right|^2 \end{aligned}$$

Dunque, al primo ordine

$$P(i \rightarrow f) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{it_1 (E_f^0 - E_i^0)/\hbar} \left(\psi_f, V(t_1) \psi_i \right) dt_1 \right|^2 \quad (\text{IX.8})$$

Probabilità di transizione al primo ordine: V indipendente da t

Ipotizziamo adesso che $V(t)$ sia costante sull'intervallo $[0, t]$, in questo caso

$$P(i \rightarrow f) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \left(\psi_f, V \psi_i \right) \right|^2 \left| \int_0^t e^{it_1 (E_f^0 - E_i^0)/\hbar} dt_1 \right|^2$$

poniamo

$$\tau \doteq \frac{t_1 (E_f^0 - E_i^0)}{\hbar}$$

sicch 

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{E_f^0 - E_i^0} \int_0^{(E_f^0 - E_i^0)t/\hbar} e^{i\tau} d\tau &= \frac{\hbar}{E_f^0 - E_i^0} \frac{1}{i} e^{i\tau} \Big|_0^{(E_f^0 - E_i^0)t/\hbar} = \frac{\hbar}{E_f^0 - E_i^0} \frac{e^{i(E_f^0 - E_i^0)t/\hbar} - 1}{i} = \\ &= \frac{2\hbar}{E_f^0 - E_i^0} e^{i(E_f^0 - E_i^0)t/2\hbar} \frac{e^{i(E_f^0 - E_i^0)t/2\hbar} - e^{-i(E_f^0 - E_i^0)t/2\hbar}}{2i} \end{aligned}$$

di modo che

$$P(i \rightarrow f; t) = |\langle \psi_f, V \psi_i \rangle|^2 \frac{4}{(E_f^0 - E_i^0)^2} \sin^2 \left(\frac{E_f^0 - E_i^0}{2\hbar} t \right) \quad (\text{IX.9})$$

cio  P   al secondo ordine nei valori medi di V . Per tempi molto piccoli si ha

$$P(i \rightarrow f) = |\langle \psi_f, V \psi_i \rangle|^2 \frac{4}{(E_f^0 - E_i^0)^2} \left(\frac{E_f^0 - E_i^0}{2\hbar} t \right)^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \psi_f, V \psi_i \rangle|^2 t^2$$

**Secondo ordine:
perturbazione
costante, di
durata finita**

Sopra abbiamo scritto che

$$P(i \rightarrow f) = \left(\psi_f, e^{-itH_0/\hbar} \tilde{U}(t) \psi_i \right)$$

dopodich  abbiamo proseguito sostituendo ad \tilde{U} il suo sviluppo al primo ordine. Adesso aggiungiamo termine al secondo ordine, perci 

$$P(i \rightarrow f) = \left| \left(\psi_f, e^{-itH_0/\hbar} \left(\mathbb{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \tilde{V}(t_1) + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_1) \tilde{V}(t_2) \right) \psi_i \right) \right|^2$$

si tratta cio  di calcolare il modulo quadro di

$$\left(\psi_f, \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \tilde{V}(t_1) \psi_i \right) + \left(\psi_f, \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_1) \tilde{V}(t_2) \psi_i \right)$$

Del primo addendo ci siamo occupati prima, ora concentriamoci sul secondo, che denoteremo con p_2 . A questo scopo dobbiamo fare alcune ipotesi sulla dipendenza da t della perturbazione. Se supponiamo che essa sia una radiazione elettromagnetica appare del tutto comprensibile richiedere che abbia una durata finita. Perci  $V(t)$ avr  supporto in $[-T, T]$ e perci    lecito sostituire a t_0 , $-\infty$.

**Sviluppo
dei calcoli**

Sia ψ_n un s.o.n.c. di autovettori di H_0 , abbiamo

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \left(\psi_f, \int_{-\infty}^t dt_1 \tilde{V}(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_2) \psi_i \right) = \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \left(\psi_f, \tilde{V}(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_2) \psi_i \right) = \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \sum_n \left(\tilde{V}^+(t_1) \psi_f, \psi_n \right) \left(\psi_n, \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_2) \psi_i \right) \end{aligned}$$

Tuttavia,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} D(t) \psi &= \frac{d}{dt} \sum_n (\psi_n, D(t) \psi_n) \psi_n \\ \frac{d}{dt} D(t) \psi &= \sum_n \left(\psi_n, \frac{d}{dt} D(t) \psi_n \right) \psi_n = \sum_n \frac{d}{dt} (\psi_n, D(t) \psi_n) \psi_n \end{aligned}$$

perci  (nelle ipotesi in cui la derivata sia intesa in senso forte e sia chiusa assieme a D , si ha

che la derivata commuta con il segno di serie, perciò

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{t_0}^t dt_1 \sum_n \left(\tilde{V}^+(t_1) \psi_f, \psi_n \right) (\psi_n, W(t_1) \psi_i) &= \sum_n \left(\tilde{V}^+(t_1) \psi_f, \psi_n \right) (\psi_n, W(t_1) \psi_i) \\ \frac{d}{dt} \sum_n \int_{t_0}^t dt_1 \left(\tilde{V}^+(t_1) \psi_f, \psi_n \right) (\psi_n, W(t_1) \psi_i) &= \sum_n \frac{d}{dt} \int_{t_0}^t dt_1 \left(\tilde{V}^+(t_1) \psi_f, \psi_n \right) (\psi_n, W(t_1) \psi_i) = \\ &= \sum_n \left(\tilde{V}^+(t_1) \psi_f, \psi_n \right) (\psi_n, W(t_1) \psi_i) \end{aligned}$$

ne segue che anche la serie e l'integrale della formula di sopra si scambiano,

$$\begin{aligned} \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 \left(e^{-it_1 E_f/\hbar} \psi_f, V(t_1) e^{-it_1 E_n^0/\hbar} \psi_n \right) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left(e^{-it_2 E_n^0/\hbar} \psi_n, V(t_2) e^{-it_2 E_i/\hbar} \psi_i \right) \\ \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1(E_f - E_n^0)/\hbar} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2(E_n^0 - E_i)/\hbar} (\psi_n, V(t_2) \psi_i) \end{aligned}$$

Definiamo adesso le **frequenze di Bohr-Einstein**,

$$\omega_{\alpha\alpha'} = \frac{E_{\alpha'} - E_{\alpha}}{\hbar}$$

che corrispondono alle pulsazioni del quanto emesso dal sistema nella transizione dal livello α al livello α' . Ne ricaviamo

$$p_2 = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 \omega_{fn}} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 \omega_{ni}} (\psi_n, V(t_2) \psi_i)$$

Un artificio... A questo punto, riscriviamo l'equazione facendo uso di un artificio

$$p_2 = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 \omega_{fn}} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} e^{it_2 \omega_{ni} + \varepsilon t_2} (\psi_n, V(t_2) \psi_i)$$

Siccome l'intervallo in cui varia t_2 è finito, la convergenza

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} e^{it_2 \omega_{ni} + \varepsilon t_2} = e^{it_2 \omega_{ni}}$$

è uniforme,

$$\sup_{[-T, T]} |e^{it_2 \omega_{ni} + \varepsilon t_2} - e^{it_2 \omega_{ni}}| = \sup_{[-T, T]} |e^{\varepsilon t_2} - 1| = |e^{\varepsilon T} - 1|$$

che converge a 0. Ne segue che il limite si scambia con il primo integrale. Consideriamo ora

$$f_{\varepsilon}(t_1) \doteq \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 \omega_{ni} + \varepsilon t_2} (\psi_n, V(t_2) \psi_i)$$

e mostriamo che essa converge uniformemente a

$$f(t_1) \doteq \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 \omega_{ni}} (\psi_n, V(t_2) \psi_i)$$

di modo da scambiare il limite con il secondo integrale. Abbiamo

$$\begin{aligned} \sup_{[-T, T]} \left| \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left(e^{it_2 \omega_{ni} + \varepsilon t_2} - e^{it_2 \omega_{ni}} \right) (\psi_n, V(t_2) \psi_i) \right| \leq \\ \sup_{t_1 \in [-T, T]} \int_{-T}^{t_1} dt_2 |e^{\varepsilon t_2} - 1| |(\psi_n, V(t_2) \psi_i)| \leq \frac{|e^{\varepsilon T} - 1|}{2T} \int_{-T}^T dt_2 |e^{\varepsilon t_2} - 1| |(\psi_n, V(t_2) \psi_i)| \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Dunque, troviamo

$$p_2 = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 \omega_{fn}} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 \omega_{ni} + \varepsilon t_2} (\psi_n, V(t_2) \psi_i)$$

d'altra parte i termini della successione convergono uniformemente, essendo

$$\sup_n \left| \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 \omega_{fn}} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 \omega_{ni}} (e^{\varepsilon t_2} - 1) (\psi_n, V(t_2) \psi_i) \right| \leq$$

$$|e^{\varepsilon T} - 1| \sup_n \int_{-T}^T dt_1 |(\psi_f, V(t_1) \psi_n)| \int_{-T}^T dt_2 |(\psi_n, V(t_2) \psi_i)| \rightarrow 0$$

infine,

$$p_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 \omega_{fn}} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 \omega_{ni} + \varepsilon t_2} (\psi_n, V(t_2) \psi_i)$$

... e la
trasformata
di Fourier

Introduciamo la trasformata di Fourier di $V(t)$, abbiamo

$$v(\omega) = \int \frac{dt}{2\pi} V(t) e^{i\omega t}$$

$$V(t) = \int d\omega v(\omega) e^{-i\omega t}$$

perciò

$$(\psi, V(t) \varphi) = \left(\psi, \int d\omega v(\omega) e^{-i\omega t} \varphi \right) = \int d\omega (\psi, v(\omega) e^{-i\omega t} \varphi)$$

sicché

$$p_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 \omega_{fn}} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 (\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon t_2} \int d\omega (\psi_n, v(\omega) \psi_i)$$

Andiamo a calcolare

$$\int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{it_2 (\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon t_2} = \frac{e^{it_2 (\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon t_2}}{i(\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon} \Big|_{-\infty}^{t_1} = \frac{e^{it_1 (\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon t_1}}{i(\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon}$$

grazie alla presenza di $\varepsilon > 0$. Sostituiamo nell'espressione per p_2 ,

$$p_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 (\omega_{fn} + \omega_{ni} - \omega)} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) e^{\varepsilon t_1} \int d\omega \frac{(\psi_n, v(\omega) \psi_i)}{i(\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon} =$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1 (\omega_{fn} + \omega_{ni} - \omega)} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int d\omega \frac{(\psi_n, v(\omega) \psi_i)}{i(\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon}$$

ora,

$$\omega_{fn} + \omega_{ni} - \omega = \frac{E_f^0 - E_n^0 + E_n^0 - E_i^0}{\hbar} - \omega = \omega_{fi} - \omega$$

Prendendo $t > T$

$$p_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 e^{it_1 (\omega_{fi} - \omega)} (\psi_f, V(t_1) \psi_n) \int d\omega \frac{(\psi_n, v(\omega) \psi_i)}{i(\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon} =$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{2\pi}{(i\hbar)^2} \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{(\psi_f, v(\omega_{fi} - \omega) \psi_n) (\psi_n, v(\omega) \psi_i)}{i(\omega_{ni} - \omega) + \varepsilon}$$

IX.2.4 Regola d'oro di Fermi

Considerazioni
fisiche

Nella sottosezione precedente abbiamo calcolato le probabilità di transizione tra due autostati di H_0 . Dal punto di vista operativo (in laboratorio) le formule trovate, in linea di principio, non danno problemi se si considerano autovalori discreti di H_0 . Le cose cambiano quando si passa a considerare $|E_f^0\rangle$ con E_f^0 appartenente alla regione continua dello spettro di H_0 . Infatti, non è possibile isolare fisicamente il sistema in un autostato ad autovalore continuo e perciò misurare effettivamente la probabilità di transizione. In generale, non si potrà parlare di uno stato finale ad energia E_f , ma di un certo insieme di stati finali ad energia vicine ad E_f che siano individuati dagli strumenti che si impiegano per rilevare tali stati (e perciò da altre osservabili).

Un esempio concreto

Per comprendere meglio quanto detto, consideriamo un esempio concreto. Supponiamo di avere una particella di massa m (priva di spin) che venga a incidere in una zona dove è presente un potenziale $V(\mathbf{x})$. Consideriamo la diffusione della particella da parte di tale potenziale.

Lo stato $\psi(t)$ al tempo t della particella può essere espanso in serie di autostati dell'impulso \mathbf{p} e dell'energia $E = |\mathbf{p}|^2/2m$. La distribuzione di probabilità associata a una misura dell'impulso sullo stato $\psi(t)$ vale $|\langle \psi_{\mathbf{p}}, \psi(t) \rangle|^2$ dove $\psi_{\mathbf{p}} \doteq |\mathbf{p}\rangle$. Lo studio del fenomeno è svolto misurando l'impulso finale \mathbf{p}_f della particella con un rivelatore che entrerà in funzione se $|\Omega_f - \Omega| < \delta\Omega_f$ e $|E_f - E| < \delta E$. Se indichiamo con D_f l'insieme degli impulsi rivelati dal nostro strumento, abbiamo che la probabilità di ottenere il segnale dal ricevitore è

$$\delta\mathcal{P}(\mathbf{p}_f, t) = \int_{D_f} d^3\mathbf{p} |\langle \psi_{\mathbf{p}}, \psi(t) \rangle|^2$$

Ora,

$$d^3\mathbf{p} = p^2 dp d\Omega$$

se esprimiamo $p^2 dp$ in funzione dell'energia abbiamo

$$\rho(E) dE \doteq p^2 dp = 2mE \sqrt{\frac{m}{2E}} dE = m\sqrt{2mE} dE$$

dove la quantità $\rho(E)$ viene definita **densità degli stati finali**, e dipende, come emerge dall'esempio, dalle quantità che si riescono fisicamente a misurare per caratterizzare lo stato finale che si trova a autovalori continui di E . Nel caso del nostro esempio si trova allora

$$\delta\mathcal{P}(\mathbf{p}_f, t) = \int_{D_f} d\Omega dE \rho(E) |\langle \psi_{\mathbf{p}}, \psi(t) \rangle|^2$$

Caso generale

Vediamo come si traduce l'esempio esposto in termini generali. Supponiamo che, in un certo problema, certi autostati di H_0 appartengono allo spettro continuo e perciò siano etichettati da una variabile continua α per cui

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$$

Al tempo t il sistema sia descritto dal ket normalizzato $|\psi(t)\rangle$. Vogliamo calcolare la probabilità $\delta\mathcal{P}(\alpha_f, t)$ di trovare il sistema, dopo una misura, in un dato gruppo di stati finali, caratterizzato dal dominio D_f dei valori α centrato attorno a α_f . Si ha allora

$$\delta\mathcal{P}(\alpha_f, t) = \int_{D_f} d\alpha |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2$$

A questo punto, come nell'esempio, cambiamo variabile, passando dall'etichetta α agli autovalori E dell'energia, introducendo la densità degli stati finali $\rho(E)$. Siccome in generale H_0 non forma un set completo, oltre ad E dobbiamo usare β parametri che corrispondono alle misure di osservabili che completano H_0 . Abbiamo allora

$$d\alpha = \rho(\beta, E) d\beta dE$$

da cui

$$\delta\mathcal{P}(\alpha_f, t) = \int_{D_f} d\beta dE \rho(\beta, E) |\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 \quad (\text{IX.10})$$

dove $\langle \beta, E | = \langle \alpha |$, poiché $\langle \alpha |$ è un autobra dell'energia, dal momento che α è una buona etichettatura per gli autostati dell'energia. Nell'esempio di sopra, $\alpha \rightarrow \mathbf{p}$, $\beta \rightarrow \Omega$.

Derivazione della regola d'oro di Fermi

Consideriamo un sistema che si trova inizialmente nello stato normalizzato a 1 $\psi_i = \psi(0)$ che sia autovettore di H_0 e sia $\psi(t)$ il suo evoluto (normalizzato a 1 e perciò fisicamente ottenibile) al tempo t . Per sottolineare la dipendenza della $\delta\mathcal{P}$ da ψ_i , modifichiamo la (IX.10) ponendo $\delta\mathcal{P}(\psi_i, \alpha_f, t)$. Se assumiamo che la perturbazione tra 0 e t sia costante, possiamo scrivere

$$|\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 = \mathcal{P}(i \rightarrow \beta, E) = |\langle \psi_{\beta, E}, V \psi_i \rangle|^2 \frac{4}{(E - E_i)^2} \sin^2 \left(\frac{E - E_i}{2\hbar} t \right)$$

Otteniamo allora

$$\delta\mathcal{P}(\psi_i, \alpha_f, t) = \int_{D_f'} d\beta dE \rho(\beta, E) |(\psi_{\beta, E}, V\psi_i)|^2 \frac{4}{(E - E_i)^2} \sin^2\left(\frac{E - E_i}{2\hbar}t\right)$$

Supponiamo che il dominio per β sia molto piccolo ($\beta \approx \beta_f$) sicché sia la dipendenza da β di $\rho(\beta, E)$ (che tra l'altro non è detto sussista), sia l'integrazione su β siano del tutto trascurabili, allora troviamo

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{P}(\psi_i, \alpha_f, t) &= \delta\beta \int dE \rho(E) |(\psi_{\beta_f, E}, V\psi_i)|^2 \frac{4}{(E - E_i)^2} \sin^2\left(\frac{E - E_i}{2\hbar}t\right) = \\ &= \frac{\delta\beta}{\hbar^2} \int dE \rho(E) |(\psi_{\beta_f, E}, V\psi_i)|^2 \frac{4\hbar^2}{(E - E_i)^2} \sin^2\left(\frac{E - E_i}{2\hbar}t\right) \end{aligned}$$

Notiamo che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$$

perciò

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{x^2 t^2} = \pi \delta(x)$$

(vedi *MMF*). Se dunque possiamo pensare che la perturbazione si estenda su tempi sufficientemente lunghi (discuteremo la cosa fra poco), abbiamo

$$\frac{\sin^2 xt}{x^2} \approx \pi t \delta(x) \quad (\text{IX.11})$$

da cui

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{P}(\psi_i, \alpha_f, t) &= \frac{\delta\beta}{\hbar^2} \int dE \rho(E) |(\psi_{\beta_f, E}, V\psi_i)|^2 \pi t \delta\left(\frac{E - E_i}{2\hbar}\right) = \\ &= \frac{2\pi\hbar}{\hbar^2} \delta\beta \int dE \rho(E) |(\psi_{\beta_f, E}, V\psi_i)|^2 t \delta(E - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta\beta |(\psi_{\beta_f, E_i}, V\psi_i)|^2 t \end{aligned}$$

se E_i appartiene al dominio attorno a E_f .

Validità delle approssimazioni

Chiaramente la sostituzione (IX.11) è una approssimazione ulteriore. Infatti, (come abbiamo visto in precedenza) la teoria delle perturbazioni è valida per tempi piccoli. In effetti, se la perturbazione è piccola la probabilità che il sistema abbandoni un autostato dell'energia deve essere piccola, cioè

$$\frac{2\pi}{\hbar} \delta\beta |(\psi_{\beta_f, E_i}, V\psi_i)|^2 t \ll 1$$

(questa disequaglianza valga come ordine di grandezza: per ricavarla rigorosamente, dovremmo confrontare i termini del primo ordine con quelli degli ordini superiori, cosa che non faremo).

Quello che andiamo a calcolare è l'integrale di $\rho(E) |(\psi_{\beta_f, E}, V\psi_i)|^2$ pesato dalla funzione

$$\frac{\sin^2 xt}{x^2}, \quad x = \frac{E' - E_i}{2\hbar}$$

che ha la forma riportata in figura 1. Dunque, l'approssimazione è sensata se l'elemento di matrice $|(\psi_{\beta_f, E}, V\psi_i)|^2$ è pressoché costante entro i primi due zeri, localizzati in $x = \pm\pi/t$. Si deve cioè avere

$$\frac{\Delta \left(|(\psi_{\beta_f, E_i}, V\psi_i)|^2 \right)}{|(\psi_{\beta_f, E}, V\psi_i)|^2} \ll 1 \quad \text{per } |E - E_i| \doteq \Delta E \lesssim \frac{2\hbar}{t}$$

Regola d'oro di Fermi: caso continuo

Nelle condizioni discusse, vale allora la **regola d'oro di Fermi**

$$w(\psi_i, \alpha_f) = \frac{2\pi}{\hbar} |(\psi_{\beta_f, E_i}, V\psi_i)|^2 \rho(\beta_f, E_i) \quad (\text{IX.12})$$

Figura 1. $\sin^2(xt)/x^2$

dove

$$w(\psi_i, \alpha_f) \doteq \frac{\delta \mathcal{P}(\psi_i, \alpha_f, t)}{\delta \beta dt}$$

è la probabilità di transizione per unità di tempo e per unità di intervallo della variabile β .

Si noti che la regola di Fermi può essere utilizzata anche in situazioni diverse da quelle prospettate. In altre parole, può succedere di fissare univocamente β e di cercare la probabilità di transizione su tutte le possibili energie (ad autovalori continui) a uno stato che abbia il dato β . In tal caso l'integrazione su β non viene eseguita e la densità degli stati è costante.

Si osservi, d'altra parte, che nel caso in cui si parta dalla variabile α , la probabilità per unità di tempo e β possa essere nulla, se E_i non appartiene al dominio D_f , visto che si ha una $\delta(E - E_i)$ e in pratica stato finale e stato iniziale hanno la stessa energia (tipico delle perturbazioni costanti).

Regola di Fermi: caso discreto

Può verificarsi il caso in cui gli stati finali siano quantizzati, ma molto densi. Consideriamo nuovamente l'esempio di un'onda che piana che incida su una regione nella quale è presente il potenziale V , in questo caso β è la direzione dell'onda uscente. Se confiniamo il volume in un volume limitato, troviamo le condizioni al contorno seguenti

$$L_x = n_x \lambda_x = n_x \frac{2\pi\hbar}{p_x} \Rightarrow p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x$$

da cui si ha quantizzazione. Tuttavia, per L_x sufficientemente grande, possiamo supporre che i livelli dell'energia siano distribuiti in modo praticamente continuo, sicché si può definire una densità $\rho(E)$ dei livelli energetici,

$$\rho(E) dE = dn$$

dove dn è il numero di livelli presenti tra E e $E + dE$. In queste condizioni, si ha, supposto β fissato univocamente,

$$\mathcal{P}(i \rightarrow \beta; t) = \sum_n P(i \rightarrow |E_n, \beta; t) = \int \rho(E) dE P(i \rightarrow |E, \beta; t)$$

perciò, nelle ipotesi discusse sopra si ha

$$\frac{\mathcal{P}(i \rightarrow \beta; t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_i) |(\psi_{\beta, E_i}, V \psi_i)|^2 \quad (\text{IX.13})$$

Le equazioni (IX.12), (IX.13) vanno sotto il nome di **regola d'oro di Fermi**.

IX.3 Teoria semiclassica della radiazione

IX.3.1 Atomo in campo di radiazione

Lo studio dell'interazione tra la radiazione e la materia è un argomento estremamente

complesso, perché, se affrontato correttamente, richiederebbe la quantizzazione del campo elettromagnetico. Noi ci limiteremo a una breve esposizione della teoria semiclassica, nella quale la meccanica quantistica viene applicata agli atomi, mentre il campo elettromagnetico è trattato in modo classico.

Atomo in campo di radiazione

Consideriamo un atomo immerso in un campo di radiazione. Utilizziamo la gauge di Coulomb, per cui (nel caso di campo di radiazione)

$$\begin{aligned}\varphi &= 0 \\ \square \mathbf{A} &= 0, \operatorname{div} \mathbf{A} = 0\end{aligned}$$

Dalla meccanica analitica, è noto che la hamiltoniana dell'atomo immerso in campo esterno si ottiene dalla H_0 , hamiltoniana dell'atomo, sostituendo agli impulsi \mathbf{p}_α le quantità

$$\mathbf{p}_\alpha + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t)$$

con e carica elettrica (positiva) dell'elettrone.

Hamiltoniana dell'atomo in campo di radiazione

Se ne ricava che la nuova hamiltoniana è

$$H = \sum_{\alpha=1}^Z \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_\alpha + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t) \right)^2 + V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z)$$

sicché

$$H = \sum_{\alpha=1}^Z \frac{|\mathbf{p}_\alpha|^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \sum_{\alpha=1}^Z (\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t) + \mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t) \cdot \mathbf{p}_\alpha) + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\alpha=1}^Z |\mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t)|^2 + V$$

Per compattare l'equazione scritta, andiamo a calcolare il commutatore tra impulso e potenziale vettore

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \sum_{j=1}^3 [p_j, A_j] = \sum_{j=1}^3 -i\hbar \frac{\partial A_j}{\partial q_j} = -i\hbar \operatorname{div} \mathbf{A} = 0$$

sicché

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} \sum_{\alpha=1}^Z \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t) + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\alpha=1}^Z |\mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t)|^2$$

Ovviamente riguarderemo $W(t)$ come termine perturbativo. Siccome ci limiteremo all'approssimazione al primo ordine, dobbiamo trascurare l'ultimo addendo in H poiché è di ordine e^2 , dunque confrontabile con l'approssimato al secondo ordine del primo addendo perturbativo.

Approssimazione di dipolo

Adesso andiamo a calcolare la probabilità di transizione (al primo ordine) tra due diversi autostati di H_0 , $\psi_i = |E_i\rangle$ e $\psi_f = |E_f\rangle$. Abbiamo, grazie alla (IX.8)

$$P(i \rightarrow f) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e}{mc} \sum_{\alpha=1}^Z \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} (\psi_f, \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t) \psi_i) dt \right|^2$$

Introduciamo una ulteriore approssimazione, ponendo $\mathbf{A}(\mathbf{q}_\alpha, t) \approx \mathbf{A}(0, t) \doteq \mathbf{A}(t)$, discuteremo più tardi la validità di una tale assunzione. In ogni caso, si ha

$$\begin{aligned}P(i \rightarrow f) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e}{mc} \sum_{\alpha=1}^Z \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} (\psi_f, \mathbf{p}_\alpha \psi_i) \cdot \mathbf{A}(t) dt \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e}{mc} \sum_{\alpha=1}^Z \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} \left(\psi_f, \frac{m}{i\hbar} [\mathbf{q}_\alpha, H_0] \psi_i \right) \cdot \mathbf{A}(t) dt \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e}{c} \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha=1}^Z \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} ((\psi_f, \mathbf{q}_\alpha H_0 \psi_i) - (\psi_f, H_0 \mathbf{q}_\alpha \psi_i)) \cdot \mathbf{A}(t) dt \right|^2 =\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e}{c} \sum_{\alpha=1}^Z \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} \left(i \frac{E_f - E_i}{\hbar} \right) (\psi_f, \mathbf{q}_\alpha \psi_i) \cdot \mathbf{A}(t) dt \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \sum_{\alpha=1}^Z I_\alpha \right|^2$$

Richiediamo ora che la radiazione sia diversa da 0 solo nell'intervallo lungo T di integrazione, in tale ipotesi, integrando per parti, l'integrale diventa

$$I_\alpha = \frac{e}{c} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{de^{it(E_f - E_i)/\hbar}}{dt} (\psi_f, \mathbf{q}_\alpha \psi_i) \cdot \mathbf{A}(t) dt = -\frac{e}{c} \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} (\psi_f, \mathbf{q}_\alpha \psi_i) \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} dt$$

sicché, se con \mathbf{E} indichiamo il campo di radiazione sull'atomo

$$I_\alpha = \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} (\psi_f, e\mathbf{q}_\alpha \psi_i) \cdot \left(-\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) dt = \int_{-T/2}^{T/2} e^{it(E_f - E_i)/\hbar} (\psi_f, e\mathbf{q}_\alpha \psi_i) \cdot \mathbf{E}(0, t) dt$$

che prende il nome di **approssimazione di dipolo**, visto che l'operatore $e\mathbf{q}_\alpha = \mathbf{D}_\alpha$ è l'operatore di dipolo.

In definitiva,

$$\mathcal{P}(i \rightarrow f) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \sum_{\alpha=1}^Z (\psi_f, e\mathbf{q}_\alpha \psi_i) \cdot \int_{-T/2}^{T/2} e^{it\omega_{fi}/\hbar} \mathbf{E}(0, t) dt \right|^2$$

Validità dell'approssimazione di dipolo

Come si vede, nell'integrale compare solo la componente alla frequenza di Fourier ω_{fi} del campo elettromagnetico. Siccome \mathbf{E} obbedisce all'equazione di d'Alembert, vale l'equazione di dispersione

$$\lambda = \frac{2\pi}{\omega_{fi}} c = \frac{2\pi\hbar}{E_f - E_i} c$$

d'altronde $E_f - E_i$ è dell'ordine di e^2/r_B , perciò

$$\lambda \approx \frac{2\pi\hbar}{e^2} r_B c = 2\pi r_B \frac{\hbar c}{e^2} \approx (137 \times 2\pi) r_B \implies \lambda \gg r_B$$

dunque, è ragionevole porre, $\mathbf{E}(\mathbf{q}_\alpha, t) \approx \mathbf{E}(0, t)$. Si è usato la nota **costante di struttura fine**,

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.03599976} \quad (50)$$

IX.3.2 Teoria del corpo nero di Einstein

Definiamo le componenti di Fourier del campo elettrico come segue

$$\tilde{E}_j(\omega) = \frac{1}{T^{1/2}} \int_{-T/2}^{T/2} e^{i\omega t} E_j(t) dt$$

Allora troviamo

$$\mathcal{P}(i \rightarrow f) = \frac{T}{\hbar^2} \left| \sum_{\alpha=1}^Z \sum_{k=1}^3 (\psi_f, e\mathbf{q}_k^\alpha \psi_i) \tilde{E}_k(\omega_{fi}) \right|^2$$

Corpo nero

Se adesso consideriamo un grande insieme di atomi immersi in una radiazione \mathbf{E} di corpo nero (isotropa e incoerente, grazie all'isotropia non si deve più specificare l'origine per il campo \mathbf{E}), troviamo

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{P}(i \rightarrow f)} &= \frac{T}{\hbar^2} \overline{\left| \sum_{\alpha=1}^Z \sum_{k=1}^3 (\psi_f, e\mathbf{q}_k^\alpha \psi_i) \tilde{E}_k(\omega_{fi}) \right|^2} = \\ &= \frac{T}{\hbar^2} \sum_{\alpha=1}^Z \sum_{k,j=1}^3 \overline{(\psi_f, e\mathbf{q}_k^\alpha \psi_i) \tilde{E}_k(\omega_{fi}) (\psi_f, e\mathbf{q}_j^\alpha \psi_i)^* \tilde{E}_j^*(\omega_{fi})} \end{aligned}$$

ma, per l'isotropia i termini diagonali si annullano (sono scorrelati)

$$\begin{aligned}\overline{\mathcal{P}(i \rightarrow f)} &= \frac{T}{\hbar^2} \sum_{\alpha=1}^Z \sum_{k=1}^3 \overline{|\langle \psi_f, eq_k^\alpha \psi_i \rangle|^2} \overline{|\tilde{E}_k(\omega_{fi})|^2} = \frac{T}{\hbar^2} \overline{|\tilde{E}_1(\omega_{fi})|^2} \sum_{\alpha=1}^Z \sum_{k=1}^3 \overline{|\langle \psi_f, eq_k^\alpha \psi_i \rangle|^2} = \\ &= \frac{T}{\hbar^2} \overline{|\tilde{E}_1(\omega_{fi})|^2} \sum_{\alpha=1}^Z \overline{|\langle \psi_f, \mathbf{D}_\alpha \psi_i \rangle|^2} = \frac{T}{\hbar^2} \overline{|\tilde{E}_1(\omega_{fi})|^2} \overline{|\langle \psi_f, \mathbf{D} \psi_i \rangle|^2}\end{aligned}$$

cioè

$$\frac{\overline{\mathcal{P}(i \rightarrow f)}}{T} = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|\tilde{E}_1(\omega_{fi})|^2} \overline{|\langle \psi_f, \mathbf{D} \psi_i \rangle|^2}$$

Ora, si ha

$$u_\nu(\nu_{fi}) = \frac{3}{2\pi} \overline{|\tilde{E}_1(2\pi\nu_{fi})|^2}$$

dunque

$$\frac{\overline{\mathcal{P}(i \rightarrow f)}}{T} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} u_\nu(\nu_{fi}) \overline{|\langle \psi_f, \mathbf{D} \psi_i \rangle|^2} = B_{fi} u_\nu(\nu_{fi})$$

ossia la probabilità per unità di tempo che un atomo passi dallo stato $|E_i\rangle$ allo stato $|E_f\rangle$ per effetto dell'interazione con una radiazione isotropa e incoerente è proporzionale, secondo B_{fi} , alla densità spettrale della radiazione alla frequenza di Bohr-Einstein corrispondente alla transizione.

Utilizzeremo questo risultato nel ripercorrere la trattazione a'la Einstein del corpo nero. Teniamo ferme tutte le conoscenze sulla termodinamica della radiazione nera (a parte la legge di Planck) che abbiamo imparato nel corso del capitolo II.

Ipotesi di Einstein per la trattazione del corpo nero

Poniamo, con Einstein, le seguenti ipotesi

- esistono livelli energetici per gli atomi e per le molecole: caratteristica della transizioni tra i livelli m e n è la frequenza emessa (se $m > n$) o assorbita (se $m < n$), ν_{mn} ;
- la probabilità (nell'unità di tempo) di transizione tra i livelli m e n per l'atomo immerso in un campo di radiazione nera è proporzionale alla densità spettrale calcolata in ν_{mn} , secondo i coefficienti $B \downarrow_n^m$ (emissione) o $B \uparrow_n^m$ (assorbimento);
- esiste una probabilità A_{mn} (nell'unità di tempo) non nulla che avvenga un decadimento spontaneo (cioè in assenza di stimolazione esterna) dal livello m al livello $n < m$ per emissione di radiazione;
- vale la distribuzione classica di Boltzmann.

Equilibrio termodinamico

All'equilibrio termodinamico deve sussistere l'eguaglianza tra il numero di atomi che cadono da m a n e il numero di atomi che salgono da n a m

$$N e^{-E_m/k_B T} (A_{mn} + B \downarrow_n^m u_\nu(\nu_{mn})) = N e^{-E_n/k_B T} B \uparrow_n^m u_\nu(\nu_{mn})$$

da cui si ricava

$$\begin{aligned}A_{mn} &= \left(e^{(E_m - E_n)/k_B T} B \uparrow_n^m - B \downarrow_n^m \right) u_\nu(\nu_{mn}) \\ u_\nu(\nu_{mn}, T) &= \frac{A_{mn}}{e^{(E_m - E_n)/k_B T} B \uparrow_n^m - B \downarrow_n^m}\end{aligned}$$

se adesso ammettiamo che, come si ricava sperimentalmente, per $T \rightarrow +\infty$, $u_\nu \rightarrow +\infty$, si deve ammettere che

$$B \uparrow_n^m = B \downarrow_n^m \doteq B_n^m$$

perciò

$$u_\nu(\nu_{mn}, T) = \frac{A_{mn}/B_n^m}{e^{(E_m - E_n)/k_B T} - 1}$$

Imposizione
delle leggi
di Wien e
Rayleigh-Jeans

Imponiamo, quindi, la legge di Wien, per cui

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

sicch  abbiamo

$$\begin{aligned} E_m - E_n &= h\nu \\ \frac{A_{mn}}{B_n^m} &= C\nu^3 \end{aligned}$$

e perci  ricaviamo la **legge di Bohr** in modo autonomo (ecco perch  si parla di frequenze di Bohr-Einstein). In definitiva,

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{C\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

a piccole frequenze (approssimazione delle **alte temperature**) deve valere la legge di Rayleigh-Jeans,

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T$$

sicch 

$$k_B T \frac{C\nu^2}{h} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T \iff C = \frac{8\pi h}{c^3}$$

Ritroviamo con il ragionamento di Einstein la legge di Planck

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

Vita media degli
stati eccitati

Abbiamo cos  trovato le leggi di Planck e Bohr, ma in pi  abbiamo introdotto il concetto di emissione spontanea e dimostrato che

$$\frac{A_{mn}}{B_n^m} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \iff A_{mn} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_n^m$$

adesso torniamo a imporre quanto sappiamo dalla teoria moderna della meccanica quantistica, $B_n^m \doteq B_{mn}$

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_n^m \\ B_n^m &\doteq B_{mn} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |(\psi_m, \mathbf{D}\psi_n)|^2 \end{aligned}$$

perci 

$$A_{mn} = 4 \frac{8\pi^3 \nu^3 \hbar}{c^3} \frac{1}{3\hbar^2} |(\psi_m, \mathbf{D}\psi_n)|^2 = \frac{4}{3\hbar} \frac{\omega^3}{c^3} |(\psi_m, \mathbf{D}\psi_n)|^2$$

Possiamo valutare la vita media degli stati eccitati τ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \frac{4}{3\hbar} \frac{\omega^3}{c^3} |(\psi_m, \mathbf{D}\psi_n)|^2 \approx \frac{4}{3\hbar} \frac{\omega^3}{c^3} e^2 r_B^2 \approx \frac{4}{3\hbar^4 c^3} \left(\frac{e^2}{r_B}\right)^3 e^2 r_B^2 = \\ &= \frac{4c}{3} \frac{e^8}{\hbar^4 c^4} \frac{1}{r_B} = \frac{4}{3} \frac{3 \times 10^{10}}{10^{-8}} \frac{1}{(137)^4} \implies \tau \approx (10^{-10} \div 10^{-9}) \text{ s} \end{aligned}$$

Emissione
spontanea ed
elettrodinamica
quantistica

Concludiamo notando che l'emissione spontanea non pu  essere spiegata senza quantizzare il campo elettromagnetico e passare a scrivere l'hamiltoniana del sistema composto atomo-campo. Se l'atomo fosse isolato non ci sarebbe ragione per cui spontaneamente dovrebbe decadere, fatto sta che l'atomo   indissolubilmente legato al campo e si trova solitamente in stati entangled nel prodotto tensore $\mathcal{H}_{\text{atomo}} \otimes \mathcal{H}_{\text{em}}$. Lo studio di questi aspetti si compie nell'ambito dell'elettrodinamica quantistica.

IX.4 Metodo variazionale

Il metodo variazionale consente di determinare un limite superiore all'energia dello stato

fondamentale, perciò trova largo impiego nelle applicazioni (ne vedremo una, quando considereremo l'atomo di elio).

IX.4.1 Una proprietà dello stato fondamentale

E_0 come limite minimo di $\langle H \rangle$ Se E_0 è l'autovalore minimo della hamiltoniana H , allora

$$\langle H \rangle = \frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)} \geq E_0$$

e l'eguaglianza viene a sussistere se e solo se $\psi \in E(E_0, H)$ cioè $H\psi = E_0\psi$.

Dimostrazione Proviamo l'asserto. Sia $\psi_n^{(k)}$ un s.o.n.c. di autovettori di H . Sviluppiamo ψ su tale base. Abbiamo

$$\psi = \sum_{n,k} c_n^{(k)} \psi_n^{(k)}$$

da cui

$$\frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)} = \frac{\sum_{n,k} |c_n^{(k)}|^2 E_n}{\sum_{n,k} |c_n^{(k)}|^2} \geq \frac{E_0 \sum_{n,k} |c_n^{(k)}|^2}{\sum_{n,k} |c_n^{(k)}|^2} = E_0.$$

Si vede subito che se $H\psi = E_0\psi$, vale l'eguaglianza. Vediamo l'inverso, cioè sia

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)} = \frac{\sum_{n,k} |c_n^{(k)}|^2 E_n}{\sum_{n,k} |c_n^{(k)}|^2} \\ 0 &= \sum_{n,k} |c_n^{(k)}|^2 (E_n - E_0) \end{aligned}$$

Siccome tutti gli addendi sono non negativi, deve essere, per ogni n, k ,

$$|c_n^{(k)}|^2 (E_n - E_0) = 0$$

Ora, se $n \neq 0$, è certamente $E_n - E_0 > 0$, perciò $c_n^{(k)} = 0$. Ne segue che

$$\psi = \sum_k c_0^{(k)} \psi_0^{(k)}$$

di modo che $H\psi = E_0\psi$.

Applicazione del risultato Nota questa proprietà del valor medio dell'hamiltoniana, si procede ad approssimare E_0 , scegliendo una famiglia di vettori $\psi(\alpha) \in \mathcal{H}$ (normalizzati) dipendenti dall'insieme di parametri α e procedendo a minimizzare il funzionale

$$\langle H \rangle(\alpha) = (\psi(\alpha), H\psi(\alpha))$$

Quello che si trova è certamente un limite superiore per α .

IX.4.2 Il teorema di Ritz

In questa sottosezione generalizzeremo il risultato ottenuto sopra. Mostriamo cioè il seguente

Teorema IX.1
(di Ritz)

Il valor medio dell'hamiltoniana H è stazionario in un intorno di ciascun autovalore discreto.

Dimostrazione Consideriamo un vettore ψ e calcoliamo il valor medio di H su tale stato

$$\langle H \rangle = \frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)} \tag{IX.14}$$

e guardiamolo come funzionale sullo spazio dei vettori ψ . Consideriamo ora una variazione infinitesima di ψ , descritta da $\delta\psi$. Scritta la (IX.14) nella forma

$$\langle H \rangle(\psi, \psi) = (\psi, H\psi)$$

andiamo a differenziarla su ambo i membri

$$\delta \langle H \rangle (\psi, \psi) + \langle H \rangle \delta (\psi, \psi) = \delta (\psi, H\psi)$$

Ora, per effetto di una variazione $\delta\varphi$ e $\delta\psi$ il prodotto scalare (φ, ψ) diventa

$$(\varphi + \delta\varphi, \psi + \delta\psi) = (\varphi, \psi) + (\delta\varphi, \psi) + (\psi, \delta\varphi) + (\delta\varphi, \delta\psi)$$

perciò, al primo ordine,

$$\delta (\varphi, \psi) = (\delta\varphi, \psi) + (\psi, \delta\varphi)$$

Sostituendo nell'equazione di sopra,

$$\delta \langle H \rangle (\psi, \psi) + \langle H \rangle [(\psi, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi)] = (\delta\psi, H\psi) + (\psi, \delta H\psi)$$

ma

$$\delta H\psi = H(\psi + \delta\psi) - H\psi = H\delta\psi,$$

infine,

$$\delta \langle H \rangle (\psi, \psi) + \langle H \rangle [(\psi, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi)] = (\delta\psi, H\psi) + (\psi, H\delta\psi)$$

Siccome $\langle H \rangle$ è un numero reale, possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \delta \langle H \rangle (\psi, \psi) &= -(\psi, \langle H \rangle \delta\psi) - (\delta\psi, \langle H \rangle \psi) + (\delta\psi, H\psi) + (\psi, H\delta\psi) \\ \delta \langle H \rangle (\psi, \psi) &= (\delta\psi, [H - \langle H \rangle] \psi) + (\psi, [H - \langle H \rangle] \delta\psi) \end{aligned} \quad (\text{IX.15})$$

Il valor medio di H sarà stazionario se $\delta \langle H \rangle = 0$, cioè

$$(\delta\psi, [H - \langle H \rangle] \psi) + (\psi, [H - \langle H \rangle] \delta\psi) = 0$$

Poniamo

$$\varphi \doteq [H - \langle H \rangle] \psi$$

allora

$$(\delta\psi, \varphi) + (\varphi, \delta\psi) = 0$$

La relazione scritta deve sussistere per ogni vettore infinitesimo $\delta\psi$, in particolare per

$$\delta\psi = (\delta\lambda) \varphi,$$

dove $\delta\lambda$ è un numero reale arbitrario e molto piccolo. In tal caso, per ogni $\delta\lambda$,

$$2\delta\lambda (\varphi, \varphi) = 0$$

sicchè

$$(\varphi, \varphi) = 0$$

ossia

$$H\psi = \langle H \rangle \psi$$

Perciò, se $\langle H \rangle$ è stazionario, il vettore ψ cui $\langle H \rangle$ corrisponde, è autovettore dell'hamiltoniana all'autovalore $\langle H \rangle$.

(c.v.d.) Il viceversa deriva in modo ovvio dalla (IX.15).

Il metodo variazionale proposto nella prima sottosezione, può allora essere esteso: se i vettori prova sono $\psi(\alpha)$ essi inducono il funzionale $\langle H \rangle(\alpha)$: ciascun valore stazionario di tale funzionale approssima un autovalore dell'hamiltoniana.

IX.4.3 Teorema del viriale e livello fondamentale dell'elio

**Hamiltoniana
per un
potenziale
omogeneo**

Consideriamo un sistema ad n gradi di libertà, avente hamiltoniana

$$H = \sum_{j=1}^n \frac{p_j^2}{2m_j} + V(q_1, \dots, q_n) \doteq T + V$$

Sia V una funzione omogenea di grado k , cioè sia

$$V(t\mathbf{q}) = t^k V(\mathbf{q})$$

e dal teorema di Eulero si trova

$$\sum_{j=1}^n q_j \frac{\partial V}{\partial q_j} = kV.$$

**Dimostrazione
del teorema
del viriale**

Dal postulato di quantizzazione, si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n [p_j q_j, H] &= \sum_{j=1}^n (p_j [q_j, H] + [p_j, H] q_j) = i\hbar \sum_{j=1}^n \left(p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} q_j \right) = \\ &= i\hbar \sum_{j=1}^n \left(\frac{p_j^2}{m_j} - q_j \frac{\partial V}{\partial q_j} \right) = i\hbar (2T - kV) \end{aligned}$$

Allora se ψ è autovettore di H all'autovalore discreto E , si ha

$$\sum_{j=1}^n (\psi, [p_j q_j, H] \psi) = i\hbar (\psi, (2T - kV) \psi) = 2i\hbar (\psi, T\psi) - i\hbar k (\psi, V\psi)$$

Siccome

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n (\psi, [p_j q_j, H] \psi) &= \sum_{j=1}^n ((\psi, p_j q_j H \psi) - (\psi, H p_j q_j \psi)) = \sum_{j=1}^n (E (\psi, p_j q_j \psi) - (H\psi, p_j q_j \psi)) = \\ &= \sum_{j=1}^n (E (\psi, p_j q_j \psi) - E (\psi, p_j q_j \psi)) = 0 \end{aligned}$$

si ha

$$2i\hbar (\psi, T\psi) - i\hbar k (\psi, V\psi) = 0 \iff 2 \langle T \rangle = k \langle V \rangle$$

D'altra parte, siccome

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$$

si ottiene

$$\langle T \rangle = \frac{k}{k+2} E; \quad \langle V \rangle = \frac{2}{k+2} E$$

che è la versione quantistica del **teorema del viriale**.

**Campo
coulombiano
e oscillatore**

Notiamo che il potenziale coulombiano è omogeneo di grado -1 , perciò

$$\langle V \rangle = 2E$$

mentre l'oscillatore armonico è omogeneo di grado 2 , perciò $\langle T \rangle = \langle V \rangle = 1/2 E_n$ per ogni n .

**Elio:
hamiltoniana**

Applichiamo ora metodo variazionale e teorema del viriale al calcolo (approssimato) dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo dell'elio. L'hamiltoniana è quella di due elettroni, nel campo di una carica positiva Ze :

$$H = \frac{|\mathbf{p}_1|^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{q}_1|} + \frac{|\mathbf{p}_2|^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{q}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|} = H_0 + H'$$

con

$$H' = \frac{e^2}{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|}$$

Siccome H_0 è separabile in due hamiltoniane risolubili, H_0 è risolubile. Perciò, riguardando H' come una perturbazione, potremmo andare a fare il calcolo dei livelli usando la teoria delle perturbazioni, troveremo, ed è un fatto tipico, un risultato peggiore di quello che si ricava usando il calcolo variazionale.

**Scelta delle
funzioni di prova**

Per usare il metodo variazionale, occorre in primo luogo scegliere le funzioni d'onda di prova. A questo scopo siamo guidati da considerazioni fisiche: i due elettroni praticamente risentono di un campo efficace che è dato da una carica $Z' < Z$, a causa dello schermaggio operato

dall'altro elettrone sul nucleo. Possiamo allora fissare Z' come parametro e prendere per $\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z')$ il prodotto delle funzioni d'onda del livello fondamentale per due idrogenoidi con carica Z' :

$$\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z') = \psi_{100}(\mathbf{q}_1) \psi_{100}(\mathbf{q}_2) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{Z'}{r_B}\right)^3 4e^{-Z'r_1/r_B} e^{-Z'r_2/r_B}$$

Calcoliamo

$$\langle H \rangle(Z') = (\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z'), H_0 \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z')) + (\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z'), H' \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z'))$$

Caratterizzazione
elettrostatica
di $\langle H' \rangle$

Abbiamo

$$(\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z'), H' \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z')) = \int \int d^3 \mathbf{q}_1 d^3 \mathbf{q}_2 |\psi_{100}(\mathbf{q}_2)|^2 |\psi_{100}(\mathbf{q}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|}$$

L'integrale di sopra ha un'interessante caratterizzazione. Consideriamo la seguente distribuzione elettrostatica di carica

$$\rho(\mathbf{q}) \doteq -e |\psi_{100}(\mathbf{q})|^2 = -\frac{eZ'^3}{\pi r_B^3} e^{-2Z'|\mathbf{q}|/r_B} = -\frac{e\kappa^3}{8\pi} e^{-\kappa r}$$

Se φ è il potenziale generato da tale distribuzione, l'energia elettrostatica dovuta alla presenza di tale distribuzione, di una seconda distribuzione $\rho'(\mathbf{q})$ è dato dal seguente integrale

$$U = \int \rho'(\mathbf{q}) \varphi(\mathbf{q}) d^3 \mathbf{q}$$

ma

$$\varphi(\mathbf{q}) = \int \frac{\rho(\mathbf{q}_1)}{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}|} d^3 \mathbf{q}_1$$

perciò se poniamo $\rho' = \rho$, abbiamo

$$U = \int \int \frac{\rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_1)}{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|} d^3 \mathbf{q}_1 d^3 \mathbf{q}_2$$

perciò

$$(\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z'), H' \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z')) = U$$

Calcoliamo allora φ facendo uso del teorema di Gauss. La cosa è di semplice attuazione, dal momento che ψ_{100} è a simmetria sferica, perciò

$$\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} = E(r) = \frac{4\pi}{r^2} \int_0^r -\frac{e\kappa^3}{8\pi} e^{-\kappa r} r^2 dr$$

L'integrazione si fa subito usando la formula

$$\int r^n e^{-\kappa r} dr = (-1)^n \frac{d^n}{d\kappa^n} \int e^{-\kappa r} dr$$

e si ottiene

$$E(r) = \frac{4\pi}{r^2} \int_0^r -\frac{e\kappa^3}{8\pi} e^{-\kappa r} r^2 dr = e \left(\frac{e^{-\kappa r} - 1}{r^2} + \frac{\kappa}{r} e^{-\kappa r} + \frac{\kappa^2}{2} e^{-\kappa r} \right)$$

integrando ancora si ha il potenziale,

$$\varphi(r) = e \left(\frac{e^{-\kappa r} - 1}{r} + \frac{\kappa}{2} e^{-\kappa r} \right)$$

e, infine,

$$U = 4\pi \int \rho(r) \varphi(r) r^2 dr = \frac{5}{8} \frac{Z' e^2}{r_B}$$

Valor medio
di H_0

Veniamo a calcolare il secondo valor medio

$$(\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z'), H_0 \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, Z'))$$

Per fare questo riscriviamo H_0 :

$$H_0 = \left(\frac{|\mathbf{p}_1|^2}{2m} - \frac{Z'e^2}{|\mathbf{q}_1|} + \frac{|\mathbf{p}_2|^2}{2m} - \frac{Z'e^2}{|\mathbf{q}_2|} \right) + \left(\frac{(Z-Z')e^2}{|\mathbf{q}_1|} + \frac{(Z-Z')e^2}{|\mathbf{q}_2|} \right)$$

Il primo addendo porta come valor medio

$$\left\langle \frac{|\mathbf{p}_1|^2}{2m} - \frac{Z'e^2}{|\mathbf{q}_1|} + \frac{|\mathbf{p}_2|^2}{2m} - \frac{Z'e^2}{|\mathbf{q}_2|} \right\rangle = 2 \frac{-Z'^2 e^2}{2r_B} = -\frac{Z'^2 e^2}{r_B}$$

poiché la funzione scelta ne è autovettore. Veniamo al secondo addendo. Dal teorema del viriale abbiamo

$$\left\langle -\frac{Z'e^2}{|\mathbf{q}_1|} - \frac{Z'e^2}{|\mathbf{q}_2|} \right\rangle = 2 \frac{-Z'^2 e^2}{r_B} \iff \left\langle -\frac{e^2}{|\mathbf{q}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{q}_2|} \right\rangle = -2 \frac{Z'e^2}{r_B}$$

sicché

$$\left\langle \frac{(Z-Z')e^2}{|\mathbf{q}_1|} + \frac{(Z-Z')e^2}{|\mathbf{q}_2|} \right\rangle = -2Z'(Z-Z') \frac{e^2}{r_B}$$

Infine,

$$\langle H_0 \rangle = -\frac{Z'^2 e^2}{r_B} - 2Z'(Z-Z') \frac{e^2}{r_B} = (Z'^2 - 2Z'Z) \frac{e^2}{r_B}$$

Valor medio
di H e sua
minimizzazione

Si ha dunque

$$\langle H \rangle = \left(Z'^2 - 2Z'Z + \frac{5}{8}Z' \right) \frac{e^2}{r_B}$$

che è minimo per

$$Z' = -\frac{1}{2} \left(-2Z + \frac{5}{8} \right) = Z - \frac{5}{16}$$

sicché

$$E_0 \leq -\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{r_B} \approx -2.85 \frac{e^2}{r_B}$$

contro il valore sperimentale che

$$E_0^{\text{exp}} \approx -2.90 \frac{e^2}{r_B}.$$

IX.5 Approssimazione semiclassica (WKB)

OQM e QM

Abbiamo avuto modo di studiare le condizioni di quantizzazione dei pionieri della meccanica quantistica nel capitolo III. In particolare, abbiamo studiato i postulati di Bohr e abbiamo visto come essi conducono a risultati corretti per l'atomo di idrogeno. Abbiamo anche sottolineato come quelle di Bohr o de Broglie non potessero essere considerate come vere e proprie nuove teorie, perché incomplete e incongruenti. Tuttavia, ci si può chiedere come mai quelle teorie conducessero a risultati corretti in alcuni ambiti. È giunto il momento di confrontarle con la teoria moderna che abbiamo sviluppato a partire dal capitolo IV.

Approssimazione WKB

Per far questo opereremo nella terra di nessuno (almeno per ora, nella nostra trattazione!) tra meccanica classica e meccanica quantistica, andando a sviluppare l'**approssimazione semiclassica** o **WKB**, dai nomi di coloro che la proposero, Wentzel, Kramers e Brillouin.

IX.5.1 Limite classico della meccanica quantistica

La costante di Planck

Abbiamo introdotto la costante h con Planck per quantizzare l'oscillatore armonico secondo (ad esempio) le regole di Bohr. Da allora abbiamo cominciato a sviluppare la meccanica quantistica e a perdere la meccanica classica. Sia la quantizzazione di Bohr che il postulato di quantizzazione dipendono da h , anzi da $\hbar = h/2\pi$, perciò ci si aspetta che per $\hbar \rightarrow 0$ si ritrovi la meccanica classica. Per esempio, se fosse $\hbar = 0$, le osservabili tornerebbero a commutare!

L'approssimazione semiclassica consiste proprio in uno sviluppo in \hbar , talché l'ordine zero corrisponde alla fisica classica.

Fisica classica e
fisica quantistica

Vogliamo procedere a confrontare i risultati della fisica classica con quelli della meccanica quantistica. Nella fisica classica, lo stato di una particella è completamente determinato una volta assegnati (a un dato istante) i valori di \mathbf{q} e di \mathbf{p} , mentre in meccanica quantistica lo stato è dato quando, a un dato istante, sia assegnata la funzione d'onda $\psi(\mathbf{q})$.

Chiaramente la fisica classica approssimerà tanto meglio quella quantistica, quanto più le fluttuazione Δq e Δp sono piccole, sicché si potrà porre $p_{cl} = \langle p \rangle$ e $q_{cl} = \langle q \rangle$. Questo sarà vero per gli stati di minima indeterminazione, e, in generale, per quegli stati tali che $\psi(\mathbf{q})$ e la sua trasformata di Fourier sono sostanzialmente diverse da 0 solo in prossimità dei valori medi.

Certamente, anche se la condizione trovata è vera a un certo istante, si pone il problema che sia verificata ad ogni istante, cosa generalmente falsa, dal momento che il vuoto è un mezzo dispersivo per le onde di de Broglie.

Equazioni
del moto

Dato che dobbiamo confrontare (p_{cl}, q_{cl}) con $(\langle p \rangle, \langle q \rangle)$, consideriamo le seguenti equazioni

$$\begin{aligned}\frac{d\langle q \rangle}{dt} &= \left(\psi, \frac{d}{dt} (U^+ q U) \psi \right) = \left(\psi, \frac{d}{dt} q_H(t) \psi \right) = \left(\psi, \frac{1}{i\hbar} [q_H(t), H_H(t)] \psi \right) \\ \frac{d\langle p \rangle}{dt} &= \left(\psi, \frac{d}{dt} (U^+ p U) \psi \right) = \left(\psi, \frac{d}{dt} p_H(t) \psi \right) = \left(\psi, \frac{1}{i\hbar} [p_H(t), H_H(t)] \psi \right)\end{aligned}$$

Siccome U ed H commutano, $H_H = H$ dunque

$$\begin{aligned}[q_H(t), H_H] &= [U^+ q U, H] = U^+ [q, H] U = i\hbar U^+ \frac{\partial H}{\partial p} U = \frac{i\hbar}{m} U^+ p U = \frac{i\hbar}{m} p_H(t) \\ [p_H(t), H_H] &= [U^+ p U, H] = U^+ [p, H] U = -i\hbar U^+ \frac{\partial V}{\partial q}(q) U = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial q}(U^+ q U) = \\ &= -i\hbar \frac{\partial V}{\partial q}(q_H(t))\end{aligned}$$

e, in definitiva, posto $q(t) \doteq q_H(t)$ e $p(t) \doteq p_H(t)$ si ha

$$\dot{q}(t) = \frac{p(t)}{m}; \quad \dot{p}(t) = -\frac{\partial V}{\partial q}(q(t))$$

Tornando ai valori medi

$$\frac{d\langle q \rangle}{dt} = \left(\psi, \frac{p(t)}{m} \psi \right) = \frac{\langle p \rangle(t)}{m} \quad (\text{IX.16a})$$

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left(\psi, -\frac{\partial V}{\partial q}(q(t)) \psi \right) = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial q}(q) \right\rangle(t) \quad (\text{IX.16b})$$

laddove le equazioni classiche sono

$$\begin{aligned}\frac{dq_{cl}}{dt} &= \frac{p_{cl}(t)}{m} \\ \frac{dp_{cl}}{dt} &= -\frac{\partial V}{\partial q}(q_{cl}(t))\end{aligned}$$

La traduzione quantistica (che si può fare, lo ripetiamo, solo quando Δp e Δq sono sufficientemente piccoli) della prima rende l'equazione quantistica corretta (IX.16a), mentre la seconda non fa altrettanto con la (IX.16b), essendo

$$\begin{aligned}\frac{d\langle q \rangle}{dt} &= \frac{\langle p \rangle(t)}{m} \\ \frac{d\langle p \rangle}{dt} &= -\frac{\partial V}{\partial q}(\langle q \rangle(t)) \neq \left\langle -\frac{\partial V}{\partial q}(q) \right\rangle(t)\end{aligned}$$

L'eguaglianza

$$-\frac{\partial V}{\partial q}(\langle q \rangle(t)) = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial q}(q) \right\rangle(t)$$

sussiste però in un caso particolare: quando $\partial V/\partial q$ è lineare, perciò in tre casi specifici

- (i) particella libera;
- (ii) campo costante;
- (iii) forza armonica.

**Riscrittura
dell'equazione
di Schrödinger**

Per ricondurci alla meccanica classica, useremo un metodo più generale. Operiamo la seguente sostituzione, dopo essere passati in rappresentazione delle coordinate,

$$\psi = ae^{is/\hbar}$$

dove a, s sono una funzioni a valori in \mathbb{R} . Andiamo a sostituire nell'equazione di Schrödinger

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

la posizione di sopra.

Abbiamo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\left(ae^{is/\hbar}\right) + Vae^{is/\hbar} = i\hbar\frac{\partial ae^{is/\hbar}}{\partial t}$$

Procediamo a calcolare ciascun termine separatamente: per il laplaciano abbiamo

$$\begin{aligned}\Delta\left(ae^{is/\hbar}\right) &= \partial_j\partial_j\left(ae^{is/\hbar}\right) = \partial_j\left[\left(\partial_j a + a\frac{i}{\hbar}\partial_j s\right)e^{is/\hbar}\right] = \\ &= \left(\partial_j^2 a + \partial_j a\frac{i}{\hbar}\partial_j s + a\frac{i}{\hbar}\partial_j^2 s\right)e^{is/\hbar} + \left(\partial_j a + a\frac{i}{\hbar}\partial_j s\right)\left(\frac{i}{\hbar}\partial_j s\right)e^{is/\hbar} = \\ &= \left[\partial_j^2 a + \partial_j a\frac{i}{\hbar}\partial_j s + a\frac{i}{\hbar}\partial_j^2 s + \frac{i}{\hbar}\partial_j s\partial_j a - a\frac{1}{\hbar^2}(\partial_j s)^2\right]e^{is/\hbar} = \\ &= \left[\Delta a + \frac{2i}{\hbar}\nabla a \cdot \nabla s + \frac{i}{\hbar}a\Delta s - \frac{1}{\hbar^2}a|\nabla s|^2\right]e^{is/\hbar}\end{aligned}$$

mentre per la derivata nel tempo,

$$\frac{\partial ae^{is/\hbar}}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial t}e^{is/\hbar} + a\frac{i}{\hbar}\frac{\partial s}{\partial t}e^{is/\hbar}$$

Da cui

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\Delta a + \frac{2i}{\hbar}\nabla a \cdot \nabla s + \frac{i}{\hbar}a\Delta s - \frac{1}{\hbar^2}a|\nabla s|^2\right] + Va &= i\hbar\frac{\partial a}{\partial t} - a\frac{\partial s}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta a - \frac{i\hbar}{m}\nabla a \cdot \nabla s - \frac{i\hbar}{2m}a\Delta s + \frac{1}{2m}a|\nabla s|^2 + Va &= i\hbar\frac{\partial a}{\partial t} - a\frac{\partial s}{\partial t}\end{aligned}$$

Sicché l'equazione di Schrödinger è equivalente alle seguenti due equazioni

$$\frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2ma}\Delta a + \frac{1}{2m}|\nabla s|^2 + V = 0 \quad (\text{IX.17a})$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{1}{m}\nabla a \cdot \nabla s + \frac{a}{2m}\Delta s = 0 \quad (\text{IX.17b})$$

Moltiplichiamo la seconda equazione per $2a$, così otteniamo

$$\begin{aligned}2a\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{2a}{m}\nabla a \cdot \nabla s + \frac{2a^2}{2m}\Delta s &= 0 \\ \frac{\partial a^2}{\partial t} + \frac{2a}{m}\nabla a \cdot \nabla s + \frac{a^2}{m}\Delta s &= 0 \\ \frac{\partial a^2}{\partial t} + \frac{1}{m}\nabla \cdot (a^2\nabla s) &= 0\end{aligned} \quad (\text{IX.18})$$

L'equazione (IX.18) esprime semplicemente la conservazione della densità di probabilità, infatti

$$a^2 = |\psi|^2$$

mentre

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) =$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{i\hbar}{2m} \left[ae^{-is/\hbar} \left((\nabla a) e^{is/\hbar} + \frac{i}{\hbar} a (\nabla s) e^{is/\hbar} \right) - ae^{is/\hbar} \left((\nabla a) e^{-is/\hbar} - \frac{i}{\hbar} a (\nabla s) e^{-is/\hbar} \right) \right] = \\
&= -\frac{i\hbar}{2m} \left[a\nabla a + \frac{i}{\hbar} a^2 \nabla s - a\nabla a + \frac{i}{\hbar} a^2 (\nabla s) \right] = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{2i}{\hbar} a^2 \nabla s = \frac{1}{m} a^2 \nabla s
\end{aligned}$$

**Riconduzione
all'equazione di
Hamilton-Jacobi**

Consideriamo allora la (IX.17a). Trascuriamo il termine proporzionale a \hbar^2 , sicché ricaviamo (ripristinando dipendenze e pedici)

$$\frac{\partial s}{\partial t}(\mathbf{q}, t) + \frac{1}{2m} |\nabla_{\mathbf{q}} s(\mathbf{q}, t)|^2 + V(\mathbf{q}) = 0$$

cioè

$$\frac{\partial s}{\partial t}(\mathbf{q}, t) + H(\nabla_{\mathbf{q}} s(\mathbf{q}, t); \mathbf{q}) = 0$$

che è proprio l'**equazione di Hamilton-Jacobi** equivalente all'equazione classica del moto.

Limite classico

Ma in che senso, nel limite per $\hbar \rightarrow 0$, ritroviamo la meccanica classica? Dovremmo far vedere che il valor medio quantistico del gradiente del potenziale eguaglia il gradiente del potenziale calcolato nel valor medio della posizione, come detto in apertura della sottosezione. La cosa discende dalle due equazioni trovate. Abbiamo infatti che

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot (a^2 \nabla s) = 0$$

mentre i valori medi delle osservabili dipendenti dalla sola posizione (osservabili che si comportano come operatori di moltiplicazione) su $\psi(\mathbf{q}, \mathbf{t})$ sono dati da

$$\langle f(q) \rangle = \int dq a^2 f(q)$$

perciò, $a^2 \doteq \rho$ è una distribuzione di probabilità nello spazio delle coordinate. In tale spazio, del resto la ρ obbedisce alla legge

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{q}} \cdot \left(\rho \frac{\nabla s}{m} \right) = 0$$

Ora, siccome s soddisfa l'equazione di Hamilton-Jacobi, che è equivalente alle equazioni di Hamilton, si ha, $\nabla s = \mathbf{p}$ e perciò

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{q}} \cdot (\rho \dot{\mathbf{q}}) = 0$$

Ne segue che nello spazio delle \mathbf{q} , è definita una distribuzione di probabilità analoga a quella di un fluido incompressibile o di una carica elettrica. I punti di tale fluido, una volta specificata la velocità iniziale (e la posizione iniziale, cosa possibile nel limite $\hbar \rightarrow 0$) si muovono secondo le equazioni classiche di Hamilton, come abbiamo detto. Perciò, l'evoluzione temporale di una ρ descritta da una δ di Dirac è ancora una δ di Dirac: proprio questo garantisce l'eguaglianza

$$-\frac{\partial V}{\partial q}(\langle q \rangle(t)) = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial q}(q) \right\rangle(t)$$

**Note di
folklore...**

L'intero discorso fatto è ben lungi dall'essere rigoroso e ha, anzi, il carattere folkloristico comune a tutte le trattazioni dell'argomento che si trovano sui testi *undergraduate* (come questo). Quello che deve essere compreso è che una ψ con a come ampiezza e s come fase, rispondenti alle equazioni trovate, è un'approssimazione della effettiva funzione d'onda; esiste (vedi la bibliografia per i riferimenti) una teoria (o forse più di una...) che rendono conto del fatto che passando al limite (in un certo senso) per $\hbar \rightarrow 0$ i commutatori tendono alle parentesi di Poisson e la fisica quantistica alla fisica classica.

**Validità
dell'approssimazione**

Vediamo, come oramai usuale, in quali condizioni si può effettivamente trascurare il termine in \hbar^2 . Deve essere

$$\begin{aligned}
\frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\Delta a}{a} \right| &\ll \frac{1}{2m} |\nabla s|^2 \\
\left| \frac{\Delta a}{a} \right| &\ll \left| \frac{\nabla s}{\hbar} \right|^2
\end{aligned}$$

Il secondo membro può essere interpretato come **lunghezza d'onda locale** di de Broglie. Infatti, possiamo scrivere

$$\psi(\mathbf{q}_0 + \delta\mathbf{q}, t) = a \exp\left(i \frac{s(\mathbf{q}_0, t) + \delta\mathbf{q} \cdot \nabla s}{\hbar}\right)$$

che ritorna in sé per $\delta\mathbf{q} \doteq \lambda_{\text{loc}} \widehat{\nabla s}$

$$\frac{i}{\hbar} \lambda_{\text{loc}} |\nabla s| = 2\pi i \iff \lambda_{\text{loc}} = \frac{2\pi\hbar}{|\nabla s|} = \frac{h}{|\mathbf{p}|}$$

Lunghezza d'onda ridotta

Se definiamo la **lunghezza d'onda locale ridotta** $\lambda \doteq \lambda_{\text{loc}}/2\pi$, troviamo

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| \ll \frac{1}{\lambda^2}$$

Le dimensioni del primo membro sono quelle dell'inverso di una lunghezza al quadrato. Posto

$$\frac{1}{L^2} \doteq \left| \frac{\Delta a}{a} \right|$$

si può dire che L sia una misura della lunghezza di variazione caratteristica dell'ampiezza della funzione d'onda, visto che quando a varia rapidamente L è piccolo e viceversa. Si ricava allora che tale lunghezza caratteristica L deve risultare tale che

$$\lambda \ll L$$

Cioè la lunghezza d'onda di de Broglie deve essere trascurabile rispetto alle lunghezze caratteristiche del sistema in studio (come avviene al passaggio tra ottica fisica e ottica geometrica).

IX.5.2 La funzione d'onda nell'approssimazione semiclassica

Posizione
 $\psi = e^{i\sigma/\hbar}$

Ci limiteremo ad operare nel caso dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo unidimensionale. Per l'omogeneità di tale equazione, possiamo sempre porre

$$\psi = e^{i\sigma/\hbar}$$

con σ funzione da \mathbb{R} a valori in \mathbb{C} . Determiniamo l'equazione per σ :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{i}{\hbar} \sigma' e^{i\sigma/\hbar} \right)' + (V - E) e^{i\sigma/\hbar} &= 0 \\ -\frac{i\hbar}{2m} \sigma'' + \frac{(\sigma')^2}{2m} + V - E &= 0 \end{aligned}$$

Idea del metodo semiclassico

Il metodo di WKB consiste nello sviluppare σ in serie di \hbar nel modo seguente

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \sigma_2 + \dots$$

sicché troviamo

$$\begin{aligned} -\frac{i\hbar}{2m} \left(\sigma_0'' + \frac{\hbar}{i} \sigma_1'' + O(\hbar^2) \right) + \frac{1}{2m} \left(\sigma_0' + \frac{\hbar}{i} \sigma_1' + O(\hbar^2) \right)^2 + V - E &= 0 \\ -\frac{i\hbar}{2m} \sigma_0'' - \frac{i\hbar}{m} \sigma_0' \sigma_1' + \frac{1}{2m} (\sigma_0')^2 + V - E + O(\hbar^2) &= 0 \end{aligned}$$

da cui, per l'ordine 0 e per l'ordine 1, abbiamo

$$\frac{(\sigma_0')^2}{2m} + V - E = 0 \tag{IX.19}$$

$$\frac{\sigma_0''}{2} + \sigma_0' \sigma_1' = 0 \tag{IX.20}$$

Sarà tramite queste due equazioni che determineremo la funzione d'onda approssimata con il metodo semiclassico.

Ordine zero La (IX.19) reca

$$\sigma_0(x) = \pm \int^x \sqrt{2m(E - V(x'))} dx' + \text{const}$$

Si noti come l'integranda abbia un aspetto familiare: si tratta, infatti, dell'impulso classico (espresso in funzione della x) associato a una particella soggetta al profilo di potenziale $V(x)$. Se definiamo

$$p(x) \doteq \sqrt{2m(E - V(x))}$$

troviamo

$$\sigma_0 = \pm \int^x p(x') dx' + \text{const}$$

All'ordine zero, la nostra funzione d'onda è data dalla sovrapposizione delle onde

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right) \\ \psi_2 &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right) \end{aligned}$$

che è la generalizzazione dell'equazione di de Broglie.

Si noti come nella regione classicamente consentita si abbia la sovrapposizione di esponenziali ad esponenti immaginari, mentre nella regione classicamente proibita si abbiano due esponenziali reali.

Validità dell'approssimazione

L'approssimazione all'ordine zero coincide con l'equazione di Schrödinger, nella quale sia stato trascurato il termine in σ'' , perciò essa è lecita quando

$$(\sigma')^2 \gg \hbar |\sigma''| \iff \hbar \frac{|\sigma''|}{(\sigma')^2} \ll 1$$

cioè

$$\hbar \frac{|\sigma''|}{(\sigma')^2} = \left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{\sigma'} \right| \approx \left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{p(x)} \right| = \left| \frac{d}{dx} \lambda(x) \right| \ll 1$$

Sicché l'approssimazione all'ordine zero, sarà corretta quando la lunghezza d'onda di de Broglie varierà poco su distanze del suo stesso ordine. Infatti, consideriamo due lunghezze d'onda successive e approssimiamo la derivata con il rapporto incrementale, abbiamo

$$\frac{d}{dx} \lambda(x) \approx \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$

Un altro modo per scrivere la condizione di quasi-classicità è il seguente

$$\begin{aligned} \hbar \frac{|\sigma''|}{(\sigma')^2} &\approx \left| \frac{\hbar}{p^2(x)} \frac{dp(x)}{dx} \right| = \left| \frac{\hbar}{p^2(x)} \frac{dp(x)}{dt} \frac{1}{v(x)} \right| \\ \left| \frac{m\hbar F(x)}{p^3(x)} \right| &\ll 1 \end{aligned}$$

condizione che evidentemente non potrà essere soddisfatta nei punti di inversione classici (quando $E = V(x)$), poiché in quei casi $p(x) = 0$ e, in genere, $F(x) \in \mathbb{R}$.

Le condizioni ricavate (come nota Landau, al cui testo ci riferiamo per l'intera trattazione del WKB) non sono sufficienti per l'applicabilità del metodo semiclassico. Infatti, nelle stime di sopra abbiamo sostituito $p(x) \approx \sigma'$. Ora, se σ contiene un termine quasi lineare, questo non comparirà nella derivata seconda e le condizioni di sopra saranno soddisfatte, ma ciò non toglie che a grandi distanze il suo contributo sia trascurabile...

Primo ordine Veniamo alla prima correzione, data dall'equazione (IX.20):

$$\sigma'_1 = -\frac{\sigma''_0}{2\sigma'_0} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \log \sigma'_0$$

perciò

$$\sigma_1 = \text{const} - \frac{1}{2} \log |\sigma'_0| = \text{const} - \frac{1}{2} \log |p(x)|$$

Ne abbiamo

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma_1 \right) \right] &= \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \exp \left[\frac{1}{2} \log |p(x)| \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \end{aligned}$$

Cioè la funzione d'onda è approssimata dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda seguenti

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= \frac{c_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \\ \psi_2(x) &= \frac{c_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \end{aligned}$$

Volendo specificare meglio le formule abbiamo

- nella zona classicamente permessa, posto

$$p(x) = \sqrt{E - V(x)}$$

la funzione d'onda è data dalla sovrapposizione di

$$\psi_1(x) = \frac{c_1}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \quad (\text{IX.21a})$$

$$\psi_2(x) = \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \quad (\text{IX.21b})$$

- nella zona classicamente proibita, posto

$$\tilde{p}(x) = \sqrt{V(x) - E}$$

la funzione d'onda è data dalla sovrapposizione di

$$\psi_3(x) = \frac{c_3}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int^x \tilde{p}(x') dx' \right] \quad (\text{IX.22})$$

$$\psi_4(x) = \frac{c_4}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int^x \tilde{p}(x') dx' \right] \quad (\text{IX.23})$$

IX.5.3 Condizioni al contorno

**Determinazione
della funzione
d'onda
semiclassica**

Sia $x = b$ un punto di inversione classico, allora $E = V(b)$. Sia inoltre $V(x) > E$ per $x > b$, di modo che la regione a destra di b sia classicamente inaccessibile. Quando $x > b$, sufficientemente lontano dal punto di inversione, di modo che valga l'approssimazione semiclassica, la funzione d'onda è data dalla sovrapposizione delle (IX.22) e (IX.23). Abbiamo che ψ_4 diverge per $x \rightarrow +\infty$, perciò è inaccettabile e la funzione d'onda a $x > b$ (e d'ora in poi con $x > b$, intenderemo la regione a destra di b dove si è in regime semiclassico; analogamente per $x < b$) diventa

$$\psi = \frac{c}{\sqrt{|p|}} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_b^x \tilde{p}(x') dx' \right)$$

Avendo imposto che $\psi \rightarrow 0$ per $x \rightarrow +\infty$ (si tratta, del resto, di un bound-state), non possiamo fare altro che richiedere che ψ sia reale (a meno di una fase inessenziale), perciò, nella zona classicamente consentita, la ψ sarà data da una combinazione **reale** delle (IX.21a) e (IX.21b):

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{c_1}{\sqrt{p(x)}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' \right) + \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' \right) = \\ &= \frac{c'}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' + \alpha \right) \end{aligned}$$

Abbiamo così determinato ψ lontano dal punto di inversione b (e dagli altri eventuali punti di inversione), ottenendo due funzioni diverse che adesso devono essere opportunamente raccordate con la scelta dei coefficienti liberi.

Condizioni di raccordo: sviluppo lineare

Per $x \approx b$ possiamo approssimare V linearmente, sicché

$$E - V(x) \approx F_0(x - b), \quad F_0 = - \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{x=b}$$

Nelle condizioni in cui siamo (per $x > b$ la regione è proibita) $F_0 < 0$. L'equazione di Schrödinger in questa approssimazione è l'equazione per un campo costante e trova soluzione esatta mediante le funzioni di Airy (si veda il paragrafo 24 del libro di Landau). Ora, lo sviluppo lineare di $V(x)$ è valido per

$$|x - b| \ll L \quad (\text{IX.24})$$

con L lunghezza caratteristica di variazione di V , mentre l'approssimazione semiclassica è valida per

$$\left| \frac{m\hbar F(x)}{p^3(x)} \right| \ll 1$$

cioè

$$\begin{aligned} \left| \frac{m\hbar F_0}{\sqrt{2m^3 F_0^3 (x-b)^3}} \right| &\ll 1 \\ \frac{\hbar}{\sqrt{m|F_0|}} &\ll (x-b)^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{IX.25})$$

Le condizioni (IX.24) e (IX.25) sono compatibili se

$$\frac{\hbar}{\sqrt{m|F_0|}} \ll L^{3/2}$$

Se ammettiamo (come è possibile, data la compatibilità delle condizioni) che esistano $|x - b|$ tanto piccoli di modo che valga lo sviluppo lineare, ma al tempo stesso tanto grandi, sicché valga l'approssimazione semiclassica, abbiamo che esiste una regione in cui valgono contemporaneamente le formule per ψ date dal WKB e le formule asintotiche che risolvono l'equazione di campo costante. Se andiamo ad eguagliare la ψ con l'espressione asintotica delle funzioni di Airy, determiniamo le costanti c , c' e α . Dal confronto con le formule di Airy, che si ottiene notando che

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx = \frac{2}{3\hbar} \sqrt{2mF_0} (x-b)^{3/2}$$

si perviene alle seguenti formule

$$\begin{aligned} \psi(x < b) &= \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right) \\ \psi(x > b) &= \frac{c}{2\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b \tilde{p}(x') dx' \right) \end{aligned}$$

Secondo punto d'inversione: buca

Esista ora un secondo punto di inversione $x = a$, tale che $V(x) > E$ per $x < a$ e $V(x) < E$ per $x > a$, allora, ψ diventa

$$\begin{aligned} \psi(x > a) &= \frac{c'}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right) \\ \psi(x < a) &= \frac{c'}{2\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x') dx' \right) \end{aligned}$$

Dunque se $V(x)$ è una buca con regione classicamente permessa tra a e b (con $a < b$) e se esiste una regione tra a e b per cui valga l'approssimazione per $x > a$ e $x < b$ (a e b dovranno essere sufficientemente lontani) dobbiamo imporre che, in tale zona, $\psi(x > a) = \psi(x < b)$ e questo determinerà la quantizzazione dell'energia.

Limite di buca infinita

Infine, notiamo che se per $x = a$ si ha una barriera infinita di potenziale, l'approssimazione semiclassica è applicabile fino a $x = a$, infatti (molto euristico, se $V(0)$ è finito e si pone

$V(0^-) = \infty$, allora V e $F = \partial V/\partial x$ sono dello stesso ordine e si ha

$$\frac{F}{p^3} \rightarrow \frac{\infty}{\infty^{3/2}} \rightarrow 0)$$

perciò

$$\begin{aligned}\psi(x \leq a) &= 0 \\ \psi(x \geq a) &= \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right)\end{aligned}$$

IX.5.4 Regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld

**Stati a numero
quantico
 n grande**

Gli stati relativi allo spettro discreto sono semiclassici per grandi numeri quantici n (n numera gli autovalori dell'energia in ordine crescente), in tal caso, infatti, la funzione d'onda ha un alto numero (pari proprio a n) di nodi. Se le regioni all'infinito sono classicamente proibite (tipico caso di bound-state), allora, in tale regioni la funzione va concavamente a 0, perciò gli zeri della funzione d'onda sono confinati in una regione finita. Dunque, quando n diventa grande, la distanza tra i nodi diviene molto piccola e, siccome essa è dell'ordine della lunghezza d'onda, si ha che essa diviene molto piccola nei rispetti della lunghezza su cui si svolge il moto, perciò vale l'approssimazione semiclassica (se non, addirittura, classica).

Tra poco torneremo sull'argomento.

Buca finita

Consideriamo una buca di potenziale con regioni all'infinito classicamente proibite e regione classicamente permessa ridotta a un intervallo (a, b) . Abbiamo visto nella sezione precedente come si determina la quantizzazione dell'energia in questo caso. Si deve imporre che le due soluzioni semiclassiche comprese tra a e b e rispettivamente lontana da a (a destra di a) e lontana da b (a destra di b) siano eguali. Vedremo che imponendo questa condizione ritroveremo la regola di quantizzazione di Bohr e Sommerfeld.

Riscriviamo la soluzione per $x < b$,

$$\begin{aligned}\frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) &= \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' + \frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= -\frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right)\end{aligned}$$

mentre per $x > a$ si ha

$$\frac{c'}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right)$$

sicché s'impone, posto

$$\begin{aligned}\alpha(x) &\doteq \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx', \\ \beta &\doteq -\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \\ \gamma &\doteq \frac{\pi}{4}\end{aligned}$$

la condizione

$$\begin{aligned}-\frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin(\alpha(x) + \beta) &= \frac{c'}{\sqrt{p(x)}} \sin(\alpha(x) + \gamma) \\ -c \sin(\alpha(x) + \beta) &= c' \sin(\alpha(x) + \gamma)\end{aligned}$$

derivando

$$-c \cos(\alpha(x) + \beta) = c' \cos(\alpha(x) + \gamma)$$

quadrando e sommando

$$c^2 = c'^2$$

cioè

$$\sin(\alpha(x) + \beta) = \pm \sin(\alpha(x) + \gamma)$$

da cui

$$\gamma - \beta = m\pi, m \in \mathbb{Z}$$

Dunque

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' + \frac{\pi}{2} &= m\pi \\ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' &= \left(m - \frac{1}{2}\right) \pi \end{aligned}$$

siccome il primo membro della seconda equazione è positivo, si ha che $m \geq 1$, sicché preso $n \doteq m - 1$ si ottiene la seguente regola di quantizzazione

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, n \in \mathbb{N}$$

Quantizzazione alla Bohr-Sommerfeld

Ora, $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}$, $x \in (a, b)$ è una funzione reale nulla agli estremi. L'orbita classica del punto di massa m nel piano delle fasi è

$$\left\{ \left(\pm \sqrt{p(x)}, x \right) : x \in (a, b) \right\}$$

sicché la condizione di quantizzazione diviene

$$\begin{aligned} \int_a^b p(x') dx' + \int_b^a -p(x') dx' &= 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right), n \in \mathbb{N} \\ \oint p dx &= h \left(n + \frac{1}{2}\right), n \in \mathbb{N} \end{aligned}$$

che, a parte l'aggiunta di $1/2h$, è proprio la **relazione di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld**.

La quantizzazione semiclassica dell'energia avviene perciò scegliendo come stato fondamentale quello a energia tale che l'orbita (p, x) racchiuda un'area $h/2$ e i successivi tali che le corone tra orbite successive racchiudano area h . In ogni caso, come abbiamo detto in apertura, questa regola è tanto meglio verificata quanto più è alto il numero quantico n .

Teorema di oscillazione

La funzione d'onda è

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{c'}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) \\ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' &= \pi \left(n + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Sia $n = 0$, spostandoci da a a b , l'argomento del seno (che è monotono in x essendo $p > 0$) passa da $\pi/4$ a $\pi/2 + \pi/4$ perciò ψ non si annulla mai; se $n = 1$ si passa da $\pi/4$ a $\pi/4 + 3/2\pi$ e il seno si annulla una volta; successivamente si aggiunge sempre un angolo piatto e perciò si aumenta di 1 il numero degli zeri: in questo modo si ottiene il **teorema di oscillazione**.

Separazione dei livelli per n grande

Torniamo a considerare il caso in cui n è grande e, per quanto detto, l'approssimazione semiclassica diviene molto buona. Vogliamo stimare la separazione (in energia!) dei livelli in questa situazione. Ciascun livello è caratterizzato dall'equazione

$$\int_{a(E_n)}^{b(E_n)} p(x, E_n) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar$$

Abbiamo

$$\pi\hbar = \int_{a(E_{n+1})}^{b(E_{n+1})} p(x, E_{n+1}) dx - \int_{a(E_n)}^{b(E_n)} p(x, E_n) dx$$

siccome sappiamo che per n grande i livelli vanno infittendosi (la separazione in area tra le orbite è costante ma le dimensioni delle orbite aumentano) approssimiamo il secondo membro

come segue

$$\pi\hbar = \Delta E_n \cdot \left. \frac{\partial}{\partial E} \int_{a(E)}^{b(E)} p(x, E) dx \right|_{E=E_n}$$

Come sappiamo dal corso di meccanica analitica, vale

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \int_{a(E)}^{b(E)} p(x, E) dx \right|_{E=E_n} = \frac{T}{2}$$

dove T è il periodo classico dell'orbita a energia E_n , sicché

$$\frac{2\pi\hbar}{T} = \Delta E_n$$

da cui

$$\Delta E_n = h\nu = \hbar\omega$$

e ritroviamo l'equazione di **Bohr-Einstein**. Dunque, la meccanica quantistica torna a prevedere che un oscillatore in moto con frequenza ω emetta radiazione di frequenza ω .

IX.5.5 Scattering

Impostazione del problema

Consideriamo il moto di una particella soggetta a una barriera di potenziale. Abbiamo già discusso qualitativamente il problema nel capitolo sull'equazione di Schrödinger. Il profilo di potenziale $V(x)$ è caratterizzato dal fatto che le regioni all'infinito sono classicamente accessibili, al contrario di una regione al finito, che, per semplicità, considereremo costituita da un singolo intervallo (b, a) .

La particella incide sulla barriera giungendo da $-\infty$, ne segue che a sinistra di b sono presenti due onde, quella incidente (progressiva) e quella riflessa (regressiva), mentre a destra di a vi è soltanto l'onda trasmessa (progressiva).

Consideriamo il punto a : a destra di a la regione è classicamente accessibile, il contrario, invece, per x a sinistra di a . Siamo dunque nelle condizioni discusse nelle sottosezioni precedenti, perciò, avendo supposto che per $x > a$ sia presente solo l'onda trasmessa, troviamo

$$\psi(x > a) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right)$$

Nella zona intermedia, cioè compresa tra b ed a (supponiamo che a e b siano distanziati a sufficienza di modo che l'approssimazione semiclassica per $x < a$ sia valida anche per punti a $x > b$), abbiamo

$$\psi(x < a) = \frac{\alpha}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) + \frac{\beta}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right)$$

Ora, abbiamo visto prima che se la soluzione per $x > a$ era della forma

$$\psi_V(x > a) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right)$$

allora per $x < a$ si aveva

$$\psi_V(x < a) = \frac{1}{2\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x') dx'\right)$$

Calcolo di β tramite il wronskiano

ψ e ψ_V sono entrambi soluzioni della medesima equazione differenziale **lineare**,

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

Se ne andiamo a considerare il **wronskiano** w , abbiamo, dal teorema di Liouville (**A. Maggi, Analisi II per Fisici**, IV.6.2, teorema IV.23)

$$\frac{d}{dx} w(x) = -a(x) w(x)$$

dove $a(x)$ è il coefficiente che moltiplica il termine in φ' . Essendo $a = 0$, abbiamo

$$w(x) = \text{const}$$

Imponiamo perciò

$$w(x < a) = w(x > a)$$

dove, nel nostro caso,

$$w = \psi' \psi_V - \psi \psi_V'$$

Cominciamo con il calcolare le derivate, iniziamo dalla $\psi'(x < a)$

$$\begin{aligned} \psi'(x < a) &= -\alpha \frac{\tilde{p}'(x)}{2\tilde{p}^{3/2}(x)} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) - \frac{\beta \tilde{p}'(x)}{2\tilde{p}^{3/2}(x)} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) + \\ &+ \frac{\alpha}{\hbar} \tilde{p}^{1/2}(x) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) - \frac{\beta}{\hbar} \tilde{p}^{1/2}(x) \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) \end{aligned}$$

passiamo alla $\psi'(x > a)$

$$\psi'(x > a) = -\frac{p'(x)}{2p^{3/2}(x)} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) + \frac{i}{\hbar} p^{1/2}(x) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right)$$

veniamo alla $\psi'_V(x < a)$

$$\psi'_V(x < a) = -\frac{1}{4} \frac{\tilde{p}'(x)}{\tilde{p}^{3/2}(x)} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x') dx'\right) + \frac{1}{2\hbar} \tilde{p}^{1/2}(x) \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x') dx'\right)$$

e, infine, alla $\psi'_V(x > a)$

$$\begin{aligned} \psi'_V(x > a) &= -\frac{p'(x)}{2p^{3/2}(x)} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) + \frac{1}{\hbar} p^{1/2}(x) \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= \frac{i}{4} \frac{p'(x)}{p^{3/2}(x)} \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{i\pi}{4}\right) - \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{i\pi}{4}\right) \right] + \\ &+ \frac{1}{2\hbar} p^{1/2}(x) \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{i\pi}{4}\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{i\pi}{4}\right) \right] \\ &= \frac{e^{i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} p^{1/2}(x) + \frac{i}{2} \frac{p'(x)}{p^{3/2}(x)} \right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) + \\ &+ \frac{e^{-i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} p^{1/2}(x) - \frac{i}{2} \frac{p'(x)}{p^{3/2}(x)} \right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) \end{aligned}$$

Dunque,

$$\begin{aligned} \psi'(x < a) \psi_V(x < a) &= \left[\alpha \left(\frac{1}{\hbar} \tilde{p}^{1/2}(x) - \frac{\tilde{p}'(x)}{2\tilde{p}^{3/2}(x)} \right) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) + \right. \\ &\quad \left. -\beta \left(\frac{1}{\hbar} \tilde{p}^{1/2}(x) + \frac{\tilde{p}'(x)}{2\tilde{p}^{3/2}(x)} \right) \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) \right] \cdot \psi_V \\ &\quad \frac{\tilde{p}^{-1/2}(x)}{2} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) \\ &= \frac{\alpha}{2} \left(\frac{1}{\hbar} - \frac{\tilde{p}'(x)}{2\tilde{p}^2(x)} \right) \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) - \frac{\beta}{2} \left(\frac{1}{\hbar} + \frac{\tilde{p}'(x)}{2\tilde{p}^2(x)} \right) \end{aligned}$$

mentre

$$\begin{aligned} \psi(x < a) \psi'_V(x < a) &= \left[-\frac{1}{4} \frac{\tilde{p}'(x)}{\tilde{p}^{3/2}(x)} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) + \frac{1}{2\hbar} \tilde{p}^{1/2}(x) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) \right] \cdot \\ &\quad \cdot \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) + \frac{\beta}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) \right] \\ &= \frac{\alpha}{2} \left(\frac{1}{\hbar} - \frac{1}{2} \frac{\tilde{p}'(x)}{\tilde{p}^2(x)} \right) \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx'\right) + \frac{\beta}{2} \left(\frac{1}{\hbar} - \frac{\tilde{p}'(x)}{2\tilde{p}^2(x)} \right) \end{aligned}$$

infine

$$w(x < a) = -\frac{\beta}{\hbar}$$

Calcoliamo il wronskiano per $x > a$. Come prima, svolgiamo separatamente i vari calcoli

$$\begin{aligned} \psi'(x > a) \psi_V(x > a) &= \left(\frac{i}{\hbar} p^{1/2}(x) - \frac{p'(x)}{2p^{3/2}(x)} \right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) \cdot \\ &\quad \cdot \frac{[e^{i\pi/4} \exp((i/\hbar) \int_a^x p(x') dx') - e^{-i\pi/4} \exp(-(i/\hbar) \int_a^x p(x') dx')]}{2i\sqrt{p(x)}} \\ &= \frac{e^{i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} + \frac{i p'(x)}{2p^2(x)} \right) \exp\left(\frac{2i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) - \frac{e^{-i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} + \frac{i p'(x)}{2p^2(x)} \right) \end{aligned}$$

l'altro addendo è

$$\begin{aligned} \psi(x > a) \psi'_V(x > a) &= \frac{1}{p^{1/2}(x)} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) \cdot \\ &\quad \left[\frac{e^{i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} p^{1/2}(x) + \frac{i p'(x)}{2p^{3/2}(x)} \right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) + \right. \\ &\quad \left. \frac{e^{-i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} p^{1/2}(x) - \frac{i p'(x)}{2p^{3/2}(x)} \right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) \right] \\ &= \frac{e^{i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} + \frac{i p'(x)}{2p^2(x)} \right) \exp\left(\frac{2i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) + \frac{e^{-i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} - \frac{i p'(x)}{2p^2(x)} \right) \end{aligned}$$

sicchè

$$w(x) = -\frac{e^{-i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} + \frac{i p'(x)}{2p^2(x)} \right) - \frac{e^{-i\pi/4}}{2} \left(\frac{1}{\hbar} - \frac{i p'(x)}{2p^2(x)} \right) = -\frac{e^{-i\pi/4}}{\hbar}$$

In conclusione,

$$-\frac{e^{-i\pi/4}}{\hbar} = -\frac{\beta}{\hbar} \iff \beta = e^{-i\pi/4}$$

Consideriamo il termine a $x < a$, nell'ipotesi in cui la distanza tra a e b sia grande, il termine in α è un esponenziale decrescente e perciò diventa del tutto trascurabile, ne viene che

$$\begin{aligned} \psi(x > a) &= \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) \\ \psi(x < a) &= \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x') dx' \right) \end{aligned}$$

Ricordo
per $x < b$

Riscriviamo la $\psi(x < a)$ come segue

$$\psi(x < a) = \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^a \tilde{p}(x') dx' \right) \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b \tilde{p}(x') dx' \right)$$

essa deve coincidere con $\psi(x > b)$. Di conseguenza, per $x < b$ si ha

$$\psi(x < b) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right)$$

con

$$c = 2e^{-i\pi/4} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^a \tilde{p}(x') dx' \right)$$

(si noti come l'aver trascurato il termine in α comporti la presenza di una ψ reale, a meno di una fase, per $x < b$; la cosa non è realistica, perché comporta $\mathbf{j} = 0$ in questa zona).

Coefficiente di
trasmissione

Infine, passiamo al calcolo del coefficiente di trasmissione, esso è dato dal rapporto tra la

corrente entrante e la corrente uscente. L'onda nella regione $x < b$ può essere scritta come

$$\psi(x < b) = \frac{c}{2i\sqrt{p(x)}} \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{i\pi}{4}\right) - \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' - \frac{i\pi}{4}\right) \right]$$

dunque l'onda incidente è (eliminata una fase inessenziale in c e nel denominatore)

$$\psi_{\rightarrow} = \frac{c}{2\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - \frac{i\pi}{4}\right)$$

la cui corrente è (sfruttando il fatto che $\psi_{\rightarrow} = ae^{is/\hbar}$)

$$j_{\text{in}} = \frac{a^2}{m} \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{c^2}{4m}$$

La corrente uscente è invece $1/m$, perciò

$$T = \frac{4}{c^2} = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_b^a \tilde{p}(x') dx'\right)$$