

**UNIVERSITA' DEL SALENTO**  
**FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI**  
**LAUREA MAGISTRALE IN FISICA**  
**Anno Accademico 2013-2014**

## **STRUTTURA DELLA MATERIA**

**NOTE DEL CORSO TENUTO DAL PROF. CECILIA PENNETTA**  
**( AD USO ESCLUSIVO DEL CORSO )**

## CAPITOLO 1

### METODI APPROSSIMATI DI SOLUZIONE DELL'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

#### 1.1 INTRODUZIONE:

I sistemi fisici che prenderemo in considerazione in questo corso (atomi, molecole, gas, solidi) sono di **natura intrinsecamente quantistica**, nel senso che quasi tutte le loro proprietà possono essere compiutamente comprese solo partendo da un approccio microscopico che tenga conto del comportamento quantistico delle particelle che li compongono (anche se va notato che alcune proprietà macroscopiche possono essere ben descritte anche solo in termini di meccanica classica).

Pertanto, il punto di partenza nello studio di ognuno di questi sistemi è rappresentato dalla **soluzione dell'equazione di Schrödinger** che determina gli stati dinamici del sistema stesso. A questo riguardo notiamo che i sistemi fisici che stiamo considerando sono **definiti dalla loro hamiltoniana** (che specifica il numero ed il tipo di particelle che li compongono, le loro interazioni reciproche e quelle con eventuali campi esterni), **dalle condizioni al contorno** (che specificano anche il volume occupato dal sistema) e **dalle condizioni iniziali**. Inoltre, ricordiamo che tutta l'informazione sullo stato dinamico del sistema è contenuta nella funzione d'onda, dalla cui conoscenza è possibile determinare la **probabilità dei valori dei diversi osservabili compatibili** che caratterizzano il sistema.

In generale, nella quasi totalità dei casi, non è possibile risolvere esattamente l'equazione di Schrödinger del sistema, ed è necessario ricorrere a metodi approssimati. Per questo motivo, prima di iniziare lo studio di alcuni sistemi specifici, è opportuno premettere alcuni brevi richiami ai più importanti metodi di soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger a cui faremo spesso ricorso nel seguito e specificatamente: l'approccio perturbativo ed il metodo variazionale.

#### 1.2 PERTURBAZIONI INDIPENDENTI DAL TEMPO

Consideriamo un sistema descritto da una hamiltoniana indipendente dal tempo  $H$  e supponiamo di poter scrivere il corrispondente operatore Hermitiano  $\hat{H}$  come:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

in modo tale che il contributo all'energia del sistema associato ad  $\hat{H}_0$  sia dominante rispetto a quello, relativamente piccolo, dovuto a  $\hat{V}$ . Si suppone dunque che  $\hat{V}$  rappresenti una **perturbazione relativamente debole dell'hamiltoniano imperturbato**  $\hat{H}_0$  (cioè,  $E_V \ll E_0$ ). Supponiamo inoltre di conoscere gli autovalori e gli autostati di  $\hat{H}_0$ , cioè di conoscere  $\forall n$   $E_n^0$  e  $\psi_{n,\alpha}^0$  con  $\alpha = 1, \dots, D_n$  :

$$\hat{H}_0 \psi_{n,\alpha}^0 = E_n^0 \psi_{n,\alpha}^0 \quad (1)$$

Possiamo allora scrivere gli autovalori e gli autostati di  $\hat{H}$  nella forma:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

dove:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \\ \psi_n &= \psi_n^0 + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

e dove  $E_n^{(1)}$  e  $\psi_n^{(1)}$  rappresentano le correzioni al primo ordine ad  $E_n^0$  e  $\psi_n^0$  rispettivamente,  $E_n^{(2)}$  e  $\psi_n^{(2)}$  le correzioni al secondo ordine, e così via. Le correzioni ad un ordine qualunque possono essere espresse in termini delle quantità all'ordine immediatamente più basso o, alternativamente, in termini delle quantità di ordine zero. Distinguiamo il caso in cui gli autovalori di  $\hat{H}_0$  sono degeneri  $D_n \neq 1$  da quello in cui gli autovalori non sono degeneri  $D_n = 1$

Supponiamo che **tutti gli autovalori di  $\hat{H}_0$  siano non degeneri** (supponiamo anche per semplicità che lo spettro sia discreto, ma si può facilmente generalizzare a spettro continuo). In questo caso si può dimostrare che:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^0, \hat{V} \psi_n^0 \rangle = \int \psi_n^{0*} \hat{V} \psi_n^0 dV \\ \psi_n^{(1)} &= \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0, \hat{V} \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^0 \\ E_n^{(2)} &= \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_n^0, \hat{V} \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0, \hat{V} \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} = \langle \psi_n^0, \hat{V} \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

o anche, definendo  $V_{nk} = \langle \psi_n^0, \hat{V} \psi_k^0 \rangle = \int \psi_n^{0*} \hat{V} \psi_k^0 dV$ , le espressioni (3) diventano:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= V_{nn} \\ \psi_n^{(1)} &= \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^0 \\ E_n^{(2)} &= \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^0 - E_k^0} \end{aligned}$$

Data l'espressione più complicata, omettiamo qui di riportare la correzione al secondo ordine per le funzioni d'onda.

Supponiamo ora che **l'autovalore**  $E_n^0$  **sia degenere**. In questo caso esistono più funzioni  $\psi_{n,\alpha}^0$  tali che:

$$\hat{H}_0 \psi_{n,\alpha}^0 = E_n^0 \psi_{n,\alpha}^0$$

con  $\alpha = 1, \dots, D_n$ , dove  $D_n$  è la degenerazione del livello  $E_n^0$  (esistono cioè  $D_n$  autofunzioni corrispondenti allo stesso valore di energia imperturbata. Le correzioni al primo ordine ad  $E_n^0$ , sono date dalle  $D_n$  radici dell'**equazione secolare**:

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_n^{(1)} & V_{12} & V_{13} & \cdots & V_{1D_n} \\ V_{21} & V_{22} - E_n^{(1)} & V_{23} & \cdots & V_{2D_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ V_{D_n 1} & V_{D_n 2} & V_{D_n 3} & \cdots & V_{D_n D_n} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

quindi al primo ordine nella perturbazione  $V$  si ha:

$$E_{n\alpha} = E_n^0 + E_{n\alpha}^{(1)} \quad (5)$$

dove le  $E_{n\alpha}^{(1)}$  con  $\alpha = 1, \dots, D_n$  sono le  $D_n$  radici della (4).

- Se le  $D_n$  radici dell'equazione (4) sono tutte coincidenti si ottiene:  $E_n = E_n^0 + E_n^{(1)}$ , allora si dice che **la perturbazione non rimuove la degenerazione del sistema**.
- Se invece le  $D_n$  radici sono tutte distinte, si dice che **la perturbazione rimuove completamente la degenerazione**, cioè il livello  $E_n^0$  si separa ("splitta") in  $D_n$  livelli non degeneri.
- Se infine alcune radici sono distinte ed alcune coincidenti, si dice che **la degenerazione è parzialmente rimossa**.

La rimozione totale o parziale della degenerazione è associata al fatto che la simmetria dell'hamiltoniana completa  $H = H_0 + V$  è inferiore a quella dell'hamiltoniana imperturbata  $H_0$ . Quando questo accade si dice che la perturbazione comporta una **rottura della simmetria**<sup>1</sup>.

Degenerazioni dei livelli determinate dalla simmetria della hamiltoniana sono dette **essenziali**. Esistono anche delle degenerazioni **accidentali**, ossia che non dipendono dalla simmetria di  $H$  ma determinate da altri suoi dettagli (dal particolare potenziale).

---

<sup>1</sup> Per eventuali approfondimenti vedi per esempio L. Landau e E. Lifchitz, *Quantum Mechanics*, cap. VI e cap. XII

### 1.3 PERTURBAZIONI DIPENDENTI DAL TEMPO

Supponiamo ora che l'operatore hamiltoniano di un sistema sia

$$\boxed{\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}} \quad (6)$$

dove  $\hat{H}_0$  è indipendente dal tempo, ma la perturbazione  $\hat{V}$  dipende esplicitamente dal tempo (oltre che, in generale, dalle variabili spaziali). Supponiamo per semplicità che la dipendenza dal tempo di  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  non sia né di tipo integrale né di tipo differenziale. Cerchiamo le soluzioni dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) = [\hat{H}_0 + V(\vec{r}, t)] \psi(\vec{r}, t) \quad (7)$$

Quello che diremo è valido in generale per un sistema composto da un numero  $N$  qualunque di particelle e con gradi di libertà non solo spaziali, ossia anche in presenza di altri gradi di libertà intrinseci delle particelle, che al momento indicheremo genericamente con il termine spin. Quindi  $\psi(\vec{r})$  o  $\varphi(\vec{r})$  si devono intendere come notazioni abbreviate per  $\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)$  e  $\varphi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)$ , dove con  $\vec{s}_i$  denotiamo lo spin della  $i$ -esima particella.

Supponiamo di conoscere autostati ed autovalori dell'hamiltoniano non perturbato  $\hat{H}_0$  cioè di conoscere le soluzioni dell'equazione:

$$\hat{H}_0 \varphi_k(\vec{r}) = E_k \varphi_k(\vec{r})$$

dove gli autostati  $\{\varphi_k\}$  costituiscono un set completo ed ortonormale dello spazio di Hilbert del sistema. Proprio in virtù della completezza del set  $\{\varphi_k\}$  possiamo espandere ad ogni istante di tempo  $t$  fissato  $\psi(\vec{r}, t)$  in termini del set di autostati imperturbati:

$$\boxed{\psi(\vec{r}, t) = \sum_k d_k(t) \varphi_k(\vec{r})} \quad (8)$$

i coefficienti  $d_k$  nell'espansione di  $\psi$  dipendono dunque dal tempo. Se  $\hat{V} = 0$ , quindi in assenza della perturbazione,  $\hat{H}$  non dipende dal tempo e possiamo scrivere:

$$d_k(t) = C_k e^{-iE_k t/\hbar}$$

dove  $C_k$  non dipendono dal tempo cioè  $\psi$  è una combinazione di stati stazionari. Per  $V \neq 0$ , se  $\hat{V}$  è una debole perturbazione, possiamo mantenere questa espressione per  $d_k(t)$  assumendo però che  $C_k$  siano delle funzioni lentamente variabili del tempo  $t$ . Possiamo quindi scrivere:

$$\boxed{\psi(\vec{r}, t) = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(\vec{r})}$$

Sostituendo questa espressione di  $\psi(\vec{r}, t)$  nel primo membro dell'eq. (7) otteniamo:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= i\hbar \sum_k \frac{dC_k(t)}{dt} \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} + i\hbar \sum_k C_k(t) \varphi_k(\vec{r}) \left( -\frac{iE_k}{\hbar} \right) e^{-iE_k t/\hbar} \\ &= i\hbar \sum_k \frac{dC_k(t)}{dt} \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} + \sum_k E_k C_k(t) \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \end{aligned} \quad (a)$$

D'altra parte abbiamo:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi(\vec{r}, t) &= \hat{H}_0 \psi(\vec{r}, t) + \sum_k \hat{V} C_k(t) \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} = \\ &= \sum_k C_k(t) E_k \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} + \sum_k \hat{V} C_k(t) \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \end{aligned} \quad (b)$$

Allora uguagliando (a) e (b) otteniamo:

$$i\hbar \sum_k \frac{d}{dt} C_k(t) \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_k \hat{V} C_k(t) \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar}$$

Moltiplicando entrambi i membri di quest'ultima equazione per  $\varphi_l^*(\vec{r})$  e integrando su tutto lo spazio  $\vec{r}$  otteniamo:

$$i\hbar \sum_k \frac{d}{dt} C_k(t) \langle \varphi_l, \varphi_k \rangle e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_k C_k(t) \langle \varphi_l, \hat{V} \varphi_k \rangle e^{-iE_k t/\hbar}$$

Tenendo conto dell'ortonormalità delle  $\varphi_k$ , in altri termini che:  $\langle \varphi_l, \varphi_k \rangle = \delta_{lk}$ , è immediato realizzare che nella sommatoria a sinistra rimane solo il termine con  $k = l$ . Moltiplicando inoltre entrambi i membri dell'eq. per  $e^{+iE_l t/\hbar}$ , alla fine otteniamo:

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} C_l(t) = \sum_k C_k(t) \langle \varphi_l, \hat{V} \varphi_k \rangle e^{\frac{i(E_l - E_k)t}{\hbar}} \quad \forall l} \quad (9)$$

Le equazioni (9) costituiscono un **sistema di equazioni differenziali che determinano l'evoluzione temporale di  $\psi(\vec{r}, t)$ , una volta fissate le condizioni iniziali** sui coefficienti:  $C_l(t=0) \forall l$ . Notiamo ancora che  $|C_l(t)|^2$  determina la probabilità di trovare il sistema nello stato  $\varphi_l$  al tempo  $t$  e che quindi la (9) stabilisce come evolve la probabilità dei vari autostati per effetto della perturbazione. La (9) è generale, a parte il fatto che  $\hat{V}$  deve

rappresentare una debole perturbazione (e non essere un operatore integrale o differenziale su  $\psi$ ). Consideriamo ora **un importante caso particolare**. Supponiamo che  $V$  sia fattorizzabile nella maniera seguente:

$$\boxed{\hat{V} = \hat{A}(\vec{r})y(t)} \quad (10)$$

dove  $\hat{A}$  può dipendere dalle coordinate spaziali e di spin ma non dal tempo, mentre tutta la dipendenza dal tempo è contenuta nella funzione  $y(t)$ . Assumiamo che la funzione  **$y(t)$  non vari troppo bruscamente con il tempo** (fra breve preciseremo la scala temporale accettabile per questa variazione). Supponiamo inoltre che all'istante  $t = 0$  il sistema si trovi con certezza in un particolare stato stazionario, che indicheremo con l'indice  $a$ .

$$C_a(0) = 1 \quad C_{k \neq a}(0) = 0 \quad (11)$$

Vogliamo vedere come varia nel tempo la probabilità di occupazione di uno stato che indichiamo con  $b$ . Stiamo quindi studiando come si popola lo stato  $b$ , cioè **la transizione da uno stato  $a$  ad uno stato  $b$  per effetto della perturbazione**.

Essendo  $\hat{V}$  una perturbazione debole, le variazioni nel tempo dei coefficienti  $C_k$  sono piccole, pertanto  $C_a(t) \approx 1$  e  $C_k \approx 0$  quindi nella sommatoria su  $k$  che compare nella (9) possiamo trascurare il contributo che deriva dai termini con  $k \neq a$ . L'adozione di questa approssimazione è nota come **approssimazione al primo ordine**. In questo modo si ottiene:

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_b(t) = \langle \varphi_b, \hat{V} \varphi_a \rangle e^{i \frac{E_b - E_a}{\hbar} t} \quad \forall b$$

A questo punto conviene ribattezzare  $C_{ba} = C_b$  per evidenziare il fatto che stiamo considerando la transizione  $a \rightarrow b$ . E' opportuno definire inoltre:

$$\omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

L'equazione precedente diventa pertanto:

$$\frac{d}{dt} C_{ba}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \varphi_b, \hat{A} \varphi_a \rangle y(t) e^{i\omega_{ba}t} \quad (12)$$

quindi integrando sul tempo otteniamo:

$$\boxed{C_{ba}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \varphi_b, \hat{A} \varphi_a \rangle \int_0^t y(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt'} \quad (13)$$

dove  $\langle \varphi_b, \hat{A} \varphi_a \rangle$  è l'elemento di matrice della parte spaziale della perturbazione calcolato fra lo stato iniziale  $a$  e lo stato finale  $b$  del sistema imperturbato. A

questo punto possiamo precisare che cosa intendiamo per “perturbazione che non varia troppo bruscamente con il tempo”: se indichiamo con  $\tau$  il tempo caratteristico della variazione temporale di  $y(t)$ , significa assumere che  $\tau \geq \omega_{ba}^{-1}$

Introduciamo ora un importante caso particolare. Supponiamo che:

$$\boxed{y(t) = 2 \cos \omega t} \quad (14)$$

In altri termini stiamo considerando una perturbazione del tipo  $V(\vec{r}, t) = A(\vec{r}) 2 \cos \omega t$ . Questa espressione è molto importante perchè corrisponde al caso di **un sistema quantistico soggetto ad una perturbazione rappresentata da un’onda elettromagnetica di frequenza  $\omega$** . Quindi tale espressione è di interesse ai fini della descrizione dell’interazione fra radiazione e materia.

Ricordando che  $|C_{ba}(t)|^2$  determina la probabilità di transizione dallo stato  $a$  allo stato  $b$ , si può definire la **velocità di transizione dallo stato  $a$  allo stato  $b$** ,  $R_{a \rightarrow b}$ , **ossia la probabilità di transizione nell’unita’ di tempo, come**  $R_{a \rightarrow b} \equiv \frac{|C_{ba}(t)|^2}{t}$ .

Calcolando l’integrale nella (13) ed assumendo  $t \gg \omega^{-1}$  (ossia considerando formalmente il limite per  $t \rightarrow \infty$ ) nel caso in cui  $E_b > E_a$  cioè  $\omega_{ba} > 0$  si ottiene<sup>2</sup>:

$$R_{a \rightarrow b}^{(1)} = \frac{|C_{ba}(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \varphi_b, \hat{A} \varphi_a \rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (15a)$$

mentre per  $E_b < E_a$  cioè per  $\omega_{ba} < 0$  si trova che:

$$R_{a \rightarrow b}^{(1)} = \frac{|C_{ba}(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \varphi_b, \hat{A} \varphi_a \rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a + \hbar\omega) \quad (15b)$$

In altri termini, un sistema nello stato  $\varphi_a$ , sottoposto ad una perturbazione dipendente dal tempo, con dipendenza del tipo  $\cos \omega t$  (oppure  $\sin \omega t$ ) compie una transizione ad uno stato  $\varphi_b$  se e solo se  $|E_b - E_a| = \hbar\omega$ . Quest’affermazione è valida nell’ambito dell’approssimazione al primo ordine nella perturbazione, quindi valida solo nel caso in cui una perturbazione sia molto debole. Al crescere dell’intensità della perturbazione, i termini trascurati nella somma che appare nell’eq. (9) crescono di importanza e, di conseguenza, le correzioni di ordini superiore al primo diventano non più trascurabili. In questo caso sono possibili anche transizioni a stati con energia diversa da  $E_a \pm \hbar\omega$ .

Se la perturbazione è di natura elettromagnetica allora sappiamo che  $\hbar\omega$  è l’energia associata ad un  **fotone** . Quindi la (15a) dice che la transizione da

<sup>2</sup> M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Academic Press Inc. New York (1978), Cap. 14.

uno stato  $\varphi_a$  ad uno stato  $\varphi_b$ , dovuta alla perturbazione costituita da un fotone, avviene (al primo ordine nella perturbazione) solo se la differenza di energia  $E_b - E_a$  è pari all'energia del fotone incidente. In tal caso parliamo di **assorbimento del fotone**. La (15b) ci dice invece che la transizione da uno stato  $\varphi_a$  ad uno stato  $\varphi_b$  con energia  $E_b < E_a$  avviene, al primo ordine nella perturbazione, solo se  $E_a - E_b = \hbar\omega$ . In questo caso il fotone incidente provoca dunque la transizione ad uno stato più basso in energia, rispetto a quello iniziale, il che comporta (in base alla conservazione dell'energia del sistema globale: sistema in oggetto + campo esterno) l'emissione di un altro fotone di energia uguale a quella del fotone incidente. Si parla allora di **emissione stimolata di un fotone**.

Notiamo infine che le (15a) e (15b) sono un caso particolare della cosiddetta regola d'oro di Fermi, **Fermi Golden Rule**, la cui espressione più generale, valida per una qualsiasi perturbazione dipendente dal tempo  $V(\vec{r}, t)$  è<sup>3</sup>:

$$R_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |r_{a \rightarrow b}|^2 \delta(E_a - E_b) \quad (16)$$

dove:

$$r_{a \rightarrow b} = V_{ba} + \sum_c \frac{V_{bc} V_{ca}}{E_a - E_c} + \dots \equiv \langle \varphi_b, \hat{V} \psi_a \rangle$$

$r_{a \rightarrow b} \equiv r_{a,b}$  possiamo vederlo come l'elemento generico di una matrice detta **matrice di reazione** (reaction matrix) dove  $\varphi$  e  $\psi$  indicano rispettivamente gli autostati dell'hamiltoniano stazionario imperturbato e quelli dell'hamiltoniano totale dipendente dal tempo. Un ulteriore approfondimento di questi argomenti esula dallo scopo di questo corso.

Qui ci limitiamo a discutere brevemente l'effetto di **correzioni perturbative di ordine superiore al primo** nel caso in cui la perturbazione sia del tipo:

$$\hat{V} = \hat{A}(\vec{r}) e^{\pm i\omega t}$$

In particolare diamo di seguito l'espressione della velocità di transizione al secondo ordine nella perturbazione:

$$R^{(2)}_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \left| \sum_n \frac{\langle \varphi_b, \hat{A} \varphi_n \rangle \langle \varphi_n, \hat{A} \varphi_a \rangle}{E_n - E_a - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega - \hbar\omega) \right. \\ \left. + \left| \sum_n \frac{\langle \varphi_b, \hat{A} \varphi_n \rangle \langle \varphi_n, \hat{A} \varphi_a \rangle}{E_n - E_a + \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_b - E_a + \hbar\omega + \hbar\omega) \right\} \quad (17)$$

<sup>3</sup> M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Academic Press Inc. New York (1978), Cap. 14.

dove  $\varphi_n$  indicano degli stati intermedi (comprendenti anche lo stato iniziale e finale <sup>4</sup>. Gli elementi di matrice nell'espressione (17) possono essere interpretati come associati a due processi virtuali: nel primo, il sistema compie una transizione **virtuale** dallo stato  $\varphi_a$  allo stato  $\varphi_n$  e nel secondo una transizione anch'essa virtuale dallo stato  $\varphi_n$  allo stato  $\varphi_b$ . Notiamo che l'energia non è conservata nelle transizioni virtuali mentre lo è nella transizione reale, ossia quella fra  $a \rightarrow b$ . Notiamo inoltre che nel caso in cui la perturbazione (16) sia associabile ad un campo elettromagnetico, il primo termine nella (17) descrive un processo di **assorbimento di due fotoni**, mentre nel secondo caso un processo di **emissione (stimolata) a due fotoni**. In modo simile è possibile esprimere le velocità di transizione agli ordini successivi, dove occorre tenere presente che nell'argomento della funzione  $\delta$  il **numero di quanti assorbiti o emessi è uguale all'ordine della transizione** nello sviluppo perturbativo.

Per ulteriori approfondimenti si rimanda anche a J. C. Slater, *Teoria Quantistica della Materia*, Zanichelli, Bologna (1985).

#### **1.4 METODO VARIAZIONALE**

Consideriamo un sistema descritto da una hamiltoniana  $H$ , a cui possiamo associare l'operatore hermitiano  $\hat{H}$ . Il valore medio dell'energia del sistema quando esso si trova in uno stato  $\Phi$  (non necessariamente autostato di  $\hat{H}$ ) è:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi, \hat{H}\Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} \quad (18)$$

Pertanto, assegnato  $\hat{H}$ , l'energia del sistema dipende da  $\Phi$ : l'energia è quindi una "funzione" della funzione  $\Phi$ , cioè quello che propriamente si chiama un **funzionale** <sup>5</sup> di  $\Phi$ . La (18) definisce quindi il funzionale energia. E' importante notare che l'equazione di Schrödinger stazionaria può essere derivata da un **principio variazionale**. Infatti si può dimostrare **che qualunque  $\Phi$  che soddisfi la condizione:**

$$\delta E[\Phi] = 0 \quad (19)$$

**cioè che renda stazionario il funzionale energia è autostato di  $\hat{H}$**  (autostato dello spettro discreto) **e viceversa. Si può dimostrare inoltre che l'autovalore che corrisponde all'autostato  $\Phi$  è proprio il valore stazionario di  $E[\Phi]$ .** Infatti differenziando la (18) si ottiene:

<sup>4</sup> F. Bassani e Pastore Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions*, Cap. 5

<sup>5</sup> Ricordiamo che una funzione è definita come una legge che associa ad un elemento di un certo insieme un elemento di un altro insieme; il funzionale è una legge che associa ad una data funzione un elemento di un certo insieme, in altri termini l'insieme di definizione di un funzionale è uno spazio funzionale).

$$\begin{aligned}\delta E &= \frac{\delta \langle \Phi, \hat{H} \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} - \langle \Phi, \hat{H} \Phi \rangle \frac{\delta \langle \Phi, \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle^2} = \\ &= \frac{\langle \delta \Phi, \hat{H} \Phi \rangle + \langle \Phi, \hat{H} \delta \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} - \frac{\langle \Phi, \hat{H} \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} \frac{\langle \delta \Phi, \Phi \rangle + \langle \Phi, \delta \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle}\end{aligned}$$

quindi, usando la (18) e ricordando la definizione di operatore hermitiano si ottiene:

$$\begin{aligned}\delta E &= \frac{\langle \delta \Phi, \hat{H} \Phi \rangle + \langle \Phi, \hat{H} \delta \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} - \frac{\langle \delta \Phi, E \Phi \rangle + \langle \Phi, E \delta \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} = \frac{\langle \delta \Phi, (\hat{H} - E) \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} + \frac{\langle \Phi, (\hat{H} - E) \delta \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} \\ &= 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{\langle \delta \Phi, (\hat{H} - E) \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} \right\}\end{aligned}$$

Pertanto se  $\Phi$  è autostato di  $\hat{H}$ , ossia:  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  allora  $\delta E = 0$ . Viceversa, se  $\delta E = 0$ ,  $\forall \delta \Phi$  si ha che  $\hat{H}\Phi = E\Phi$ , cioè  $\Phi$  è autostato di  $\hat{H}$ .

L'importanza di questa formulazione basata su un principio variazionale è che essa **consente di sviluppare un metodo approssimato per calcolare l'energia  $E_0$  dello stato fondamentale di un sistema anche molto complicato** (per esempio composto da molte particelle interagenti fra loro). Vediamo in che modo questo è possibile.

Innanzitutto osserviamo che se conoscessimo il set completo di funzioni ortonormali  $\{\psi_k\}$  autostati di  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}\psi_k = E_k \psi_k \quad \text{con} \quad \langle \psi_l, \psi_k \rangle = \delta_{lk}$$

allora potremmo espandere ogni funzione normalizzata  $\Phi$  mediante il set  $\{\psi_k\}$ :

$$\Phi = \sum_k a_k \psi_k \quad \text{con} \quad \langle \Phi, \Phi \rangle = 1$$

e potremmo scrivere il funzionale energia come:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi, \hat{H} \Phi \rangle}{\langle \Phi, \Phi \rangle} = \langle \Phi, \hat{H} \Phi \rangle = \sum_{k,l} a_k^* a_l \langle \psi_k, \hat{H} \psi_l \rangle$$

Ma  $\hat{H}\psi_l = E_l \psi_l$ , quindi:

$$E[\Phi] = \sum_{k,l} a_k^* a_l E_l \langle \psi_k, \psi_l \rangle = \sum_{k,l} a_k^* a_l E_l \delta_{kl} = \sum_k |a_k|^2 E_k$$

Considerando il più piccolo valore di  $E_k$  cioè  $E_0 = \min\{E_k\}$ , energia dello stato fondamentale, si ottiene <sup>6</sup>:

---

<sup>6</sup> Infatti, essendo  $\langle \Phi, \Phi \rangle = 1$ , si ha:

$$E[\Phi] = \langle \Phi, \hat{H}\Phi \rangle = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |a_k|^2 = E_0$$

cioè:

$$E[\Phi] \geq E_0 \quad (20)$$

In altri termini, **il funzionale energia assume valori che sono sempre maggiori o uguali all'energia dello stato fondamentale.** Questa, di per sé, può sembrare una proprietà abbastanza ovvia, tuttavia, ci interessa sottolinearla perché la (20) insieme con la (19), forniscono un criterio utile ai fini del calcolo approssimato dell'energia dello stato fondamentale di un sistema.

Sintetizzando quanto finora detto in proposito, abbiamo quindi ottenuto che **assegnato  $\hat{H}$  è assegnato il funzionale  $E[\Phi]$  tale che:**

$$\begin{cases} E[\Phi] \geq E_0 \\ \delta E[\Phi] = 0 \Leftrightarrow \hat{H}\Phi = E\Phi \end{cases}$$

Consideriamo ora una funzione tentativo  $\Phi$  e consideriamo la classe di funzioni ottenute da  $\Phi$  variando i parametri da cui essa dipende, cioè consideriamo un set di funzioni  $\Phi + \delta\Phi$ . Quindi, tra di esse, cerchiamo quelle particolari funzioni che rendono stazionario il funzionale, cioè quelle  $\Phi$  tali che  $\delta E[\Phi] = 0$ . Fra queste, **la particolare  $\Phi \equiv \Phi_0$  che fornisce il valore più piccolo di  $E$  è la migliore approssimazione alla funzione d'onda dello stato fondamentale, inoltre  $E[\Phi_0]$  è la migliore approssimazione<sup>7</sup> ad  $E_0$ .**

Perché parliamo di approssimazione e non di soluzione esatta? Perché lo spazio funzionale generato variando la funzione tentativo (cioè variando i parametri da cui essa dipende) è in generale solo un sottospazio dello spazio funzionale del sistema. L'errore nella soluzione dell'eq. di Schrödinger (stazionaria) sta nella impossibilità di esplorare in generale, per un sistema qualunque, tutto lo spazio funzionale del sistema. Per chiarire il tipo di difficoltà di cui stiamo parlando, possiamo ricorrere ad un'analogia con il problema, più semplice, della ricerca del minimo di una funzione di una sola variabile: consideriamo una funzione  $f(x)$  definita sull'intero asse delle  $x$  e supponiamo che all'interno di un certo intervallo essa presenti diversi massimi e minimi, cioè punti estremali; sia  $x_0$  il punto di minimo assoluto in tale intervallo. Ovviamente, nel momento in cui esaminiamo la funzione su

$$\langle \Phi, \Phi \rangle = \sum_{k,l} a_k^* a_l \langle \psi_k | \psi_l \rangle = \sum_k |a_k|^2 = 1$$

<sup>7</sup> Naturalmente ci può essere un'approssimazione che deriva dal fatto di non conoscere esattamente  $\hat{H}$  o di trascurare alcuni termini in esso; comunque non è di questo che stiamo parlando qui dove, per il momento, stiamo supponendo di conoscere  $\hat{H}$  esattamente.

un intervallo più ampio o su tutto l'asse reale, il valore  $x_0$  in generale diventa solo un minimo relativo.

Tornando al nostro discorso sul funzionale energia, di due funzioni tentativo che rendono stazionario il funzionale  $E[\Phi]$ , quella che fornisce il valore di  $E[\Phi]$  più piccolo è più prossima allo stato fondamentale e quindi fornisce un'approssimazione migliore. **Abbiamo quindi stabilito un criterio per la ricerca dello stato fondamentale del sistema.** Tuttavia, il metodo variazionale non si limita a questo, ma fornisce un **vero e proprio metodo computazionale per calcolare in maniera approssimata  $E_0$  e  $\Phi_0$ , energia e funzione d'onda dello stato fondamentale.** Inoltre, esso fornisce, anche se con minore affidabilità, un metodo per calcolare energie e funzioni d'onda degli stati eccitati.

### 1.5 APPLICAZIONE DEL METODO VARIAZIONALE PER IL CALCOLO DELLO STATO FONDAMENTALE DEL SISTEMA

Premettiamo che questo discorso è del tutto generale e si applica pertanto a sistemi ad una o a più particelle. Inoltre le funzioni d'onda e l'hamiltoniana possono dipendere oltre che dalle variabili spaziali anche da variabili di spin.

Scegliamo un set  $\{\varphi_k\}_{k=1}^M$  di funzioni di base "ragionevoli" in relazione alle caratteristiche del sistema che intendiamo studiare (nel seguito del corso incontreremo esempi che chiariranno i criteri da adottare per la scelta di una base opportuna). Questo set di base non è completo e, in generale, non è nemmeno ortonormale. Scriviamo la funzione tentativo  $\psi_{trial}$  come:

$$\psi_{trial} = \sum_i a_i \varphi_i \quad (21)$$

Scrivendo la funzione tentativo in questo modo, gli  $a_i$  possono essere interpretati come parametri da cui dipende la funzione  $\psi_{trial}$  una volta fissato il set  $\{\varphi_k\}$ . Variando quindi gli  $a_i$  otteniamo tutta una classe di funzioni. Questo è uno dei possibili modi di parametrizzare la  $\psi$ ; ovviamente ne esistono altri. Definiamo ora gli integrali:

$$\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle \equiv \int \varphi_i^* \varphi_j dV \equiv S_{ij}$$

come **integrali di overlap**, dove indichiamo con  $dV$  l'elemento di volume dello spazio in cui sono definite le  $\varphi_i$ . Definiamo inoltre gli integrali :

$$\langle \varphi_i, \hat{H} \varphi_j \rangle \equiv \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dV \equiv H_{ij}$$

L'equazione (18) comporta:  $E = \frac{\langle \psi, \hat{H} \psi \rangle}{\langle \psi, \psi \rangle} \Rightarrow E \langle \psi, \psi \rangle = \langle \psi, \hat{H} \psi \rangle$ , sostituendo lo sviluppo (21) otteniamo dunque:

$$E \sum_{i,j} a_i^* a_j S_{ij} = \sum_{i,j} a_i^* a_j H_{ij} \quad (22)$$

Derivando la (22) rispetto a  $a_k^*$  otteniamo

$$\frac{\partial E}{\partial a_k^*} \sum_{i,j} a_i^* a_j S_{ij} + E \sum_j a_j S_{kj} = \sum_j a_j H_{kj}$$

Il valore stazionario di  $E$ , cioè quello che soddisfa la  $\delta E[\Phi]=0$  si ottiene quindi imponendo

$$\frac{\partial E}{\partial a_k^*} = 0 \quad \forall k$$

quindi

$$E \sum_j a_j S_{kj} = \sum_j a_j H_{kj} \quad \forall k$$

ossia:

$$\boxed{\sum_j a_j (H_{kj} - ES_{kj}) = 0 \quad \forall k} \quad (23)$$

Noti  $\hat{H}$  e  $\{\varphi_i\}_{i=1}^M$ , quindi noti anche  $H_{kj}$  ed  $S_{kj}$ , la (23) costituisce un sistema lineare ed omogeneo di  $M$  equazioni nelle incognite  $a_j$  con  $j = 1, 2, \dots, M$ . Questo sistema ammette soluzioni se e solo se il determinante dei coefficienti è nullo:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0 \quad (24)$$

Questa è una equazione algebrica in  $E$  (di ordine  $M$ ) e si chiama **equazione secolare**. Le radici di questa equazione forniscono un set di  $M$  valori di energia: il più piccolo di questi valori rappresenta un valore approssimato dell'energia dello stato fondamentale.

Cambiando  $\{\varphi_i\}$ , o aumentando le dimensioni del set di base otteniamo un'altra stima per  $E_0$ : se il valore ottenuto per  $E_0$  con questo nuovo set è più piccolo, questo nuovo set è migliore del vecchio. Possiamo procedere in questo modo finché il valore di  $E_0$  non cambia più di molto (dipende dall'errore che riteniamo accettabile nel calcolo di  $E_0$ ).

Notiamo che una volta ottenuta una stima accettabile per  $E_0$ , se sostituiamo questo valore nella (23) possiamo determinare le autofunzioni  $\{a_{j0}\}$  e da queste la  $\psi_0$  cioè la funzione d'onda approssimata dello stato fondamentale. Le altre radici dell'equazione (24), e le corrispondenti funzioni  $\psi$  che si ottengono utilizzando i coefficienti  $a_j$  forniti dalla (23), sono interpretate come un'approssimazione per le energie e le autofunzioni degli stati eccitati anche se, a rigore, l'unico risultato attendibile del metodo variazionale è l'energia dello stato fondamentale.