

**Appunti di
Teoria Quantistica della Materia**

Fabio Ortolani

11 ottobre 2012

Indice

1	Fotoni	1
1.1	Note storiche	1
1.2	Equazioni di Maxwell	8
1.2.1	I potenziali	12
1.3	Onda stazionaria	17
1.3.1	Quantizzazione del campo elettromagnetico	21
1.3.2	Fluttuazioni quantistiche	24
1.4	Stati coerenti	31
1.4.1	Proprietà degli stati coerenti	34
1.4.2	Esercizio (funzione d'onda degli stati coerenti)	39
1.5	Onde a molti modi	41
1.5.1	Effetto Casimir	46
1.6	Interazione atomo-campo	52
1.6.1	Generazione di stati coerenti	54
1.6.2	L'elettrone atomico	55
1.6.3	Modello di Rabi	57
1.6.4	Esercizio (rotating wave approximation)	62
1.6.5	Modello di Jaynes	64
2	Seconda quantizzazione	71
2.1	Motivazione	71
2.1.1	Prima quantizzazione	71
2.2	Apparato della seconda quantizzazione	75
2.2.1	Cambio di base	77
2.2.2	Rappresentazione degli operatori	79
2.3	Applicazioni della seconda quantizzazione	83
2.3.1	Elettroni quasi liberi	85
2.3.2	Esercizio: jellium sferico	88
2.3.3	Sistemi tight-binding	90
2.4	Seconda quantizzazione e meccanica statistica	99
2.4.1	Livello di Fermi e potenziale chimico	101
2.4.2	Funzioni di distribuzione	102
2.5	Metodo di Hartree-Fock	104
2.5.1	Approccio alternativo	108
2.5.2	Gas di elettroni interagenti	112
2.5.3	Esercizio: trasformata di Fourier del Coulombiano	115
3	Superconduttività	119
3.1	Conduttori elettrici	119
3.2	Effetto Meissner	125
3.2.1	Campi e correnti in un superconduttore	126
3.2.2	Diamagnetismo perfetto	127
3.2.3	Termodinamica di un superconduttore	128
3.3	Origine della superconduttività	132
3.3.1	Coppie di Cooper	133
3.4	Teoria microscopica	138

3.4.1	Trasformazioni di Bogoliubov	140
3.4.2	L'equazione del gap	144
3.4.3	Lo stato BCS	145
	Bibliografia	147
	Indice analitico	149

Capitolo 1.

Fotoni

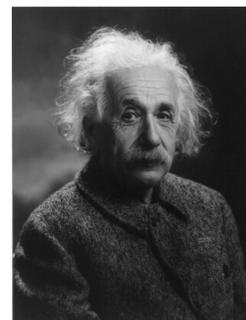
1.1 Note storiche

Il campo elettromagnetico gioca un ruolo predominante nella fisica, e costituisce un elemento essenziale della tecnologia cui siamo abituati nella nostra vita quotidiana. È quindi importante sviluppare una buona comprensione della sua dinamica ed in particolare dei suoi aspetti quantistici.¹ Occorre capire come il campo elettromagnetico può essere “quantizzato” e come nasce il concetto di fotone. È necessario specificare gli osservabili e gli stati che descrivono i vari aspetti della radiazione, ed analizzare le cause che governano l’evoluzione accoppiata di atomi e fotoni.

Dopo aver ripercorso le tappe storiche che hanno portato al concetto di fotone, analizzeremo in dettaglio le equazioni dell’elettrodinamica classica che descrivono la radiazione elettromagnetica e studieremo una semplice onda elettromagnetica. Scopriremo che la dinamica di questa semplice onda può essere descritta dalla fisica di un oscillatore armonico ideale. Questo ci permetterà un passaggio immediato alla trattazione quantistica e fornirà il concetto esatto di fotone, concepito in embrione da Einstein² nel 1905. Con la quantizzazione nasce una vera elettrodinamica quantistica, con proprietà fisiche nuove, sia da un punto di vista sperimentale, che da un punto di vista teorico. Affronteremo quindi il problema di come interagisce la materia con un campo elettromagnetico, e come questa interazione possa portare a nuove idee, sia sperimentali che teoriche. In particolare la teoria quantistica porta ad un chiarimento del concetto di vuoto, e capiremo che il vuoto non è veramente il nulla classico, assenza di tutto, ma costituisce un vero e proprio stato fisico con le sue proprietà e, soprattutto, con la possibilità di interagire con la materia. Concluderemo studiando dei semplici modelli quantistici, con approssimazioni

¹ Questi appunti sono tratti liberamente dal testo di Gerry e Knight [1].

² **Albert Einstein** (Ulma, Baden-Württemberg, Germania, 14 marzo 1879 – Princeton, New Jersey, USA, 18 aprile 1955) è stato un importante e notissimo fisico e matematico, nonché un grande pensatore ed attivista in molti altri ambiti (dalla filosofia alla politica). Per il suo complesso apporto alla scienza, ed alla fisica in particolare, è indicato come uno dei più importanti studiosi del XX secolo. Conosciuto soprattutto per le sue teorie sulla relatività ristretta e sulla relatività generale, diede anche importanti contributi alla nascita della meccanica quantistica ed alla critica dei suoi fondamenti, alla meccanica statistica ed alla cosmologia. Fu vincitore del Premio Nobel per la Fisica nel 1921 grazie alla sua spiegazione dell’effetto fotoelettrico e “per i suoi contributi alla fisica teorica”.



anche brutali, ma contenenti la fisica essenziale per capire il comportamento degli atomi in presenza di una radiazione elettromagnetica ideale, classica o quantistica. Malgrado la loro semplicità i risultati teorici si confrontano molto bene con i risultati sperimentali.

Possiamo dire che lo studio dell'ottica quantistica ha suggerito negli ultimi tempi nuove esperienze e tecnologie e costituisce un campo di ricerche molto attivo attualmente, con il sorgere di idee che fino a poco tempo fa erano considerate di pertinenza solo della fantascienza (teletrasporto quantistico, computer quantistici, crittografia).

La luce

La teoria quantistica della luce³ ha compiuto da poco i cento anni, in quanto si può far risalire al 1905 con i lavori di Einstein sull'effetto fotoelettrico. Per chiarire meglio il processo storico facciamo però un passo indietro di un ulteriore secolo, quando è iniziato un vero e proprio studio, non solo qualitativo, della luce, sgombrando il campo da interpretazioni e congetture di natura più filosofica o artistica che fisica.

L'attività di Young⁴ nei primissimi anni del 19° secolo aveva chiarito in maniera inequivocabile la natura ondulatoria della luce: essa presentava le stesse caratteristiche delle onde superficiali in uno stagno, in particolare dava luogo ai tipici fenomeni di interferenza, costruttiva e distruttiva, e di diffrazione. Questi fenomeni si possono considerare ben

³ Note tratte dal discorso di R. J. Glauber tenuto in occasione del conferimento del premio Nobel nel 2005 [2].

⁴ **Thomas Young** (Milverton, Inghilterra, 13 giugno 1773 – Londra, Inghilterra, 10 maggio 1829) è stato uno scienziato inglese, con una attività veramente eclettica e sorprendente. A quattordici anni imparò il greco ed il latino, con nozioni di francese, italiano, ebraico, caldeo, siriano, samaritano, arabo, persiano, turco ed amarico. In fisica, Young è noto principalmente per il suo lavoro nel campo dell'ottica con l'esperimento della doppia fenditura nel 1801 che evidenziò la natura ondulatoria della luce. Notevoli furono i suoi studi sulla elasticità dei materiali (ricordiamo il modulo di Young che lega le deformazioni elastiche con gli sforzi) e possiamo annoverare Young come il fondatore della teoria della capillarità basata sulla tensione superficiale. La sua genialità si è espressa anche in altri campi del sapere umano. Gli studiosi di epoche successive apprezzeranno la sua attività ma generalmente ognuno lo conoscerà solo per i risultati ottenuti nel proprio campo di studi, ignorando la vastità e diversità della sua opera. In medicina fu il fondatore dell'ottica fisiologica, chiarendo il ruolo del cristallino come lente e descrisse per primo il fenomeno dell'astigmatismo. Fu il primo a ipotizzare l'esistenza nella retina di tre recettori sensibili ai colori principali, rosso, verde e violetto (o blu), una teoria che venne verificata sperimentalmente solo nel 1959. Da ricordare anche i suoi contributi all'emodinamica (funzioni del cuore e delle arterie). In linguistica paragonò fra loro la grammatica ed il vocabolario di 400 lingue, imponendo nella comunità linguistica il termine di lingue indo-europee. Fu tra i primi a cimentarsi nella traduzione dei geroglifici egiziani e tradusse la "Stele di Rosetta" nel 1814. Nel campo della musica inventò un metodo di taratura degli strumenti musicali, detto appunto di Young.



compresi attorno al 1820 grazie anche all'opera di Fresnel⁵ ma, per contro, non si capiva affatto di cosa fossero fatte queste onde, cioè quale fosse la sostanza fisica di supporto e bisogna attendere l'opera di Maxwell⁶, che raccolse e unificò le leggi dell'elettricità e del magnetismo, sviluppando l'elettrodinamica come la conosciamo oggi, per avere una risposta ben definita. La teoria di Maxwell mostrò che le onde della luce erano costituite dalle oscillazioni dei campi elettrici e magnetici. Notiamo però che Maxwell rimase convinto, come la maggioranza dei fisici dell'epoca, della necessità di un mezzo, detto *etere*, in cui si devono propagare tali onde. Possiamo dire che i fisici rifiutavano in un certo senso il concetto di vuoto e ricercavano una realtà tangibile, misurabile del nulla.

La teoria raccolta da Maxwell era comunque così perfetta nel descrivere la dinamica dei fenomeni elettrici e magnetici, perlomeno su scale di distanze tipiche di un laboratorio, che è rimasta intatta dal 1860 senza addizioni significative, a parte quelle riguardanti appunto la teoria quantistica, però generalmente ignorate. In effetti essa è ancora oggi lo strumento di base per la discussione e l'analisi di praticamente tutta la strumentazione ottica. Questo enorme e continuo successo ha portato a un certo autocompiacimento. Fino alla metà del 20° secolo l'ottica non sentiva affatto la necessità di prendere in considerazione la quantizzazione, cioè l'aspetto "corpuscolare", granuloso, della luce, messo in evidenza già all'inizio del 20° secolo, agli albori della teoria quantistica. Lo studio dei quanti di luce veniva lasciato ai fisici atomici e delle particelle elementari, i cui interessi principali erano in realtà diretti verso altri fenomeni. La quantizzazione della luce rientrava genericamente

⁵ **Augustin Jean Fresnel** (Broglie, Eure, Francia, 10 maggio 1788 – Ville-d'Avray, Francia, 14 luglio 1827) fu un fisico francese che eseguì importanti ricerche in campo ottico. Figlio di un architetto, si occupò per professione di ingegneria, costruendo strade e ponti. A lui si devono gli integrali di Fresnel, strumenti matematici attraverso i quali, tra il 1815 e il 1819, trovò una teoria che spiegasse tutti i fenomeni ottici: riflessione, rifrazione, interferenza e diffrazione. Inventò una nuova forma di lente, detta di Fresnel, da applicare dove serviva una lente superficialmente ampia ma relativamente sottile. Queste lenti furono usate con successo, e lo sono tuttora, nei fari marini.



⁶ **James Clerk Maxwell** (Edimburgo, Scozia, 13 giugno 1831 – Cambridge, Inghilterra, 5 novembre 1879) è stato un fisico scozzese. Elaborò la prima teoria moderna dell'elettromagnetismo, compendiando in poche equazioni tutte le nozioni di tale branca della fisica. Presentò le sue equazioni alla Royal Society nel 1864 e da allora queste equazioni costituiscono il punto più alto raggiunto dalla fisica classica. Citando Feynman: "Tra molto tempo – per esempio tra diecimila anni – non c'è dubbio che la scoperta delle equazioni di Maxwell sarà giudicato l'evento più significativo del XIX secolo". Maxwell è considerato da molti, specialmente dai fisici, come lo scienziato del XIX secolo che ha avuto la maggiore influenza sulla fisica del XX secolo. Il suo contributo è considerato della stessa grandezza di quelli di Newton e di Einstein. Einstein stesso disse a proposito del suo lavoro: "... il più profondo e fruttifero che la fisica abbia sperimentato dai tempi di Newton". Non dobbiamo dimenticare inoltre che Maxwell può essere annoverato tra i fondatori della termodinamica statistica, determinando la funzione di distribuzione termica delle velocità, fondamentale per descrivere la teoria cinetica dei gas.



nel dualismo onda-corpuscolo, ed era utilizzata come bilanciamento e completamento della quantizzazione nel mondo microscopico degli atomi, nuclei e particelle elementari.

Quantizzazione

La storia della teoria quantistica nasce con le idee di Planck. Nel 1900 Planck si interessava alla distribuzione spettrale della radiazione termica emessa da un corpo ideale, il corpo nero, inteso come un perfetto assorbitore di radiazione ed in corrispondenza un emettitore ideale. La distribuzione di colori viene a dipendere solo dalla temperatura e non dal materiale che costituisce il corpo.

In compagnia (ed in concorrenza) con altri scienziati, Planck cercava una formula che esprimesse la forma dello spettro. Si conoscevano le caratteristiche a bassa frequenza e vi erano dei buoni suggerimenti per un fit coi dati sperimentali ad alte frequenze. La prima cosa notevole che Planck fece fu quella di determinare una formula empirica che interpolava tra questi due estremi. Era una formula relativamente semplice che dipendeva da un solo parametro, una sola costante fenomenologica (che indichiamo con h), che si poteva determinare eseguendo un singolo fit ad una singola temperatura. Eseguito il fit, Planck verificò che la formula “funzionava” anche per altre temperature. Egli presentò i suoi risultati alla Società Tedesca di Fisica il 19 ottobre 1900 [3] e la sua funzione di distribuzione spettrale risultò ottima anche nel descrivere nuovi dati sperimentali. In poche settimane la formula di Planck venne accettata come l’unica espressione corretta per la distribuzione spettrale della radiazione termica di un corpo nero.

La questione che si pose di conseguenza fu: da dove deriva logicamente e fisicamente questa formula? E qui Planck, che era un sofisticato teorico, entrò un pò in crisi. Grazie alla sua profonda conoscenza della termodinamica comprese che poteva basare la sua discussione su qualsiasi modello della materia, anche molto semplificato, purchè permettesse un assorbimento ed una emissione della luce in maniera efficiente. Assunse quindi come modello un sistema meccanico che conosceva molto bene: una famiglia unidimensionale di oscillatori armonici carichi elettricamente. Dalle quazioni di Maxwell sapeva come questi oscillatori interagiscono con la radiazione elettromagnetica ed in quale maniera essi assorbono ed emettono la radiazione. Fu quindi in grado di imporre un equilibrio termodinamico tra gli oscillatori e la radiazione elettromagnetica che svolgeva semplicemente il ruolo di riserva termica, senza preoccuparsi dei dettagli sui meccanismi di interazione. Egli trovò che non poteva garantire una derivazione per la sua formula magica a meno di fare un’assunzione che, da un punto di vista filosofico, trovava completamente inaccettabile. L’assunzione consisteva nel fatto che l’energia di un oscillatore armonico non fosse una quantità continua, come ci si aspetta, ma che fosse confinata a valori discreti ed equispaziati. Un oscillatore di frequenza ν deve avere energie ristrette ai multipli interi di una quantità minima, $h\nu$, che chiamò quanto di energia, con h costante universale, il singolo parametro fenomenologico che compariva nella sua formula magica. Planck presentò questo suggerimento rivoluzionario alla Società di Fisica il 14 dicembre 1900 [4], sebbene ci credesse poco egli stesso. Questa intuizione ha comunque fatto diventare Planck il padre putativo della futura meccanica quantistica.

Il fotone

La grossa innovazione venne poi da Einstein nel 1905, quando era ancora un giovane impiegato dell'ufficio brevetti di Berna. Einstein osservò che la formula di Planck ad alte frequenze forniva la stessa entropia di un gas perfetto di particelle libere con energia $h\nu$. Questo fu un primo suggerimento che la luce stessa poteva avere una natura discreta, ma non era certamente un argomento conclusivo. Per giungere a conclusioni più stringenti Einstein esaminò i risultati dell'effetto fotoelettrico, osservato per la prima volta da Hertz⁷ nel 1887. Una luce brillante monocromatica incidente su una superficie metallica provoca la fuoriuscita di elettroni, ma solo se la frequenza della luce supera una frequenza di soglia (dipendente dal tipo di metallo). Aumentando l'intensità della luce (e lasciando inalterata la frequenza) ci si aspettava che gli elettroni uscissero, in risposta a campi elettrici oscillanti più intensi, con una velocità ed energia maggiore, ma questo non avviene. Essi hanno sempre le medesime velocità, e la sola risposta del metallo ad un aumento dell'intensità della luce è un aumento nel numero di elettroni prodotti. Einstein propose una semplice spiegazione per questo fatto [5]. La luce stessa, egli assunse, consiste di pacchetti di energia localizzati ed ogni pacchetto possiede un quanto di energia $h\nu$. Quando la luce colpisce il metallo, ogni pacchetto può essere assorbito solo da un singolo elettrone, che "vola via" con un'energia pari all'energia del pacchetto ($h\nu$) meno l'energia necessaria per uscire dal metallo (l'energia di "estrazione" che dipende dal tipo di metallo). Occorrerà attendere fino al 1914 – 1916 per avere una adeguata verifica sperimentale di questa teoria e riconoscere Einstein come il padre dei quanti di luce, i *fotoni*. Questa teoria costituirà il motivo ufficiale per l'assegnazione ad Einstein del premio Nobel 1921.

Notiamo che il termine fotone fu in realtà suggerito dal chimico Lewis⁸ nel 1926 [6]. L'idea di fotone avanzata da Lewis era però diversa da quella attuale, moderna. Lewis considerava il fotone come una particella elementare (sostanzialmente eterna) che "vi-

⁷ **Heinrich Rudolf Hertz** (Amburgo, Germania, 22 febbraio 1857 – Bonn, Germania, 1 gennaio 1894) è stato un fisico tedesco. Per primo dimostrò l'esistenza delle onde elettromagnetiche con un apparato di sua costruzione in grado di emettere onde radio ponendo le basi per l'invenzione della radio. Egli scoprì inoltre l'effetto fotoelettrico osservando che oggetti elettricamente carichi perdevano la loro carica se esposti alla luce ultravioletta. In suo onore, nel sistema internazionale di unità di misura, la frequenza è misurata in Hertz (Hz). Suo figlio, Carl Hellmuth Hertz, inventò l'ecografia medica, e il nipote, Gustav Ludwig Hertz, vinse il premio Nobel per la fisica nel 1925.



⁸ **Gilbert Newton Lewis** (Weymouth, Massachusetts, USA, 23 ottobre 1875 – Berkeley, California, USA, 23 marzo 1946) è stato un famoso chimico-fisico americano. Già nel 1902 aveva scoperto che la chimica degli elementi dei principali gruppi poteva essere spiegata da un modello in cui gli elettroni negli atomi erano sistemati ai vertici di cubi concentrici. Nel 1923 elaborò la sua famosa teoria sugli acidi e le basi. Nel 1926 conì il termine "fotone" per indicare la minima unità di energia radiante. Nel 1933 fu il primo a produrre un campione puro di ossido di deuterio (acqua pesante).



ve” gran parte della sua vita all’interno degli atomi e solo per una piccolissima frazione all’esterno, sotto forma di luce, effettuando uno scambio di un quanto di energia tra atomi.

Volendo proseguire ulteriormente nella storia, Einstein intuì nel 1909 che questi pacchetti di energia dovevano avere anche un impulso ben determinato e dovevano essere emessi lungo direzioni singole per rimanere localizzati formando una radiazione a forma di aghi (*Nadelstrahlung*). Un comportamento molto diverso da quello di una radiazione continua emessa da oscillatori carichi in base alla teoria di Maxwell. Una distribuzione random di radiazioni aghiformi in grande quantità può apparire continua, ma Einstein era disturbato da questa casualità. Era la prima delle variabili casuali che gli procurarono per tutta la vita un notevole disagio nei riguardi della teoria quantistica. Fu sempre Einstein a notare, nel 1916, che, per un corretto equilibrio termico tra radiazione e materia, era necessario ipotizzare l’esistenza negli atomi non solo di processi di assorbimento ed emissione indotti dalla presenza di radiazione elettromagnetica, ma anche di processi di emissione spontanea in cui un atomo eccitato emette radiazione in assenza di un campo di radiazione.

Elettrodinamica quantistica

La nascita dell’elettrodinamica quantistica avviene formalmente con la scoperta di Dirac⁹ nel 1926 [7] che il “vuoto”, lo spazio privo di qualsiasi cosa, in particolare di radiazione elettromagnetica, deve essere considerato un vero e proprio stato dinamico in cui le fluttuazioni quantistiche, in particolare del campo elettromagnetico, seppure deboli, possono interagire con gli atomi inducendo le emissioni spontanee di radiazione. L’emissione spontanea veniva quindi unificata formalmente con i processi di assorbimento ed emissione in presenza di una radiazione.

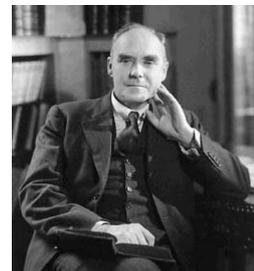
Terminiamo questa carrellata storica ricordando che un primo tentativo di trovare ef-

⁹ **Paul Adrien Maurice Dirac** (Bristol, 8 agosto 1902 – Tallahassee, Florida, 20 ottobre 1984) è stato un fisico e matematico britannico, che viene annoverato tra i fondatori della fisica quantistica. Ricevette una educazione rigida e dura a causa delle tendenze autoritarie del padre, però evidenziò sin da piccolo una ottima predisposizione per la matematica. Nel 1926 sviluppò una formalizzazione della meccanica quantistica basata sull’algebra non commutativa di operatori. Nel 1933 ricevette il premio Nobel assieme a Schrödinger per “la scoperta di nuove forme della teoria atomica”. Seppur considerato uno scapolo predestinato, nel 1937 si sposò con Margit Wigner, sorella del fisico magiaro Eugene Wigner. Tra le sue passioni, vanno annoverati i viaggi e le passeggiate in montagna. Più di qualunque altro fisico contemporaneo, assegnò al concetto di “bellezza matematica” un ruolo preminente tra gli aspetti fondamentali intrinseci della natura fino al punto di sostenere che “una teoria includente una bellezza matematica ha più probabilità di essere giusta e corretta di una sgradevole che venga confermata dai dati sperimentali”. In suo onore fu bandito il Premio Dirac.



fetti quantistici in un esperimento ottico fu eseguito da Taylor¹⁰ nel 1909 ma diede risultati negativi. Sostanzialmente era un tentativo di ripetere l'esperimento di Young della doppia fenditura con un unico fotone incidente, ma la spiegazione quantistica (interferenza di onde di probabilità) e la spiegazione classica (interferenza di ampiezze di campi elettromagnetici) coincidono. A questo proposito, Dirac, forse in conseguenza dell'analisi teorica di tale esperienza, fece una affermazione perentoria nel suo libro di meccanica quantistica [8]: *“Ogni fotone allora interferisce solo con se stesso: non ha mai luogo l'interferenza tra due fotoni diversi”*. Questa affermazione, che in seguito si rivelò non completamente corretta, ha condizionato pesantemente il pensiero dei fisici che hanno studiato in seguito l'ottica quantistica. Il primo esperimento di interferometria che mostrò effetti quantistici evidenti fu quello di Hanbury-Brown¹¹ e Twiss¹² in cui veniva studiata la correlazione nelle fluttuazioni delle foto-correnti di due rivelatori [9] (dovute a fotoni sicuramente diversi). A differenza dell'esperimento di Taylor, la teoria quantistica prevede una correlazione diversa da quella classica, come venne in seguito chiarito da Glauber¹³ nel 1963 [10] con la sua formulazione quantistica della coerenza ottica. Glauber introdusse l'uso degli stati coerenti, detti anche stati quasi-classici, e da allora costituiscono uno strumento importante in fisica teorica ed in teoria dei campi.

¹⁰ **Sir Geoffrey Ingram Taylor** (St. John's Wood, Londra, Inghilterra, 7 Marzo 1886 – Cambridge, Inghilterra, 27 Giugno 1975) fu un fisico e matematico inglese esperto in dinamica dei fluidi e teoria delle onde. I suoi studi sulla dinamica dell'aria e dell'acqua si abbinavano alla sua passione per la nautica. Nel 1933 inventò un tipo di ancora (detta “CQR” – Coastal Quick Release), simile all'aratro, che era più robusta e maneggevole delle ancore in uso al tempo.



¹¹ **Robert Hanbury Brown** (Aruvankadu, India, 31 Agosto 1916 – Andover, Hampshire, Inghilterra, 16 Gennaio 2002) fu un astronomo britannico che contribuì all'invenzione del radar e divenne esperto in radioastronomia. Lavorò a stretto contatto col matematico Richard Q. Twiss, e insieme svilupparono i primi interferometri stellari per onde radio e ottici con cui misurarono il raggio della stella Sirio.

¹² **Richard Q. Twiss** (Simla, India, 1920 – Australia, 20 Maggio 2005) è famoso per il suo lavoro sull'effetto Hanbury-Brown e Twiss di interferenza quantistica tra fotoni. Offrì importanti contributi nello sviluppo del radar ed in elettronica, ma la sua attività predominante riguardò gli studi astronomici tramite l'interferometria.

¹³ **Roy Jay Glauber** (New York, 1 Settembre 1925) è un fisico statunitense. È stato premiato nel 2005 col Premio Nobel per la fisica “per il suo contributo alla teoria dei quanti della coerenza ottica” condividendolo con John L. Hall e Theodor W. Hänsch. Nel suo lavoro, pubblicato nel 1963, ha creato un modello di fotorivelamento e spiegato le fondamentali caratteristiche di differenti tipi di luce, come il laser e la luce da bulbi (lampadine). Le sue teorie sono ampiamente usate nel campo dei quanti ottici.



1.2 Equazioni di Maxwell

Sappiamo che gli antichi greci erano a conoscenza di due fenomeni molto strani che indicavano l'esistenza delle forze di natura elettrica e magnetica. Strofinando un pezzo d'ambra si potevano sollevare dei leggeri pezzettini di papiro ed avevano notato che un certo tipo di roccia, proveniente dall'isola di Magnesia, invece attirava il ferro. Si resta sbalorditi al pensiero che questi sono rimasti per molti secoli gli unici fenomeni noti nei quali si manifestassero l'elettricità e il magnetismo, mentre ora sappiamo che le forze elettriche e magnetiche sono alla base della struttura della materia, della vita stessa, e praticamente di tutta la tecnologia moderna. La ragione per cui questi erano gli unici fenomeni che apparivano è dovuta essenzialmente alla fantastica precisione con cui cariche elettriche negative e positive presenti in natura si compensano tra loro. Questa straordinaria compensazione, che è responsabile della solidità e stabilità della materia, ha nascosto per lungo tempo l'esistenza di forze molto intense la cui comprensione ha portato in breve tempo ad uno sviluppo tecnologico inimmaginabile per le precedenti generazioni. Si pensi, a titolo di esempio per capire l'intensità delle forze in gioco, alla potenza distruttiva dei fulmini, la cui origine, di natura elettrica e dovuta proprio alla mancanza di compensazione tra cariche positive e negative, è rimasta ignota per secoli, ed attribuita ad interventi di natura divina.

Riassumendo tutto il percorso storico senza entrare nei dettagli, possiamo dire che si trova dall'esperienza che la materia è caratterizzata da una proprietà, detta **carica elettrica**, espressa tramite una quantità scalare, positiva o negativa, e la forza che agisce su una data carica, dovuta a tutte le altre cariche dell'universo, dipende solo dalla posizione, velocità, ed entità della carica, indipendentemente da quante altre cariche siano presenti e dai loro moti. Possiamo scrivere per la forza \mathbf{F} su una carica q che si muove con velocità \mathbf{v} la formula (**forza di Lorentz**¹⁴):

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1.1)$$

\mathbf{E} si chiama il **campo elettrico** e \mathbf{B} il **campo magnetico** nel punto in cui si trova la carica. La cosa importante è che questi due vettori, dipendenti dalla posizione e dal tempo, riassumono l'effetto delle forze elettriche dovute a tutte le altre cariche dell'universo. L'equazione (1.1) costituisce non solo una legge fisica sulla forma delle forze elettromagnetiche,

¹⁴ **Hendrik Antoon Lorentz** (Arnhem, Olanda, 18 luglio 1853 – Haarlem, Olanda, 4 febbraio 1928) è stato un fisico olandese famoso per le sue ricerche sull'elettromagnetismo e l'elettrodinamica. Il suo lavoro (ed alcune sue ipotesi come la contrazione dei corpi in movimento ed il concetto di tempo locale), favorirono l'introduzione della relatività ristretta da parte di Albert Einstein. Ricevette nel 1902 il Premio Nobel per la fisica, assieme a Zeeman, suo studente e collega, per la scoperta e comprensione dell'effetto Zeeman.



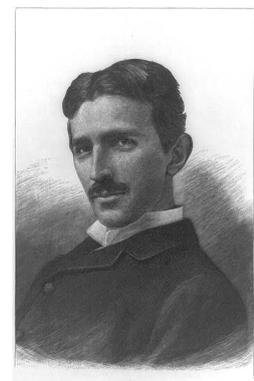
ma definisce operativamente i campi elettrico e magnetico. Nella relazione precedente si assume che la carica q non alteri la distribuzione di cariche e correnti dell'universo, per cui deve essere abbastanza piccola, praticamente infinitesima. Ad ogni punto $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ed istante t associamo i vettori \mathbf{E} e \mathbf{B} che determinano la forza che *sarebbe* sentita da una carica posta in quel punto a quell'istante. Questa associazione definisce il concetto matematico di *campo*. La conoscenza di \mathbf{E} e \mathbf{B} in un punto ed istante fornisce tutte le informazioni necessarie per conoscere le forze fisiche agenti su una carica posta in tale punto ed istante. La definizione dei campi elettrico e magnetico è operativa nel senso che una misura delle forze con un dinamometro fornisce la misura dei campi stessi.

Per quanto riguarda le unità di misura, assumiamo il sistema internazionale (SI) di unità di misura: la carica elettrica si esprime in Coulomb (C), oppure Ampere¹⁵ per secondo ($A s$) se si preferisce usare l'Ampere come unità fondamentale, il campo elettrico in Newton su Coulomb ($N C^{-1}$), il campo magnetico in Newton per secondo su Coulomb per metro ($N s C^{-1} m^{-1}$). Dal 1960 l'unità di misura per il campo magnetico \mathbf{B} prende il nome di Tesla¹⁶ (T). Un campo magnetico di una Tesla risulta però molto elevato per cui

¹⁵ **André-Marie Ampère** (Polémieux-le-Mont-d'or, Lione, Francia, 22 gennaio 1775 – Marsiglia, Francia, 10 giugno 1836) è stato un fisico francese che viene generalmente accreditato come uno dei principali scopritori dell'elettromagnetismo. L'unità di misura della corrente elettrica, l'Ampere, porta il suo nome. L'11 settembre 1820 seppe della scoperta di H. C. Oersted, che un ago magnetico reagisce ad una corrente voltaica. Il 18 dello stesso mese presentò uno scritto all'Accademia, che conteneva un'esposizione molto più completa, di quello e di fenomeni simili. L'intero campo che gli si aprì dinnanzi venne esplorato da Ampère con la caratteristica operosità e cura, ed egli sviluppò una teoria matematica che non solo spiegava il fenomeno elettromagnetico appena osservato, ma ne prediceva molti altri.



¹⁶ **Nikola Tesla** (Smiljan, Serbia, 10 luglio 1856 – New York, USA, 7 gennaio 1943) è stato un fisico, inventore ed ingegnere serbo, naturalizzato statunitense nel 1891. È considerato uno dei più importanti inventori della storia. Tesla è conosciuto soprattutto per i suoi numerosi contributi nel campo dell'elettromagnetismo tra la fine dell'Ottocento e gli inizi del Novecento. I suoi brevetti e il suo lavoro teorico formano la base del moderno sistema elettrico a corrente alternata (CA), compresa la distribuzione elettrica polifase ed i motori a corrente alternata, con i quali ha contribuito alla nascita della seconda rivoluzione industriale. Negli Stati Uniti Tesla fu tra gli scienziati e inventori più famosi, anche nella cultura popolare. Negli ultimi anni i media lo dipinsero come una sorta di "scienziato pazzo", attribuendogli anticipazioni e previsioni sulle scoperte future, ed i suoi ammiratori contemporanei arrivarono al punto da definirlo "l'uomo che inventò il ventesimo secolo". Molti dei suoi risultati sono stati usati, con alcune polemiche, per appoggiare diverse pseudoscienze, teorie sugli UFO e occultismo new age. Avendo sempre trascurato l'aspetto finanziario, malgrado i proventi milionari dei suoi brevetti, Tesla morì povero e dimenticato all'età di 86 anni. Un particolare curioso: era alto 201 cm.



spesso si preferisce usare un suo sottomultiplo denominato Gauss¹⁷ (G): $1 T = 10\,000 G$.

Benchè i campi elettromagnetici siano prodotti dalle cariche secondo delle fomule complicate, essi hanno un'importante caratteristica: le relazioni tra i valori dei campi in un punto e i valori in un punto vicino sono molto semplici. Mediante alcune e poche di tali relazioni, sotto forma di equazioni differenziali, possiamo descrivere completamente i campi. L'intero elettromagnetismo è contenuto nelle **equazioni di Maxwell**:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} && \text{(legge di Gauss)} \\
 \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 && \text{(assenza di monopoli magnetici)} \\
 \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} && \text{(legge di Faraday)} \\
 \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0 c^2} && \text{(legge di Ampere)}
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

ρ indica la densità di carica elettrica, \mathbf{j} la densità di corrente (elettrica), ϵ_0 la costante dielettrica (del vuoto) e c la velocità della luce (nel vuoto):

$$c = 299792458 \text{ m s}^{-1} \quad \text{(valore esatto)}, \tag{1.3}$$

$$\epsilon_0 c^2 = \frac{10^7}{4\pi} \text{ A}^2 \text{ N}^{-1} \quad \text{(valore esatto)}, \tag{1.4}$$

$$\epsilon_0 \simeq 8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}. \tag{1.5}$$

¹⁷ **Carl Friedrich Gauss** (Braunschweig, Germania, 30 aprile 1777 – Göttinga, Germania, 23 febbraio 1855) è stato un matematico, astronomo e fisico tedesco che ha fornito contributi determinanti all'analisi matematica, teoria dei numeri, calcolo numerico, geometria differenziale, geodesia, elettromagnetismo e ottica. Talvolta descritto come “il più grande matematico della modernità” o il “principe della matematica”, Gauss è ricordato tra i più importanti matematici della storia. Figlio unico di una famiglia di bassa estrazione sociale e culturale, fin da bambino impressionò tutti con la sua spiccata intelligenza. Secondo la leggenda Gauss all'età di tre anni avrebbe corretto un errore di suo padre nel calcolo delle sue finanze. Un altro aneddoto racconta che l'insegnante per mettere a tacere l'allievo gli ordinò di fare la somma di tutti i numeri da 1 a 100. Poco dopo, sorprendendo tutti, il giovanissimo Carl diede la risposta esatta, essendosi accorto che mettendo in riga tutti i numeri da 1 a 100 e nella riga sottostante i numeri da 100 a 1, ogni colonna dava come somma 101: Carl fece dunque il prodotto 100×101 e divise per 2, ottenendo facilmente il risultato. Il Duca di Brunswick, impressionato dalle sue capacità, finanziò i suoi studi fino all'università, permettendo a Gauss di esprimere, fin da allora, tutto il suo genio. La sua prima scoperta importante, mentre era all'università, fu la costruzione con riga e compasso del poligono regolare a 17 lati (eptadecagono), un problema che aveva occupato la mente dei matematici fin dall'antica grecia. Sulla sua tomba Gauss volle che venisse scolpito un eptadecagono ma lo scalpello si rifiutò obiettando che sarebbe stato indistinguibile da una circonferenza.



L'unità di misura della costante dielettrica è derivata da quella usata per la capacità dei condensatori, il Farad (F), denominata in onore di Faraday¹⁸. Preferiamo usare esplicitamente la velocità della luce c al posto della permeabilità magnetica $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$, ricordando che $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$. Notiamo che nelle equazioni di Maxwell le cariche e le correnti comprendono non solo quelle "libere" (controllate e note) ma anche quelle dovute alla polarizzazione ed alla magnetizzazione per cui ϵ_0 e c sono costanti, indipendenti dalla posizione e dal tempo, e sono riferite al vuoto.

La densità di carica ρ e la densità di corrente \mathbf{j} , al pari di \mathbf{E} e \mathbf{B} , sono dipendenti dalla posizione e dal tempo, per cui matematicamente sono dei campi, ma per essi si usa generalmente la parola *distribuzione* (di cariche e correnti). Le due quantità non sono completamente indipendenti, ma, in conseguenza delle equazioni di Maxwell, soddisfano l'**equazione di continuità**:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0} \quad (1.6)$$

che esprime la legge di conservazione della carica elettrica. (il flusso di corrente uscente da un elemento di volume risulta uguale alla diminuzione per unità di tempo della carica elettrica contenuta nel volume).

Al campo elettromagnetico vengono associate classicamente una densità (per unità di volume) di energia, flusso energetico (noto come vettore di Poynting \mathbf{S}), impulso, e momento angolare:

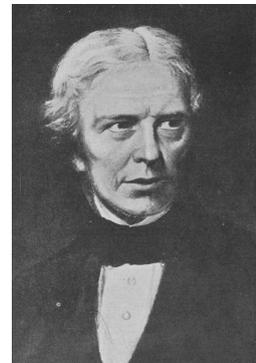
$$\mathcal{U} = \frac{\epsilon_0}{2} (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) \quad (\text{densità di energia}), \quad (1.7)$$

$$\mathbf{S} = \epsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (\text{densità di flusso di energia}), \quad (1.8)$$

$$\mathcal{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (\text{densità di impulso}), \quad (1.9)$$

$$\mathcal{J} = \epsilon_0 \mathbf{r} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (\text{densità di momento angolare}). \quad (1.10)$$

¹⁸ **Michael Faraday** (Newington Butts, Inghilterra, 22 settembre 1791 – Hampton Court, Inghilterra, 25 agosto 1867) è stato un chimico e fisico britannico che ha contribuito ai campi dell'elettromagnetismo e dell'elettrochimica. Tra le sue invenzioni si conta anche il becco di Bunsen. Tra le sue scoperte si annoverano, invece, la legge di Faraday e l'effetto Faraday. Infine sono a lui dedicati la misura della capacità, il farad, e un cratere sulla Luna. La sua famiglia di origine era estremamente povera e a tredici anni venne mandato come apprendista nella bottega di un libraio. Durante i suoi sette anni di apprendistato lesse molti libri, sviluppando un interesse per le scienze e l'elettricità. Da autodidatta studiò chimica fino a quando iniziò a frequentare lezioni regolari alla Royal Institution dal 1810. Qui venne notato dall'eminente chimico e fisico della Royal Society Davy che lo assunse come assistente. Nella società estremamente classista dell'Inghilterra dell'epoca, Faraday non era considerato un "gentleman" e fu oggetto di pesanti umiliazioni. Malgrado ciò, grazie ai suoi studi e scoperte, divenne infine membro della Royal Society e nominato professore a vita senza obblighi didattici.



Notiamo che le espressioni sopra non derivano da definizioni dirette ma traggono origine dalla generalizzazione dei teoremi di conservazione dell'energia, dell'impulso e del momento angolare totale per un sistema isolato formato da materia e campo elettromagnetico interagenti tra loro. Per bilanciare le variazioni di energia, impulso e momento angolare delle particelle materiali (dotate di massa e carica elettrica) è necessario attribuire analoghe quantità al campo elettromagnetico. In particolare l'interpretazione del vettore di Poynting¹⁹ come “densità di corrente energetica” serve per giustificare la perdita di energia, distribuita tra materia e campo elettromagnetico e contenuta in un volume finito, tramite un flusso energetico attraverso la superficie che delimita tale volume. In linea di principio si potrebbero costruire espressioni diverse per l'energia, flusso energetico, quantità di moto e momento angolare assegnabili al campo, ma la scelta precedente è la più semplice ed accettata largamente dalla comunità dei fisici.

1.2.1 I potenziali

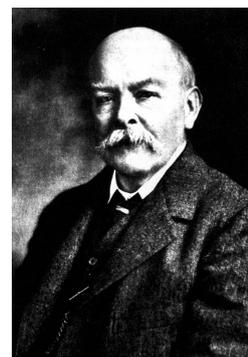
La seconda e la terza fra le equazioni di Maxwell (1.2) possono essere viste come condizioni “geometriche” (indipendenti dalle cause fisiche, cariche e correnti) nello “spazio” dei gradi di libertà elettromagnetici. Queste equazioni hanno delle conseguenze matematiche: sotto condizioni molto generali implicano l'esistenza di un campo vettoriale \mathbf{A} e di un campo scalare Φ , dipendenti dalla posizione e dal tempo, detti rispettivamente **potenziale vettore**, e **potenziale scalare** (oppure **potenziale elettrico** per il suo significato in elettrostatica) tali che:

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathbf{E} &= -\nabla\Phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \end{aligned} \tag{1.11}$$

Un primo vantaggio dell'introduzione dei potenziali \mathbf{A} e Φ è quello che le suddette equazioni di Maxwell sono automaticamente soddisfatte (con una riduzione delle componenti formalmente indipendenti da 6 a 4).

In elettrodinamica classica i potenziali \mathbf{A} e Φ , non sono considerati veri e propri campi fisici, in quanto si considera che il contenuto fisico, dinamico, sia espresso dai campi elettrico \mathbf{E} e magnetico \mathbf{B} che esprimono la forza di Lorentz. Con l'avvento della teoria quantistica

¹⁹ **John Henry Poynting** (Monton, Inghilterra, 9 settembre 1852 – Birmingham, Inghilterra, 30 marzo 1914) è stato un fisico britannico. Sviluppò il vettore di Poynting, che descrive la direzione e l'intensità del flusso di energia dovuto ad una onda elettromagnetica. Questa quantità appare anche nel teorema di Poynting, un risultato riguardante la conservazione dell'energia per il campo elettromagnetico, pubblicato nel 1884. Nel 1893 misurò in modo innovativo la costante di gravitazione universale e nel 1903 fu il primo a scoprire che la radiazione solare può attrarre alcune particelle, un fenomeno che in seguito venne battezzato l'effetto Poynting-Robertson. Nel 1884 analizzò i prezzi della borsa dei futures usando metodi statistici. Ci sono crateri su Marte e sulla Luna che portano il suo nome.



il concetto di forza (a causa del principio di indeterminazione) perde significato, acquista invece importanza dinamica il concetto di energia (le forze sono espresse tramite le energie di interazione) ed i potenziali assumono una rilevanza fisica evidenziata da opportuni esperimenti. Le equazioni (1.11) ci forniscono informazioni anche sulle unità di misura corrispondenti, il potenziale scalare o elettrico si esprime in Newton per metro su Coulomb ($N m C^{-1}$), a cui è stato dato, in onore di Volta²⁰, il nome di *Volt* (V). Il potenziale vettore \mathbf{A} può essere misurato in Tesla per metro ($T m$).

Sostituendo le espressioni (1.11) nelle rimanenti equazioni di Maxwell otteniamo il legame tra i potenziali e le “sorgenti” (cariche e correnti):

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 \Phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} - \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{A}, \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0 c^2} - \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right), \end{array} \right. \quad (1.12)$$

Queste equazioni sono decisamente “brutte” e di difficile interpretazione. Fortunatamente abbiamo la possibilità di modificarle e renderle più “eleganti”. Osservando le equazioni (1.11) che legano i campi elettromagnetici ai potenziali notiamo che \mathbf{E} e \mathbf{B} sono invarianti rispetto alla seguente trasformazione, detta **trasformazione di gauge**, operata sui potenziali scalare e vettore assieme:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla F, \\ \Phi \longrightarrow \Phi' = \Phi - \frac{\partial F}{\partial t}, \end{array} \right. \quad (1.13)$$

dove F è una arbitraria funzione della posizione e del tempo. Abbiamo quindi una certa ridondanza nei potenziali, in quanto gli stessi campi fisici \mathbf{E} e \mathbf{B} si ottengono da molti differenti potenziali \mathbf{A} e Φ . Questa libertà può essere usata per imporre condizioni ulteriori e migliorare l’aspetto delle equazioni dinamiche, in particolare possiamo fissare il valore della divergenza $\nabla \cdot \mathbf{A}$ (il valore del rotore $\nabla \times \mathbf{A}$ è fissato dalla definizione (1.11)). Diciamo in questo caso che abbiamo operato una **scelta di gauge** (non usiamo la traduzione letterale “calibro”, orrenda, e manteniamo il termine inglese) e le scelte più comuni sono il gauge di Lorentz e il gauge di Coulomb.

²⁰ **Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta** (Camnago, Italia, 18 febbraio 1745 – Como, Italia, 5 marzo 1827) è stato un fisico e inventore italiano. Nacque a Camnago, località nei pressi di Como che oggi ha assunto la denominazione di Camnago Volta in suo onore. È conosciuto soprattutto per l’invenzione della pila elettrica. Nel 1800, come risultato di un disaccordo professionale sul galvanismo sostenuto da Luigi Galvani, sviluppò la cosiddetta pila voltaica, un predecessore della batteria elettrica, che produceva una corrente elettrica costante. In onore del suo lavoro, Napoleone lo proclamò conte nel 1810 e nel 1815 l’imperatore d’Austria lo nominò professore di filosofia a Padova.



Gauge di Lorentz

Il **gauge di Lorentz** è definito dalla condizione:

$$\boxed{\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \quad (\text{gauge di Lorentz})} \quad (1.14)$$

In questo caso le equazioni “dinamiche” per i potenziali sono:

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \nabla^2 \Phi &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} &= \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0 c^2} \end{aligned}} \quad (1.15)$$

in cui formalmente tutte le componenti dei potenziali sono disaccoppiate (l'accoppiamento è nascosto nel gauge stesso e nell'equazione di continuità). Il nome gauge di Lorentz è dovuto al fatto che le equazioni risultano invarianti rispetto a trasformazioni di Lorentz. Usando opportune notazioni quadrivettoriali (tipiche della teoria della relatività) le equazioni sopra risultano covarianti (invarianti rispetto a trasformazioni di Lorentz) “a vista”.

Gauge di Coulomb

Il **gauge di Coulomb** è definito da:

$$\boxed{\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (\text{gauge di Coulomb})} \quad (1.16)$$

Questa condizione semplifica la prima equazione delle (1.12) relativa al potenziale scalare che diviene un'equazione di Poisson²¹ tipica dell'elettrostatica (da cui l'associazione con

²¹ **Siméon-Denis Poisson** (Pithiviers, Francia, 21 giugno 1781 – Parigi, Francia, 25 aprile 1842) è stato un matematico, fisico, astronomo e statistico francese. Di origini modeste, venne incoraggiato agli studi ed entrò nel 1798 nell'Ecole polytechnique di Parigi. Divenne docente di questa scuola anche grazie al sostegno di Laplace e nel 1806 succede a Fourier. Tra i suoi contributi, possiamo notare l'estensione della teoria della meccanica utilizzando la meccanica analitica. Ha inoltre applicato la matematica all'elettricità ed al magnetismo, formulando la ben nota equazione di Poisson. Nel 1819, durante una discussione sull'articolo di Fresnel sulla diffrazione presso l'Accademia francese delle scienze, sostenne che, come conseguenza di tale teoria, il centro dell'ombra di un disco diffrattivo doveva essere illuminato: questo effetto inatteso venne successivamente osservato, verificando così la teoria di Fresnel. Ha anche contribuito allo sviluppo della statistica con la distribuzione di Poisson vista come distribuzione limite della distribuzione di Pascal e della distribuzione binomiale. In realtà la poissoniana come approssimazione della binomiale era già stata introdotta nel 1718 da Abraham de Moivre in “Doctrine des chances”.



Coulomb, fondatore dell'elettrostatica):

$$\boxed{\begin{aligned} \nabla^2 \Phi &= -\frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} &= \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0 c^2} - \frac{1}{c^2} \nabla \frac{\partial \Phi}{\partial t} \end{aligned}} \quad (1.17)$$

Le equazioni sono un pò meno eleganti, la covarianza è persa, ma questo sarà il gauge che useremo principalmente nella nostra trattazione futura.

Possiamo ricercare equazioni differenziali del secondo ordine anche per i campi \mathbf{E} e \mathbf{B} , disaccoppiando formalmente tutte le componenti dei campi. Derivando rispetto al tempo la terza e quarta equazione di Maxwell ed usando un pò di algebra differenziale otteniamo le equazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{E} &= -\frac{\nabla \rho}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{B} &= \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \nabla \cdot \mathbf{j} \end{aligned} \right. \quad (1.18)$$

Queste equazioni sono covarianti e contengono il principio di base della teoria della relatività ristretta (la costanza della velocità della luce al variare del sistema di riferimento).

Gauge di radiazione

Nel caso particolare di assenza di cariche elettriche ($\rho = 0$) possiamo imporre l'ulteriore condizione (in entrambi i gauge) $\Phi = 0$. Sostanzialmente tale gauge non è distinto dai due precedenti in quanto costituisce un caso particolare sia del gauge di Lorentz che del gauge di Coulomb. Questa scelta di gauge viene spesso indicata col termine **gauge di radiazione** in quanto risulta utile per descrivere la propagazione della radiazione elettromagnetica nello spazio vuoto, privo di cariche elettriche (e di correnti). Il potenziale vettore \mathbf{A} risulta a divergenza nulla (vale il gauge di Coulomb):

$$\boxed{\begin{aligned} \Phi &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{A} &= 0 \end{aligned}} \quad \begin{array}{l} \text{(gauge di radiazione)} \\ \end{array} \quad (1.19)$$

e contiene tutte le informazioni necessarie per determinare i campi elettromagnetici:

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \end{aligned}} \quad \begin{array}{l} \text{(gauge di radiazione)} \\ \end{array} \quad (1.20)$$

Il potenziale vettore, il campo elettrico ed il campo magnetico soddisfano tutti la caratteristica **equazione delle onde**:

$$\begin{array}{l} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = 0 \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{E} = 0 \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{B} = 0 \end{array} \quad (1.21)$$

conseguenza delle equazioni di Maxwell semplificate dall'assenza di cariche e correnti:

$$\begin{array}{l} \nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \end{array} \quad (1.22)$$

1.3 Onda stazionaria

Vogliamo iniziare discutendo un semplice esempio di radiazione elettromagnetica che rappresenti un'onda stazionaria lungo una direzione in una cavità, cioè un volume spazialmente delimitato e vuoto, privo di cariche elettriche, correnti e qualsivoglia materiale dielettrico. Cerchiamo quindi una particolare soluzione delle equazioni di Maxwell (1.22) che rappresenti un'onda piana lungo una direzione stabilita, che possiamo assumere coincidente con l'asse z . Il campo elettrico \mathbf{E} ed il campo magnetico \mathbf{B} dipendono solo da z , e non dalle coordinate x e y (i fronti d'onda sono piani perpendicolari all'asse z):

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(z, t), \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}(z, t) \quad (1.23)$$

Con la sola dipendenza da z e dal tempo le equazioni di Maxwell diventano:

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0 \quad (1.24a)$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial E_z}{\partial t} = 0 \quad (1.24b)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial B_x}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial E_x}{\partial z} + \frac{\partial B_y}{\partial t} = 0 \quad (1.24c)$$

$$\frac{\partial B_y}{\partial z} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial E_x}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial B_x}{\partial z} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial E_y}{\partial t} = 0 \quad (1.24d)$$

Le equazioni (1.24a) e (1.24b) comportano che le componenti E_z e B_z sono uniformi e statiche. Queste componenti non rappresentano una vera radiazione elettromagnetica – in effetti componenti uniformi e statiche non contribuiscono alle equazioni di Maxwell, che esprimono un legame tra le derivate – per cui possiamo trascurarle e considerarle nulle. Possiamo dire che *i campi elettrici e magnetici di una radiazione elettromagnetica nel vuoto sono perpendicolari alla direzione di propagazione*. Questo fatto, come vedremo, ha validità generale e non è un accidente casuale. La loro direzione giace quindi su un piano (parallelo ai fronti d'onda), detto **piano di polarizzazione**; nel nostro caso è dato dal piano x, y ed abbiamo:

$$\boxed{E_z = B_z = 0} \quad (1.25)$$

La direzione del campo elettrico individua la **polarizzazione** della radiazione. Se la direzione del campo elettrico si mantiene costante nel tempo si dice che la polarizzazione è **lineare**, se invece si muove circolarmente (il campo elettrico descrive una circonferenza o una ellisse nel piano di polarizzazione) parliamo di polarizzazione **circolare** o **ellittica** (con due versi distinti di rotazione). In ogni caso il campo elettrico giace in un piano con due direzioni indipendenti, cioè due stati di polarizzazione indipendenti.

Volendo studiare una soluzione semplice che rappresenti un'onda piana, possiamo assumere che la direzione del campo elettrico rimanga costante nel tempo (assumiamo un'onda polarizzata linearmente) e non è restrittivo scegliere tale direzione coincidente con l'asse x , annullando identicamente la componente y :

$$\boxed{E_y = 0} \quad (1.26)$$

Eliminando E_y nelle equazioni (1.24c) e (1.24d) abbiamo:

$$\frac{\partial B_x}{\partial t} = \frac{\partial B_x}{\partial z} = 0 \quad (1.27)$$

quindi B_x risulta una componente uniforme e statica, di nessun interesse per la dinamica, e possiamo porre:

$$\boxed{B_x = 0} \quad (1.28)$$

cioè il campo magnetico è ortogonale al campo elettrico. Di nuovo questa caratteristica è generale: *in una radiazione elettromagnetica nel vuoto il campo elettrico ed il campo magnetico sono ortogonali tra loro ed alla direzione di propagazione della radiazione.* È chiaro che queste affermazioni sono valide a meno di sovrapposizioni con campi statici ed uniformi che non hanno contenuto dinamico e che non hanno alcun effetto sulle equazioni di Maxwell (le derivate sono nulle). Rimangono con solo due componenti E_x , B_y legate tra loro:

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial E_x}{\partial z} + \frac{\partial B_y}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial B_y}{\partial z} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial E_x}{\partial t} &= 0 \end{aligned}} \quad (1.29)$$

e derivando ulteriormente una equazione rispetto al tempo e l'altra rispetto allo spazio (nei due modi possibili ed assumendo derivate miste continue) possiamo disaccoppiare le due componenti, ottenendo le tipiche equazioni di propagazione ondulatoria lungo z :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} &= 0 \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 B_y}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 B_y}{\partial z^2} &= 0 \end{aligned}} \quad (1.30)$$

Assumiamo ora che lungo z la cavità sia delimitata da due piani perfettamente conduttori a distanza L , cioè in pratica due specchi perfettamente riflettenti (riflessione metallica). Il campo elettrico si deve quindi annullare su tali piani ed abbiamo le condizioni al contorno:

$$E_x(z = 0, t) = E_x(z = L, t) = 0 \quad (1.31)$$

e possiamo “tentare” una soluzione che rappresenta un’onda stazionaria tra le due pareti:

$$E_x(z, t) = Q(t) \sin(kz) \quad (1.32)$$

dove, per verificare le condizioni al contorno, $k \neq 0$ è scelto in modo che L sia multiplo intero di mezze lunghezze d’onda:

$$\sin(kL) = 0, \quad kL = m\pi, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (1.33)$$

Questa soluzione è il perfetto analogo dell'oscillazione di una "corda di chitarra" con ampiezza dipendente dal tempo $Q(t)$. Sostituendo nelle (1.29) (indichiamo con \dot{Q} la derivata temporale):

$$\begin{aligned}\frac{\partial B_y}{\partial z} &= -\frac{1}{c^2} \dot{Q}(t) \sin(kz) \\ \frac{\partial B_y}{\partial t} &= -k Q(t) \cos(kz)\end{aligned}\tag{1.34}$$

La prima equazione fornisce il campo magnetico:

$$B_y(z, t) = \frac{1}{k c^2} \dot{Q}(t) \cos(kz) + R(t)\tag{1.35}$$

con R indipendente da z , e l'altra equazione diventa:

$$\frac{1}{k c^2} \ddot{Q}(t) \cos(kz) + \dot{R}(t) = -k Q(t) \cos(kz)\tag{1.36}$$

verificata identicamente in z se:

$$\dot{R}(t) = 0\tag{1.37}$$

$$\frac{1}{k c^2} \ddot{Q}(t) = -k Q(t)\tag{1.38}$$

R risulta quindi indipendente dal tempo, fornisce una componente del campo magnetico uniforme e statica a cui non siamo interessati, per cui possiamo porre:

$$R = 0\tag{1.39}$$

e le equazioni di Maxwell risultano verificate se $Q(t)$ soddisfa l'equazione:

$$\ddot{Q}(t) + c^2 k^2 Q(t) = 0\tag{1.40}$$

in cui riconosciamo l'equazione di un oscillatore armonico di massa unitaria e frequenza:

$$\boxed{\omega = c k.}\tag{1.41}$$

Ridefiniamo Q (che ha le dimensioni di un campo elettrico) in termini di una variabile q con le dimensioni effettive di una coordinata per un oscillatore armonico di massa unitaria (dimensionalmente una lunghezza per la radice di una massa):

$$Q(t) = \left(\frac{2\omega^2}{\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} q(t)\tag{1.42}$$

dove V indica il volume della cavità, ed in corrispondenza possiamo definire un momento coniugato:

$$p(t) = \dot{q}(t)\tag{1.43}$$

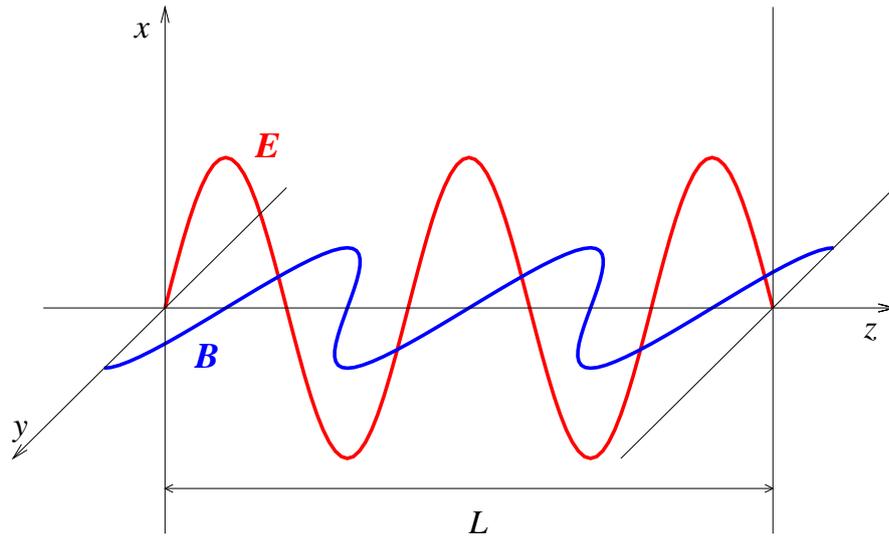


Figura 1.1: Un'onda piana elettromagnetica in una cavità.

Abbiamo quindi le uniche componenti non nulle dei campi (vedi fig. 1.1):

$$\begin{aligned}
 E_x(z, t) &= \left(\frac{2\omega^2}{\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} q(t) \sin(kz) \\
 B_y(z, t) &= \frac{1}{\omega c} \left(\frac{2\omega^2}{\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} p(t) \cos(kz)
 \end{aligned}
 \tag{1.44}$$

con $q(t)$ che soddisfa l'equazione canonica di un oscillatore armonico:

$$\ddot{q}(t) + \omega^2 q(t) = 0.
 \tag{1.45}$$

La scelta della normalizzazione per il campo elettrico e magnetico è suggerita dal calcolo

dell'energia assegnata al campo elettromagnetico:

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) dV \\
 &= \frac{1}{V} \int_V (\omega^2 q^2(t) \sin^2(kz) + p^2(t) \cos^2(kz)) dx dy dz \\
 &= \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2) .
 \end{aligned} \tag{1.46}$$

Siamo ora in grado di interpretare le equazioni trovate. Abbiamo sostanzialmente selezionato una particolare soluzione delle equazioni di Maxwell, un modo di oscillazione singolo (una volta fatta una scelta del vettore d'onda k e della corrispondente pulsazione ω) dei campi elettrico e magnetico, che nel caso specifico rappresenta un'onda piana stazionaria. Tale modo di oscillazione è formalmente equivalente ad un oscillatore armonico di massa unitaria dove i campi elettrico e magnetico, a meno di fattori di scala, assumono i ruoli di posizione e impulso. Ogni modo indipendente di oscillazione dei campi (ottenuto ad esempio cambiando la scelta di k) corrisponde ad un oscillatore diverso. I campi elettrico e magnetico sono quindi dei gradi di libertà dinamici come le coordinate e gli impulsi coniugati di un sistema di particelle classiche.

1.3.1 Quantizzazione del campo elettromagnetico

Siamo ora in grado di trattare il sistema da un punto di vista quantistico. Ogni testo elementare di meccanica quantistica discute la quantizzazione di un oscillatore armonico. Avendo identificato nel nostro caso (con le equazioni del moto e l'espressione dell'energia) le variabili canoniche di un sistema fisico classico, possiamo usare la regola di corrispondenza associando ad esse gli operatori quantistici (autoaggiunti) \hat{q} e \hat{p} che soddisfano le regole di commutazione canoniche:

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar, \tag{1.47}$$

I campi elettrico e magnetico della nostra onda stazionaria divengono gli operatori:

$$\begin{aligned}
 \hat{E}_x(z, t) &= \left(\frac{2\omega^2}{\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{q}(t) \sin(kz) \\
 \hat{B}_y(z, t) &= \frac{1}{\omega c} \left(\frac{2\omega^2}{\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{p}(t) \cos(kz)
 \end{aligned} \tag{1.48}$$

(formalmente i campi sono distribuzioni temperate a valori operatoriali) e l'Hamiltoniana quantistica risulta:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{p}^2 + \omega^2 \hat{q}^2) . \tag{1.49}$$

Indicando esplicitamente la dipendenza temporale sottointendiamo che i campi, intesi come osservabili quantistici, sono espressi in rappresentazione di Heisenberg²².

La trattazione quantistica di un oscillatore armonico risulta più agevole introducendo gli operatori (non autoaggiunti e quindi non osservabili) di **creazione** (\hat{a}^\dagger) e **distruzione** (\hat{a}). Richiamando i risultati principali:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\omega \hat{q} + i \hat{p}) \\ \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\omega \hat{q} - i \hat{p}) \end{array} \right. \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \\ \hat{p} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} i (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \end{array} \right. \quad (1.50)$$

tutto può essere espresso tramite gli operatori di creazione e distruzione:

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)} \quad (1.51)$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \hat{E}_x(z, t) = \mathcal{E}_0 (\hat{a}^\dagger(t) + \hat{a}(t)) \sin(kz) \\ \hat{B}_y(z, t) = \frac{i}{c} \mathcal{E}_0 (\hat{a}^\dagger(t) - \hat{a}(t)) \cos(kz) \end{array}} \quad (1.52)$$

dove abbiamo introdotto la costante:

$$\mathcal{E}_0 = \left(\frac{\hbar\omega}{\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.53)$$

che possiamo considerare l'unità elementare del campo elettrico (si noti come il campo magnetico risulta diminuito di un fattore c rispetto al campo elettrico che predomina quindi nella forza di Lorentz).

Sappiamo che in rappresentazione di Heisenberg gli operatori di creazione e distruzione evolvono nel tempo nella maniera:

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger(t) &= \hat{a}^\dagger e^{i\omega t} \\ \hat{a}(t) &= \hat{a} e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (1.54)$$

²² **Werner Karl Heisenberg** (Würzburg, Germania, 5 dicembre 1901 - Monaco, Germania, 1 febbraio 1976) fu uno dei fondatori della meccanica quantistica. Inventò la meccanica matriciale, la prima formalizzazione della meccanica quantistica, nel 1925. Il suo principio di indeterminazione, formulato nel 1927, sostiene che la determinazione di momento e posizione di una particella contiene necessariamente degli errori, e che il prodotto di tali errori non è inferiore a una data costante. Assieme a Bohr, formulò l'interpretazione di Copenaghen della meccanica quantistica. Ricevette il Premio Nobel per la fisica nel 1932 "per la creazione della meccanica quantistica, la cui applicazione, tra le altre cose, ha portato alla scoperta delle forme allotrope dell'idrogeno".



Per cui la dipendenza esplicita dal tempo dei campi risulta:

$$\begin{aligned} \hat{E}_x(z, t) &= \mathcal{E}_0 (\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{a} e^{-i\omega t}) \sin(kz) \\ \hat{B}_y(z, t) &= \frac{i}{c} \mathcal{E}_0 (\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} - \hat{a} e^{-i\omega t}) \cos(kz) \end{aligned} \quad (1.55)$$

dove gli operatori di creazione e distruzione (senza indicazione del tempo) sono valutati all'istante $t = 0$, cioè in rappresentazione di Schroedinger²³.

L'interpretazione quantistica dei campi elettrico e magnetico come osservabili analoghi alla posizione ed impulso di un oscillatore armonico comporta immediatamente la quantizzazione dell'energia:

$$\hat{H} |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle \quad (1.56)$$

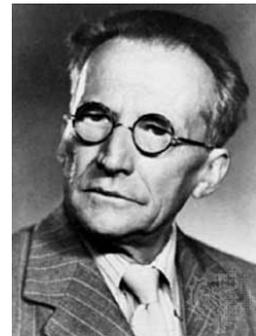
$$\epsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.57)$$

dove abbiamo indicato con $|n\rangle$ gli autostati dell'Hamiltoniana, cioè effettivamente gli stati (detti anche **stati di Fock**²⁴) $|n\rangle$ autostati dell'operatore **numero** $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$:

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle. \quad (1.58)$$

con $|0\rangle$ stato fondamentale, detto **vuoto**, è definito dalla condizione (di annichilazione) $\hat{a}|0\rangle = 0$.

²³ **Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger** (12 agosto 1887 - 4 gennaio 1961), fisico austriaco, famoso per il suo contributo alla meccanica quantistica, in particolar modo per l'equazione di Schrödinger, per la quale vinse il Premio Nobel nel 1933. Propose l'esperimento mentale del "Gatto di Schrödinger", ed ebbe sempre un interesse per i Vedanta (uno dei sei sistemi ortodossi della filosofia indiana, nonchè quello che costituisce la base della maggior parte delle scuole moderne dell'Induismo).



²⁴ **Vladimir Aleksandrovic Fock**, oppure **Fok** (San Pietroburgo, 22 dicembre 1898 - Leningrado, 27 dicembre 1974), è stato un fisico sovietico operante principalmente nel campo della meccanica quantistica. Nel 1926 generalizzò l'equazione di Klein-Gordon. Diede il suo nome allo spazio di Fock, alla rappresentazione di Fock ed allo stato di Fock e sviluppò il metodo Hartree-Fock nel 1930. Continuò a fornire attivi contributi scientifici per tutto il resto della sua vita.



La quantizzazione dell'energia ha portato all'interpretazione degli stati $|n\rangle$ non come stati eccitati, ma come stati a n particelle, dette **fotoni**, ognuna delle quali “trasporta” un quanto di energia $\hbar\omega$ (ed in corrispondenza un quanto di impulso $\hbar\omega/c = \hbar k$) che si aggiunge all'energia dello stato fondamentale. Dovrebbe essere chiaro perchè \hat{a}^\dagger viene detto operatore di creazione. Esso “crea” un quanto di energia che si aggiunge all'energia già presente, cioè crea un fotone, mentre \hat{a} compie l'operazione inversa, “distrugge” un fotone, diminuendo in corrispondenza l'energia di un quanto elementare. Vogliamo far notare però che questi fotoni sono in realtà eccitazioni dello stato quantistico del sistema con ammontari energetici discreti, non sono particelle localizzate (in una teoria di campo non abbiamo un vero operatore posizione che ci permetta di localizzare le particelle); l'operatore \hat{q} non è un operatore di posizione spaziale ma individua una coordinata nel sistema di riferimento dei modi di oscillazione (è una coordinata “normale” di vibrazione). I fotoni sono quindi da intendersi delocalizzati su tutto il volume occupato dalla radiazione. Questo contrasta nettamente con il punto di vista dei fotoni come “corpuscoli” di luce della “vecchia” teoria quantistica. Inoltre nelle prime interpretazioni del dualismo onda-corpuscolo l'onda elettromagnetica svolgeva per i fotoni lo stesso ruolo della funzione d'onda quantistica (di De Broglie) per una particella e veniva menzionata come esempio. In realtà l'onda elettromagnetica è un osservabile, una quantità fisica misurabile, come il momento angolare, lo spin, ecc., di una particella, mentre l'eventuale funzione d'onda (associata ai fotoni) interpretabile probabilisticamente, dovrebbe fornire una rappresentazione degli stati di Fock $|n\rangle$, e quindi sarebbe la funzione d'onda di un oscillatore armonico, ma non abbiamo un sistema di coordinate spaziali vere per esprimere e visualizzare l'onda di probabilità. Lo stato di vuoto $|0\rangle$ è interpretato come assenza di fotoni, ma anche come lo stato privo di campo elettrico. In effetti una misura del campo elettrico implica un suo assorbimento, ma ciò è impossibile perchè, essendo lo stato fondamentale a energia più bassa, l'energia non può abbassarsi e non osserviamo nulla (da cui la parola “vuoto”). Notiamo però che il vuoto è espresso da un vero e proprio stato quantistico, con pari dignità (ma “favorito”) di tutti gli altri stati.

1.3.2 Fluttuazioni quantistiche

Gli stati (1.58) sono caratterizzati da una energia ben definita, ma non hanno un campo elettrico ben definito (e analogamente non hanno un campo magnetico ben definito). Il campo elettrico è un “osservabile” del sistema (lo possiamo misurare) ma il suo valore medio di aspettazione nello stato $|n\rangle$ è nullo:

$$\langle n | \hat{E}_x(z, t) | n \rangle = \mathcal{E}_0 \sin(kz) \langle n | \hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t) | n \rangle = 0 \quad (1.59)$$

Il quadrato del campo ha invece un valore di aspettazione non nullo:

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{E}_x^2(z, t) | n \rangle &= \mathcal{E}_0^2 \sin^2(kz) \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger + \hat{a} \hat{a} + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle \\ &= \mathcal{E}_0^2 \sin^2(kz) \langle n | 2 \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 | n \rangle \\ &= \mathcal{E}_0^2 \sin^2(kz) (2n + 1) \end{aligned} \quad (1.60)$$

Abbiamo quindi un “errore” o **indeterminazione** o **fluttuazione**:

$$\Delta E_x = \sqrt{\langle \hat{E}_x^2 \rangle - \langle \hat{E}_x \rangle^2} = \varepsilon_0 |\sin(kz)| \sqrt{2n+1} \quad (1.61)$$

Le fluttuazioni quantistiche aumentano con n , cioè all’aumentare dell’energia (o del numero di fotoni), e sono presenti anche per $n = 0$, nello stato fondamentale. Questo è stato notato da Dirac [7] che ha compreso che il vuoto è in realtà uno stato dinamico vero e proprio con le sue proprietà fisiche, in particolare dotato di fluttuazioni quantistiche dei campi elettrico e magnetico.

Per chiarire e rendere più generale la trattazione delle fluttuazioni conviene introdurre i cosiddetti **operatori di quadratura**. Riprendiamo l’espressione del campo elettrico dell’onda stazionaria esplicitando la dipendenza dal tempo:

$$\hat{E}_x = \varepsilon_0 (\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{a} e^{-i\omega t}) \sin(kz) \quad (1.62)$$

e definiamo gli operatori di quadratura:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{X}_1 &= \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \\ \hat{X}_2 &= \frac{i}{2}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \end{aligned}} \quad (1.63)$$

in termini dei quali possiamo riscrivere il campo elettrico come:

$$\hat{E}_x = 2 \varepsilon_0 \sin(kz) \left(\hat{X}_1 \cos(\omega t) + \hat{X}_2 \sin(\omega t) \right) \quad (1.64)$$

È evidente che \hat{X}_1 e \hat{X}_2 sono quantità associate ad ampiezze del campo oscillanti fuori fase, con uno sfasamento di 90° , sono cioè in “quadratura”, da cui la scelta della nomenclatura. Matematicamente sono due operatori autoaggiunti (parte “reale” e parte “immaginaria” di \hat{a}) associabili nella nostra onda stazionaria alla coordinata \hat{q} e momento coniugato \hat{p} , con un fattore di scala che li rende adimensionali. Il piano dei possibili risultati di misure congiunte dei due operatori, (X_1, X_2) , rappresenta uno “spazio delle fasi” adimensionale associato all’onda stazionaria. Questi operatori soddisfano le regole di commutazione:

$$\boxed{[\hat{X}_1, \hat{X}_2] = \frac{i}{2}} \quad (1.65)$$

e quindi, in generale, un principio di indeterminazione:

$$\Delta X_1 \Delta X_2 \geq \frac{1}{4} \quad (1.66)$$

Per gli stati di Fock $|n\rangle$ abbiamo effettivamente:

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{X}_1 | n \rangle &= \langle n | \hat{X}_2 | n \rangle = 0 \\ \langle n | \hat{X}_1^2 | n \rangle &= \langle n | \hat{X}_2^2 | n \rangle = \frac{1}{4} (2n+1) \\ \Delta X_1 &= \Delta X_2 = \frac{1}{2} \sqrt{2n+1} \end{aligned} \quad (1.67)$$

e notiamo che lo stato di vuoto ($n = 0$) minimizza il prodotto delle indeterminazioni:

$$(\Delta X_1)_0 (\Delta X_2)_0 = \frac{1}{4} \quad (1.68)$$

rappresenta quindi uno stato a minima incertezza.

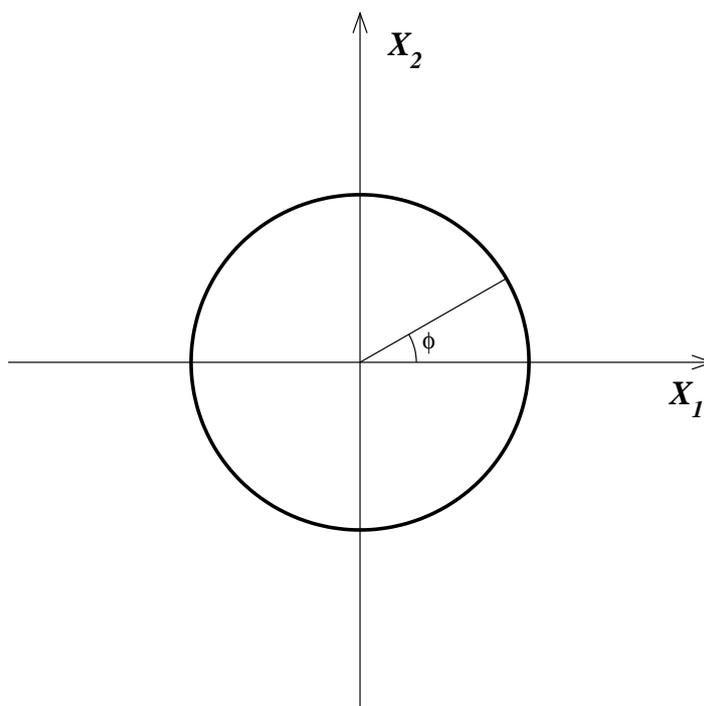


Figura 1.2: Spazio delle fasi per lo stato $|n\rangle$.

La somma dei quadrati degli operatori di quadratura fornisce sostanzialmente l'Hamiltoniana:

$$\hat{X}_1^2 + \hat{X}_2^2 = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} = \hat{n} + \frac{1}{2} \quad (1.69)$$

per cui la corrispondente fluttuazione sugli stati numero $|n\rangle$ è nulla:

$$\Delta (X_1^2 + X_2^2) = \Delta n = \sqrt{\langle n | \hat{n}^2 | n \rangle - \langle n | \hat{n} | n \rangle^2} = 0 \quad (1.70)$$

Rappresentando ciò nel piano delle fasi (X_1, X_2) i possibili risultati delle misure degli operatori di quadratura giacciono su una circonferenza di raggio $\sqrt{n + 1/2}$, distribuiti a priori uniformemente rispetto all'angolo (Fig. 1.2). Si pone in realtà a questo punto un problema di interpretazione fisica di questo angolo completamente indeterminato nello stato $|n\rangle$. Esso deve rappresentare una sorta di fase per l'operatore \hat{a} ed in qualche modo

deve rappresentare una variabile coniugata rispetto al numero \hat{n} , legata allo sfasamento del campo elettrico. Infatti, considerando l'onda stazionaria classica (1.32) con l'ampiezza che soddisfa l'equazione (1.40), la soluzione generale ha la forma:

$$E_x(z, t) = \left(E_0 e^{-i\omega t} + E_0^* e^{i\omega t} \right) \sin(kz) \quad (1.71)$$

con E_0 complesso che possiamo mettere in forma polare individuando una fase θ :

$$E_0 = |E_0| e^{i\theta} \quad (1.72)$$

$$E_x(z, t) = |E_0| \left(e^{-i\omega t + i\theta} + e^{i\omega t - i\theta} \right) \sin(kz) = 2 |E_0| \cos(\omega t - \theta) \sin(kz) \quad (1.73)$$

e, confrontando con la versione quantistica (2.16) del campo elettrico, comprendiamo che il problema è quello di connettere la fase iniziale del campo con una fase insita nell'operatore \hat{a} . Già Dirac [8] si era posto il problema e tentò brutalmente una fattorizzazione in forma polare dell'operatore di distruzione \hat{a} :

$$\hat{a} = e^{i\hat{\phi}} \sqrt{\hat{n}} = e^{i\hat{\phi}} \sqrt{\hat{a}^\dagger \hat{a}} \quad (1.74)$$

$$\hat{a}^\dagger = e \sqrt{\hat{n}} = e^{i\hat{\phi}} \sqrt{\hat{a}^\dagger \hat{a}} e^{-i\hat{\phi}} \quad (1.75)$$

con $\hat{\phi}$ operatore hermitiano ($e^{i\hat{\phi}}$ unitario), ma questo comportava grossi problemi matematici con palesi contraddizioni. La storia del concetto di un operatore di fase quantistico è lunga e contenziosa, e non è detto che sia ancora risolta. Forse il formalismo più adatto è stato introdotto da Susskind²⁵ e Glogower [11]. Essi considerano gli operatori (che chiameremo appunto di **Susskind-Glogower**):

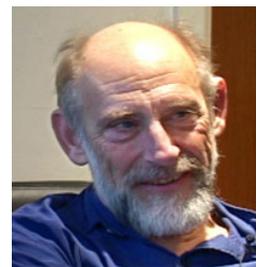
$$\begin{aligned} \hat{E} &= (\hat{n} + 1)^{-\frac{1}{2}} \hat{a} = (\hat{a} \hat{a}^\dagger)^{-\frac{1}{2}} \hat{a} \\ \hat{E}^\dagger &= \hat{a}^\dagger (\hat{n} + 1)^{-\frac{1}{2}} = \hat{a}^\dagger (\hat{a} \hat{a}^\dagger)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1.76)$$

che dovrebbero essere l'analogo di fattori di fase $e^{\pm i\hat{\phi}}$ per gli operatori \hat{a} e \hat{a}^\dagger . A volte vengono chiamati operatori "esponenziali", e non vanno confusi con gli operatori campo (elettrico). La loro azione sugli stati numero $|n\rangle$ risulta molto semplice:

$$\hat{E} |0\rangle = 0, \quad \hat{E} |n\rangle = |n-1\rangle, \quad n > 0 \quad (1.77)$$

$$\hat{E}^\dagger |n\rangle = |n+1\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.78)$$

²⁵ **Leonard Susskind** (New York City, USA, 1940) è professore di fisica teorica alla Stanford University nel campo della teoria delle stringhe e della teoria quantistica dei campi. Susskind è da molti considerato come uno dei padri della teoria delle stringhe. È stato uno di almeno tre fisici che scoprirono indipendentemente, attorno al 1970, che il modello di risonanza duale per le interazioni forti poteva essere descritto da un modello quantistico di stringhe. Nel 1998 gli è stato conferito il premio Sakurai per la fisica teorica.



Utilizzando le notazioni di Dirac possiamo scrivere:

$$\hat{E} = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n+1|, \quad \hat{E}^\dagger = \sum_{n=0}^{\infty} |n+1\rangle\langle n| \quad (1.79)$$

e si vede facilmente che:

$$\hat{E} \hat{E}^\dagger = \sum_{n,n'=0}^{\infty} |n\rangle\langle n+1|n'+1\rangle\langle n'| = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = 1 \quad (1.80)$$

ma al contrario:

$$\hat{E}^\dagger \hat{E} = \sum_{n,n'=0}^{\infty} |n+1\rangle\langle n|n'\rangle\langle n'+1| = \sum_{n=0}^{\infty} |n+1\rangle\langle n+1| = 1 - |0\rangle\langle 0| \quad (1.81)$$

La presenza del proiettore $|0\rangle\langle 0|$ distrugge l'unitarietà di \hat{E} , anche se si pensa che per stati contenenti un elevato numero (medio) di fotoni il contributo del vuoto sia trascurabile e l'azione sia praticamente la stessa di un operatore unitario.

Naturalmente \hat{E} e \hat{E}^\dagger non sono osservabili ma gli operatori:

$$\hat{C} = \frac{1}{2} (\hat{E}^\dagger + \hat{E}) \quad (1.82)$$

$$\hat{S} = \frac{i}{2} (\hat{E}^\dagger - \hat{E}) \quad (1.83)$$

sono autoaggiunti e soddisfano la regola di commutazione:

$$[\hat{C}, \hat{S}] = \frac{i}{2} |0\rangle\langle 0| \quad (1.84)$$

Essi dovrebbero essere l'analogo quantistico di un coseno ed un seno di un angolo, ma la relazione "trigonometrica" diviene:

$$\hat{C}^2 + \hat{S}^2 = 1 - |0\rangle\langle 0| \quad (1.85)$$

Finora abbiamo operato in maniera rigorosa e "pulita", adesso iniziamo le cose "sporche". Introduciamo gli stati:

$$\boxed{|\phi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{in\phi} |n\rangle} \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (1.86)$$

che sono formalmente "autostati" dell'operatore \hat{E} :

$$\hat{E} |\phi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} e^{in\phi} |n-1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{i(n+1)\phi} |n\rangle = e^{i\phi} |\phi\rangle \quad (1.87)$$

con un autovalore unitario che esprime una fase. In particolare abbiamo:

$$\begin{aligned}\langle\phi|\hat{E}|\phi\rangle &= e^{i\phi} & \langle\phi|\hat{E}^\dagger|\phi\rangle &= e^{-i\phi} \\ \langle\phi|\hat{C}|\phi\rangle &= \cos(\phi) & \langle\phi|\hat{S}^\dagger|\phi\rangle &= \sin(\phi)\end{aligned}\quad (1.88)$$

La cosa “sporca” è che questi “stati” $|\phi\rangle$ non sono veri stati, non sono normalizzabili e nemmeno ortogonali tra loro (non sappiamo neanche come calcolare i prodotti scalari $\langle\phi|\phi'\rangle$). Notiamo che $|\phi\rangle$ non è “autovettore” di \hat{E}^\dagger e non esistono, neanche in maniera “sporca”, autovettori di \hat{E}^\dagger . I fisici sono però “di bocca buona” e non si formalizzano troppo. Sfruttando la relazione:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(n-n')\phi} d\phi = 2\pi \delta_{nn'} \quad (1.89)$$

abbiamo che questi stati risolvono l'identità:

$$\boxed{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi |\phi\rangle\langle\phi| = 1} \quad (1.90)$$

e questo fornisce sostanzialmente quanto basta per “usare” questi stati. La relazione di “completezza” precedente ci dice che ogni stato fisico $|\psi\rangle$ ammette una “rappresentazione di fase”:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi |\phi\rangle\langle\phi|\psi\rangle \quad (1.91)$$

con $\langle\phi|\psi\rangle$ corrispondente “funzione d'onda”. In pratica se $|\psi\rangle$ (normalizzato) è espresso nella base di stati di Fock:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n |n\rangle, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2 = 1 \quad (1.92)$$

allora:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-in\phi} C_n \quad (1.93)$$

che forma una serie convergente in $L^2(0, 2\pi)$ (permettendo di tornare ad una matematica “pulita”), e possiamo associare allo stato $|\psi\rangle$ una funzione di **distribuzione di fase**:

$$\mathcal{P}_{|\psi\rangle}(\phi) = \frac{1}{2\pi} |\langle\phi|\psi\rangle|^2 = \frac{1}{2\pi} \left| \sum_{n=0}^{\infty} e^{-in\phi} C_n \right|^2 \quad (1.94)$$

sempre positiva e normalizzata (rappresenta effettivamente una densità di probabilità per l'angolo ϕ):

$$\int_0^{2\pi} \mathcal{P}_{|\psi\rangle}(\phi) d\phi = \langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (1.95)$$

La distribuzione $\mathcal{P}_{|\psi\rangle}(\phi)$ può essere usata per calcolare il valore medio di una qualsiasi funzione $f(\phi)$ della fase:

$$\langle f(\phi) \rangle = \int_0^{2\pi} f(\phi) \mathcal{P}_{|\psi\rangle}(\phi) d\phi \quad (1.96)$$

Considerando gli stati di Fock $|n\rangle$ per i quali tutti i coefficienti dell'espansione (1.92) sono nulli ad esclusione di uno, $C_n = 1$, abbiamo:

$$\mathcal{P}_{|n\rangle}(\phi) = \frac{1}{2\pi} \quad (1.97)$$

che risulta appunto uniforme come ci aspettavamo. Abbiamo effettivamente i valori medi:

$$\begin{aligned} \langle \phi \rangle &= \int_0^{2\pi} \frac{\phi}{2\pi} d\phi = \pi \\ \langle \phi^2 \rangle &= \int_0^{2\pi} \frac{\phi^2}{2\pi} d\phi = \frac{4\pi^2}{3} \end{aligned} \quad (1.98)$$

e la fluttuazione:

$$\Delta \phi = \sqrt{\langle \phi^2 \rangle - \langle \phi \rangle^2} = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \quad (1.99)$$

come ci si aspetta da una distribuzione di probabilità uniforme nell'intervallo $[0, 2\pi]$. Notiamo come questo sia valido per tutti gli stati di Fock, compreso il vuoto $|0\rangle$. In seguito applicheremo questo formalismo ad altri tipi di stati quantistici per il campo elettromagnetico.

Una delle difficoltà maggiori dei tentativi di trovare una descrizione quantistica della fase è che non è affatto ovvio come collegare il formalismo con esperimenti realistici di misurazione della fase. La questione si può dire ancora aperta. Mandel [12] e collaboratori hanno tentato nel 1992 un approccio operativo basato su misure classiche di fase, ed hanno mostrato che le misure di fase sono in realtà molto difficili già in ottica classica, queste difficoltà si trasferiscono ed ampliano in ottica quantistica e differenti procedure di misura portano a differenti operatori di fase quantistica. In questa trattazione abbiamo assunto il formalismo derivante dagli operatori di Susskind-Glogower, con l'idea che la corrispondente distribuzione di fase descriva, almeno qualitativamente, una effettiva variabile di fase quantistica.

1.4 Stati coerenti

Gli stati di Fock:

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (1.100)$$

forniscono gli autostati dell'hamiltoniana \hat{H} e possono essere considerati stati di un sistema di molte particelle identiche (di tipo bosonico) e indipendenti, ognuna con energia $\hbar\omega$. Con tale interpretazione gli stati di Fock sono caratterizzati dal numero n di bosoni, sono cioè autostati dell'operatore numero \hat{n} , con incertezza nulla, ma non hanno un valore ben definito dell'impulso \hat{p} e della posizione \hat{q} , o meglio, nel nostro caso, non hanno un valore ben definito del campo elettrico e magnetico. Ancora più fastidioso il fatto che il valore medio di aspettazione dei campi è nullo per tutti questi stati. Non sono quindi adatti per descrivere situazioni fisiche in cui possiamo evidenziare sperimentalmente un campo elettromagnetico non nullo. I testi di meccanica quantistica suggeriscono che i risultati classici si recuperano nel limite in cui il numero n è molto grande e l'energia diviene sostanzialmente una variabile continua. Purtroppo questo non è esplicito per i campi elettrico e magnetico, i cui valori medi, di aspettazione, sono sempre nulli e con una forte indeterminazione. Possiamo ricercare allora degli stati che rendano più evidente la corrispondenza con la meccanica classica. In pratica dobbiamo avere valori medi non nulli per gli operatori di creazione e distruzione. Questo richiede degli stati fisici che siano una combinazione lineare di stati con diverso numero n . L'ideale sarebbe poter sostituire gli operatori \hat{a} e \hat{a}^\dagger con variabili continue in modo da riprodurre la dinamica classica. Una soluzione è quella di utilizzare stati che siano autostati di \hat{a} oppure \hat{a}^\dagger .

Gli autostati dell'operatore di distruzione \hat{a} sono detti **stati coerenti**:

$$\hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad (1.101)$$

con α autovalore in generale complesso (notiamo che \hat{a} non è autoaggiunto). Una soluzione la conosciamo, il vuoto $|0\rangle$, con autovalore nullo ($\alpha = 0$). In generale, poichè gli stati di Fock formano un sistema ortonormale completo, possiamo scrivere:

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad (1.102)$$

ed imponendo che questo sia autovettore di \hat{a} :

$$\begin{aligned} \hat{a} |\alpha\rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{n} |n-1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_{n+1} \sqrt{n+1} |n\rangle \\ &= \alpha |\alpha\rangle = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \end{aligned}$$

otteniamo la relazione di ricorrenza:

$$c_n \sqrt{n} = \alpha c_{n-1}, \quad n > 0$$

Quindi:

$$c_n = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} c_{n-1} = \frac{\alpha^2}{\sqrt{n(n-1)}} c_{n-2} = \dots = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0$$

$$|\alpha\rangle = c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

con c_0 costante di normalizzazione che possiamo scegliere imponendo una normalizzazione unitaria:

$$1 = \langle \alpha | \alpha \rangle = |c_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |c_0|^2 e^{|\alpha|^2}$$

per cui (a meno di un fattore di fase globale di nessun significato fisico):

$$c_0 = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}$$

$$\boxed{|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle} \quad (1.103)$$

Questo stato, essendo normalizzabile e con coefficienti dello sviluppo nella base di stati di Fock ben definiti, è uno stato accettabile fisicamente. Non abbiamo nessuna condizione su α che può essere un qualsiasi numero complesso. Possiamo dire che lo “spettro” di \hat{a} coincide con tutto il piano complesso. Per ogni valore complesso di α abbiamo un autostato $|\alpha\rangle$ ben definito. Questi stati non sono mai autostati dell’operatore di creazione \hat{a}^\dagger , il quale in effetti non ammette nessun autostato; impostando una analoga equazione agli autovalori per l’operatore di creazione otteniamo come unica soluzione uno stato nullo (un autostato deve essere per definizione non nullo). L’operatore \hat{a}^\dagger non ammette autovalori, il suo spettro è vuoto. Possiamo al massimo considerare il “bra” $\langle \alpha |$, corrispondente di uno stato coerente, come “autostato sinistro” di \hat{a}^\dagger :

$$\boxed{\langle \alpha | \hat{a}^\dagger = \bar{\alpha} \langle \alpha |} \quad (1.104)$$

per indicare la sua azione in un prodotto scalare ($\bar{\alpha}$ denota il complesso coniugato di α).

Possiamo vedere come questi stati abbiano caratteristiche classiche (sono detti anche **quasi classici**). Consideriamo i valori medi dei campi:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{E}_x(z, t) | \alpha \rangle &= \mathcal{E}_0 \sin(kz) \langle \alpha | \hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{a} e^{-i\omega t} | \alpha \rangle \\ &= \mathcal{E}_0 \sin(kz) \left(\bar{\alpha} e^{i\omega t} + \alpha e^{-i\omega t} \right) \\ \langle \alpha | \hat{B}_y(z, t) | \alpha \rangle &= \frac{i}{c} \mathcal{E}_0 \cos(kz) \langle \alpha | \hat{a}^\dagger e^{i\omega t} - \hat{a} e^{-i\omega t} | \alpha \rangle \\ &= \frac{i}{c} \mathcal{E}_0 \cos(kz) \left(\bar{\alpha} e^{i\omega t} - \alpha e^{-i\omega t} \right) \end{aligned}$$

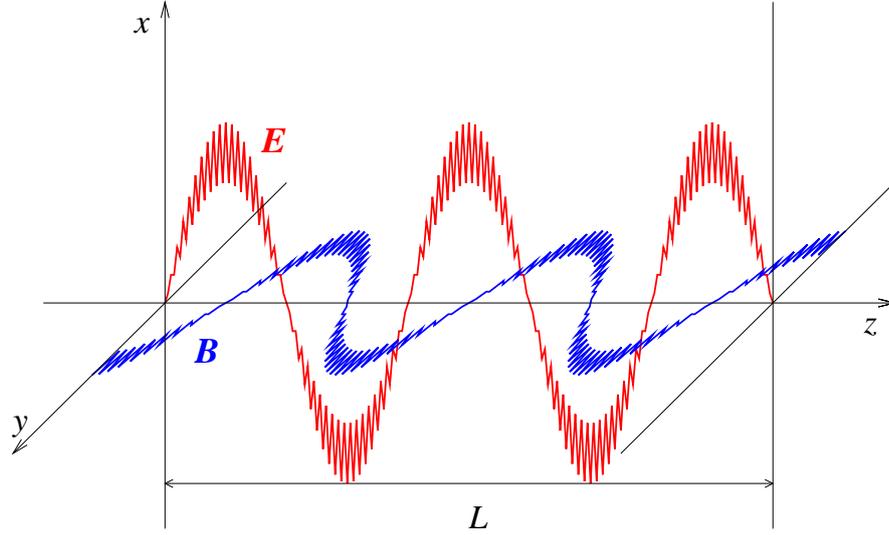


Figura 1.3: Onda elettromagnetica stazionaria con fluttuazioni quantistiche.

e quindi, scrivendo α in forma polare, $\alpha = |\alpha|e^{i\theta}$:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{E}_x(z, t) | \alpha \rangle &= 2 \mathcal{E}_0 |\alpha| \sin(kz) \cos(\omega t - \theta) \\ \langle \alpha | \hat{B}_y(z, t) | \alpha \rangle &= -\frac{2}{c} \mathcal{E}_0 |\alpha| \cos(kz) \sin(\omega t - \theta) \end{aligned} \quad (1.105)$$

Otteniamo esattamente la soluzione classica comprensiva di una fase iniziale θ !

Possiamo valutare anche la fluttuazione quantistica dei campi, considerando i valori medi dei loro quadrati:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{E}_x^2 | \alpha \rangle &= \mathcal{E}_0^2 \sin^2(kz) \langle \alpha | \hat{a}^{\dagger 2} e^{2i\omega t} + \hat{a}^2 e^{-2i\omega t} + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle \\ &= \mathcal{E}_0^2 \sin^2(kz) \left(|\alpha|^2 e^{2i(\omega t - \theta)} + |\alpha|^2 e^{-2i(\omega t - \theta)} + 2|\alpha|^2 + 1 \right) \\ &= \mathcal{E}_0^2 \sin^2(kz) \left(1 + 4|\alpha|^2 \cos^2(\omega t - \theta) \right) \end{aligned}$$

ed analogamente:

$$\langle \alpha | \hat{B}_y^2 | \alpha \rangle = \frac{\mathcal{E}_0^2}{c^2} \cos^2(kz) \left(1 + 4|\alpha|^2 \sin^2(\omega t - \theta) \right)$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \Delta E_x &= \mathcal{E}_0 |\sin(kz)| \\ \Delta B_y &= \frac{\mathcal{E}_0}{c} |\cos(kz)| \end{aligned} \quad (1.106)$$

Abbiamo quindi che l'indeterminazione risulta uguale per tutti gli stati coerenti, indipendente dal tempo, e pari a quella del vuoto. Uno stato coerente è detto anche stato **quasi-classico** in quanto non solo fornisce la forma classica per i valori di aspettazione, ma contiene solo il “rumore” quantistico del vuoto (vedi Fig. 1.3). Ricordando il legame con posizione ed impulso dell'oscillatore “nascosto” nell'onda, questa indeterminazione risulta anche minima compatibilmente con il principio di Heisenberg. Questo è uno dei motivi per cui tali stati sono detti “coerenti”, essi rappresentano pacchetti d'onda la cui dispersione si mantiene costante. Gli stati coerenti, il cui nome ed utilità sono dovuti a Glauber nel 1963, furono in realtà trovati da Schrödinger ricercando appunto gli stati che minimizzavano l'indeterminazione posizione-impulso, ma rimasero una sorta di “curiosità” per lungo tempo prima di scoprire la loro importanza in ottica quantistica ed in altri campi della fisica.

1.4.1 Proprietà degli stati coerenti

Volendo chiarire il significato fisico del parametro α , abbiamo visto che $|\alpha|$ è legato all'ampiezza del moto classico, cioè l'intensità del campo elettromagnetico, ma possiamo vedere che determina il numero medio di fotoni (oppure il livello energetico medio a seconda dell'interpretazione):

$$\bar{n} = \langle \alpha | \hat{n} | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \alpha \rangle = |\alpha|^2 \quad (1.107)$$

e:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{n}^2 | \alpha \rangle &= \langle \alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} | \alpha \rangle \\ &= \langle \alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} + \hat{a}^\dagger \hat{a} | \alpha \rangle = |\alpha|^4 + |\alpha|^2 = \bar{n}^2 + \bar{n} \end{aligned} \quad (1.108)$$

per cui

$$\Delta n = \sqrt{\bar{n}} \quad (1.109)$$

che è una caratteristica della distribuzione di Poisson. In effetti la probabilità di misurare n fotoni è data da:

$$P_n = |\langle n | \alpha \rangle|^2 = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!} \quad (1.110)$$

una distribuzione di Poisson con media \bar{n} . Notiamo che l'incertezza relativa decresce all'aumentare di \bar{n} :

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} \quad (1.111)$$

Vediamo ora la distribuzione di fase. Per uno stato coerente $|\alpha\rangle$, con $\alpha = |\alpha| e^{i\theta}$, la distribuzione di fase risulta:

$$\mathcal{P}_{|\alpha\rangle}(\phi) = \frac{1}{2\pi} |\langle \phi | \alpha \rangle|^2 = \frac{1}{2\pi} e^{-|\alpha|^2} \left| \sum_{n=0}^{\infty} e^{in(\phi - \theta)} \frac{|\alpha|^n}{\sqrt{n!}} \right|^2$$

Per grandi valori di $|\alpha|^2$ (o \bar{n}), la distribuzione di Poisson può essere approssimata da una gaussiana con la stessa media e varianza:

$$e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi |\alpha|^2}} e^{-\frac{(n - |\alpha|^2)^2}{2|\alpha|^2}} \quad (1.112)$$

la distribuzione di fase può essere valutata e risulta sostanzialmente una gaussiana centrata attorno a $\phi = \theta$, con un picco che diviene sempre più stretto all'aumentare di $|\alpha|^2 = \bar{n}$:

$$\mathcal{P}_{|\alpha\rangle}(\phi) \approx \sqrt{\frac{2|\alpha|^2}{\pi}} e^{-2|\alpha|^2(\phi - \theta)^2} \quad (1.113)$$

Vediamo ora ulteriori proprietà degli stati coerenti partendo dalla loro espansione in stati di Fock (1.103). Vediamo subito che questi stati non sono fra loro ortogonali:

$$\begin{aligned} \langle \alpha' | \alpha \rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha'|^2 - \frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\bar{\alpha}')^n \alpha^n}{n!} = e^{-\frac{1}{2}(|\alpha'|^2 + |\alpha|^2) + \bar{\alpha}' \alpha} \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha' - \alpha|^2 - \frac{1}{2}(\bar{\alpha}' \alpha - \alpha' \bar{\alpha})} = e^{-\frac{1}{2}|\alpha' - \alpha|^2} e^{i \Im(\bar{\alpha}' \alpha)} \\ |\langle \alpha' | \alpha \rangle| &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha' - \alpha|^2} \neq 0. \end{aligned} \quad (1.114)$$

Possono considerarsi ortogonali solo nel limite $|\alpha' - \alpha|$ grande. La non ortogonalità in linea di principio può comportare delle dipendenze lineari tra gli stati coerenti. Notiamo però che essi soddisfano una relazione di completezza. Integrando sul piano complesso il proiettore $|\alpha\rangle\langle\alpha|$:

$$\begin{aligned} \int d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| &= \int d(\Re \alpha) d(\Im \alpha) |\alpha\rangle\langle\alpha| \\ &= \int d^2\alpha e^{-|\alpha|^2} \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \frac{\bar{\alpha}^m}{\sqrt{m!}} |n\rangle\langle m| \\ &= \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle m|}{\sqrt{n!}\sqrt{m!}} \int d^2\alpha e^{-|\alpha|^2} \alpha^n \bar{\alpha}^m \\ &= \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle m|}{\sqrt{n!}\sqrt{m!}} \int \rho d\rho d\theta e^{-\rho^2} \rho^{n+m} e^{i(n-m)\theta} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle m|}{\sqrt{n!}\sqrt{m!}} \int d\rho \rho^{n+m+1} e^{-\rho^2} 2\pi \delta_{n,m} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle n|}{n!} 2\pi \int d\rho \rho^{2n+1} e^{-\rho^2} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle n|}{n!} 2\pi \frac{n!}{2} = \pi \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = \pi \mathbf{1}
\end{aligned}$$

Quindi:

$$\boxed{\frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \mathbf{1}} \quad (1.115)$$

La relazione di completezza (1.115) ci dice che ogni stato $|\psi\rangle$ può essere espresso tramite gli stati coerenti:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle \quad (1.116)$$

e $\langle\alpha|\psi\rangle$ assume il significato di *funzione d'onda nella rappresentazione degli stati coerenti*. In particolare possiamo esprimere uno stato coerente $|\alpha'\rangle$ tramite gli stati coerenti stessi evidenziando una effettiva dipendenza lineare tra essi:

$$|\alpha'\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|\alpha'\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle e^{-\frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\alpha'|^2) + \bar{\alpha}\alpha'} \quad (1.117)$$

Notiamo inoltre che la *funzione d'onda* $\langle\alpha|\psi\rangle$ può esprimersi tramite le componenti di $|\psi\rangle$ sugli stati di Fock:

$$\langle\alpha|\psi\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle n|\psi\rangle}{\sqrt{n!}} \bar{\alpha}^n \quad (1.118)$$

da cui risulta evidente che, a parte il fattore esponenziale, è una funzione analitica (intera) nella variabile complessa $\bar{\alpha}$.

Possiamo studiare l'evoluzione temporale di uno stato coerente. Assumendo all'istante iniziale $t = 0$ uno stato coerente $|\alpha\rangle$, ad un istante successivo t l'evoluzione è governata dalla Hamiltoniana (1.51):

$$\begin{aligned}
e^{-\frac{it\hat{H}}{\hbar}} |\alpha\rangle &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{it\hat{H}}{\hbar}} |n\rangle \\
&= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{-i\frac{\omega}{2}t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega n t} |n\rangle \\
&= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{-i\frac{\omega}{2}t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \\
&= e^{-i\frac{\omega}{2}t} |\alpha e^{-i\omega t}\rangle
\end{aligned} \quad (1.119)$$

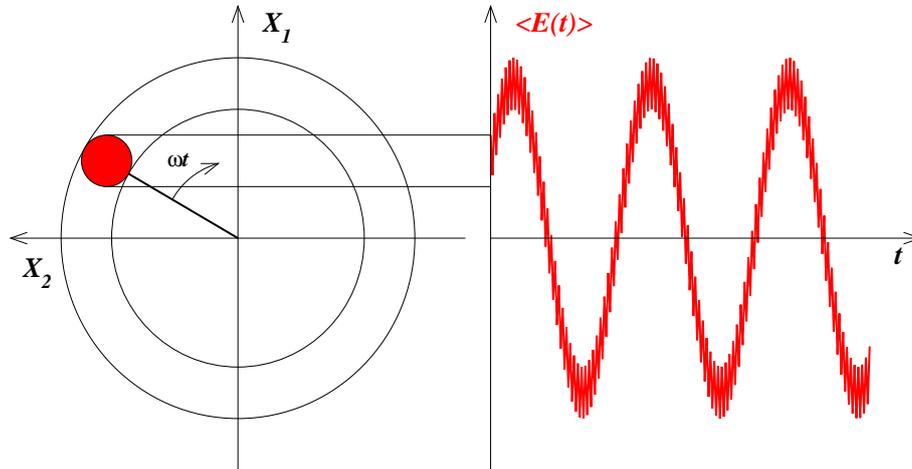


Figura 1.4: Uno stato coerente nello spazio delle fasi con l'onda elettromagnetica associata.

Uno stato coerente iniziale *rimane uno stato coerente* anche agli istanti successivi modificando α con un fattore di fase temporale (oscillante con frequenza ω).

Possiamo dare una (parziale) visualizzazione di uno stato coerente nello spazio delle fasi degli operatori di quadratura \hat{X}_1, \hat{X}_2 , notando che

$$\alpha = \langle \alpha | \hat{X}_1 | \alpha \rangle + i \langle \alpha | \hat{X}_2 | \alpha \rangle \quad (1.120)$$

individua un punto in tale piano (pensato come un piano complesso). In tale piano la “funzione d’onda” $\psi_\alpha(\alpha') = \langle \alpha' | \alpha \rangle$ è concentrata attorno al punto α con un “disco” di incertezza (il modulo quadro $|\langle \alpha' | \alpha \rangle|^2$ è una gaussiana) di raggio

$$\Delta X_1 = \Delta X_2 = \frac{1}{2}$$

Evolvendo nel tempo tale disco ruota semplicemente in senso orario lungo un percorso circolare attorno all’origine (vedi Fig. 1.4) con la proiezione sull’asse reale che fornisce il campo elettrico:

$$\langle \hat{E}_x \rangle = 2 \mathcal{E}_0 \sin(kz) \langle \alpha e^{-i\omega t} | \hat{X}_1 | \alpha e^{-i\omega t} \rangle = 2 \mathcal{E}_0 |\alpha| \sin(kz) \cos(\omega t - \theta) \quad (1.121)$$

con la corrispondente incertezza di misura (il campo magnetico è invece determinato dalla proiezione sull’asse immaginario X_2). Sostanzialmente il valore medio del campo è stato valutato in rappresentazione di Schrödinger; l’evoluzione temporale è tutta contenuta nello stato mentre l’osservabile campo elettrico non dipende esplicitamente dal tempo:

$$\hat{E}_x = \mathcal{E}_0 \sin(kz) (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) = 2 \mathcal{E}_0 \sin(kz) \hat{X}_1.$$

Riprendendo l'espressione per lo stato coerente, abbiamo:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \frac{\hat{a}^{\dagger n}}{\sqrt{n!}} |0\rangle \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^{\dagger})^n}{n!} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha \hat{a}^{\dagger}} |0\rangle \end{aligned}$$

Questo ha suggerito l'introduzione dell'**operatore di spostamento**, o **displacement**:

$$\boxed{D(\alpha) = e^{\alpha \hat{a}^{\dagger} - \bar{\alpha} \hat{a}}} \quad (1.122)$$

Utilizzando il teorema di “disentangling”²⁶ abbiamo:

$$\begin{aligned} D(\alpha) &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha \hat{a}^{\dagger}} e^{-\bar{\alpha} \hat{a}} \\ e^{\bar{\alpha} \hat{a}} |0\rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\bar{\alpha} \hat{a})^j}{j!} |0\rangle = |0\rangle \end{aligned}$$

possiamo esprimere uno stato coerente nella seguente forma compatta:

$$\boxed{|\alpha\rangle = D(\alpha) |0\rangle = e^{\alpha \hat{a}^{\dagger} - \bar{\alpha} \hat{a}} |0\rangle} \quad (1.123)$$

Si dimostra facilmente che $D(\alpha)$ è dotato di buone caratteristiche matematiche, è unitario e gode di proprietà di semigruppato:

$$D^{\dagger}(\alpha) = D(-\alpha) \quad (1.124)$$

$$D^{\dagger}(\alpha) D(\alpha) = D(\alpha) D^{\dagger}(\alpha) = 1 \quad (1.125)$$

$$D(\alpha) D(\alpha') = e^{i\Im(\alpha \alpha'^*)} D(\alpha + \alpha') \quad (1.126)$$

Quest'ultima proprietà giustifica la terminologia di operatore di spostamento, in quanto:

$$D(\alpha) |\alpha'\rangle = D(\alpha) D(\alpha') |0\rangle = e^{i\Im(\alpha \bar{\alpha}')} D(\alpha + \alpha') |0\rangle = e^{i\Im(\alpha \bar{\alpha}')} |\alpha + \alpha'\rangle, \quad (1.127)$$

a meno di un fattore di fase, $D(\alpha)$ “sposta” di una quantità α uno stato coerente, mantenendolo uno stato coerente.

²⁶ Il teorema di disentangling dice che se due operatori commutano con il loro commutatore, allora l'esponenziale della loro somma può essere decomposto:

$$[[A, B], A] = 0 = [[A, B], B] \quad \implies \quad e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}$$

Gli stati coerenti $|\alpha\rangle$ sono quindi stati quantistici molto vicini agli stati classici in quanto: (i) i valori di aspettazione del campo elettrico hanno la forma classica, (ii) le fluttuazioni dei campi elettromagnetici sono le stesse del vuoto, (iii) le fluttuazioni nel numero di fotoni diminuiscono all'aumentare del numero medio di fotoni, e (iv) questi stati sono ben localizzati nella fase all'aumentare del numero medio di fotoni. Ricordiamo però che, malgrado tutte le loro proprietà quasi-classiche, essi sono stati quantistici effettivi.

1.4.2 Esercizio (funzione d'onda degli stati coerenti)

Determinare la funzione d'onda in rappresentazione di Schrödinger $\psi_\alpha(q) = \langle q|\alpha\rangle$ risolvendo l'equazione agli autovalori (1.101) nella rappresentazione delle coordinate.

Soluzione. Nella rappresentazione di Schrödinger delle coordinate abbiamo (abbiamo un oscillatore armonico di massa unitaria):

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \left(\omega q + \hbar \frac{d}{dq} \right) \psi_\alpha(q) = \alpha \psi_\alpha(q)$$

$$\frac{d\psi_\alpha(q)}{dq} = -\frac{\omega}{\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} \alpha \right) \psi_\alpha(q)$$

$$\psi_\alpha(q) = C_\alpha e^{-\frac{\omega}{2\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} \alpha \right)^2}$$

con C_α costante di normalizzazione.

$$\begin{aligned} |\psi_\alpha(q)|^2 &= |C_\alpha|^2 e^{-\frac{\omega}{2\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} \alpha \right)^2 - \frac{\omega}{2\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} \bar{\alpha} \right)^2} \\ &= |C_\alpha|^2 e^{-\frac{\omega}{\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} \frac{\alpha + \bar{\alpha}}{2} \right)^2 - \frac{1}{2}(\alpha - \bar{\alpha})^2} \end{aligned}$$

Sapendo che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0, \quad (1.128)$$

possiamo scegliere (a meno di un fattore di fase):

$$C_\alpha = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{\frac{1}{4}(\alpha - \bar{\alpha})^2}$$

da cui:

$$\psi_\alpha(q) = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{\frac{1}{4}(\alpha - \bar{\alpha})^2 - \frac{\omega}{2\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} \alpha \right)^2}$$

$$|\psi_\alpha(q)|^2 = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{\omega}{\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} \frac{\alpha + \bar{\alpha}}{2} \right)^2}$$

Risulta immediato ottenere l'evoluzione temporale operando la sostituzione

$$\alpha = |\alpha| e^{i\theta} \longrightarrow \alpha e^{-i\omega t} = |\alpha| e^{-i(\omega t - \theta)}$$

ottenendo una distribuzione di probabilità gaussiana centrata attorno alla traiettoria "classica":

$$|\psi_\alpha(q, t)|^2 = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{\omega}{\hbar} \left(q - \sqrt{\frac{2\hbar}{\omega}} |\alpha| \cos(\omega t - \theta) \right)^2} .$$

1.5 Onde a molti modi

Vediamo ora di discutere le soluzioni più generali della pura radiazione elettromagnetica in un certo volume V . Per semplicità assumiamo che la regione di spazio considerata sia una cavità cubica di lato L , e che, per grandi dimensioni, le proprietà fisiche principali, di “bulk”, non dipendano dalla forma del volume e dalle condizioni al contorno. L’idea è quella di considerare L molto maggiore delle dimensioni di qualsiasi cosa con cui possa interagire la radiazione e maggiore anche delle lunghezze d’onda caratteristiche del campo elettromagnetico stesso. Tutti i risultati fisici dovrebbero risultare indipendenti dalle dimensioni della cavità quando, alla fine del calcolo, prendiamo il limite per $L \rightarrow \infty$. Risulta utile esprimere i campi elettrico e magnetico tramite il potenziale vettore \mathbf{A} e lavorare nel gauge di radiazione:

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, & \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \\ \nabla \cdot \mathbf{A} &= 0, & \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} &= 0 \end{aligned}} \quad (1.129)$$

Operiamo inoltre, per comodità, la scelta di condizioni periodiche ai bordi:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r} + L \mathbf{e}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (1.130)$$

lungo le direzioni delle coordinate $\mathbf{e} = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$, ad ogni istante t . Per un’onda piana in direzione x dobbiamo avere ad esempio:

$$e^{i k_x (x + L)} = e^{i k_x x} \iff e^{i k_x L} = 1$$

che richiede una discretizzazione dei possibili vettori d’onda k_x :

$$k_x L = 2\pi m, \quad k_x = \frac{2\pi}{L} m$$

con m intero (per $L \rightarrow \infty$ la distanza tra un valore e l’altro si annulla e k_x diviene una quantità continua). Analogamente si ha una discretizzazione per le componenti k_y, k_z di un qualsiasi vettore d’onda \mathbf{k} , e possiamo dire:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (m_x, m_y, m_z) \quad (1.131)$$

Possiamo allora ricercare delle soluzioni indipendenti delle equazioni di Maxwell della forma:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.132)$$

e i teoremi matematici sulle serie di Fourier²⁷ ci garantiscono che (sotto larghe condizioni) che qualsiasi funzione (anche vettoriale) si può esprimere come somma di tali onde. Il fatto che il potenziale vettore sia una funzione vettoriale complessa non pone problemi, le equazioni dinamiche (di Maxwell) sono a coefficienti reali, per cui da una soluzione complessa possiamo estrarre la parte reale e la parte immaginaria e queste costituiscono soluzioni reali.

Dobbiamo allora soddisfare le equazioni dinamiche, per cui:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= -\mathbf{k}^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ -\mathbf{k}^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t^2} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= -i \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}\end{aligned}$$

Cioè:

$$\boxed{\ddot{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}(t) + \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) = 0} \quad (1.133)$$

$$\boxed{\omega_{\mathbf{k}} = c |\mathbf{k}|} \quad (1.134)$$

con la condizione di gauge:

$$\boxed{\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}} = 0} \quad (1.135)$$

La condizione di gauge si traduce quindi in una condizione puramente geometrica: $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$ giace nel piano ortogonale a \mathbf{k} , il vettore d'onda che individua il vettore di propagazione dell'onda. Notiamo che l'onda (1.132) genera i campi:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = -\dot{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \mathbf{B}_{\mathbf{k}} = i \mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

²⁷ **Jean Baptiste Joseph Fourier** (Auxerre, 21 marzo 1768 – Parigi, 16 maggio 1830) matematico e fisico francese, conosciuto specialmente per la sua famosa trasformata. Il cratere Fourier sulla Luna è intitolato a lui. La sua istruzione si compì dapprima dai Benedettini, poi in una scuola militare. Partecipò alla Rivoluzione francese, rischiando di essere ghigliottinato durante il Terrore, e salvato dalla caduta di Robespierre. Entrò quindi nella École Normale Supérieure, dove ebbe come professori, tra gli altri, Joseph-Louis Lagrange e Pierre-Simon Laplace. Succedette anche a quest'ultimo nel ruolo di professore alla École Polytechnique nel 1797. Fourier partecipò alla spedizione di Napoleone in Egitto nel 1798, e ricoprì un importante ruolo di diplomatico in quel paese. Al suo ritorno in Francia nel 1801, fu nominato da Napoleone prefetto dell'Isère. In seguito a Grenoble condusse i suoi esperimenti sulla propagazione del calore che gli consentirono di modellizzare l'evoluzione della temperatura per mezzo di serie trigonometriche. Questi lavori furono pubblicati nel 1812 in Teoria analitica del calore, ma furono molto contestati, specialmente da Pierre-Simon Laplace e Joseph-Louis Lagrange. Entrò all'Accademia delle Scienze nel 1817.



per cui anche i campi elettrico e magnetico giacciono nel piano ortogonale a \mathbf{k} . I campi elettrico e magnetico sono indipendenti dalla scelta del gauge per cui l'ortogonalità alla direzione di propagazione \mathbf{k} è sostanzialmente una conseguenza delle equazioni di Maxwell.

Per ogni \mathbf{k} possiamo scegliere due vettori (unitari) $\mathbf{e}_{\mathbf{k}1}$, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}2}$, ortogonali tra loro e ortogonali a $\hat{\mathbf{k}}$, detti vettori di polarizzazione (ricordando che il campo elettrico \mathbf{E} ha la direzione di $\hat{\mathbf{A}}$):

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} = 0 \quad \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}s'} = \delta_{ss'} \quad (1.136)$$

con $s, s' = 1, 2$. Possiamo richiedere che i vettori $\mathbf{e}_{\mathbf{k}1}$, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}2}$, $\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}$ formino un sistema destrorso:

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k}1} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}2} = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} = \hat{\mathbf{k}} \quad (1.137)$$

Possiamo sviluppare $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$ in tale base:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) = \mathbf{e}_{\mathbf{k}1} A_{\mathbf{k}1}(t) + \mathbf{e}_{\mathbf{k}2} A_{\mathbf{k}2}(t) \quad (1.138)$$

e possiamo scrivere la soluzione generale, in campo complesso, per il potenziale vettore (abbiamo decomposto l'onda nei suoi modi normali, linearmente indipendenti):

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}s} \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} A_{\mathbf{k}s}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.139)$$

con:

$$\boxed{\ddot{A}_{\mathbf{k}s}(t) + \omega_{\mathbf{k}}^2 A_{\mathbf{k}s}(t) = 0} \quad (1.140)$$

Notando che queste ultime equazioni hanno le soluzioni:

$$A_{\mathbf{k}s}(t) = A_{\mathbf{k}s} e^{\pm i \omega_{\mathbf{k}} t} \quad (1.141)$$

con $A_{\mathbf{k}s} \equiv A_{\mathbf{k}s}(0)$.

Richiedendo una soluzione reale, possiamo scrivere l'espressione più generale:

$$\boxed{\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}s} \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \left\{ A_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + \overline{A_{\mathbf{k}s}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right\}} \quad (1.142)$$

Possiamo dare anche l'espressione generale per i campi elettrico e magnetico:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= i \sum_{\mathbf{k}s} \omega_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \left\{ A_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - \overline{A_{\mathbf{k}s}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right\} \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}s} \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \right) \left\{ A_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - \overline{A_{\mathbf{k}s}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right\} \end{aligned} \quad (1.143)$$

e possiamo calcolare l'energia associata al campo elettromagnetico:

$$H = \frac{1}{2} \epsilon_0 \int_V d^3\mathbf{r} \left[\mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + c^2 \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t) \right].$$

Sfruttando le relazioni di ortogonalità per le onde piane:

$$\int_V e^{\pm i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = V \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (1.144)$$

valida per i vettori d'onda discretizzati (1.131), otteniamo:

$$H = 2 \epsilon_0 V \sum_{\mathbf{k}_s} \omega_{\mathbf{k}}^2 |A_{\mathbf{k}_s}|^2 \quad (1.145)$$

Notiamo quindi che l'energia è la somma delle energie associate ad ogni singolo modo di oscillazione del campo. Ognuna di queste energie rappresenta l'energia di un singolo oscillatore armonico con frequenza $\omega_{\mathbf{k}}$ ed ampiezza $|A_{\mathbf{k}_s}|$. Possiamo ricercare le coordinate e i corrispondenti impulsi coniugati, ponendo:

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}_s} &= \frac{1}{2 \omega_{\mathbf{k}} (\epsilon_0 V)^{\frac{1}{2}}} [\omega_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}_s} + i p_{\mathbf{k}_s}] \\ \overline{A_{\mathbf{k}_s}} &= \frac{1}{2 \omega_{\mathbf{k}} (\epsilon_0 V)^{\frac{1}{2}}} [\omega_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}_s} - i p_{\mathbf{k}_s}] \end{aligned} \quad (1.146)$$

Otteniamo:

$$H = \sum_{\mathbf{k}_s} \frac{1}{2} [p_{\mathbf{k}_s}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}_s}^2] \quad (1.147)$$

Siamo ora in grado di considerare il campo elettromagnetico nell'ambito della teoria quantistica. Le coordinate e gli impulsi sono in realtà degli operatori quantistici $\hat{q}_{\mathbf{k}_s}$, $\hat{p}_{\mathbf{k}_s}$, che soddisfano le regole di commutazione canoniche:

$$[\hat{q}_{\mathbf{k}_s}, \hat{q}_{\mathbf{k}'_s}] = 0 = [\hat{p}_{\mathbf{k}_s}, \hat{p}_{\mathbf{k}'_s}], \quad [\hat{q}_{\mathbf{k}_s}, \hat{p}_{\mathbf{k}'_s}] = i \hbar \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{s, s'} \quad (1.148)$$

e possiamo definire i corrispondenti operatori di creazione e distruzione:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k}_s} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} [\omega_{\mathbf{k}} \hat{q}_{\mathbf{k}_s} + i \hat{p}_{\mathbf{k}_s}] \\ \hat{a}_{\mathbf{k}_s} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} [\omega_{\mathbf{k}} \hat{q}_{\mathbf{k}_s} - i \hat{p}_{\mathbf{k}_s}] \end{aligned} \quad (1.149)$$

che soddisfano le regole di commutazione:

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}_s}, \hat{a}_{\mathbf{k}'_s}] = 0 = [\hat{a}_{\mathbf{k}_s}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}'_s}^\dagger], \quad [\hat{a}_{\mathbf{k}_s}, \hat{a}_{\mathbf{k}'_s}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{s, s'} \quad (1.150)$$

L'hamiltoniana quantistica che descrive i campi elettrici e magnetici è quindi espressa come:

$$H = \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}_s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.151)$$

Definendo il vuoto come lo stato annichilato da tutti gli operatori di distruzione:

$$\boxed{\hat{a}_{\mathbf{k}s} |0\rangle = 0} \quad (1.152)$$

gli autostati dell'hamiltoniana sono gli stati di Fock:

$$\boxed{|\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle = \prod_{\mathbf{k}s} \frac{(\hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}s}}}{\sqrt{n_{\mathbf{k}s}!}} |0\rangle} \quad (1.153)$$

con energie (quantizzate secondo i numeri interi $n_{\mathbf{k}s}$):

$$\boxed{E(\{n_{\mathbf{k}s}\}) = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right)} \quad (1.154)$$

Sostanzialmente le ampiezze $A_{\mathbf{k}s}$ diventano operatori quantistici:

$$\hat{A}_{\mathbf{k}s} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{a}_{\mathbf{k}s} \quad (1.155)$$

ed il potenziale vettore, il campo elettrico e il campo magnetico sono campi quantistici:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{k}s} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right\} \\ \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) &= i \sum_{\mathbf{k}s} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right\} \\ \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) &= \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}s} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}s}) \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right\} \end{aligned}} \quad (1.156)$$

con gli operatori di creazione e distruzione valutati all'istante iniziale $t = 0$. Abbiamo scritto esplicitamente la dipendenza temporale degli operatori, che sono quindi espressi in rappresentazione di Heisenberg.

Tutta la discussione fatta per una singola onda stazionaria risulta valida per il caso più generale quindi ed in particolare si possono considerare come stati quantistici gli stati coerenti, autostati degli operatori di distruzione:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}s} |\{\alpha_{\mathbf{k}s}\}\rangle = \alpha_{\mathbf{k}s} |\{\alpha_{\mathbf{k}s}\}\rangle \quad (1.157)$$

con autovalori $\alpha_{\mathbf{k}s}$ numeri complessi arbitrari, che possiamo scrivere:

$$|\{\alpha_{\mathbf{k}s}\}\rangle = e^{\sum_{\mathbf{k}s} (\alpha_{\mathbf{k}s} \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger - \bar{\alpha}_{\mathbf{k}s} \hat{a}_{\mathbf{k}s})} |0\rangle \quad (1.158)$$

Nota. Dovrebbe essere chiaro ora che ad ogni modo normale di oscillazione dei campi elettromagnetici possiamo associare un oscillatore (quantistico). I vari modi sono linearmente indipendenti tra loro e “non interagenti”, l’energia totale (sia classica che quantistica) è la somma delle singole energie di ogni singolo modo. Possiamo quindi parlare di fotoni associati ad ogni singolo modo.

In questa sezione abbiamo descritto la radiazione elettromagnetica tramite onde progressive, le più adatte per descrivere la radiazione che attraversa una regione di spazio, mentre nelle sezioni precedenti abbiamo usato delle onde stazionarie, indicate per descrivere la radiazione in una cavità. Un esempio tipico di cavità è il comune forno a microonde, in cui i cibi vengono riscaldati eccitando la rotazione delle molecole d’acqua (l’ossigeno ruota attorno all’asse degli atomi di idrogeno) o altre molecole polari come lipidi, proteine, zuccheri (riscaldamento dielettrico). Notiamo che nei forni a microonde è necessario che i cibi siano mantenuti in movimento, su un piatto rotante ad esempio, per evitare che rimangano freddi in corrispondenza dei nodi delle onde stazionarie del campo. Si provi a mettere una barretta di cioccolato²⁸ senza il piatto rotante, che succede?

1.5.1 Effetto Casimir

L’espressione (1.154) delle energie quantistiche della radiazione elettromagnetica ha un minimo non nullo in assenza di fotoni ($n_{\mathbf{k},s} = 0$) che viene detto energia di punto zero. Questo minimo non nullo riflette il fatto che lo stato di vuoto $|0\rangle$ contiene fluttuazioni quantistiche dei campi, ma allo stesso tempo costituisce un problema della teoria. L’universo contiene un numero infinito di modi di radiazione, ciascuno con una energia $\hbar\omega/2$, e l’energia totale:

$$E_0 = \frac{\hbar}{2} \sum \omega \longrightarrow \infty$$

diverge, a meno di escludere in qualche maniera i modi ad alta frequenza (siamo in presenza di una “divergenza ultravioletta”). Si invoca allora il ragionamento che in fisica

²⁸ La possibilità di cuocere i cibi con le microonde fu scoperta negli Stati Uniti da **Percy Lebaron Spencer** (Howland, Maine, USA, 9 luglio 1894 – 8 settembre 1970), impiegato della Raytheon, mentre realizzava apparati radar. Un giorno, mentre lavorava su un radar acceso notò improvvisamente che una tavoletta di cioccolato che aveva in tasca si era sciolta. Detentore di 120 brevetti, Spencer intuì immediatamente cosa era accaduto. Il primo cibo che provò intenzionalmente a cuocere fu il pop corn, successivamente provò con un uovo che però esplose in faccia ad uno degli sperimentatori. Nel 1946 la Raytheon brevettò il processo di cottura a microonde e nel 1947 realizzò il primo forno commerciale, chiamato Radarange. Era alto 1,8 metri, pesava 340 kg, aveva un sistema di raffreddamento ad acqua e produceva una potenza in radioonde di 3000 W, che è da 2 a 4 volte la potenza dei forni domestici attuali. Negli anni ’70 la tecnologia si era evoluta a sufficienza ed i prezzi iniziarono a scendere rapidamente. Le microonde, che prima erano relegate ad applicazioni industriali, si diffusero nelle cucine, favorite anche dal crollo dei prezzi dei microprocessori che, inclusi in tutti i forni a microonde, ne semplificano e controllano l’utilizzo.



sono importanti solo le differenze di energia e che questa può essere ridefinita a meno di una costante per cui possiamo rimuovere questa energia di punto zero anche se infinita. Questo però non può essere la soluzione finale del problema perchè in accordo con la relatività generale, l'energia totale dell'universo assume importanza, non solo le differenze di energia. Molti "infiniti" che compaiono in una teoria dei campi vengono "nascosti sotto il tappeto" tramite le procedure di rinormalizzazione, ma l'infinito dell'energia di punto zero tende a lasciare una piega in cui si inciampa facilmente. In effetti, l'energia di punto zero e le fluttuazioni quantistiche del vuoto danno luogo ad effetti osservabili. Un esempio è dato dall'emissione spontanea di radiazione da parte degli atomi eccitati (che Einstein aveva riconosciuto come necessaria per un corretto bilancio energetico della radiazione). Un altro esempio notevole, che vogliamo ora discutere, è l'effetto Casimir²⁹, che, nella sua versione più semplice, consiste nell'insorgere di una forza attrattiva tra due piani conduttori paralleli, dovuta a variazioni nell'energia di punto zero al variare della distanza tra i piani.

Consideriamo la configurazione proposta da Casimir: due lastre metalliche quadrate, perfettamente conduttrici, di lato L sono affacciate tra loro parallelamente (al piano x, y) e separate da una distanza a con $a \ll L$ (lungo la direzione z). Assumiamo condizioni periodiche nel piano delle lastre e condizioni di stazionarietà lungo z (le lastre riflettono completamente la luce, cioè il campo elettrico lungo le lastre, perfetti conduttori, è nullo). Il campo elettrico deve quindi avere una dipendenza spaziale del tipo (trascuriamo in questo modo effetti "di bordo" considerando lastre molto grandi):

$$\mathbf{E} \approx e^{i(k_x x + k_y y)} \sin(k_z z)$$

con i vettori d'onda discretizzati nella seguente maniera:

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L} l, \frac{2\pi}{L} m, \frac{\pi}{a} n \right)$$

con l, m, n interi (l ed m sia positivi che negativi, n positivo o nullo). Per ogni vettore d'onda \mathbf{k} abbiamo due direzioni indipendenti di polarizzazione del campo elettrico ortogonali al vettore d'onda, ad esclusione del caso $n = 0$ ($k_z = 0$) in cui abbiamo una sola

²⁹ **Hendrik Brugt Gerhard Casimir** (L'Aia, Olanda, 15 luglio 1909 – Heeze-Leende, Olanda, 4 maggio 2000) fisico olandese, scopritore dell'effetto Casimir. Riceve il PhD nel 1931 nell'Università di Leida. Collabora con Borh a Copenaghen e con Pauli a Zurigo, e durante la seconda guerra mondiale inizia a lavorare nei laboratori di ricerca della Philips. Nel 1948, mentre studia perchè fluidi come la maionese si muovono con tanta lentezza, formula la teoria dell'effetto che da lui prende il nome secondo il quale nel vuoto, tra due lastre piane affacciate una all'altra si esercita una forza attrattiva dovuta alle fluttuazioni quantistiche. Malgrado abbia trascorso gran parte della sua vita professionale nell'industria, Casimir è stato uno dei più importanti fisici teorici olandesi, con contributi in matematica pura (gli invarianti di Casimir in teoria dei gruppi), in fisica nucleare, nella fisica delle basse temperature e termodinamica della superconduttività.



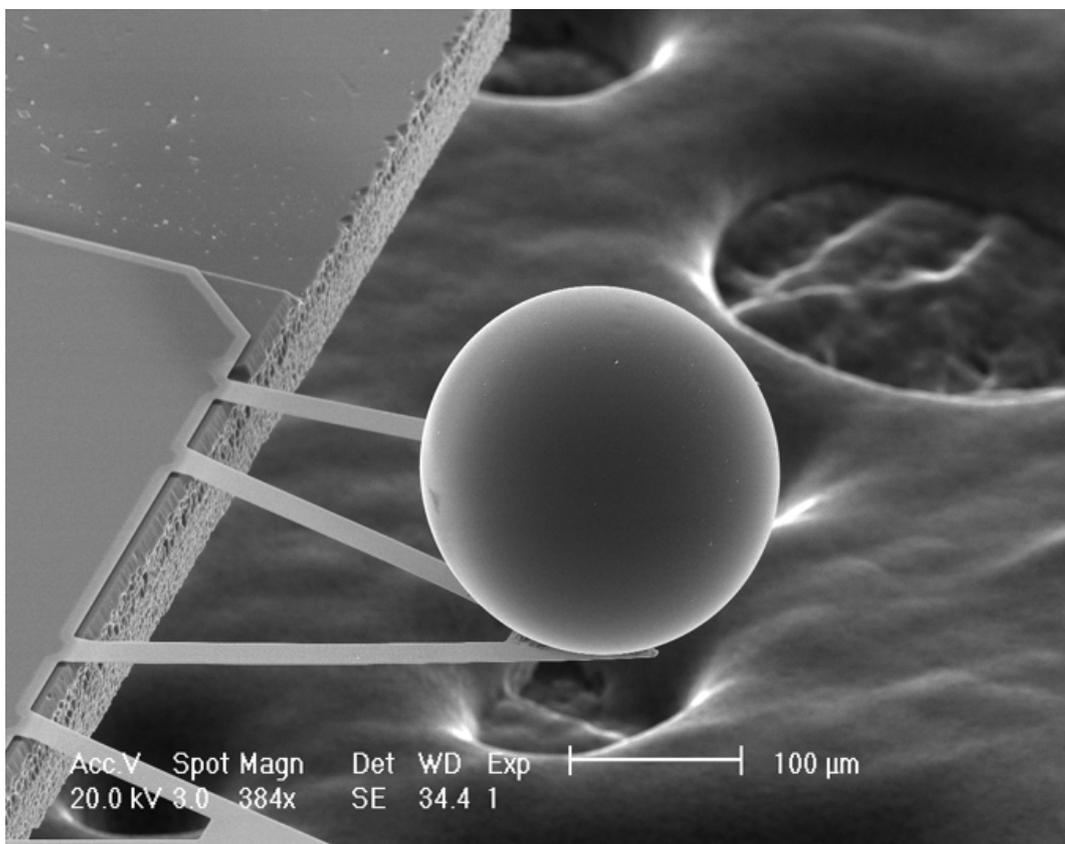


Figura 1.5: Una sfera microscopica viene portata a distanza di di circa 100 nm da un piano conduttore (non mostrato) per misurare l'effetto Casimir [13].

direzione di polarizzazione perpendicolare alle lastre (il vettore d'onda risulta parallelo alle lastre ed essendo queste perfettamente conduttrici la componente di polarizzazione del campo lungo le lastre, e perpendicolare a \mathbf{k} , si deve annullare sulle lastre, e rimane solo la polarizzazione in direzione z , ortogonale alle lastre). L'energia di punto zero risulterà quindi:

$$E_0(a) = \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} {}' (2) \frac{\hbar c}{2} \sqrt{\frac{4\pi^2}{L^2} l^2 + \frac{4\pi^2}{L^2} m^2 + \frac{\pi^2}{a^2} n^2}$$

dove l'apice indica che il fattore due deve essere rimosso per $n = 0$. Considerando L molto grande possiamo rimpiazzare la somma su l e m con un integrale:

$$E_0(a) = \frac{\hbar c L^2}{4 \pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \sum_{n=0}^{\infty} {}' \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \frac{\pi^2 n^2}{a^2}}. \quad (1.159)$$

Per grandi valori della distanza a anche la somma su n può essere rimpiazzata da un

integrale:

$$E_0(\infty) = \frac{\hbar c L^2 a}{4 \pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_0^{\infty} dk_z \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (1.160)$$

dove abbiamo trascurato il fatto che per $k_z = 0$ abbiamo un fattore $1/2$ (un punto singolo, a misura nulla, non contribuisce all'integrale).

Entrambi gli integrali (e somme) sono ovviamente privi di significato matematico, essendo chiaramente divergenti, ma noi siamo interessati a valutare la loro differenza:

$$U(a) = E_0(a) - E_0(\infty) \quad (1.161)$$

che esprime l'energia potenziale del sistema, intesa come l'energia necessaria per portare le due lastre da una distanza infinita ad una distanza a . La divergenza deriva dai valori elevati del vettore d'onda, a grandi frequenze (divergenza ultravioletta) dove il comportamento degli integrandi (discretizzato l'uno e continuo l'altro) sono molto simili. Questo suggerisce di introdurre un "cut-off" k_m sulle alte frequenze, limitando le somme e gli integrali ai valori di \mathbf{k} con $|\mathbf{k}| < k_m$. D'altra parte anche fisicamente possiamo dire che per alte frequenze l'ipotesi di piani perfettamente conduttori viene a cadere: i metalli sono trasparenti per radiazioni con frequenza superiore alla frequenza propria delle oscillazioni del plasma (elettronico), ad esempio i raggi X. Questo significa che per alte frequenze (cioè $|\mathbf{k}| \gg k_m$ con k_m corrispondente alla frequenza del plasma, con una lunghezza d'onda paragonabile alle distanze interatomiche di un metallo) è come se le due lastre non ci fossero, i due contributi energetici sono uguali e si annullano nella differenza. Possiamo rappresentare ciò inserendo una funzione di filtro ("passa basso") $\varphi(|\mathbf{k}|)$ che vale esattamente 1 per $|\mathbf{k}| \leq k_m$ e degrada a zero (abbastanza rapidamente, ai fini dell'integrazione) per $|\mathbf{k}| \gg k_m$:

$$U(a) = \frac{\hbar c L^2}{4 \pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \frac{\pi^2 n^2}{a^2}} \varphi \left(\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \frac{\pi^2 n^2}{a^2}} \right) - \frac{\hbar c L^2 a}{4 \pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_0^{\infty} dk_z \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \varphi \left(\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \right).$$

In questo modo, grazie alla funzione φ , possiamo considerare gli integrali convergenti, scambiare somme con integrali, cambiare ordine di integrazione ed estrarre un risultato finito che dovrebbe essere indipendente dal cut-off k_m , almeno per k_m abbastanza grande. Passando a coordinate polari nel piano k_x, k_y ed operando opportuni cambi di variabile, possiamo scrivere:

$$U(a) = \frac{\pi^2 \hbar c L^2}{4 a^3} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} du \sqrt{u + n^2} \varphi \left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u + n^2} \right) - \int_0^{\infty} dn \int_0^{\infty} du \sqrt{u + n^2} \varphi \left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u + n^2} \right) \right\} \quad (1.162)$$

Risulta ora evidente come questa energia potenziale ha origine dai modi stazionari a bassa frequenza e può essere vista come la differenza fra un integrale e la sua valutazione tramite una somma discreta. Introducendo la funzione:

$$G(n) = \int_0^\infty du \sqrt{u+n^2} \varphi\left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u+n^2}\right) = \int_{n^2}^\infty du \sqrt{u} \varphi\left(\frac{\pi}{a} \sqrt{u}\right), \quad (1.163)$$

abbiamo:

$$U(d) = \frac{\pi^2 \hbar c L^2}{4 a^3} \left\{ \frac{1}{2} G(0) + G(1) + G(2) + \dots - \int_0^\infty dn G(n) \right\} \quad (1.164)$$

e la differenza può essere valutata con la formula di Eulero³⁰-Maclaurin³¹:

$$\frac{1}{2} G(0) + G(1) + G(2) + \dots - \int_0^\infty dn G(n) = -\frac{1}{12} G'(0) + \frac{1}{720} G'''(0) + \dots \quad (1.165)$$

Abbiamo $G'(n) = -2n^2 \varphi\left(\frac{\pi}{a} n\right)$, per cui, tenendo conto che φ vale 1 nell'origine con tutte le derivate nulle, $G'(0) = 0$, $G'''(0) = -4$, e le derivate successive di G sono tutte nulle nell'origine. Pertanto:

$$U(a) = -\frac{\pi^2 \hbar c}{720 a^3} L^2, \quad (1.166)$$

e si genera una forza (attrattiva):

$$F = -\frac{d}{da} U(a) = -\frac{\pi^2 \hbar c}{240 a^4} L^2 \quad (1.167)$$

che si manifesta come una pressione implosiva tra le lastre inversamente proporzionale alla quarta potenza della distanza, ma con un coefficiente molto piccolo. Una prima

³⁰ **Leonhard Euler**, noto in Italia come Eulero (Basilea, 15 aprile 1707 – San Pietroburgo, 18 settembre 1783), è stato un matematico e fisico svizzero. È considerato il pi importante matematico dell'Illuminismo. È noto per essere tra i più prolifici di tutti i tempi ed ha fornito contributi storicamente cruciali in svariate aree: analisi infinitesimale, funzioni speciali, meccanica razionale, meccanica celeste, teoria dei numeri, teoria dei grafi. Sembra che Pierre Simon Laplace abbia affermato “Leggete Eulero; egli è il maestro di tutti noi”. Eulero è stato senz'altro il pi grande fornitore di “denominazioni matematiche”, offrendo il suo nome a una quantità impressionante di formule, teoremi, metodi, criteri, relazioni, equazioni.



³¹ **Colin Maclaurin** (Kilmoran, Scozia, febbraio 1698 – Edimburgo, Scozia, 14 giugno 1746) è stato un matematico scozzese. Sicuramente uno dei più brillanti matematici dell'epoca, diede un notevole contributo all'analisi matematica e contribuì soprattutto allo sviluppo delle “serie di funzioni”. Il suo nome è legato a un caso particolare della serie di Taylor detto appunto “serie di Maclaurin”. I suoi studi lo portarono ad elaborare la formula di Eulero-Maclaurin, e si occupò inoltre del calcolo dei determinanti, dell'orbita del sole, della struttura degli alveari, dell'effetto del lavoro sui corpi e del fenomeno delle maree.



verifica sperimentale (praticamente solo qualitativa con grossi errori sperimentali) è stata eseguita da Marcus Sparnaay [14] nel 1957. Una prima verifica quantitativa è stata fornita da Lamoreaux [15] e Mohideen [16] nel 1997, con una lastra sostituita però da una sfera. La prima verifica quantitativa della forza tra due lastre metalliche è stata effettuata dall'italiano Onofrio [17] e collaboratori nel 2001.

1.6 Interazione atomo-campo

Vogliamo ora discutere come un campo elettromagnetico possa interagire con la materia, in particolare con gli atomi, per capire meglio il meccanismo di assorbimento ed emissione della radiazione elettromagnetica.

Ricordiamo prima brevemente come descrivere il comportamento di una carica elettrica in presenza di un campo elettrico e magnetico. Consideriamo una particella con carica elettrica q , velocità \mathbf{v} , non relativistica, sulla quale i campi elettrico e magnetico esercitano la forza di Lorentz:

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1.168)$$

per cui, ricordando il legame dei campi con i potenziali, abbiamo le equazioni del moto (per le differenti componenti spaziali):

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -q \left[\nabla\phi + \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A}) \right] \quad (1.169)$$

Queste equazioni possono essere viste come equazioni di Eulero-Lagrange³²:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial v_j} - \frac{\partial L}{\partial r_j} = 0 \quad j = x, y, z \quad (1.170)$$

con la lagrangiana L :

$$L(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 - q \phi(\mathbf{r}, t) + q \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (1.171)$$

Passando al formalismo hamiltoniano, possiamo definire i momenti coniugati:

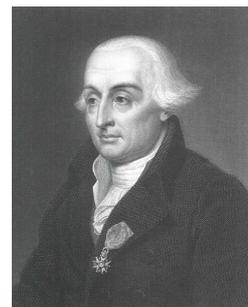
$$p_j \equiv \frac{\partial L}{\partial v_j}, \quad j = x, y, z \quad (1.172)$$

$$\mathbf{p} \equiv m \mathbf{v} + q \mathbf{A}, \quad \mathbf{v} = \frac{1}{m} (\mathbf{p} - q \mathbf{A}) \quad (1.173)$$

ed eseguire una trasformazione di Legendre della lagrangiana, con \mathbf{r} e \mathbf{p} nuove variabili dinamiche indipendenti (occorre ricavare implicitamente \mathbf{v} in funzione di \mathbf{p} dalla definizione di momento coniugato (1.172)), definendo l'hamiltoniana:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \equiv \sum_j v_j p_j - L = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q \mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + q \phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.174)$$

³² **Joseph-Louis Lagrange**, nato **Giuseppe Lodovico Lagrangia** o ancora **Giuseppe Luigi Lagrangia o Lagrange** (Torino, 25 gennaio 1736 – Parigi, 10 aprile 1813), è stato un matematico e astronomo italiano per nascita e formazione e attivo nella sua maturità scientifica per ventuno anni a Berlino e per ventisei a Parigi. Lagrange viene unanimemente considerato uno tra i maggiori e più influenti matematici del XVIII secolo. La sua pi importante opera è il testo *Mécanique analytique*, pubblicato nel 1788.



e le equazioni del moto sono le equazioni di Hamilton³³:

$$\begin{cases} \frac{dr_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j} \\ \frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_j} \end{cases} \quad j = x, y, z \quad (1.175)$$

(Sostanzialmente le prime equazioni ridefiniscono le velocità come funzioni degli impulsi, le ultime equazioni esprimono effettivamente la seconda legge di Newton). Se sono presenti altre forze (non di natura elettromagnetica) derivanti da un potenziale $V(\mathbf{r})$ questo potenziale va aggiunto all'hamiltoniana (oppure sottratto alla lagrangiana).

Notiamo quindi che l'impulso di una particella carica in presenza di un campo elettromagnetico, non è $m \mathbf{v}$, ma contiene un contributo $q\mathbf{A}$. Il primo termine della hamiltoniana esprime in ogni caso l'energia cinetica, pertanto possiamo dire, come regola pratica, che l'introduzione di un campo elettromagnetico corrisponde alla sostituzione:

$$\begin{cases} V \rightarrow V + q\phi \\ \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A} \end{cases} \quad (1.176)$$

detta **accoppiamento minimale** della materia col campo elettromagnetico.

Tale regola vale anche nel caso relativistico. In questo caso, in assenza di altre forze, l'energia in presenza di un campo elettromagnetico risulta:

$$H = \sqrt{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 c^2 - m^2 c^4} + q\phi \quad (1.177)$$

Notiamo inoltre che la relazione (1.173), o equivalentemente le equazioni di Hamilton per \dot{r}_j combinate con l'accoppiamento minimale, comportano che:

$$q\mathbf{v} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{A}} \quad (1.178)$$

che sarà importante per determinare una formula per la corrente (ricordiamo che, con una carica infinitesima dq possiamo considerare

$$dq\mathbf{v} = I d\mathbf{l} = \mathbf{j} dV$$

con I corrente in un elemento di filo conduttore $d\mathbf{l}$, e \mathbf{j} densità di corrente in un elemento di volume dV).

³³ **Sir William Rowan Hamilton** (Dublino, 4 agosto 1805 – Dublino, 2 settembre 1865) è stato un matematico, fisico e astronomo irlandese, noto per i suoi contributi nello sviluppo dell'ottica, della meccanica e dell'algebra. L'introduzione dei quaternioni fu forse il suo contributo più importante. Lo studio della dinamica di Hamilton fu significativo per lo sviluppo dell'operatore hamiltoniano in meccanica quantistica. Hamilton mostrò il suo immenso talento in età precoce, come notò John Breinkley, astronomo e vescovo di Cloyne, nel 1823 quando Hamilton aveva diciotto anni: "Questo giovane, non dico sarà, ma è, il matematico migliore della sua età".



1.6.1 Generazione di stati coerenti

Queste ultime relazioni, eseguendo un grosso salto concettuale da una singola carica ad un sistema di cariche e correnti distribuite nello spazio, implicano che, per campi elettromagnetici molto deboli, l'energia di interazione tra la quantità di materia contenuta in un elemento di volume $d^3\mathbf{r}$ ed il campo elettromagnetico sia dato da:

$$-\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}$$

(si trascurano termini di ordine superiore in \mathbf{A}) con una energia di interazione complessiva per un volume V di materia:

$$V_{int}(t) = - \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \quad (1.179)$$

da cui si scrive:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = - \frac{\delta H}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)} \quad (1.180)$$

(intesa come derivata funzionale dell'hamiltoniana totale, dipendente in qualche modo dal potenziale vettore \mathbf{A}). Consideriamo il contributo di un singolo modo del campo elettromagnetico:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \left\{ A_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + \overline{A_{\mathbf{k}s}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right\} \quad (1.181)$$

abbiamo una energia di interazione:

$$\begin{aligned} V_{int}(t) &= - \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \left\{ A_{\mathbf{k}s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + c. c. \right\} \\ &= -\mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \cdot \left\{ \overline{\mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t)} A_{\mathbf{k}s} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + \mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t) \overline{A_{\mathbf{k}s}} e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right\} \end{aligned} \quad (1.182)$$

con $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}$ componente di Fourier della corrente (con vettore d'onda \mathbf{k}):

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t) = \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.183)$$

Considerando ora che quantisticamente il campo è un operatore quantistico, si consideri la (1.155), abbiamo che l'interazione è un operatore (tralasciamo gli indici $\mathbf{k}s$):

$$V_{int}(t) = - \left(\frac{\hbar}{2\omega\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \cdot \left\{ \overline{\mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t)} \hat{a} e^{-i\omega t} + \mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t) \hat{a}^\dagger e^{i\omega t} \right\} \quad (1.184)$$

La teoria perturbativa dipendente dal tempo ci dice che una perturbazione $V_{int}(t)$ induce in un tempo δt una variazione dello stato:

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \delta t V(t)} |\psi(t)\rangle = e^{\delta t [u(t) \hat{a}^\dagger - \overline{u(t)} \hat{a}]} |\psi(t)\rangle \quad (1.185)$$

con

$$u(t) = i \left(\frac{1}{2\hbar\omega\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{j}(t) e^{i\omega t} \quad (1.186)$$

E, se assumiamo $|\psi(t)\rangle$ ad un istante iniziale coincidente col vuoto $|0\rangle$, otteniamo uno stato coerente corrispondente all'autovalore $\alpha = u(t) \delta t$. Integrando sul tempo (tra 0 e t), a meno di un fattore di fase abbiamo che partendo dal vuoto $|0\rangle$ abbiamo all'istante t uno stato coerente $|\alpha(t)\rangle$ con

$$\alpha(t) = \int_0^t u(t') dt' \quad (1.187)$$

In pratica, pensando ad una corrente in una antenna, abbiamo che il campo elettromagnetico generato da una corrente alternata con una frequenza opportuna genera un campo elettromagnetico il cui stato quantistico è uno stato coerente.

1.6.2 L'elettrone atomico

Torniamo ora ad una singola particella carica, in particolare l'elettrone di un atomo. L'elettrone deve essere considerato un oggetto quantistico e la regola dell'accoppiamento minimale vale non solo in meccanica classica o relativistica, ma anche in meccanica quantistica. In questo caso si traduce nella regola:

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (1.188)$$

Vediamone le conseguenze quantistiche. Consideriamo l'hamiltoniana di un elettrone legato ad un atomo, la cui hamiltoniana possa essere descritta come:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.189)$$

di cui siano noti autovalori ed autostati:

$$\hat{H}_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle \quad (1.190)$$

In presenza di un campo esterno (all'atomo) con l'accoppiamento minimale abbiamo ($q = -e$):

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e \mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + V(\mathbf{r}) - e \phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.191)$$

In generale l'Hamiltoniana dipenderà dal tempo per cui dobbiamo considerare l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$\hat{H} |\psi(t)\rangle = i \hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \quad (1.192)$$

Operiamo una trasformazione (unitaria) sugli stati (rappresentati dalla funzione d'onda $\psi(\mathbf{r}, t)$):

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{i\frac{e}{\hbar} \chi(\mathbf{r}, t)} \psi'(\mathbf{r}, t) \quad (1.193)$$

Notiamo che operiamo la medesima trasformazione, con la stessa funzione χ , su tutti gli stati, e per questo risulta unitaria: un fattore di fase identico per tutti gli stati lascia inalterati i prodotti scalari, cioè la fisica del sistema. Cerchiamo l'equazione di Schrödinger per ψ' . Abbiamo:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= e^{i\frac{e}{\hbar}\chi(\mathbf{r},t)} i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} - e \frac{\partial \chi}{\partial t} e^{i\frac{e}{\hbar}\chi(\mathbf{r},t)} \psi' \\ (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}) \psi &= \psi' = e^{i\frac{e}{\hbar}\chi(\mathbf{r},t)} (-i\hbar\nabla + e(\mathbf{A} + \nabla)) \psi' \\ &= e^{i\frac{e}{\hbar}\chi(\mathbf{r},t)} (\hat{\mathbf{p}} + e(\mathbf{A} + \nabla)) \psi' \end{aligned}$$

Pertanto otteniamo una equazione di Schrödinger per ψ' :

$$\hat{H}' |\psi'\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi'\rangle}{\partial t} \quad (1.194)$$

con:

$$\hat{H}' = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}'(\mathbf{r},t))^2 + V(\mathbf{r}) - e\phi'(\mathbf{r},t) \quad (1.195)$$

$$\begin{cases} \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi \\ \phi' = \phi - \frac{\partial\chi}{\partial t} \end{cases} \quad (1.196)$$

Pertanto una trasformazione di gauge equivale ad una trasformazione unitaria degli stati. Assumiamo un gauge iniziale di radiazione:

$$\phi = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (1.197)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2 + V \quad (1.198)$$

ed un singolo modo di radiazione:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} + \text{c. c.} \quad (1.199)$$

Considerando una tipica lunghezza d'onda della radiazione λ compresa tra 400 e 700 nm e \mathbf{r} posizione dell'elettrone rispetto all'atomo ($r \sim 1\text{\AA}$) abbiamo:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} &= \frac{2\pi}{\lambda} r \ll 1 \\ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &\simeq 1 \\ \mathbf{A}(\mathbf{r},t) &\simeq \mathbf{A}_0 e^{-i\omega t} + \text{c. c.} = \mathbf{A}(t) \end{aligned}$$

Possiamo allora operare un cambio di gauge (o equivalentemente una trasformazione unitaria) scegliendo:

$$\chi(\mathbf{r},t) = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(t) \quad (1.200)$$

Abbiamo:

$$\begin{aligned}\nabla\chi &= -\mathbf{A} \\ \frac{\partial\chi}{\partial t} &= -\mathbf{r} \cdot \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)\end{aligned}$$

ottenendo una hamiltoniana:

$$\hat{H}' = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) = \hat{H}_0 - \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1.201)$$

con $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ momento di dipolo elettrico dell'atomo (dipolo elettrone-nucleo). Questa approssimazione (molto ragionevole) viene detta **approssimazione di dipolo** e giustifica le regole di selezione nelle transizioni elettroniche indotte dalla radiazione elettromagnetica.

1.6.3 Modello di Rabi

Un approccio perturbativo per l'interazione atomo-campo elettromagnetico assume che le popolazioni degli stati atomici siano essenzialmente inalterate, cioè le probabilità che l'elettrone si trovi in uno stato diverso da quello iniziale sia molto piccola. D'altra parte, con una radiazione laser abbastanza intensa ed una frequenza praticamente risonante con la differenza di energia tra due livelli elettronici, si ottiene un grosso trasferimento di popolazione tra i due stati risonanti. In questo caso la teoria perturbativa sostanzialmente fallisce, deve essere abbandonata ed occorre esaminare il problema con tecniche diverse.

Possiamo tenere in considerazione solo i due livelli coinvolti nella transizione (generalmente il fondamentale $|g\rangle$ e un eccitato $|e\rangle$ – con parità spaziale opposta al fondamentale per soddisfare le regole di selezione). Lo studio così semplificato può essere portato avanti dapprima con un approccio semiclassico utilizzando il modello di Rabi³⁴ [18], sviluppato a suo tempo per lo studio della risonanza magnetica nucleare, ed in seguito, conside-

³⁴ **Isidor Isaac Rabi** (Rymanów, Galizia, Austria-Ungheria, 29 luglio 1898 – New York City, USA, 11 gennaio 1988) è stato un fisico americano. L'opera più importante è stato lo sviluppo (negli anni '30) di un metodo per misurare le proprietà magnetiche di atomi, nuclei e molecole. Il metodo è oggi noto come risonanza magnetica nucleare, ed oltre a far meritare a Rabi il premio Nobel nel 1944, ha portato ad importanti applicazioni come l'orologio atomico, il maser, il laser, ed ad una tecnica di diagnostica medica molto importante. Il metodo di Rabi costituisce la tecnica di base nell'analisi sperimentale di fasci atomici e molecolari. Ha partecipato anche alle ricerche che hanno portato allo sviluppo della bomba atomica.



rando più correttamente una elettrodinamica quantistica, seguendo le idee di Jaynes³⁵ e Cummings³⁶.

Considerando valida l'approssimazione di dipolo, possiamo assumere una hamiltoniana per l'elettrone di un atomo (o molecola) "illuminato" da una radiazione elettromagnetica:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1.202)$$

con \mathbf{d} il momento di dipolo elettrico dell'elettrone (in pratica l'operatore posizione quantistico \mathbf{r}). Assumendo una radiazione elettromagnetica monocromatica con frequenza ω possiamo dire che l'interazione è espressa da un operatore del tipo:

$$\hat{H}_{int}(t) = \hat{V}_0 \cos \omega t \quad (1.203)$$

con $\hat{V}_0 = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0$. La frequenza ω è molto vicina alla frequenza $\omega_0 = (E_e - E_g)/\hbar$ tra due stati elettronici che indichiamo con $|e\rangle$ (eccitato) e $|g\rangle$ (fondamentale – ground). Assumendo che questi stati siano sostanzialmente gli unici coinvolti nel processo di assorbimento ed emissione possiamo dire che la funzione d'onda dell'elettrone all'istante t è data da:

$$|\psi(t)\rangle = |g\rangle e^{-iE_g t/\hbar} g(t) + |e\rangle e^{-iE_e t/\hbar} e(t) \quad (1.204)$$

con $g(t)$ ed $e(t)$ ampiezze il cui modulo quadro esprime la probabilità di trovare l'elettrone nello stato corrispondente, cioè la popolazione del livello. Abbiamo inserito esplicitamente un fattore esponenziale che esprime l'evoluzione imperturbata in assenza di campo elettrico e trascurato volutamente qualsiasi altro stato dell'elettrone (questo sostanzialmente forma il modello di Rabi).

Gli stati $|g\rangle$, $|e\rangle$ sono autostati di H_0 , mentre, per ragioni di simmetria spaziale (\mathbf{r} è dispari rispetto all'inversione spaziale $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$), possiamo assumere che \hat{V}_0 abbia elementi

³⁵ **Edwin Thompson Jaynes** (5 luglio 1922 – 30 aprile 1998) era Professore di Fisica presso l'Università di Washington a St. Louis. Si occupò principalmente di meccanica statistica e di fondamenti di probabilità ed interferenza statistica. È stato uno dei primi ad interpretare la teoria della probabilità come una estensione della logica Aristotelica.



³⁶ **Frederick W. Cummings** è un fisico teorico dell'Università della California, Riverside. È esperto in elettrodinamica quantistica delle cavità, teoria dei molti corpi e dinamica non lineare. Il suo nome è legato al modello sviluppato assieme a Jaynes, suo supervisore di dottorato.

di matrice non nulli solo tra i due stati:

$$\begin{aligned}
 H_0 |g\rangle &= |g\rangle \hbar\omega_g, & \omega_g &= \frac{E_g}{\hbar} \\
 H_0 |e\rangle &= |e\rangle \hbar\omega_e, & \omega_e &= \frac{E_e}{\hbar} \\
 \langle g|\hat{V}_0|g\rangle &= 0, & \langle g|\hat{V}_0|e\rangle &= \hbar\bar{v} \\
 \langle e|\hat{V}_0|g\rangle &= \hbar v, & \langle e|\hat{V}_0|e\rangle &= 0
 \end{aligned} \tag{1.205}$$

Possiamo allora verificare l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$i \hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \tag{1.206}$$

nel sottospazio generato da $|g\rangle$ e $|e\rangle$. Otteniamo le equazioni per le ampiezze $g(t)$ e $e(t)$ (lasciamo il calcolo come esercizio):

$$\begin{cases} i \frac{dg(t)}{dt} = \bar{v} \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} e(t) = \frac{\bar{v}}{2} \left(e^{-i(\omega_0 - \omega)t} + e^{-i(\omega_0 + \omega)t} \right) e(t) \\ i \frac{de(t)}{dt} = v \cos(\omega t) e^{+i\omega_0 t} g(t) = \frac{v}{2} \left(e^{+i(\omega_0 - \omega)t} + e^{+i(\omega_0 + \omega)t} \right) g(t) \end{cases} \tag{1.207}$$

e possiamo richiedere la condizione di normalizzazione ad ogni istante (la normalizzazione si mantiene nel tempo per la proprietà di autoaggiunzione dell'hamiltoniana):

$$|g(t)|^2 + |e(t)|^2 = 1 \tag{1.208}$$

Possiamo considerare ora che se ω è molto vicino a ω_0 , cioè il “detuning”:

$$\Delta = \omega_0 - \omega \tag{1.209}$$

è piccolo (in confronto a ω o ω_0) il fattore dipendente da $\omega_0 - \omega$ oscilla lentamente, mentre il fattore dipendente dalla somma risulta, in confronto, rapidamente oscillante, e, su tempi non troppo brevi, cioè macroscopici, il suo contributo è trascurabile. Eliminando i termini rapidamente oscillanti (compiendo cioè la cosiddetta “**rotating wave approximation**” – RWA – che qualche lettore può avere incontrato nello studio della formula aurea di Fermi; si veda il successivo esercizio per giustificare tale approssimazione nel modello di Rabi) otteniamo delle equazioni più semplici:

$$\begin{cases} i \frac{dg(t)}{dt} = \frac{\bar{v}}{2} e^{-i\Delta t} e(t) \\ i \frac{de(t)}{dt} = \frac{v}{2} e^{+i\Delta t} g(t) \end{cases} \tag{1.210}$$

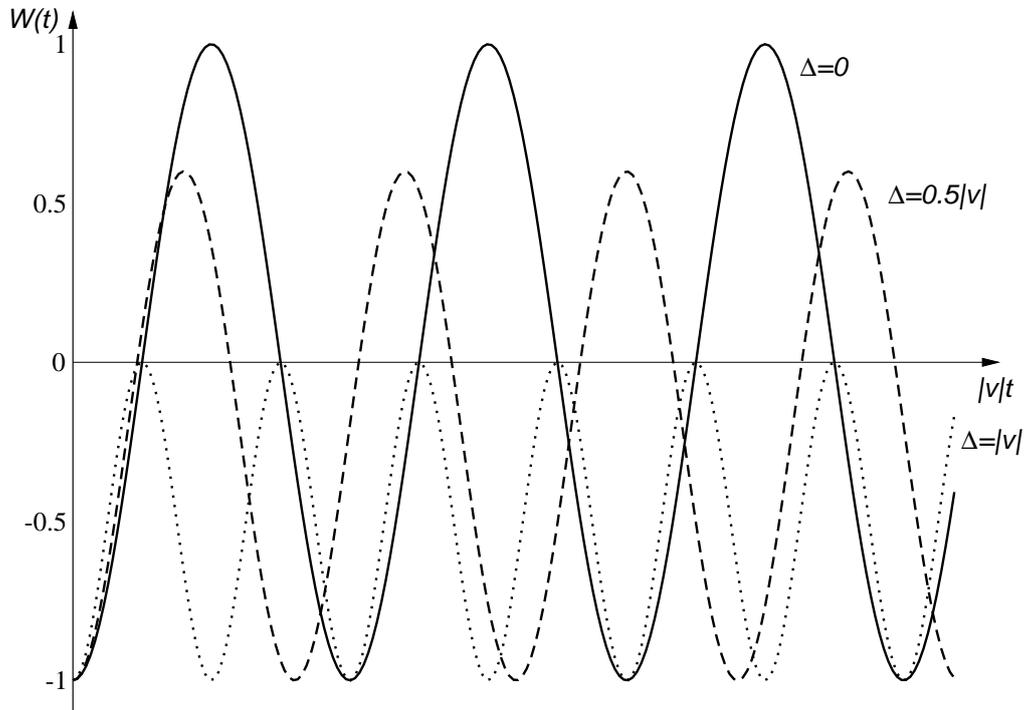


Figura 1.6: Funzione di inversione del modello di Rabi.

facilmente risolvibili. Imponendo ad esempio la condizione iniziale corrispondente all'elettrone nello stato fondamentale $|g\rangle$

$$g(0) = 1, \quad e(0) = 0 \quad (1.211)$$

abbiamo:

$$\begin{cases} g(t) = e^{-i\Delta t/2} \left[\cos(\Omega_R t/2) + i \frac{\Delta}{\Omega_R} \sin(\Omega_R t/2) \right] \\ e(t) = -i \frac{v}{\Omega_R} e^{i\Delta t/2} \sin(\Omega_R t/2) \end{cases} \quad (1.212)$$

con Ω_R **frequenza di Rabi**:

$$\Omega_R = \sqrt{|v|^2 + \Delta^2} \quad (1.213)$$

Dalla soluzione possiamo determinare le probabilità di trovare l'elettrone negli stati fondamentale ed eccitato:

$$\begin{aligned}
 P_g(t) &= |g(t)|^2 = 1 - \frac{|v|^2}{|v|^2 + \Delta^2} \sin^2(\Omega_R t/2) \\
 P_e(t) &= \frac{|v|^2}{|v|^2 + \Delta^2} \sin^2(\Omega_R t/2)
 \end{aligned}
 \tag{1.214}$$

Di solito il risultato viene espresso dalla differenza nota come **funzione di inversione atomica**:

$$W(t) = P_e(t) - P_g(t) = -\frac{\Delta^2}{|v|^2 + \Delta^2} + \frac{|v|^2}{|v|^2 + \Delta^2} \cos(\Omega_R t).
 \tag{1.215}$$

La funzione di inversione visualizza meglio l'andamento della popolazione tra i due livelli. Tenendo conto della condizione di normalizzazione abbiamo che quando $W(t) = -1$ (valore minimo) solo il livello fondamentale è occupato, mentre se $W(t) = 1$ (valore massimo) allora il livello fondamentale è vuoto e l'atomo si trova nello stato eccitato (la popolazione elettronica si è invertita). Questa condizione si verifica esattamente quando si ha una perfetta risonanza tra la frequenza della radiazione e l'energia di eccitazione atomica:

$$W(t) = -\cos(|v| t) \quad \text{quando} \quad \Delta = 0
 \tag{1.216}$$

e l'inversione di popolazione avviene ad intervalli di tempo $t = \pi/|v|$. Nella terminologia della risonanza magnetica nucleare (NMR) si parla in questo caso di trasferimento di un impulso π .

Questi trasferimenti di popolazione sono ora procedure standard per manipolare non solo stati di spin in esperimenti NMR, ma sono diventati routine ordinaria per manipolare stati atomici o ionici in esperimenti di spettroscopia laser. Sostanzialmente il procedimento consiste nel fare passare un fascio di atomi o ioni opportuni attraverso una cavità elettromagnetica, sottoponendoli alla radiazione elettromagnetica durante il loro tempo di volo (dipendente dalla velocità). In uscita la popolazione dei due livelli coinvolti può essere osservata spettroscopicamente. Gli atomi più adatti sono quelli caratterizzati dalla presenza di un elettrone, generalmente l'elettrone di valenza di un atomo alcalino, eccitato in uno stato con numero quantico principale n molto alto ($n \sim 50$). In questo modo si ottiene un valore abbastanza alto per il momento di dipolo (le estensioni spaziali degli orbitali sono elevate, per $n \sim 100$ sono paragonabili a quelle di un virus), con frequenze di transizione $\nu_0 = \omega_0/2\pi \sim 36 \text{ GHz}$, corrispondenti a lunghezze d'onda di circa 8 mm . Quest'ultimo numero determina le dimensioni richieste dalla cavità per alloggiare onde stazionarie (in un forno a microonde domestico abbiamo lunghezze d'onda di circa 12 cm).

1.6.4 Esercizio (rotating wave approximation)

Si giustifichi la “rotating wave approximation” che trascura i contributi ad alta frequenza nelle equazioni dinamiche (1.207). Con tale approssimazione si determini quindi la soluzione delle equazioni (1.210) con le condizioni iniziali (1.211).

Soluzione. Tenendo conto della condizione di normalizzazione dei coefficienti e del fatto che i termini oscillanti sono a modulo unitario, abbiamo per le derivate le limitazioni:

$$\left| \frac{dg(t)}{dt} \right| \leq |v| |e(t)| \leq |v| \sqrt{|g(t)|^2 + |e(t)|^2} = |v|$$

$$\left| \frac{de(t)}{dt} \right| \leq |v| |g(t)| \leq |v| \sqrt{|g(t)|^2 + |e(t)|^2} = |v|$$

Cioè le derivate sono funzioni limitate (come le funzioni stesse) e quindi sommabili su un qualsiasi intervallo di tempo limitato. Integrando le equazioni su un intervallo di tempo $[t_0, t]$ abbiamo:

$$ig(t) = ig(t_0) + \frac{\bar{v}}{2} \int_{t_0}^t d\tau \left(e^{-i(\omega_0 - \omega)\tau} + e^{-i(\omega_0 + \omega)\tau} \right) e(\tau)$$

$$ie(t) = ie(t_0) + \frac{v}{2} \int_{t_0}^t d\tau \left(e^{i(\omega_0 - \omega)\tau} + e^{i(\omega_0 + \omega)\tau} \right) g(\tau)$$

e, in accordo col lemma di Riemann sulle trasformate di Fourier (i vari contributi possono essere visti come trasformate di Fourier di funzioni limitate e diverse da zero solo nell'intervallo $[t_0, t]$), per grandi frequenze $\omega_0 + \omega$ il secondo termine integrato è piccolo; infatti, integrando per parti:

$$\left| \frac{\bar{v}}{2} \int_{t_0}^t d\tau e^{-i(\omega_0 + \omega)\tau} e(\tau) \right| = \frac{|v|}{2} \left| \left[i \frac{e^{-i(\omega_0 + \omega)\tau}}{\omega_0 + \omega} e(\tau) \right]_{\tau=t_0}^{\tau=t} \right.$$

$$\left. - i \int_{t_0}^t d\tau \frac{e^{-i(\omega_0 + \omega)\tau}}{\omega_0 + \omega} \frac{de(\tau)}{d\tau} \right| \leq \frac{|v|}{\omega_0 + \omega} |u(t, t_0)|$$

con u limitata. Una relazione analoga vale per $e(t)$ e il fattore $|v|/(\omega_0 + \omega)$ rende esplicito quanto possa essere trascurabile tale termine (per grandi valori di $\omega_0 + \omega$).

Consideriamo ora, con tale approssimazione le equazioni del moto effettive (1.210). La presenza del fattore di sfasamento $\exp(\pm i \Delta t)$ suggerisce la ricerca di soluzioni oscillanti del tipo:

$$\begin{cases} g(t) = a e^{i \Omega t} \\ e(t) = b e^{i (\Omega + \Delta) t} \end{cases}$$

con a, b costanti opportune. Sostituendo nelle equazioni (1.210) dobbiamo avere:

$$\begin{cases} \Omega a + \frac{\bar{v}}{2} b = 0 \\ \frac{v}{2} a + (\Omega + \Delta) b = 0 \end{cases}$$

e quindi la relazione di consistenza:

$$\Omega(\Omega + \Delta) - \frac{|v|^2}{4} = 0$$

con le soluzioni:

$$\Omega_{\pm} = -\frac{1}{2}\Delta \pm \frac{1}{2}\sqrt{|v|^2 + \Delta^2} = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}\Omega_R$$

In corrispondenza dobbiamo avere la relazione tra i coefficienti (dal sistema lineare omogeneo precedente):

$$\begin{aligned} v a + (\Delta \pm \Omega_R) b &= 0 \\ \begin{cases} a = \rho_{\pm} (\Delta \pm \Omega_R) \\ b = -\rho_{\pm} v \end{cases} \end{aligned}$$

con ρ_{\pm} costanti di normalizzazione. La soluzione generale delle equazioni (1.210) risulta quindi:

$$\begin{cases} g(t) = e^{-\frac{i}{2}\Delta t} \left[\rho_+ (\Delta + \Omega_R) e^{\frac{i}{2}\Omega_R t} + \rho_- (\Delta - \Omega_R) e^{-\frac{i}{2}\Omega_R t} \right] \\ e(t) = e^{+\frac{i}{2}\Delta t} \left[-\rho_+ v e^{\frac{i}{2}\Omega_R t} - \rho_- v e^{-\frac{i}{2}\Omega_R t} \right] \end{cases}$$

Imponendo le condizioni iniziali $g(0) = 1, e(0) = 0$ dobbiamo avere:

$$\begin{aligned} \rho_+ (\Delta + \Omega_R) + \rho_- (\Delta - \Omega_R) &= 1 \\ \rho_+ + \rho_- &= 0 \end{aligned}$$

da cui:

$$\rho_+ = \frac{1}{2\Omega_R} \quad \rho_- = -\frac{1}{2\Omega_R}$$

e si ottiene la soluzione (1.212).

1.6.5 Modello di Jaynes

Nel modello precedente il campo elettromagnetico è considerato un campo classico che da origine sostanzialmente ad un potenziale esterno all'atomo dipendente dal tempo. Sappiamo che in realtà il campo elettromagnetico è quantizzato, ha una sua dinamica quantistica che è bene inserire nello studio del sistema atomo-campo elettromagnetico. Nel caso di un'onda stazionaria, monocromatica, in una cavità, una situazione effettivamente realizzabile sperimentalmente abbastanza bene, il campo elettrico è un operatore (campo quantistico):

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{E}} &= \mathbf{e} \left(\frac{\hbar\omega}{\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\hat{a} e^{-i\omega t} + \hat{a}^\dagger e^{i\omega t} \right) \sin(kz) \\ &= \mathbf{E}_0 (\hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t))\end{aligned}\quad (1.217)$$

Assumendo valida l'approssimazione di dipolo, la coordinata z deve identificarsi con la posizione dell'atomo (il suo nucleo).

Ricordiamo che l'espressione data per il campo elettrico vale in rappresentazione di Heisenberg, e se vogliamo operare nella usuale rappresentazione di Schrödinger, in cui sono gli stati ad evolvere nel tempo, mentre gli operatori sono generalmente indipendenti dal tempo (a meno di dipendenze esplicite esterne all'evoluzione intrinseca), il campo elettrico è rappresentato dall'operatore:

$$\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{E}_0 (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (1.218)$$

ed occorre considerare nella hamiltoniana un termine energetico che fornisca la dinamica dipendente da tali operatori.

Possiamo quindi sostituire l'espressione precedente per l'interazione tra radiazione e atomo un'espressione del tipo:

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} V_0 (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (1.219)$$

Tenendo conto dell'espansione in esponenziali precedente, inseriamo esplicitamente un fattore $1/2$ nella definizione, con V_0 operatore (sostanzialmente il dipolo elettrico nella direzione del campo elettrico) agente sugli stati elettronici, che assumiamo sempre $|g\rangle$ e $|e\rangle$ con una differenza di energia $\hbar\omega_0$.

È conveniente introdurre (notazioni di Dirac) gli operatori di transizione atomici:

$$\hat{\sigma}_+ = |e\rangle\langle g|, \quad \hat{\sigma}_- = |g\rangle\langle e| = \hat{\sigma}_+^\dagger \quad (1.220)$$

e l'operatore di inversione:

$$\hat{\sigma}_3 = |e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g| \quad (1.221)$$

che soddisfano le stesse regole di commutazione delle matrici di Pauli³⁷:

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_-] &= \hat{\sigma}_3 \\ [\hat{\sigma}_3, \hat{\sigma}_\pm] &= \pm 2 \hat{\sigma}_\pm \end{aligned} \quad (1.222)$$

In questo modo possiamo scrivere:

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \hbar (v \hat{\sigma}_+ + \bar{v} \hat{\sigma}_-) (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (1.223)$$

L'hamiltoniana imperturbata \hat{H}_0 sarà composta da una hamiltoniana atomica \hat{H}_A relativa ai due livelli $|g\rangle, |e\rangle$, a cui va aggiunta una hamiltoniana per la dinamica degli stati fotonici: $\hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_F$. Scegliendo come livello zero di energia dell'atomo il valore intermedio tra i due livelli coinvolti, possiamo scrivere:

$$\hat{H}_A = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \hat{\sigma}_3 \quad (1.224)$$

e per il campo di radiazione:

$$\hat{H}_F = \hbar \omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.225)$$

Lo spazio di Hilbert che descrive il sistema è più complesso di quello del modello di Rabi. Dobbiamo considerare anche i possibili stati quantistici del campo, che possiamo assumere descritti dagli stati di Fock a n fotoni, per cui abbiamo una base (infinita) di stati:

$$\{ |g, n\rangle = |g\rangle_A \otimes |n\rangle_F, |e, n\rangle = |e\rangle_A \otimes |n\rangle_F, n = 0, 1, 2, \dots \} \quad (1.226)$$

Prima di mettere insieme i vari pezzi possiamo considerare la rotating wave approximation, ragionando direttamente sugli operatori (pensati dipendenti dal tempo con l'evoluzione regolata dall'hamiltoniana imperturbata). Studiando le equazioni del moto di Heisenberg per gli operatori:

$$\frac{d\hat{O}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{O}]$$

³⁷ **Wolfgang Ernst Pauli** (Vienna, 25 aprile 1900 – Zurigo, 15 dicembre 1958) è stato un fisico austriaco. Fu fra i padri fondatori della meccanica quantistica. Suo è il principio di esclusione nel 1924, per il quale vinse il Premio Nobel nel 1945, secondo il quale due elettroni in un atomo non possono avere tutti i numeri quantici uguali. Nel 1926, dopo la pubblicazione da parte di Heisenberg del formalismo matriciale della teoria quantistica, Pauli lo utilizzò per derivare lo spettro dell'atomo di idrogeno. Nel 1927 introdusse le matrici di Pauli come basi per le operazioni sugli spin: questo lavoro influenzò Dirac e l'omonima equazione sugli elettroni relativistici. Nel 1940 dimostra il teorema sulla statistica degli spin, che stabilisce che una particella a spin semi-intero è un fermione, mentre una a spin intero un bosone.



abbiamo:

$$\begin{aligned}\hat{a}(t) &= \hat{a} e^{-i\omega t}, & \hat{a}^\dagger(t) &= \hat{a}^\dagger e^{i\omega t}. \\ \hat{\sigma}_\pm(t) &= \hat{\sigma}(0) e^{\pm i\omega_0 t}\end{aligned}$$

per cui considerando i vari termini che contribuiscono a H_{int} :

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_+ \hat{a} &\sim e^{i(\omega_0 - \omega)t} & \hat{\sigma}_- \hat{a}^\dagger &\sim e^{-i(\omega_0 - \omega)t} \\ \hat{\sigma}_+ \hat{a}^\dagger &\sim e^{i(\omega_0 + \omega)t} & \hat{\sigma}_- \hat{a} &\sim e^{-i(\omega_0 + \omega)t}\end{aligned}$$

Per $\omega_0 \approx \omega$ i due termini ultimi sono rapidamente oscillanti rispetto agli altri due, corrispondono a transizioni che violano pesantemente la conservazione dell'energia, e darebbero luogo, in una teoria perturbativa dipendente dal tempo a denominatori contenenti $\omega_0 + \omega$ trascurabili. Possiamo assumere valida la rotating wave approximation ed eliminare i corrispondenti termini dall'interazione. In questo modo abbiamo una hamiltoniana:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \hat{\sigma}_3 + \hbar \omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \hbar (v \hat{\sigma}_+ \hat{a} + \bar{v} \hat{\sigma}_- \hat{a}^\dagger) \quad (1.227)$$

che definisce il modello detto di Jaynes-Cummings.

Notiamo che l'hamiltoniana agisce in maniera abbastanza semplice nella base di stati di Fock:

$$\hat{H} |g, 0\rangle = -\frac{1}{2} \hbar \Delta |g, 0\rangle, \quad \Delta = \omega_0 - \omega \quad (1.228)$$

mentre, per $n = 1, 2, \dots$:

$$\begin{cases} \hat{H} |g, n\rangle = \hbar \left(n\omega - \frac{1}{2} \Delta \right) |g, n\rangle + \frac{1}{2} \hbar v \sqrt{n} |e, n-1\rangle \\ \hat{H} |e, n-1\rangle = \hbar \left(n\omega + \frac{1}{2} \Delta \right) |e, n-1\rangle + \frac{1}{2} \hbar \bar{v} \sqrt{n} |g, n\rangle \end{cases} \quad (1.229)$$

Possiamo allora decomporre lo spazio di Hilbert in sottospazi ortogonali:

$$\begin{aligned}L_0 &= \text{Span}\{|g, 0\rangle\}, \\ L_n &= \text{Span}\{|g, n\rangle, |e, n-1\rangle\}, \quad n = 1, 2, \dots\end{aligned} \quad (1.230)$$

ed in ogni sottospazio L_n abbiamo una hamiltoniana rappresentata da una matrice 2×2 :

$$H_n = \hbar \begin{pmatrix} n\omega - \frac{1}{2} \Delta & \frac{1}{2} \bar{v} \sqrt{n} \\ \frac{1}{2} v \sqrt{n} & n\omega + \frac{1}{2} \Delta \end{pmatrix} \quad (1.231)$$

con autovalori:

$$E_{\pm n} = n \hbar \omega \pm \frac{1}{2} \hbar \Omega_n \quad (1.232)$$

con le frequenze (dette sempre di Rabi):

$$\Omega_n = \sqrt{\Delta^2 + |v|^2 n}, \quad (\Delta = \omega_0 - \omega) \quad (1.233)$$

Vediamo quindi che la differenza di energia $\hbar\Delta$ tra gli stati “nudi” (“bare” in inglese) $|g, n\rangle, |e, n-1\rangle, n = 1, 2, \dots$, che sono degeneri con un tuning perfetto tra radiazione ed energia di eccitazione, diventa $\hbar\Omega_n$, sempre non nullo se l'accoppiamento v è non nullo. Gli stati “vestiti” (“dressed” in inglese) sono gli autostati (normalizzati):

$$\begin{aligned} |n, -\rangle &= |g, n\rangle \sqrt{\frac{\Omega_n + \Delta}{2\Omega_n}} - |e, n-1\rangle \frac{v}{|v|} \sqrt{\frac{\Omega_n - \Delta}{2\Omega_n}} \\ |n, +\rangle &= |g, n\rangle \sqrt{\frac{\Omega_n - \Delta}{2\Omega_n}} + |e, n-1\rangle \frac{v}{|v|} \sqrt{\frac{\Omega_n + \Delta}{2\Omega_n}} \end{aligned} \quad (1.234)$$

Il sottospazio L_0 risulta unidimensionale e quindi abbiamo, da solo, l'autostato $|g, 0\rangle$ con energia $-\hbar\omega_0/2$. Possiamo fare l'identificazione:

$$|g, 0\rangle = |0, -\rangle, \quad E_{-0} = -\frac{1}{2} \hbar\Delta = -\frac{1}{2} \hbar\Omega_0 \quad (1.235)$$

Possiamo quindi studiare l'evoluzione temporale, la soluzione generale dell'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo risulta:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[|n, -\rangle \alpha_n e^{-i E_{-n} t} + |n, +\rangle \beta_n e^{-i E_{+n} t} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} |\psi_n(t)\rangle \quad (1.236)$$

con α_n, β_n (con la convenzione $\beta_0 = 0$), determinabili dalla condizione iniziale al tempo $t = 0$, e $|\psi_n(t)\rangle$ componente nel sottospazio L_n .

Consideriamo ora la funzione di inversione $W(t)$, che è data dal valore medio dell'operatore $\hat{\sigma}_3$. Sapendo che possiamo esprimere gli stati “nudi” tramite quelli “vestiti”:

$$\begin{aligned} |g, n\rangle &= +|n, -\rangle \sqrt{\frac{\Omega_n + \Delta}{2\Omega_n}} + |n, +\rangle \sqrt{\frac{\Omega_n - \Delta}{2\Omega_n}} \\ |e, n-1\rangle &= -|n, -\rangle \frac{\bar{v}}{|v|} \sqrt{\frac{\Omega_n - \Delta}{2\Omega_n}} + |n, +\rangle \frac{\bar{v}}{|v|} \sqrt{\frac{\Omega_n + \Delta}{2\Omega_n}} \end{aligned} \quad (1.237)$$

abbiamo (lo si veda come esercizio):

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_3 |n, -\rangle &= -|n, -\rangle \frac{\Delta}{\Omega_n} - |n, +\rangle \frac{|v|\sqrt{n}}{\Omega_n} \\ \hat{\sigma}_3 |n, +\rangle &= -|n, -\rangle \frac{|v|\sqrt{n}}{\Omega_n} + |n, +\rangle \frac{\Delta}{\Omega_n} \end{aligned} \quad (1.238)$$

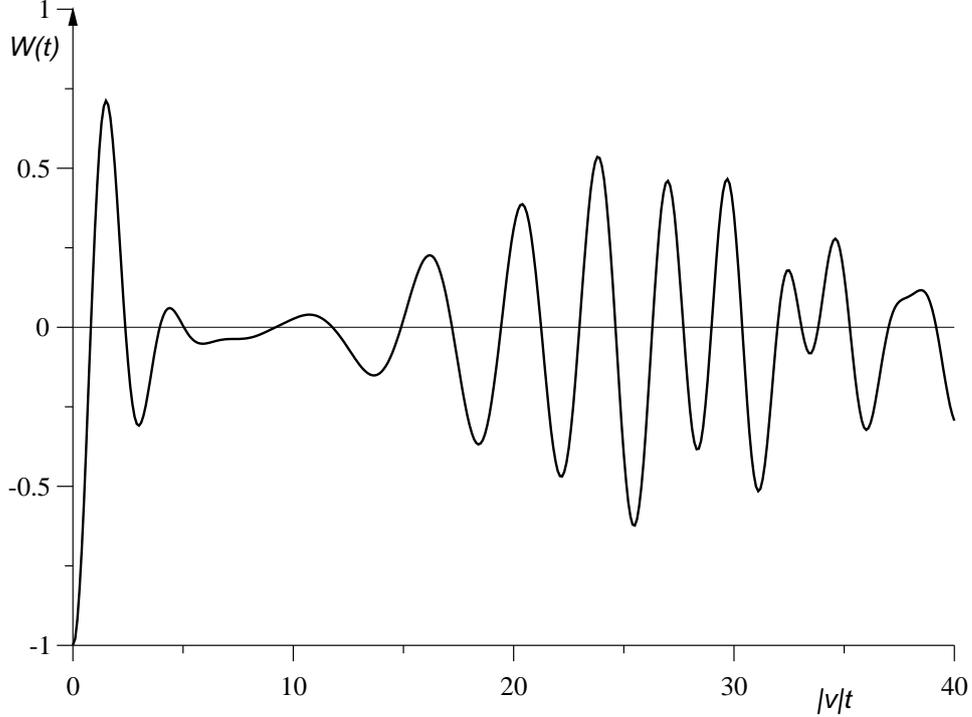


Figura 1.7: Funzione di inversione atomica del modello di Jaynes. Il campo è inizialmente in uno stato coerente con $\bar{n} = 4$, e il detuning è nullo.

Possiamo allora calcolare il valore medio di $\hat{\sigma}_3$ sugli stati $|\psi_n(t)\rangle$:

$$W_n(t) = \langle \psi_n(t) | \hat{\sigma}_3 | \psi_n(t) \rangle = \frac{\Delta}{\Omega_n} (|\beta_n|^2 - |\alpha_n|^2) - \frac{|v|\sqrt{n}}{\Omega_n} (\bar{\alpha}_n \beta_n e^{-i\Omega_n t} + \bar{\beta}_n \alpha_n e^{+i\Omega_n t}) \quad (1.239)$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$ e per $n = 0$ abbiamo $W_0(t) = -|\alpha_0|^2$.

Pertanto se assumiamo uno stato iniziale con l'atomo nello stato fondamentale assieme a n fotoni:

$$|\psi(t=0)\rangle = |g, n\rangle, \quad \alpha_n = \sqrt{\frac{\Omega_n + \Delta}{2\Omega_n}}, \quad \beta_n = \sqrt{\frac{\Omega_n - \Delta}{2\Omega_n}}.$$

ritroviamo le oscillazioni di Rabi:

$$W_n(t) = -\frac{\Delta^2}{\Omega_n^2} - \frac{|v|^2 n}{\Omega_n^2} \cos \Omega_n t. \quad (1.240)$$

Se, più realisticamente lo stato iniziale è una combinazione lineare di stati di Fock con l'atomo nello stato fondamentale:

$$|\psi(t=0)\rangle = |g\rangle_A \otimes |\psi\rangle_F = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |g, n\rangle$$

allora tutte le funzioni $W_n(t)$ vanno moltiplicate per $|c_n|^2$ e sommate:

$$W(t) = -|c_0|^2 - \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 \left(\frac{\Delta^2}{\Omega_n^2} + \frac{|v|^2 n}{\Omega_n^2} \cos \Omega_n t \right)$$

e, se assumiamo una luce "classica" con uno stato quantistico espresso da uno stato coerente $|\alpha\rangle$, con $|\alpha|^2 = \bar{n}$, numero medio di fotoni, abbiamo:

$$c_n = e^{-|\alpha|^2/2} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}$$

$$W(t) = -e^{-\bar{n}} - e^{-\bar{n}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\bar{n}^n}{n!} \left(\frac{\Delta^2}{\Omega_n^2} + \frac{|v|^2 n}{\Omega_n^2} \cos \Omega_n t \right)$$

Un esempio con $\Delta = 0$ e $\bar{n} = 4$ è mostrato in Fig. 1.7.

Capitolo 2.

Seconda quantizzazione

2.1 Motivazione

Nel precedente capitolo abbiamo trattato una teoria di campo convenientemente rappresentata nel linguaggio della **seconda quantizzazione**, cioè un formalismo basato sull'algebra di certi operatori \hat{a}_k , detti anche **operatori ladder**. La terminologia “seconda quantizzazione” può risultare fuorviante. Storicamente, questa terminologia era motivata dall'osservazione che l'algebra di tali operatori favorisce una interpretazione delle eccitazioni quantistiche come unità discrete “quantizzate” assimilabili a “particelle”. In realtà non ci sono due step successivi di quantizzazione nella meccanica quantistica, sia di singola particella che di molte particelle, quello di cui stiamo parlando è fondamentalmente un formalismo, adattato a particolari problemi, della “*prima e unica quantizzazione*” della teoria. Possiamo individuare due caratteristiche importanti: in primo luogo la seconda quantizzazione fornisce una maniera compatta di rappresentare lo spazio delle eccitazioni di un sistema; secondo, le proprietà degli operatori “ladder” sono codificate in un insieme semplice di regole di commutazione, tramite cui si può lavorare anche senza conoscere i dettagli della rappresentazione esplicita dello spazio di Hilbert degli stati.

A parte un certo fascino estetico, queste osservazioni sarebbero di scarsa importanza se non fosse per il fatto che la formulazione può essere generalizzata in una maniera altamente efficiente alla meccanica quantistica di molti corpi o a molti gradi di libertà. La seconda quantizzazione può essere considerata la prima delle pietre d'angolo su cui è stata costruita la teoria quantistica dei campi. Per questo motivo in letteratura è possibile trovare introduzioni molto estensive ed accurate e in queste note procediamo in una maniera pragmatica (vedi [19]), introducendo gli elementi di base e discutendo le versioni “secondo-quantizzate” degli operatori usuali della meccanica quantistica. Il lettore interessato può trovare ad esempio una buona esposizione pedagogica nel libro di Negele e Orland [20].

2.1.1 Prima quantizzazione

Iniziamo la discussione ricordando alcune nozioni fondamentali per trattare sistemi quantistici di molte particelle identiche, nella formulazione tradizionale delle funzioni d'onda simmetriche o antisimmetriche. Consideriamo un sistema *ortonormale* di stati $|\lambda\rangle$ di singola particella, ad esempio gli autostati di una opportuna Hamiltoniana H che descrive una singola particella:

$$H |\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\lambda\rangle,$$

con ϵ_λ autovalori. Questi stati sono una base per uno spazio di Hilbert \mathcal{H} (di particella singola) e con le corrispondenti funzioni d'onda (“rappresentazione delle coordinate”)

$$\psi_\lambda(x) = \langle x|\lambda\rangle$$

possiamo costruire la funzione d'onda di due particelle, tenendo conto del loro carattere fermionico¹ (F) o bosonico² (B), “popolando” due livelli λ_1, λ_2 (per ora assumiamo $\lambda_1 \neq \lambda_2$):

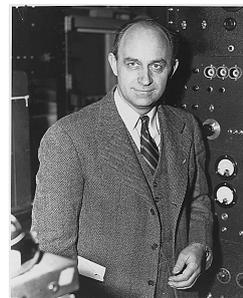
$$\begin{aligned}\psi_F(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\lambda_1}(x_1) \psi_{\lambda_2}(x_2) - \psi_{\lambda_2}(x_1) \psi_{\lambda_1}(x_2)) , \\ \psi_B(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\lambda_1}(x_1) \psi_{\lambda_2}(x_2) + \psi_{\lambda_2}(x_1) \psi_{\lambda_1}(x_2)) .\end{aligned}$$

Usando notazioni di Dirac, gli stati $|\lambda_1, \lambda_2\rangle_{F(B)}$ corrispondenti alle due funzioni sopra possono essere presentati come:

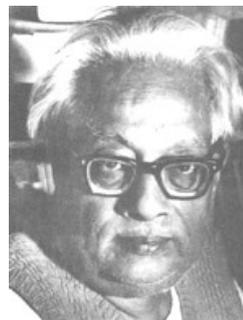
$$|\lambda_1, \lambda_2\rangle_{F(B)} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\lambda_1\rangle \otimes |\lambda_2\rangle + \zeta |\lambda_2\rangle \otimes |\lambda_1\rangle) , \quad (2.1)$$

con $\zeta = -1$ per i fermioni e $\zeta = 1$ per i bosoni.

¹ **Enrico Fermi** (Roma, 29 settembre 1901 - Chicago, 29 novembre 1954) è stato un fisico italiano naturalizzato statunitense del XX secolo tra i più noti al mondo, principalmente per i suoi studi teorici e sperimentali nell'ambito della meccanica quantistica. Sono celebri, tra l'altro, la sua teoria del decadimento β , la statistica quantistica di Fermi-Dirac, i risultati concernenti le interazioni nucleari dei neutroni (che gli valsero il Premio Nobel per la fisica nel 1938), la scoperta di nuovi elementi radioattivi (il fermio è così chiamato in suo onore). Enrico Fermi inoltre progettò e guidò la costruzione del primo reattore nucleare a fissione, che produsse la prima reazione nucleare a catena controllata. Fu uno dei direttori tecnici del Progetto Manhattan che portò alla realizzazione della bomba atomica. L'attività vulcanica di Fermi si è manifestata in molti campi della fisica, ed egli è universalmente riconosciuto come uno dei più grandi scienziati di sempre.



² **Satyendra Nath Bose** o Satyendranath Bose (Calcutta, 1 gennaio 1894 - Calcutta, 4 febbraio 1974) è stato un fisico teorico indiano, originario del Bengali, specializzato in fisica matematica, famoso per aver introdotto la statistica delle particelle elementari indistinguibili ora chiamate bosoni (in suo onore). Mentre era all'Università di Dacca, Bose scrisse un breve articolo nel quale descriveva l'effetto fotoelettrico. Questo articolo era basato su una lezione-conferenza che egli aveva tenuto riguardo la catastrofe ultravioletta. Durante questa conferenza, nella quale egli intendeva mostrare ai suoi studenti che la teoria prevedeva risultati in disaccordo con i risultati sperimentali, Bose fece un imbarazzante errore di statistica che forniva invece una predizione corretta. Le riviste di Fisica rifiutarono di pubblicare l'articolo, sostenendo che egli aveva presentato un semplice errore. Scoraggiato, scrisse ad Albert Einstein, che intuì il sorgere di nuove idee e convinse, con la sua influenza, la comunità dei fisici.



Notiamo che la simmetrizzazione delle funzioni d'onda è imposta dalla indistinguibilità quantistica delle particelle (non possiamo assegnare gli stati alle specifiche particelle, ma solamente dire che una è nello stato λ_1 e l'altra nello stato λ_2).

Se $\lambda_1 = \lambda_2$, nel caso di fermioni lo stato ψ_F risulta nullo, non accettabile fisicamente, verificando quindi il principio di esclusione di Pauli (due fermioni non possono occupare lo stesso stato), mentre nel caso di bosoni, lo stato ψ_B risulta accettabile ma la normalizzazione è errata. Più in generale, uno stato di N particelle identiche può essere espresso nella forma:

$$|\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\lambda} n_{\lambda}!}} \sum_{\mathcal{P}} \zeta^{|\mathcal{P}|} |\psi_{\mathcal{P}(\lambda_1)}\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_{\mathcal{P}(\lambda_N)}\rangle, \quad (2.2)$$

dove la somma è estesa a tutte le permutazioni \mathcal{P} dell'insieme dei numeri quantici $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$, $|\mathcal{P}|$ indica la parità della permutazione \mathcal{P} e n_{λ} il numero di particelle nello stato λ (quante volte compare λ nell'insieme $\{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$). Notiamo che ora i numeri quantici non sono più necessariamente distinti nel caso di bosoni, ed il fattore di normalizzazione è corretto, mentre nel caso di fermioni i numeri quantici sono necessariamente distinti (pena l'annullarsi dello stato) e i numeri di occupazione n_{λ} risultano solo 0 o 1 ($0! = 1! = 1$). Lo stato (2.2) presenta le proprietà di simmetria giuste rispetto allo scambio di due particelle:

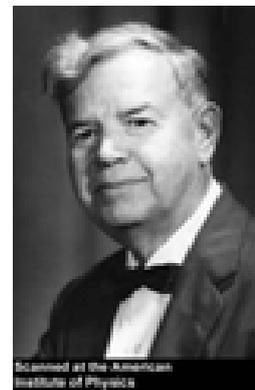
$$|\lambda_2, \lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \zeta |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle. \quad (2.3)$$

Nel caso di fermioni la funzione d'onda corrispondente viene anche chiamata **determinante di Slater**³, mentre per i bosoni costituisce un **permanente** (dalla “permanenza” del segno nella somma sulle permutazioni). Infine notiamo che sarà utile assumere che i numeri quantici $\{\lambda_j\}$ che definiscono lo stato $|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle$ siano ordinati secondo qualche convenzione. Ogni stato inizialmente non ordinato può essere sempre ricondotto ad uno ordinato al costo, al massimo, di un cambio di segno.

Possiamo capire che lavorare con una rappresentazione esplicita degli stati (2.2) presenta alcuni inconvenienti:

- Ci vuole poca immaginazione per capire che qualsiasi calcolo pratico di proprietà fisiche risulta complicato. Ad esempio, per calcolare un overlap tra due stati occorre valutare a priori $(N!)^2$ differenti prodotti scalari di singola particella.

³ **John Clark Slater** (Oak Park, Illinois, 22 dicembre 1900 – Sanibel Island, Florida, 25 luglio 1976) fu un preminente fisico e chimico teorico statunitense, che fornì importanti contributi nella teoria della struttura elettronica di atomi, molecole e solidi.



- La rappresentazione è pensata per problemi con un numero fissato di particelle N . Sappiamo dalla meccanica statistica che per sistemi con N molto grande ($\sim 10^{23}$) è spesso più conveniente lavorare in un formalismo gran-canonico con N variabile.
- In connessione con la precedente osservazione, possiamo porci domande del tipo: cosa succede se “iniettiamo” nel sistema una particella in una data posizione e istante (x_1, t_1) , e la “annichiamo” in una posizione diversa e un tempo successivo (x_2, t_2) . Idealmente, è utile operare con una rappresentazione che permetta tali processi intuitivi. Si vorrebbe un formalismo che permetta di “controllare” i numeri quantici delle singole “quasi-particelle” piuttosto che l’intricato insieme dei numeri quantici complessivi di tutto il sistema.

La formulazione in “seconda quantizzazione” rimuove queste difficoltà in maniera elegante ed efficiente.

2.2 Apparato della seconda quantizzazione

Tecnicamente, l'arena di base dove ha luogo la meccanica quantistica di N particelle identiche è lo spazio prodotto (tensoriale):

$$\mathcal{H}^N = \underbrace{\mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}}_N,$$

di N copie di un medesimo spazio di Hilbert \mathcal{H} . Il principio di indistinguibilità restringe tale spazio al sottospazio degli stati totalmente simmetrici (nel caso di bosoni) o antisimmetrici (nel caso di fermioni) rispetto alle permutazioni delle particelle, che indichiamo con \mathcal{F}_N :

$$\mathcal{F}_N = \mathfrak{S}_N (\mathcal{H}^N),$$

dove con \mathfrak{S}_N indichiamo l'operazione di simmetrizzazione o antisimmetrizzazione totale rispetto alle permutazioni delle N particelle.

La **seconda quantizzazione** si ottiene associando ad ogni stato di base di singola particella $|\lambda\rangle$ un **operatore di creazione** a_λ^\dagger tramite la sua azione sugli stati (2.2):

$$\boxed{a_\lambda^\dagger |\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \sqrt{n_\lambda + 1} |\lambda, \lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle}, \quad (2.4)$$

con n_λ numero di occupazione dello stato $|\lambda\rangle$ in $|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle$. Fisicamente l'operatore a_λ^\dagger aggiunge una particella con i numeri quantici λ allo stato su cui opera e, insita nella sua definizione, comporta automaticamente la simmetrizzazione (o antisimmetrizzazione) dello stato. Notiamo che, nel caso di fermioni, abbiamo effettivamente:

$$a_\lambda^\dagger |\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \begin{cases} |\lambda, \lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle & \text{se } \lambda \text{ non è presente in } \lambda_1, \dots, \lambda_N \\ 0 & \text{se } \lambda \text{ è presente in } \lambda_1, \dots, \lambda_N. \end{cases}$$

In realtà gli operatori a_λ^\dagger non operano *all'interno* di uno spazio \mathcal{F}_N , ma piuttosto operano tra lo spazio \mathcal{F}_N e lo spazio \mathcal{F}_{N+1} :

$$a_\lambda^\dagger : \mathcal{F}_N \longrightarrow \mathcal{F}_{N+1},$$

per completare l'opera, conviene definire uno **stato vuoto** $|0\rangle$, che rappresenta uno stato con zero particelle (e genera uno spazio uni-dimensionale \mathcal{F}_0), da non confondersi con il vettore nullo, ed estendere la definizione (2.4):

$$a_\lambda^\dagger |0\rangle = |\lambda\rangle. \quad (2.5)$$

Gli operatori a_λ^\dagger sono allora effettivi operatori in uno spazio che non specifica il numero di particelle effettive, il cosiddetto **spazio di Fock**:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 \oplus \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \oplus \cdots = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{F}_N. \quad (2.6)$$

Utilizzando tali operatori abbiamo allora che:

$$\boxed{|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} a_{\lambda_1}^\dagger \cdots a_{\lambda_N}^\dagger |0\rangle.} \quad (2.7)$$

Risulta conveniente cambiare leggermente le notazioni. Invece di indicare gli stati (2.7) con “parole da N lettere”, possiamo stabilire un ordinamento dei “livelli” λ e codificare i medesimi stati specificando, senza ridondanze, i numeri n_λ di particelle nei vari stati λ distinti (possiamo usare indici interi per gli stati):

$$|\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle, \quad N = \sum_j n_j.$$

Questo definisce la **rappresentazione dei numeri di occupazione**, e possiamo ridefinire gli operatori di creazione a_j^\dagger :

$$\boxed{a_j^\dagger |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle \equiv \zeta^{s_j} \sqrt{n_j + 1} |n_1, \dots, n_j + 1, \dots\rangle, \quad s_j = \sum_{k=1}^{j-1} n_k.} \quad (2.8)$$

gli stati (2.7) possono essere espressi come:

$$\boxed{|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{(a_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{(a_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \cdots |0\rangle = \prod_j \frac{(a_j^\dagger)^{n_j}}{\sqrt{n_j!}} |0\rangle,} \quad (2.9)$$

e sono detti **stati di Fock**. Ribadiamo che non abbiamo cambiato gli stati, è solo un cambio di notazioni, stabilendo anche una regola univoca di ordinamento. Perdiamo l'intuizione delle proprietà di simmetria o antisimmetria, che viene recuperata dalla prescrizione di segno ζ^s nella riformulazione degli operatori a_j^\dagger (nel caso di fermioni i numeri di occupazione possibili sono 0 e 1). Inoltre, non abbiamo più bisogno di specificare a priori il numero di particelle, che è valutabile dalla somma dei numeri di occupazione:

$$N = \sum_j n_j, \quad (2.10)$$

e gli stati di Fock (2.9) forniscono una base univoca per tutto lo spazio di Fock \mathcal{F} .

Gli operatori a_j^\dagger non sono autoaggiunti, e possiamo determinare i corrispondenti operatori aggiunti, che indicheremo con a_j , detti **operatori di distruzione**. Si può vedere che l'azione di tali operatori risulta:

$$\boxed{a_j |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle = \zeta^{s_j} \sqrt{n_j} |n_1, \dots, n_j - 1, \dots\rangle, \quad s_j = \sum_{k=1}^{j-1} n_k.} \quad (2.11)$$

e, in particolare:

$$\boxed{a_j |0\rangle = 0.} \quad (2.12)$$

Gli operatori a_j agiscono in senso contrario rispetto agli operatori di creazione, in quanto trasformano \mathcal{F}_N in \mathcal{F}_{N-1} , e, non esistendo un precedente di \mathcal{F}_0 , il vuoto viene “annichilato” dagli operatori a_j , detti per questo anche **operatori di annichilazione**.

La simmetria, o antisimmetria, degli stati viene espressa dalle proprietà algebriche degli **operatori ladder** a_j, a_j^\dagger . Introducendo i **commutatori**:

$$[A, B]_\pm \equiv AB \pm BA, \quad (2.13)$$

abbiamo che gli operatori di creazione e distruzione devono soddisfare le relazioni:

$$\boxed{[a_j, a_k^\dagger]_{-\zeta} = \delta_{jk}, \quad [a_j, a_k]_{-\zeta} = 0, \quad [a_j^\dagger, a_k^\dagger]_{-\zeta} = 0.} \quad (2.14)$$

Vista la complessità dello spazio di Fock, la semplicità di tali relazioni è sorprendente e risulta anche molto potente. Ricordiamo che i commutatori usuali della meccanica quantistica sono un caso particolare delle (2.13):

$$[A, B] = [A, B]_- = AB - BA.$$

Nel caso dei fermioni, le regole di commutazione, sono dette anche di **anticommutazione**, e definiscono l'**anticommutatore** denotato anche con:

$$\{A, B\} = [A, B]_+ = AB + BA,$$

e **non** sono intuitivamente poste in analogia con le parentesi di Poisson della meccanica “classica” (forse perchè lo spin intrinseco di una particella non è interpretabile propriamente come una proprietà classica).

2.2.1 Cambio di base

Per porre le basi di una riformulazione della meccanica quantistica occorre mettere a punto alcuni aspetti pratici. Vediamo quindi come operare quando cambiamo base per una descrizione dello spazio di singola particella \mathcal{H} , passando da una base $\{|\lambda\rangle\}$ a un'altra $\{|\tilde{\lambda}\rangle\}$. (In questa sezione non useremo gli interi per identificare gli elementi di una data base di singola particella.)

Usando la risoluzione dell'identità:

$$\sum_{\lambda} |\lambda\rangle\langle\lambda| = 1$$

abbiamo:

$$|\tilde{\lambda}\rangle = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle\langle\lambda|\tilde{\lambda}\rangle,$$

e, ricordando la (2.5), possiamo dedurre le corrispondenti leggi di trasformazione per gli operatori:

$$\boxed{a_{\tilde{\lambda}}^{\dagger} = \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} \langle \lambda | \tilde{\lambda} \rangle, \quad a_{\tilde{\lambda}} = \sum_{\lambda} \langle \tilde{\lambda} | \lambda \rangle a_{\lambda}.} \quad (2.15)$$

Sfruttando il fatto che i vettori $|\tilde{\lambda}\rangle$ sono una base abbiamo che le relazioni di commutazione vengono mantenute:

$$\begin{aligned} [a_{\tilde{\lambda}}, a_{\tilde{\lambda}'}^{\dagger}]_{-\zeta} &= \sum_{\lambda, \lambda'} \langle \tilde{\lambda} | \lambda \rangle \langle \lambda' | \tilde{\lambda}' \rangle [a_{\lambda}, a_{\lambda'}^{\dagger}] = \sum_{\lambda, \lambda'} \langle \tilde{\lambda} | \lambda \rangle \langle \lambda' | \tilde{\lambda}' \rangle \delta_{\lambda \lambda'} \\ &= \sum_{\lambda} \langle \tilde{\lambda} | \lambda \rangle \langle \lambda | \tilde{\lambda}' \rangle = \langle \tilde{\lambda} | \tilde{\lambda}' \rangle = \delta_{\tilde{\lambda} \tilde{\lambda}'} \end{aligned}$$

ed analogamente sono verificate le altre regole di commutazione. Si dice, in analogia con la meccanica classica, che le trasformazioni (2.15) sono **canoniche**.

Tali relazioni possono essere generalizzate per definire un operatore di creazione (e distruzione) associato ad un qualsiasi stato $|\tilde{\lambda}\rangle$ dello spazio \mathcal{H} (lasciamo al lettore la valutazione delle regole di commutazione tra operatori associati a stati diversi, non necessariamente elementi di una base ortonormale). In molte applicazioni si opera con un insieme continuo di numeri quantici (come ad esempio le coordinate di posizione) e le relazioni sopra sono generalizzate a tali casi. Ad esempio, se possiamo formulare una rappresentazione delle coordinate degli stati $|\lambda\rangle$, cioè le funzioni d'onda:

$$\psi_{\lambda}(x) = \langle x | \lambda \rangle,$$

le (2.15) vengono a definire un **campo quantistico** (ad ogni punto dello spazio x associamo un "oggetto matematico"):

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(x) &= \sum_{\lambda} a_{\lambda} \psi_{\lambda}(x) = \sum_{\lambda} \langle x | \lambda \rangle a_{\lambda}, \\ \hat{\psi}^{\dagger}(x) &= \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} \psi_{\lambda}^*(x) = \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} \langle \lambda | x \rangle. \end{aligned} \quad (2.16)$$

La formale completezza degli stati $|x\rangle$ comporta allora le regole di commutazione:

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(x), \hat{\psi}^{\dagger}(x')]_{-\zeta} &= \delta(x - x'), \\ [\hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x')]_{-\zeta} &= 0, \quad [\hat{\psi}^{\dagger}(x), \hat{\psi}^{\dagger}(x')]_{-\zeta} = 0, \end{aligned} \quad (2.17)$$

e gli operatori "discreti" a_{λ} sono recuperati da:

$$a_{\lambda} = \int dx \langle \lambda | x \rangle \hat{\psi}(x) = \int dx \psi_{\lambda}(x)^* \hat{\psi}(x).$$

Possiamo dire che in teoria dei campi il punto di partenza è proprio l'assunzione dell'esistenza di tali campi (matematicamente sono distribuzioni temperate a valori operatoriali) che soddisfano delle regole di commutazione quantistiche (dette canoniche), e opportune equazioni del moto. Un esempio è dato dai campi elettromagnetici visti in precedenza.

2.2.2 Rappresentazione degli operatori

Operatori a un corpo

In prima quantizzazione i cosiddetti operatori **one-body** sono espressi come somma di operatori che agiscono sulle singole particelle (o gradi di libertà) che compongono il sistema e vengono espressi come trasformazioni agenti sugli stati a N particelle:

$$\widehat{O}_1 = \sum_{n=1}^N \widehat{o}(n),$$

con $\widehat{o}(n)$ agente sulla particella n , cioè sugli stati $|\lambda_n\rangle$, che descrivono l' n -esima particella. Un esempio è dato dall'energia cinetica di N particelle (identiche):

$$\widehat{T} = \sum_{n=1}^N \frac{\widehat{p}_n^2}{2m},$$

e possiamo dire che formalmente sono espressi tramite la loro azione sugli stati (consideriamo particelle identiche):

$$|\lambda_1\rangle \otimes |\lambda_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle \in \mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}, \quad (2.18)$$

semplici prodotti, senza alcuna richiesta di simmetria, come:

$$\begin{aligned} & \widehat{O}_1 |\lambda_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\lambda_n\rangle \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle \\ &= \sum_{n=1}^N |\lambda_1\rangle \otimes \cdots \otimes (\widehat{o}|\lambda_n\rangle) \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle \\ &= \sum_{n=1}^N \sum_{\mu_n} |\lambda_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\mu_n\rangle \otimes |\cdots\rangle \otimes |\lambda_N\rangle \langle \mu_n | \widehat{o} | \lambda_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.19)$$

dove abbiamo utilizzato gli elementi di matrice $\langle \mu | \widehat{o} | \lambda \rangle$ in una base di stati di singola particella dello spazio \mathcal{H} . Con particelle identiche l'unica conseguenza della indistinguibilità risiede nel fatto che gli spazi di Hilbert sono identici e gli operatori $\widehat{o}(n)$ sono "identici", per cui abbiamo posto $\widehat{o}(n) = \widehat{o}$ negli elementi di matrice, ma non è "visibile" la natura, fermionica o bosonica, delle particelle.

Abbiamo visto che gli stati di particelle identiche possono essere espressi tramite operatori di creazione e distruzione agenti nello spazio di Fock \mathcal{F} (senza dover conoscere a priori il numero di particelle) e sarebbe utile poter esprimere anche gli operatori \widehat{O}_1 tramite gli operatori di creazione e distruzione. Effettivamente ciò è possibile: utilizzando gli elementi di matrice degli operatori $\widehat{o}(n) = \widehat{o}$ (non dipendono da n), abbiamo:

$$\boxed{\widehat{O}_1 = \sum_{\mu \lambda} \langle \mu | \widehat{o} | \lambda \rangle a_{\mu}^{\dagger} a_{\lambda}.} \quad (2.20)$$

Lasciamo al lettore la verifica che le due espressioni (2.19) e (2.20) sono equivalenti (danno luogo agli stessi elementi di matrice) nello spazio di Fock \mathcal{F} .

Il risultato è espresso in una forma molto semplice, l'operatore agisce su una singola particella alla volta (senza distinguere quale) lasciando le altre come "spettatrici" e può interpretarsi come l'azione di "distruzione" di una particella nello stato $|\lambda\rangle$, "ricreandola" nello stato $|\mu\rangle$. Inoltre l'espressione non dipende esplicitamente da N ed è valida in tutto lo spazio \mathcal{F} . Il numero di particelle presenti è una proprietà del sistema che possiamo associare ad un opportuno **operatore numero**:

$$\boxed{\hat{N} = \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}}, \quad (2.21)$$

chiaramente autoaggiunto, i cui autovalori sono numeri interi N , somma dei singoli autovalori n_{λ} degli **operatori numero di occupazione**:

$$\boxed{\hat{n}_{\lambda} = a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}}. \quad (2.22)$$

Questi ultimi operatori definiscono sostanzialmente la rappresentazione dei numeri di occupazione menzionata precedentemente.

Utilizzando la seconda quantizzazione con una "rappresentazione delle coordinate", i corrispondenti operatori di creazione e distruzione sono i campi $\hat{\psi}^{\dagger}(x)$, $\hat{\psi}(x)$ e, ad esempio, l'Hamiltoniana a un corpo risulta:

$$H = \int d^3\mathbf{r} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (2.23)$$

L'espressione ha l'"aspetto" di un valore medio su uno stato $\hat{\psi}$ in uno spazio di singola particella, mentre in realtà, essendo $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ un operatore agente sullo spazio di Fock \mathcal{F} , il risultato è un operatore in tale spazio. L'integrando definisce una **densità di Hamiltoniana** (energia per unità di volume) che associamo ad un punto \mathbf{r} dello spazio.

Utilizzando sempre la rappresentazione delle coordinate l'operatore numero (totale) risulta:

$$\hat{N} = \int d^3\mathbf{r} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

integrale dell'**operatore densità**:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

Operatori a due corpi

Gli operatori **two-body** sono necessari per descrivere le interazioni tra coppie di particelle. Notiamo che sebbene i potenziali di interazione tra coppie siano inclusi in maniera naturale in una teoria classica di molti corpi, la loro azione in una teoria quantistica convenzionale (prima quantizzazione) di molte particelle risulta molto laboriosa a causa del

principio di indistinguibilità. La loro formulazione utilizzando il linguaggio della seconda quantizzazione diventa molto più agevole.

In prima quantizzazione un operatore di interazione tra coppie in un sistema di particelle identiche viene descritto come:

$$\widehat{O}_2 = \sum_{1 \leq m < n \leq N} \widehat{o}(m, n) = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n=1}^N \widehat{o}(m, n),$$

dove $\widehat{o}(m, n)$ agisce sui “gradi libertà” della coppia di particelle m, n , e abbiamo assunto convenzionalmente $\widehat{o}(n, m) = \widehat{o}(m, n)$. Formalmente possiamo dire che l’azione di \widehat{O}_2 sugli stati (2.18), base di \mathcal{H}^N , è data da:

$$\begin{aligned} \widehat{O}_2 |\lambda_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle = \\ \sum_{1 \leq m < n \leq N} \sum_{\mu_m \mu_n} |\lambda_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\mu_m\rangle \otimes \cdots \otimes |\mu_n\rangle \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle \langle \mu_m \mu_n | \widehat{o} | \lambda_m \lambda_n \rangle, \end{aligned} \quad (2.26)$$

dove, per la indistinguibilità delle particelle, negli elementi di matrice

$$\langle \mu_1 \mu_2 | \widehat{o} | \lambda_1 \lambda_2 \rangle = \left\langle (|\mu_1\rangle \otimes |\mu_2\rangle) \left| \widehat{o} \right| (|\lambda_1\rangle \otimes |\lambda_2\rangle) \right\rangle, \quad (2.27)$$

possiamo considerare tutti gli operatori $\widehat{o}(m, n) = \widehat{o}$ “indipendenti” da m, n , e, sempre per l’indistinguibilità, gli elementi di matrice devono soddisfare:

$$\langle \mu \mu' | \widehat{o} | \lambda \lambda' \rangle = \langle \mu' \mu | \widehat{o} | \lambda' \lambda \rangle. \quad (2.28)$$

Lasciamo al lettore di mostrare (il calcolo è un pò laborioso) che l’azione sugli stati dello spazio \mathcal{F} , con le giuste proprietà di simmetria, è dato da una espressione molto compatta (indipendente da N):

$$\widehat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mu \mu' \lambda \lambda'} \langle \mu \mu' | \widehat{o} | \lambda \lambda' \rangle a_\mu^\dagger a_{\mu'}^\dagger a_{\lambda'} a_\lambda. \quad (2.29)$$

Si noti il fattore $1/2$ e, soprattutto, l’**ordine** degli operatori di distruzione, necessario per evitare di esplicitare eventuali fattori di segno dovuti alla statistica delle particelle identiche.

Notiamo che l’espressione di un operatore può essere data in qualsiasi base o “rappresentazione”. Ad esempio, nella rappresentazione delle coordinate, cioè nella “base” degli autostati $|\mathbf{r}\rangle$ dell’operatore posizione, si usano i campi (2.16) $\widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$, $\widehat{\psi}(\mathbf{r})$ e un potenziale di interazione tra coppie di particelle, dipendente dalla distanza tra le particelle, può essere espresso, in seconda quantizzazione, come:

$$\widehat{V}_{pp} = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \widehat{\psi}(\mathbf{r}') \widehat{\psi}(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Si noti, ancora una volta, l’ordine degli operatori di campo.

Operatori a n corpi

Possiamo ora generalizzare a operatori che esprimono interazioni tra n corpi in simultanea. Senza entrare nei dettagli in quanto non sono quasi mai usati, possiamo scrivere l'espressione generale di un operatore a n corpi come:

$$\hat{O}_n = \frac{1}{n!} \sum_{\mu_1 \dots \mu_n} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_n} \langle \mu_1 \dots \mu_n | \hat{O} | \lambda_1 \dots \lambda_n \rangle a_{\mu_1}^\dagger \dots a_{\mu_n}^\dagger a_{\lambda_n} \dots a_{\lambda_1}. \quad (2.31)$$

Notiamo che, per motivi di coerenza con le idee della prima quantizzazione, abbiamo finora considerato operatori tramite espressioni con un numero uguale di operatori di creazione e distruzione nei vari termini. Questo corrisponde al concetto di operare all'interno di un settore \mathcal{F}_N con un numero fissato N di particelle. Formalmente sono operatori che commutano con l'operatore numero \hat{N} , ma non è proibito considerare operatori che agiscono tra settori dello spazio di Fock con numeri di particelle diversi, ad esempio:

$$\hat{C} = \sum_{\mu \lambda \lambda'} c_{\mu; \lambda \lambda'} a_\mu^\dagger a_{\lambda'} a_\lambda.$$

In questo modo possiamo descrivere processi di assorbimento (o emissione) di particelle, senza essere vincolati a lavorare con un numero fissato di particelle.

2.3 Applicazioni della seconda quantizzazione

Per mostrare come si può usare la seconda quantizzazione consideriamo alcuni esempi che riguardano gli elettroni in un materiale. Ci limitiamo per ora alla dinamica dei soli elettroni, trascurando gli altri componenti presenti (i nuclei). In effetti gli elettroni, leggeri, si “muovono” molto più velocemente dei nuclei, che “appaiono” praticamente fermi. In pratica assumiamo valida l'approssimazione di Born⁴-Oppenheimer⁵, in cui si trascura sostanzialmente l'energia cinetica dei nuclei, che appaiono statici ai fini della dinamica elettronica. In uno step successivo la dinamica dei nuclei viene ripristinata considerando l'energia degli elettroni (dipendente dalle posizioni nucleari) come una energia potenziale per i nuclei. Assumiamo quindi di descrivere il sistema con una Hamiltoniana puramente elettronica, formata da una parte di singola particella (energia cinetica ed energia potenziale dovuta ai nuclei) e da una interazione interelettronica a due corpi:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee}, \\ \hat{H}_0 &= \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}), \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{2.32}$$

Abbiamo usato un campo quantistico fermionico $\hat{\psi}_{\sigma}$ introducendo esplicitamente un indice di spin σ per l'elettrone ($\sigma = \uparrow, \downarrow$). Questo poteva essere incluso nell'indice generale λ usato per indicare gli stati, ma in questo modo assumiamo e mettiamo in evidenza

⁴ **Max Born** (Breslau, Germania, 11 Dicembre 1882 – Göttingen, Germania Ovest, 5 Gennaio 1970) è stato un fisico e matematico tedesco che ha contribuito alla fondazione della meccanica quantistica. Ha contribuito anche allo sviluppo della fisica dello stato solido e dell'ottica. Tra il 1920 e il 1940 è stato supervisore per la formazione di molti famosi fisici dell'epoca. Nel 1954 gli è stato conferito il premio Nobel per la fisica (assieme a Walther Bothe).



⁵ **Julius Robert Oppenheimer** (New York, 22 aprile 1904 – Princeton, 18 febbraio 1967) è stato un fisico statunitense. Oppenheimer diede importanti contributi nel campo della fisica, in particolare alla meccanica quantistica, ma la sua fama è legata soprattutto alla costruzione della prima bomba atomica (a uranio) e alla crisi di coscienza che lo indusse a rifiutare la costruzione della bomba all'idrogeno. Inoltre è stato il primo a capire l'effetto tunnel quantistico, con le sue ricerche si è avvicinato alla scoperta del positrone, portò avanti la teoria dei raggi cosmici, e verificò il collasso di grandi stelle causato dalla forza gravitazionale.



l'indipendenza dallo spin, sia della parte di Hamiltoniana di singola particella, che del potenziale di interazione tra gli elettroni (lo spin delle particelle “distrutte” e “create” nelle posizioni \mathbf{r} e \mathbf{r}' non viene alterato). La precedente Hamiltoniana definisce la dinamica di un sistema elettronico all'interno di un atomo, una molecola o un materiale solido. Il potenziale di singola particella $V(\mathbf{r})$ è la somma di tutte le interazioni dell'elettrone con gli ioni (cariche nucleari ad esempio):

$$V(\mathbf{r}) = \sum_I v_{ei}(\mathbf{R}_I - \mathbf{r}),$$

con le coordinate degli ioni fissate staticamente.

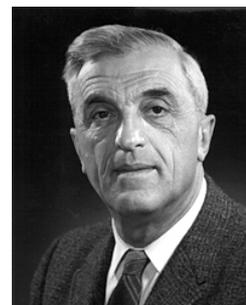
Malgrado la struttura apparentemente innocua, l'Hamiltoniana elettronica (2.32) descrive un'ampia varietà di fasi elettroniche, dai metalli e magneti agli isolanti. Per classificare alcune di queste fasi è utile semplificare il problema concentrandosi sulla parte di singola particella \hat{H}_0 , supponendo trascurabile l'interazione tra gli elettroni \hat{V}_{ee} .

Se consideriamo un solido cristallino, la struttura degli ioni è caratterizzata da una periodicità lungo direzioni opportune, questo si riflette in una periodicità dell'Hamiltoniana di singola particella, e, in accordo con il teorema di Bloch⁶, gli autostati (nello spazio \mathcal{H} di singola particella) sono espressi nella forma di **onde di Bloch**:

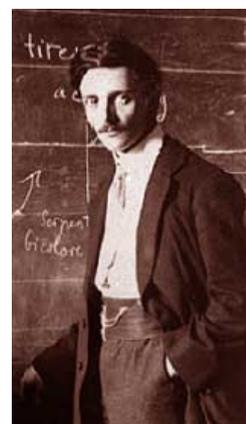
$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

con il vettore **impulso cristallino** \mathbf{k} variabile nella zona di Brillouin⁷. $u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$ è una parte della funzione d'onda con la stessa periodicità della struttura cristallina, mentre

⁶ **Felix Bloch** (Zurigo, 23 ottobre 1905 – Zurigo, 10 settembre 1983) è stato un fisico svizzero naturalizzato statunitense, premio Nobel nel 1952 per il suo contributo alla nascita della risonanza magnetica nucleare.



⁷ **Leon Brillouin** (Sèvres, Seine-et-Oise, Francia, 7 agosto 1889 - New York, USA, 1969). Fisico francese, si specializzò nella meccanica quantistica sviluppando il metodo di approssimazione BKW. Scopri le famose “zone di Brillouin” della fisica dello stato solido, cosidette appunto in suo onore. Durante la Seconda Guerra Mondiale si trasferisce negli Stati Uniti ed insegna all'Università del Wisconsin (1941) e Harvard (1946). Direttore dell'IBM, nel 1949 diviene cittadino statunitense e nel 1953 viene eletto membro dell'Accademia Nazionale di Scienze. Dal 1953 fino alla sua morte è stato professore alla Columbia University di New York.



n individua eventuali altri numeri quantici caratterizzanti le diverse bande elettroniche. In dipendenza dalla natura del legame tra gli ioni, possiamo individuare due classi di materiali, complementari tra loro, dove la struttura delle funzioni di Bloch si semplifica notevolmente.

2.3.1 Elettroni quasi liberi

Per certi materiali, in particolare i metalli tratti dalle prime quattro colonne della tavola periodica, gli elettroni degli orbitali atomici più esterni, detti di **conduzione**, formano il cosiddetto **legame metallico** e sono praticamente liberi, cioè la loro dinamica è sostanzialmente priva di interazione, sia tra elettrone e elettrone, sia con il background di ioni positivi. Possiamo dire che, a causa del principio di esclusione di Pauli, agli elettroni di conduzione viene impedito di “esplorare” la regione vicina al “core” ionico, e le cariche nucleari risultano effettivamente schermate. In pratica, questi elettroni percepiscono un potenziale effettivo, detto **pseudopotenziale**, che tiene conto degli effetti degli ioni del reticolo cristallino e degli elettroni di core (quelli che occupano gli orbitali più interni, localizzati attorno ai singoli nuclei o nei legami chimici, generalmente molto forti, tra atomi vicini). Inoltre l’elevata mobilità degli elettroni di conduzione fornisce anche un metodo efficiente per schermare la reciproca interazione. In questi materiali con elettroni quasi liberi possiamo praticamente trascurare il potenziale degli ioni (per lo meno se si considerano momenti cristallini \mathbf{k} lontani dai bordi della zona di Brillouin). Una modellizzazione estrema di questa schermatura è costituita dal cosiddetto **jellium** in cui gli ioni e gli elettroni di core, per effetto della schermatura, si comportano come una distribuzione uniforme di carica positiva e, considerando una regione interna del materiale, lontana dai bordi, l’energia potenziale di interazione con gli elettroni di conduzione risulta praticamente una costante (si veda il successivo esercizio 2.3.2).

Questo significa che siamo liberi di considerare, nelle funzioni di Bloch,

$$u_{\mathbf{k}n} = \text{const},$$

con l’indice n fisso e caratterizzante la banda di conduzione. Gli autostati dell’Hamiltoniana non interagente di singola particella sono quindi onde piane (normalizzate in un volume V del materiale):

$$\psi_{\mathbf{k}n} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

Notiamo che assumiamo il materiale (o una porzione macroscopica di esso) racchiusa all’interno di un volume V , con condizioni di periodicità ai bordi del volume, lungo le tre direzioni spaziali \mathbf{e}_j :

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+L\mathbf{e}_j)} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

(condizioni al contorno di Born-von Kármán⁸), per cui gli impulsi cristallini \mathbf{k} sono discretizzati come multipli interi di $2\pi/L$ lungo ogni direzione.

Otteniamo una rappresentazione degli operatori nello spazio dei momenti:

$$\widehat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma},$$

con gli operatori di distruzione e creazione dati da:

$$c_{\mathbf{k}\sigma} = \int_V d\mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \widehat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}), \quad c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \int_V d\mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \widehat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}),$$

e soddisfano le regole di anticommutazione:

$$\begin{aligned} \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}\} &= c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'} + c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} = 0, & \{c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} &= c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger + c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = 0, \\ \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} &= c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger + c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'}. \end{aligned}$$

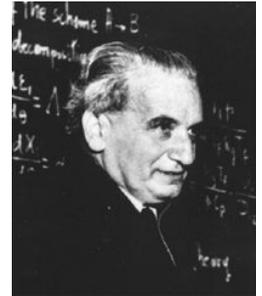
L'Hamiltoniana \widehat{H}_0 , tralasciando il potenziale costante di interazione col background ionico, si riduce alla sola energia cinetica di particelle libere:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0 &= \int_V d\mathbf{r} \widehat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] \widehat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} e^{+i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

dove abbiamo tralasciato l'indice di banda n (e considerato solo la parte dell'Hamiltoniana relativa a tale banda) e sfruttato l'ortogonalità delle onde piane (con gli impulsi cristallini discretizzati opportunamente):

$$\int_V d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = V \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (2.35)$$

⁸ **Theodore von Kármán** (Budapest, 11 maggio 1881 – Aquisgrana, 6 maggio 1963) è stato un ingegnere e fisico ungherese naturalizzato statunitense. Si occupò soprattutto di aeronautica e astronautica. È stato il fautore di molti progressi chiave in aerodinamica e prezioso fu il suo lavoro sulla caratterizzazione di flussi supersonici e ipersonici.



Abbiamo indicato con $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ e $c_{\mathbf{k}\sigma}$ gli operatori di creazione e distruzione di un elettrone nello stato di impulso $\hbar\mathbf{k}$ e spin σ , in quanto è una notazione largamente diffusa in letteratura.

Lo stato fondamentale del sistema occupato da N elettroni si deduce immediatamente dalla equazione (2.34). Il principio di Pauli implica che tutti gli stati con energia

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (2.36)$$

devono essere occupati fino ad un cutoff ϵ_F , detto **livello di Fermi**. Nello specifico devono essere occupati tutti gli stati di entrambi gli spin, con $|\mathbf{k}| \leq k_F$, e il **momento di Fermi** k_F è definito da:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Nel linguaggio della seconda quantizzazione, lo stato fondamentale può essere rappresentato come:

$$|\Omega\rangle = \prod_{|\mathbf{k}| \leq k_F} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |0\rangle,$$

con $|0\rangle$ lo stato vuoto, privo di elettroni. Il numero di elettroni N presente si ottiene da un conteggio degli stati occupati in $|\Omega\rangle$, e risulta direttamente connesso all'impulso di Fermi k_F :

$$N = \langle \Omega | \hat{N} | \Omega \rangle = \langle \Omega | \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Omega \rangle.$$

Le regole di anticommutazione degli operatori di creazione e distruzione fermionici comportano:

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Omega \rangle = \begin{cases} | \Omega \rangle, & \text{se } |\mathbf{k}| \leq k_F, \\ 0, & \text{se } |\mathbf{k}| > k_F, \end{cases}$$

da cui:

$$N = \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} 2 \underset{V \rightarrow \infty}{\approx} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} 2 d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} 2 \frac{4}{3} \pi k_F^3 = V \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (2.37)$$

$$k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V}, \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Tanto per fare un esempio, nel rame monovalente la densità elettronica risulta $8.47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, per cui abbiamo $k_F = 13.6 \text{ nm}^{-1}$ (corrispondente ad una lunghezza d'onda di De Broglie $\lambda_F = 0.46 \text{ nm}$, ed una velocità $v_F = 1.57 \times 10^6 \text{ m/s} = 0.005 c$) con un livello di Fermi $\epsilon_F = 7.03 \text{ eV} = 81600K$. Notiamo che l'energia di Fermi corrisponde ad una temperatura molto alta e, malgrado l'elevata velocità, gli elettroni possono essere considerati non relativistici.

Le equazioni (2.3.1) permettono una verifica diretta che lo stato $|\Omega\rangle$ è un autostato dell'Hamiltoniana libera (2.34) con l'energia data da:

$$E_\Omega = \langle \Omega | \hat{H}_0 | \Omega \rangle = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \langle \Omega | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Omega \rangle$$

$$\stackrel{V \rightarrow \infty}{\approx} 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} d\mathbf{k} k^2 = \frac{V \hbar^2}{10 \pi^2 m} k_F^5 = \frac{3}{5} N \epsilon_F,$$

e una energia media per particella:

$$\frac{E_\Omega}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F. \quad (2.38)$$

2.3.2 Esercizio: jellium sferico

Si determini l'energia potenziale di un elettrone generata da una distribuzione di carica uniforme all'interno di una sfera di raggio R ("jellium" sferico).

La distribuzione di carica positiva è rappresentabile come:

$$\rho_+(\mathbf{r}) = \rho_i \theta(R - |\mathbf{r}|),$$

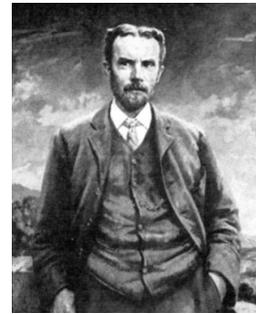
con θ funzione gradino di Heaviside⁹, e ρ_i densità di carica uniforme interna alla sfera di raggio R . L'energia potenziale Coulombiana di un elettrone dovuta a tale distribuzione risulterà:

$$V(\mathbf{r}) = - \int \frac{\rho_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = -\rho_i \int \frac{\theta(R - |\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

dove abbiamo usato unità di carica elettronica $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$ ("unità atomiche"). Per integrare in \mathbf{r}' conviene scegliere un sistema di riferimento con l'asse z' lungo il vettore \mathbf{r}

⁹ **Oliver Heaviside** (Londra, 18 maggio 1850 – Torquay, 3 febbraio 1925) è stato un matematico, fisico e ingegnere britannico. Adattò i numeri complessi allo studio dei circuiti elettrici, sviluppò tecniche per applicare la trasformata di Laplace alla risoluzione di equazioni differenziali, riformulò le equazioni di Maxwell in termini di forze magnetiche ed elettriche e di flusso, e coformulò indipendentemente il calcolo vettoriale.

Sebbene non fosse in buoni rapporti col mondo scientifico del tempo per buona parte della sua vita, Heaviside cambiò lo studio della matematica e della scienza degli anni a venire. Infatti, a lui si deve la funzione gradino di Heaviside (1893), usata ad esempio proprio nello studio dei circuiti, la cui derivata è la famosa delta di Dirac. Le proprietà così peculiari di questi strumenti matematici suscitarono uno scalpore tale che Heaviside fu espulso dalla Royal Society per indegnità teorica. Paul Dirac mostrerà in seguito quanto pregevoli fossero invece quelle intuizioni.



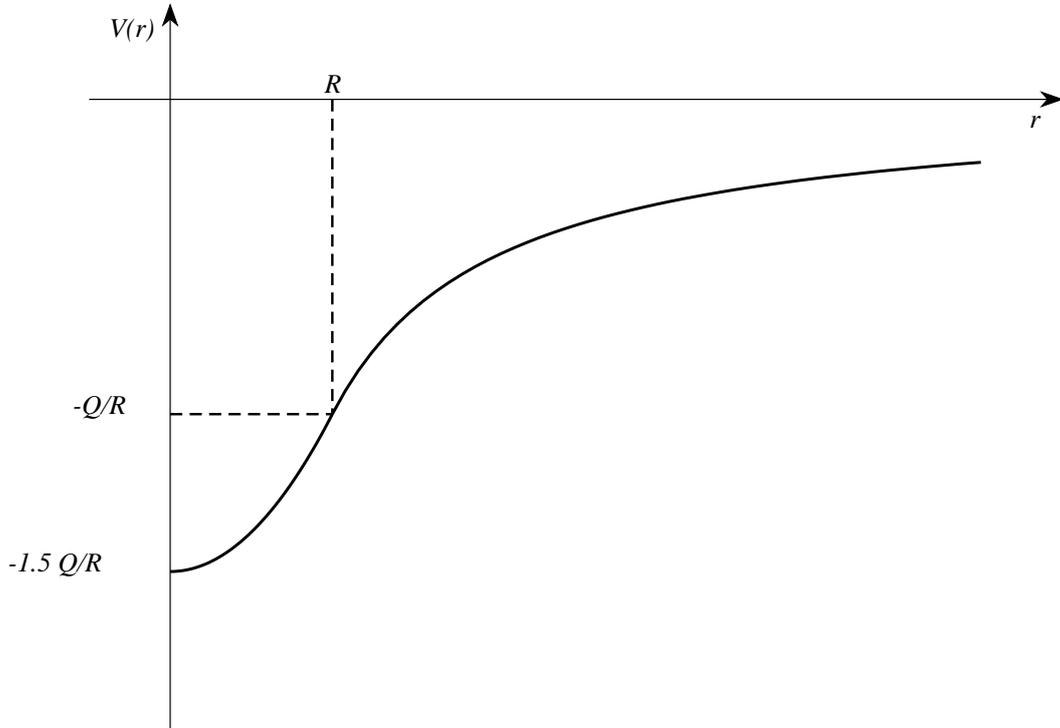


Figura 2.1: Potenziale di un “jellium” sferico di raggio R e carica totale Q .

e integrare in coordinate polari sferiche. Abbiamo allora:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2 r r' \cos \theta},$$

$$V(\mathbf{r}) = -2 \pi \rho_i \int_0^R dr' \int_{-1}^{+1} d \cos \theta \frac{r'^2}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2 r r' \cos \theta}}.$$

L'integrazione sull'angolo θ fornisce:

$$V(\mathbf{r}) = -2 \pi \rho_i \int_0^R dr' \frac{r'}{r} (r + r' - |r - r'|),$$

e, per l'integrazione su r' occorre distinguere due casi: r esterno alla sfera di raggio R ($r \geq R \geq r'$), per cui:

$$V(\mathbf{r}) = -2 \pi \frac{\rho_i}{r} \int dr' 2 r'^2 = -\frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho_i}{r} = -\frac{Q}{r},$$

con:

$$Q = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_i$$

carica totale della sfera. Abbiamo quindi un puro potenziale Coulombiano. Nel caso invece che r sia interno alla sfera ($r \leq R$) il calcolo è leggermente più laborioso e abbiamo:

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{4}{3} \pi \rho_i \left(\frac{3}{2} R^2 - \frac{1}{2} r^2 \right).$$

Riassumendo l'energia potenziale “percepita” da un elettrone in posizione \mathbf{r} risulta:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Q}{r}, & r \geq R, \\ -\frac{Q}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) & r \leq R, \end{cases}$$

Notiamo che se \mathbf{r} è “molto” interno alla sfera ($r \ll R$) l'energia potenziale risulta praticamente una costante.

2.3.3 Sistemi tight-binding

Possiamo considerare una situazione opposta a quella degli elettroni praticamente liberi, quando gli ioni del reticolo cristallino, che formano il background di cariche positive, sono “rarefatti”: sono cioè separati tra loro da una distanza in eccesso rispetto al tipico raggio di Bohr degli elettroni nella banda di valenza. In questo limite “**quasi atomico**” la funzione d'onda degli elettroni è concentrata sui centri reticolari, quindi gli elettroni sono fortemente legati (“tightly bound” in inglese) agli ioni. Pertanto, per formulare una teoria microscopica delle interazioni ione-elettrone è conveniente utilizzare una base di stati “localizzati” che corrispondano più o meno agli orbitali atomici degli atomi isolati. Tale rappresentazione si può ottenere trasformando la base di stati di Bloch (2.33) in una base di **stati di Wannier** definiti da:

$$\begin{aligned} |\phi_{\mathbf{R}n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle, \\ |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\phi_{\mathbf{R}n}\rangle, \end{aligned} \tag{2.39}$$

dove \mathbf{R} denota i punti di un reticolo cristallino all'interno del volume del cristallo (definiscono il **reticolo di Bravais**¹⁰), \mathbf{k} varia in una zona di Brillouin, e N_c è il numero di celle

¹⁰ **Auguste Bravais** (Annonay, Francia, 23 agosto 1811 – Le Chesnay, Francia, 30 marzo 1863) è stato un fisico, cristallografo e meteorologo francese. Nel 1845 Bravais descrisse le 14 possibili disposizioni di punti nello spazio per formare celle elementari di una struttura cristallina nei sistemi tridimensionali; queste 14 figure sono oggi note come reticoli di Bravais.



unitarie del reticolo. Ricordando la forma (2.33) delle onde di Bloch in rappresentazione delle coordinate, abbiamo:

$$\phi_{\mathbf{R}n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}),$$

dove abbiamo sfruttato la periodicità delle funzioni $u_{\mathbf{k}n}$, e vediamo che le funzioni di Wannier relative ai vari siti reticolari si ottengono traslando le funzioni d'onda:

$$w_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

riferite a un sito assunto come origine.

Per sistemi con interazioni interatomiche praticamente nulle, cioè quando il potenziale $V(\mathbf{r})$ diventa la sovrapposizione di potenziali atomici indipendenti, le funzioni di Wannier diventano l' n -esimo orbitale atomico (o molecolare) centrato in \mathbf{R} . Tutti questi stati sono allora degeneri tra loro (degenerazione N_c), con la stessa energia di singola particella. In un solido reale, le interazioni interatomiche non sono del tutto trascurabili e gli N_c livelli, formalmente degeneri, si separano dando luogo ad una banda energetica. Le funzioni di Wannier (che, si noti, non sono autostati dell'Hamiltoniana di singola particella) assomigliano agli orbitali atomici vicino ai nuclei, e differiscono nelle regioni di sovrapposizione degli orbitali relativi a atomi diversi, per rendere tali stati effettivamente ortogonali.

Utilizzando le funzioni di Wannier come base per gli stati di singola particella l'Hamiltoniana H_0 non è in più in forma diagonale:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\sigma} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}'\sigma}, \quad (2.41)$$

con $t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$ elemento di matrice tra gli stati di Wannier (tralasciamo l'indice n per non appesantire le notazioni). Il vantaggio di tale rappresentazione, detta **tight-binding** o approssimazione tight-binding se deriva da qualche approssimazione, è data dal fatto che generalmente gli elementi di matrice non nulli sono "pochi". Nel caso estremo del limite atomico (atomi isolati) si ha $t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \propto \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$ e non si ha più trasporto di elettroni tra un atomo e l'altro. Per mostrare l'utilità di tale approssimazione consideriamo un sistema non banale, diventato attuale dopo la recente assegnazione del premio Nobel per la fisica: il **graphene**.

Il graphene è un materiale costituito da un singolo strato, monoatomico, di grafite. È strutturato come un reticolo bidimensionale di atomi di carbonio i cui orbitali ibridi sp^2 formano dei forti legami covalenti (tre legami σ , di lunghezza 1.42 Å, complanari ad angoli di 120°). Ne risulta un reticolo esagonale a nido d'ape (vedi fig. 2.2) che può essere visto come una concatenazione di anelli benzenici (C_6H_6) senza atomi di idrogeno (la terminazione *-ene* denota l'ibridizzazione sp^2 tipica del benzene). Ricordiamo che l'atomo di carbonio ha 6 elettroni, di cui 2 occupano (con spin opposti) il livello 1s, molto concentrato attorno al nucleo, e non contribuiscono al legame, ma schermano solamente

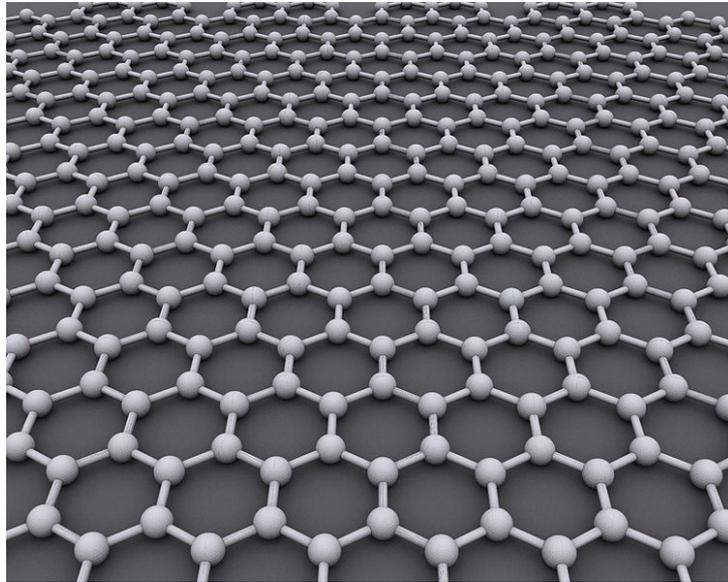


Figura 2.2: Modello molecolare del grafene.

il nucleo riducendone la carica effettiva. Altri tre elettroni occupano gli orbitali ibridi sp^2 (combinazioni degli orbitali atomici $2s$, $2p_x$, $2p_y$) contribuendo ai legami σ che formano la struttura reticolare. Rimane un elettrone nell'orbitale $2p_z$, orientato perpendicolarmente rispetto al piano reticolare. Questi orbitali p_z , uno per ogni atomo di carbonio, debolmente interagenti tra di loro, formano una banda di elettroni mobili.

Per lungo tempo si è pensato che i fogli di graphene isolati non potessero esistere in quanto fortemente destabilizzati dalle fluttuazioni termiche, e che potessero realizzarsi in forma stabile solo in strutture multi-strato, come la grafite ad esempio. È stata quindi una sorpresa quando nel 2004 un gruppo di ricercatori hanno avuto successo nell'isolare un "fiocco" di grafene abbastanza grande (dell'ordine del micron) su un substrato isolante di ossido di silicio. Questo ha valso ai realizzatori, i fisici di origine russa Gejm¹¹ e

¹¹ **Andrej Konstantinovič Gejm** (Soči, Russia, 1 ottobre 1958) è un fisico russo naturalizzato olandese, vincitore del Premio Nobel per la Fisica nel 2010. È noto per lo sviluppo del Gecko tape, gli studi sulla levitazione diamagnetica, e in particolare per gli studi compiuti sul grafene insieme a Novosëlov, suo collega all'Università di Manchester, scoperto nel 2004.



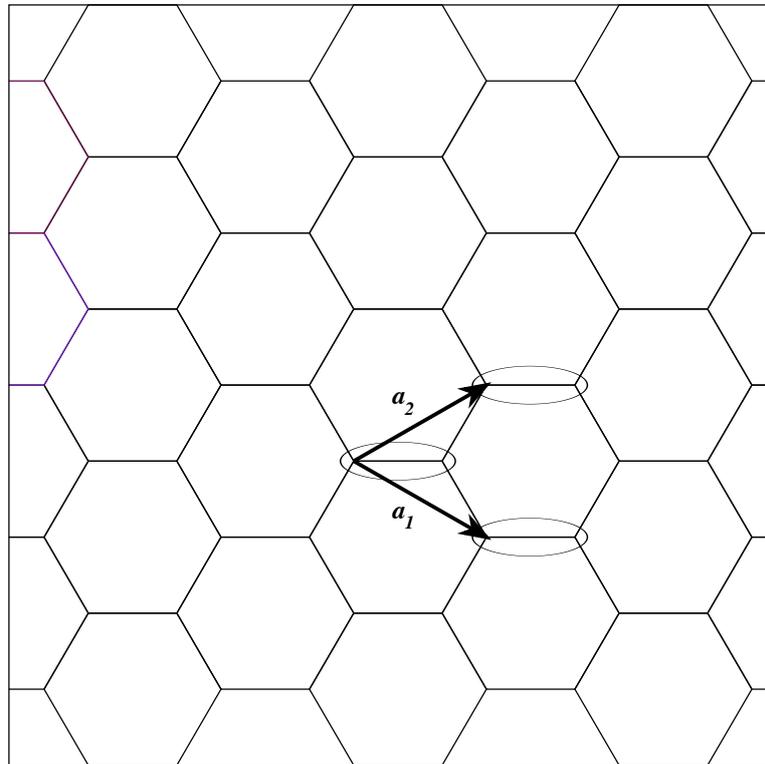


Figura 2.3: Reticolo esagonale.

Novosëlov¹², il premio Nobel nel 2010 e ha cambiato la concezione di stabilità del grafene. Ora si pensa che ogniqualvolta usiamo una matita lasciamo una scia di fiocchi di grafene sul foglio di carta, ma questi pezzetti di grafene sono molto difficili da individuare.

Immediatamente dopo la scoperta, divenne chiaro che il grafene possiede proprietà di conduzione non convenzionali. Nominalmente è un semiconduttore “gapless”, con una mobilità elettronica molto superiore a quella dei semiconduttori a base di silicio. Si pensa che queste proprietà derivano dalla caratteristica struttura della banda elettronica, che vogliamo mostrare facendo approssimazioni anche brutali.

In prima approssimazione il sistema di elettroni π (degli orbitali atomici p_z) possono essere modellizzati con una Hamiltoniana tight-binding di singola particella caratterizzata

¹² **Konstantin Sergeevič Novosëlov** (Nižnij Tagil, Russia, 23 agosto 1974) è un fisico russo naturalizzato inglese, vincitore del Premio Nobel per la Fisica nel 2010. Dopo aver iniziato i suoi studi accademici presso l’Istituto di Fisica e Tecnologia di Mosca, ha conseguito il suo Ph.D. presso l’Università di Nijmegen, in Olanda, nel 2004. Successivamente, è passato all’Universit di Manchester nel 2005, seguendo il suo supervisore di dottorato, Andrej Gejm.



da un singolo parametro di **hopping**, $-t$, di interazione tra atomi primi vicini (un valore realistico di t è $t \simeq 2.8 \text{ eV}$), e da un offset di energia ϵ degli stati p_z che assumiamo come zero dell'energia di singola particella ($\epsilon = 0$):

$$\hat{H}_0 = -t \sum_{\langle \mathbf{R} \mathbf{R}' \rangle \sigma} (c_\sigma^\dagger(\mathbf{R}) c_\sigma(\mathbf{R}') + c_\sigma^\dagger(\mathbf{R}') c_\sigma(\mathbf{R})) , \quad (2.42)$$

dove la somma corre su tutti i “link” $\langle \mathbf{R} \mathbf{R}' \rangle$ tra atomi primi vicini \mathbf{R}, \mathbf{R}' (le parentesi angolari indicano le coppie di atomi primi vicini, contati una volta sola, per cui esplicitiamo sia il processo di “hopping” di un elettrone da \mathbf{R}' a \mathbf{R} , sia l’hopping da \mathbf{R} a \mathbf{R}' , rendendo evidente l’hermiticità dell’Hamiltoniana). Gli operatori $c_\sigma^\dagger(\mathbf{R})$ creano un elettrone nell’orbitale p_z dell’atomo posizionato in \mathbf{R} . Per determinare lo spettro energetico del sistema entriamo maggiormente nei dettagli della struttura cristallina bidimensionale del grafene. Le celle elementari sono biatomiche e la struttura presenta una periodicità lungo due direzioni (non ortogonali), che possono essere individuate dai vettori di base (fig. 2.3):

$$\mathbf{a}_1 = (\sqrt{3}, -1) \frac{a}{2}, \quad \mathbf{a}_2 = (\sqrt{3}, +1) \frac{a}{2}, \quad (2.43)$$

con $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| \simeq 2.46 \text{ \AA}$ costante reticolare. I due atomi di carbonio di ogni singola cella possono essere pensati uno nell’origine della cella, e l’altro spostato verso il centro:

$$\mathbf{R}_1 = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + \frac{1}{3} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \quad (2.44)$$

con n_1, n_2 interi che individuano una cella elementare, a partire da una cella di riferimento presa come origine ($n_1 = 1, 2, \dots, N_1, n_2 = 1, 2, \dots, N_2$, con $N_1 N_2 = N_c$, numero totale di celle che formano il reticolo).

Notiamo che gli atomi nelle posizioni \mathbf{R}_1 , origini delle celle, interagiscono solo con gli atomi in posizione \mathbf{R}_2 della medesima cella e delle due precedenti (lungo le direzioni \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2). Possiamo allora “rinominare” gli operatori di creazione (distruzione) riferiti ai due atomi distinti nella cella con origine \mathbf{R} :

$$c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) = c_\sigma^\dagger(\mathbf{R}), \quad c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) = c_\sigma^\dagger(\mathbf{R} + (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3), \quad (2.45)$$

e riorganizzare la somma nell’Hamiltoniana \hat{H}_0 in base agli atomi posti nelle origini delle celle:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = -t \sum_{\mathbf{R} \sigma} & \left[c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) c_{2\sigma}(\mathbf{R}) + c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) c_{2\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{a}_1) + c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) c_{2\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{a}_2) \right. \\ & \left. + c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) c_{1\sigma}(\mathbf{R}) + c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R} - \mathbf{a}_1) c_{1\sigma}(\mathbf{R}) + c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R} - \mathbf{a}_2) c_{1\sigma}(\mathbf{R}) \right]. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Consideriamo ora il reticolo reciproco definito dai vettori d’onda \mathbf{K} tali che l’onda piana $e^{+i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ abbia la periodicità del reticolo diretto:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad \iff \quad e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1,$$

Tali vettori \mathbf{K} costituiscono essi stessi un reticolo bidimensionale di punti (nello spazio dei momenti) individuati da vettori di base $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$, che soddisfano:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 &= 2\pi, & \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_2 &= 0, \\ \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_1 &= 0, & \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_2 &= 2\pi, \end{aligned} \quad (2.47)$$

e il reticolo reciproco è dato dalle combinazioni lineari a coefficienti interi:

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2, \quad m_1, m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.48)$$

Nel nostro caso una possibile scelta della base del reticolo reciproco è data da:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, +1 \right), \quad (2.49)$$

e la “prima zona di Brillouin” può essere scelta come definita dai vettori d’onda:

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2, \quad 0 \leq k_1 < 1, \quad 0 \leq k_2 < 1. \quad (2.50)$$

Le condizioni al contorno di periodicità globale di Born–von Kármán impongono una discretizzazione dei vettori d’onda:

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k} \cdot (N_1 \mathbf{a}_1)} = 1 & \iff k_1 = \frac{p_1}{N_1}, \quad p_1 = 0, 1, \dots, N_1 - 1, \\ e^{i\mathbf{k} \cdot (N_2 \mathbf{a}_2)} = 1 & \iff k_2 = \frac{p_2}{N_2}, \quad p_2 = 0, 1, \dots, N_2 - 1, \end{aligned}$$

con N_1, N_2 numero di celle che formano tutto il reticolo lungo le direzioni $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$.

Operiamo ora una trasformazione canonica, mantenendo le relazioni di anticommutazione, eseguendo una trasformata di Fourier (discreta) sui siti reticolari (“torniamo” verso la base di stati di Bloch), sfruttando l’invarianza della Hamiltoniana rispetto a traslazioni di vettori \mathbf{R} del reticolo:

$$\begin{cases} c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}), \\ c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}), \end{cases} \quad \begin{cases} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}), \\ \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R}), \end{cases} \quad (2.51)$$

(notiamo che la cardinalità dei vettori \mathbf{R} nel reticolo diretto (spazio reale) e quella dei vettori \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin sono entrambe N_c), e scriviamo l’Hamiltoniana in

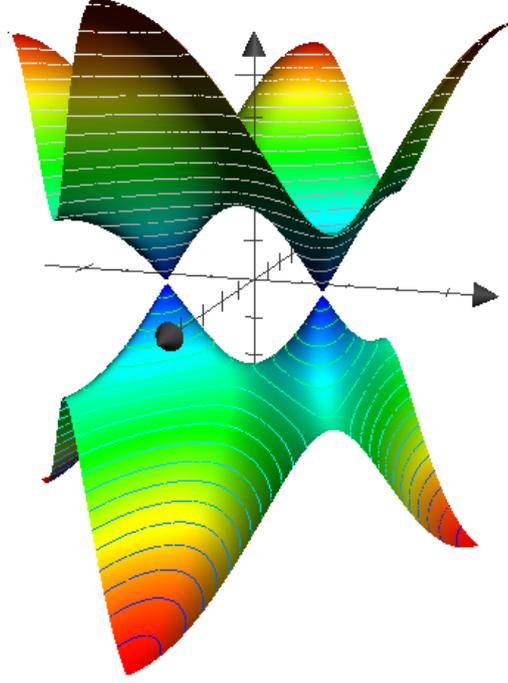


Figura 2.4: Bande elettroniche del grafene.

tale base:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_0 &= -\frac{t}{N_c} \sum_{\mathbf{R}\sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left\{ \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) \tilde{c}_{2\sigma}(\mathbf{k}') e^{+i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \left[1 + e^{+i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{a}_1} + e^{+i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{a}_2} \right] \right. \\
 &\quad \left. + \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}') \tilde{c}_{1\sigma}(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \left[1 + e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{a}_2} \right] \right\} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[-t f(\mathbf{k}) \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) \tilde{c}_{2\sigma}(\mathbf{k}) - t f(\mathbf{k})^* \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) \tilde{c}_{1\sigma}(\mathbf{k}) \right] \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(\tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}), \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) \right) \begin{pmatrix} 0 & -t f(\mathbf{k}) \\ -t f(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c}_{1\sigma}(\mathbf{k}) \\ \tilde{c}_{2\sigma}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

con:

$$f(\mathbf{k}) = 1 + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} = 1 + e^{+i2\pi k_1} + e^{+i2\pi k_2} .$$

Abbiamo “separato” l’Hamiltoniana in “blocchi” indipendenti per ogni \mathbf{k} , e diagonalizzando le matrici 2×2 , otteniamo la relazione di dispersione:

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \pm |t f(\mathbf{k})| = \pm |t| \sqrt{3 + 2 \cos(2\pi k_1) + 2 \cos(2\pi k_2) + 2 \cos(2\pi(k_1 - k_2))} \quad (2.52)$$

venendo a definire due bande energetiche (vedi fig. 2.4), che si “toccano” in due punti $((k_1, k_2) = (1/3, 2/3), (2/3, 1/3))$. Considerando che per ogni atomo di carbonio abbiamo

un elettrone che contribuisce al sistema, quindi due elettroni per ogni cella elementare, la banda inferiore è piena (ogni stato \mathbf{k} è occupato con due elettroni di spin opposto) e il livello di Fermi è situato esattamente nei punti di contatto tra le due bande ($\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$). L'Hamiltoniana può allora scriversi come:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[-|t f(\mathbf{k})| d_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) d_{1\sigma}(\mathbf{k}) + |t f(\mathbf{k})| d_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) d_{2\sigma}(\mathbf{k}) \right], \\ &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[\epsilon_{\mathbf{k}}^{(-)} d_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) d_{1\sigma}(\mathbf{k}) + \epsilon_{\mathbf{k}}^{(+)} d_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) d_{2\sigma}(\mathbf{k}) \right],\end{aligned}\quad (2.53)$$

con $d_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k})$ e $d_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k})$ operatori di creazione di un elettrone negli stati della banda inferiore (piena) e superiore (vuota), rispettivamente:

$$\begin{cases} d_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{t f(\mathbf{k})}{|t f(\mathbf{k})|} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) - \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}), \\ d_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{t f(\mathbf{k})}{|t f(\mathbf{k})|} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}). \end{cases}\quad (2.54)$$

Abbiamo una situazione quindi molto particolare: il livello di Fermi ($\epsilon_F = 0$ nel nostro caso) è situato tra le due bande, per cui abbiamo una banda piena (come negli isolanti), ma il “gap” è nullo (e quindi è come avere un'unica banda piena solo a metà, come in un conduttore). La particolarità della struttura è data dal fatto che la “superficie” di Fermi si riduce a due soli punti (ripetuti in ogni zona di Brillouin tramite traslazioni dei vettori \mathbf{K} del reticolo reciproco). Nell'intorno di tali punti le due superfici energetiche hanno una struttura conica, e la densità di stati di singola particella si annulla (in maniera non analitica) alla superficie di Fermi:

$$g(\epsilon) \underset{\epsilon \sim 0}{\simeq} \frac{4 N_c}{\sqrt{3} \pi} \frac{|\epsilon|}{t^2}, \quad (2.55)$$

(lasciamo al lettore la verifica come esercizio – il fattore 4 deriva dalla degenerazione di spin e dal numero di punti “conici”).

La struttura conica delle bande è la stessa prevista da una Hamiltoniana di Dirac (derivante dall'equazione di Dirac relativistica) per fermioni privi di massa. Per chi è interessato, nel caso di fermioni privi di massa, la teoria relativistica prevede una Hamiltoniana (detta di Dirac):

$$\hat{H}_D = \hbar c \sum_{\mathbf{q}} \phi^\dagger(\mathbf{q}) \vec{\sigma} \cdot \mathbf{q} \phi(\mathbf{q}), \quad (2.56)$$

con $\hbar \mathbf{q}$ impulso dei fermioni, e $\phi(\mathbf{q})$ campo quantistico spinoriale a due componenti su cui agiscono le matrici di Pauli $\vec{\sigma}$ (vedi ad esempio [21]). Lo spettro energetico è dato dal cono a due falde:

$$\epsilon_{\mathbf{q}} = \pm \hbar c |\mathbf{q}|. \quad (2.57)$$

In due dimensioni abbiamo:

$$\hbar c \vec{\sigma} \cdot \mathbf{q} = \hbar c \begin{pmatrix} 0 & q_1 - i q_2 \\ q_1 + i q_2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Sviluppando $f(\mathbf{k})$ in un intorno di uno dei due punti di Fermi, \mathbf{k}_F in cui $f(\mathbf{k})$ si annulla, abbiamo:

$$f(\mathbf{k}) \simeq \frac{\sqrt{3}}{2} a ((\pm(k - k_F)_y - i(k - k_F)_x),$$

(il segno dipende dal punto scelto), pertanto:

$$\begin{pmatrix} 0 & -t f(\mathbf{k}) \\ -t f(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \simeq \frac{\sqrt{3}}{2} t a \begin{pmatrix} 0 & \mp(k - k_F)_y + i(k - k_F)_x \\ \mp(k - k_F)_y - i(k - k_F)_x & 0 \end{pmatrix},$$

da cui l'identificazione con l'Hamiltoniana di Dirac, ponendo

$$q_1 = \mp(k - k_F)_y, \quad q_2 = -(k - k_F)_x,$$

e sostituendo la velocità della luce c con la velocità di Fermi, v_F :

$$\hbar v_F = \frac{\sqrt{3}}{2} t a. \quad (2.58)$$

Le eccitazioni a bassa energia (nell'intorno dei punti di Fermi, detti anche "punti di Dirac") sono quindi interpretate come una manifestazione dei cosiddetti **fermioni di Dirac**.

Osservazione. In generale, ad un elettrone nello stato \mathbf{k} di una banda energetica $\epsilon(\mathbf{k})$, si può associare una velocità media data da (si veda [22]):

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}),$$

ma nel nostro caso le due bande non sono differenziabili nei punti di Fermi per cui la velocità di Fermi v_F è valutabile come limite:

$$v_F = \lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_F} |\mathbf{v}(\mathbf{k})|.$$

2.4 Seconda quantizzazione e meccanica statistica

L'assunzione di base della meccanica statistica è l'ergodicità. Essa stabilisce che durante la sua evoluzione un sistema assume tutti i possibili stati fisici compatibili con le condizioni al contorno esterne, ad esempio con una data energia totale E . In altre parole, grazie alla casualità del sistema, tutto lo spazio delle fasi è coperto durante l'evoluzione. Il tempo che il sistema impiega per visitare tutto lo spazio delle fasi è il tempo di ergodicità, che si assume più piccolo del tempo necessario per fare una osservazione o una misura sul sistema. Tutti gli stati, compatibili con la assegnata energia E per un sistema isolato, risultano equiprobabili statisticamente.

Se siamo interessati ad un sistema, in un qualche senso piccolo, connesso al mondo esterno, grande e che agisce come riserva (un bagno termico), e sono permessi scambi di energia tra il sistema sotto osservazione e la riserva, si dice che consideriamo un **ensemble canonico** (in contrasto con l'**ensemble microcanonico** precedente, per un sistema isolato). Si può allora dimostrare che non possiamo assegnare una energia prefissata, ma la probabilità $P(E)$ che il sistema sia in uno stato con energia E obbedisce alla legge di proporzionalità:

$$P(E) \propto e^{-\beta E}.$$

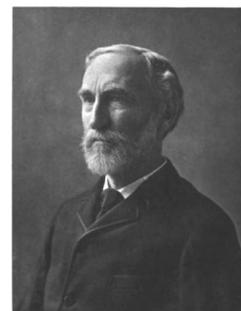
Si ottiene cioè la famosa distribuzione di Maxwell, o di Gibbs¹³, che deve essere naturalmente normalizzata. Il parametro β regola l'equilibrio (termico) dello scambio energetico tra il sistema e la riserva e quindi viene identificato con l'inverso della temperatura assoluta:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2.59)$$

dove k_B , costante di Boltzmann, agisce come fattore di conversione tra le unità di misura dell'energia e della temperatura. In conclusione, dalla meccanica statistica deduciamo che sia per un sistema classico che per uno quantistico che sia in contatto termico con un "bagno di calore", la probabilità per uno stato con energia E_s di essere occupato è data da:

$$P(E_s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, \quad (2.60)$$

¹³ **Josiah Willard Gibbs** (New Haven, 11 febbraio 1839 – 28 aprile 1903) è stato un ingegnere, chimico e fisico statunitense. Contribuì allo sviluppo dei fondamenti teorici della termodinamica e fu uno dei fondatori dell'analisi vettoriale.



J. Willard Gibbs

dove il fattore di normalizzazione Z viene detto **funzione di partizione (canonica)**:

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}. \quad (2.61)$$

La funzione di partizione Z viene quindi a dipendere ovviamente da β , ma anche dai vincoli o condizioni che definiscono il sistema studiato (numero di particelle, volume, ecc.).

Quando sommiamo sugli stati, dobbiamo sommare su un insieme di stati che possa ricoprire tutto l'insieme dei possibili stati. Per un sistema quantistico, gli stati s possono essere complicati da esprimere, per cui sarebbe utile una forma che sia indipendente dalla scelta della base. Inoltre per un sistema quantistico non è definita l'energia di un generico stato, a meno che lo stato non sia un autostato dell'Hamiltoniana. Pertanto la sola interpretazione valida per la (2.61) è che la somma corra sugli autostati dell'Hamiltoniana del sistema. Usando una base $|\nu\rangle$ di autostati:

$$\hat{H} |\nu\rangle = E_\nu |\nu\rangle, \quad (2.62)$$

è naturale definire l'operatore, detto **matrice densità** ρ , corrispondente al fattore di Boltzmann $e^{-\beta E}$:

$$\hat{\rho} \equiv e^{-\beta \hat{H}} = \sum_\nu |\nu\rangle e^{-\beta E_\nu} \langle \nu|, \quad (2.63)$$

e la funzione di partizione risulta:

$$Z = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} = \sum_\nu \langle \nu | \hat{\rho} | \nu \rangle = \text{Tr} \hat{\rho} = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (2.64)$$

Poichè la traccia di un operatore (quando esiste) è indipendente dalla base, l'ultima eguaglianza ci fornisce una formulazione per la funzione di partizione indipendente dalla scelta degli stati di base. Tramite la matrice densità possiamo valutare una media termica (o statistica, termodinamica) di un qualsiasi operatore quantistico \hat{A} :

$$\langle \hat{A} \rangle_T = \frac{1}{Z} \sum_\nu \langle \nu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} = \frac{1}{Z} \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{A}) = \frac{\text{Tr} (\hat{\rho} \hat{A})}{\text{Tr} \hat{\rho}}. \quad (2.65)$$

Utilizzando l'ensemble canonico si assume implicitamente che il numero di particelle sia fissato (cioè la quantità di materia del sistema sia costante), per cui la traccia è ristretta agli stati con un prefissato numero N di particelle. Se non conosciamo il numero, oppure ammettiamo che il numero di particelle possa variare, possiamo utilizzare il formalismo dell'**ensemble grancanonico**, in cui il sistema non solo può scambiare energia con la riserva, ma anche particelle, cioè materia. Sostanzialmente i risultati dell'ensemble canonico si generalizzano introducendo un ulteriore parametro μ , detto **potenziale chimico**, che regola l'equilibrio negli scambi di materia tra il sistema e la riserva. Il fattore di Boltzmann $E^{-\beta E}$ diventa $e^{-\beta(E-\mu N)}$. Quantisticamente corrisponde a cambiare l'Hamiltoniana \hat{H} in una nuova **Hamiltoniana grancanonica**:

$$\hat{H}_G = \hat{H} - \mu \hat{N}, \quad (2.66)$$

con \hat{N} operatore numero. Le corrispondenti **matrici densità** e **funzioni di partizione (grancanonica)** risultano:

$$\hat{\rho}_G \equiv e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}, \quad Z_G = \text{Tr} \hat{\rho}_G, \quad (2.67)$$

dove la traccia include ora stati con un numero arbitrario di particelle. Gli autostati di \hat{H}_G (con qualsiasi numero di particelle) sono i migliori per il calcolo della funzione di partizione Z_G . Sfortunatamente, in letteratura il simbolo H è spesso usato al posto di H_G per l'Hamiltoniana nel formalismo grancanonico, e il lettore deve capire dal contesto se H si riferisce all'ensemble canonico oppure a quello grancanonico.

Le funzioni di partizione sono quantità fondamentali in termodinamica statistica, e non sono solo dei semplici fattori di normalizzazione. Per esempio l'**energia libera** $F \equiv U - T S$, importante nell'ensemble canonico, e il **potenziale termodinamico** (detto anche **granpotenziale**) $\Omega \equiv U - T S - \mu N$, importante nell'ensemble grancanonico, sono legati direttamente a Z e Z_G :

$$Z = e^{-\beta F}, \quad Z_G = e^{-\beta \Omega}, \quad (2.68)$$

e l'energia interna U è la media termica dell'Hamiltoniana (canonica) \hat{H} :

$$U = \langle \hat{H} \rangle_T = \frac{\text{Tr}(\hat{\rho}_G \hat{H})}{\text{Tr} \hat{\rho}_G}. \quad (2.69)$$

Notiamo che, nel limite termodinamico, le medie termiche negli ensemble canonico e grancanonico (e microcanonico) coincidono.

2.4.1 Livello di Fermi e potenziale chimico

Lasciamo che il lettore approfondisca i concetti precedenti nei corsi di fisica statistica oppure consultando un buon testo di termodinamica statistica. Qui ci limitiamo a far capire, con un esempio, come il potenziale chimico a temperatura nulla (cioè $\beta \rightarrow \infty$) coincide effettivamente con il livello di Fermi, e “fissa” il numero di fermioni presenti. Negli esempi precedenti abbiamo considerato sistemi di elettroni non interagenti (elettroni liberi in un metallo, sistema di elettroni π nel grafene), determinando una base di stati $|\lambda\rangle$ e le corrispondenti energie di singola particella ϵ_λ . In tale base l'Hamiltoniana del sistema (nell'ensemble canonico) è “diagonale”:

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}, \quad (2.70)$$

con c_{λ}^{\dagger} operatori di creazione fermionici. Chiaramente tale Hamiltoniana conserva il numero di particelle (commuta con l'operatore numero \hat{N}) ed abbiamo assunto di conoscere il numero N di fermioni presenti per determinare lo stato fondamentale del sistema occupando i primi N livelli con energia più bassa.

Se non conosciamo a priori il numero di elettroni, assumiamo allora un formalismo grancanonico e modifichiamo l'Hamiltoniana aggiungendo un "accoppiamento" tra un potenziale chimico (idealmente regolato dall'esterno) μ e l'operatore numero \hat{N} :

$$\begin{aligned}\hat{N} &= \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}, \\ \hat{H}_G &= \hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu) c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}.\end{aligned}\tag{2.71}$$

Gli autostati di H_G sono stati di Fock con un numero qualsiasi di fermioni:

$$|S\rangle = c_{\lambda_1}^{\dagger} c_{\lambda_2}^{\dagger} \cdots |0\rangle,\tag{2.72}$$

con energia (grancanonica):

$$E_S = \sum_{\lambda \in S} (\epsilon_{\lambda} - \mu).\tag{2.73}$$

Risulta allora chiaro che l'energia minima si ottiene riempiendo tutti i livelli per i quali $(\epsilon_{\lambda} - \mu) \leq 0$. Infatti partendo dallo stato vuoto $|0\rangle$, ad energia nulla, aggiungendo fermioni negli stati λ con $\epsilon_{\lambda} \leq \mu$, l'energia totale (grancanonica) E_S si abbassa fino a raggiungere un minimo quando *tutti* i livelli con $\epsilon_{\lambda} \leq \mu$ sono occupati. Appena si occupa un livello con $\epsilon_{\lambda} > \mu$ l'energia totale aumenta e non abbiamo più un minimo. Quindi μ viene a coincidere con l'energia di Fermi ϵ_F (energia dell'ultimo livello occupato).

Il potenziale chimico determina quale stato di Fock ha la minima energia e contemporaneamente il numero di livelli occupati, cioè il numero di fermioni. L'energia (grancanonica) dello stato fondamentale coincide con l'energia minima statistica, termodinamica (minimo del granpotenziale Ω) solo a temperatura nulla ($T = 0$ o $\beta \rightarrow \infty$), dove abbiamo che la probabilità dello stato fondamentale di tutto il sistema è esattamente 1 (e tutti gli altri stati hanno probabilità nulla), e $\Omega = U - \mu N$, per cui il livello di Fermi coincide con il potenziale chimico a $T = 0$.

Fisicamente, per un sistema elettronico in un conduttore, possiamo realizzare un effettivo potenziale chimico, collegandolo ad un generatore di potenziale elettrico V che può caricare o scaricare il conduttore a seconda della polarità (il generatore fornisce una riserva di elettroni da scambiare col sistema e l'equilibrio è praticamente immediato ai fini sperimentali) e in tal caso $\mu = eV$, cioè $-\mu N = QV$ è la corrispondente energia elettrostatica degli elettroni di carica totale $Q = -Ne$.

2.4.2 Funzioni di distribuzione

L'utilizzo dell'ensemble grancanonico risulta particolarmente adatto nel formalismo della seconda quantizzazione. Consideriamo infatti un sistema di fermioni o bosoni non interagenti. Questo significa che l'Hamiltoniana è un operatore a un corpo e possiamo scegliere una base di stati di singola particella che renda l'Hamiltoniana diagonale:

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda},\tag{2.74}$$

con $a_\lambda, a_\lambda^\dagger$ operatori di distruzione e creazione fermionici o bosonici a seconda del tipo di particelle. Non essendo obbligati a fissare il numero N di particelle possiamo valutare la funzione di partizione gran canonica sommando sugli stati di Fock (2.9) di tutto lo spazio di Fock \mathcal{F} . Con la rappresentazione dei numeri di occupazione, abbiamo:

$$Z_G = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta \sum_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) n_\lambda} = \prod_\lambda \left(\sum_n e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu) n} \right), \quad (2.75)$$

senza condizioni sui numeri di occupazione n , se non quelli imposti dal tipo di statistica. Possiamo quindi, ad esempio, valutare una media termica dei numeri di occupazione stessi:

$$\langle \hat{n}_\lambda \rangle_T = \frac{\text{Tr}(\hat{\rho}_G \hat{n}_\lambda)}{\text{Tr} \hat{\rho}_G} = \frac{\sum_n n e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu) n}}{\sum_n e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu) n}} \quad (2.76)$$

Nel caso di fermioni l'occupazione n del singolo stato λ può essere solo 0 o 1, per cui:

$$Z_G^{(F)} = \prod_\lambda (1 + e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)}), \quad (2.77)$$

$$\langle \hat{n}_\lambda \rangle_T^{(F)} = \frac{0 + e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_\lambda - \mu)} + 1}, \quad (2.78)$$

mentre nel caso di bosoni, l'occupazione n del singolo stato è un intero non negativo arbitrario:

$$Z_G^{(B)} = \prod_\lambda \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)})^n = \prod_\lambda \frac{1}{1 - e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)}}, \quad (2.79)$$

$$\langle \hat{n}_\lambda \rangle_T^{(B)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu) n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu) n}} = \frac{\frac{e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)}}{(1 - e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)})^2}}{\frac{1}{1 - e^{-\beta (\epsilon_\lambda - \mu)}}} = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_\lambda - \mu)} - 1}. \quad (2.80)$$

Ritroviamo le distribuzioni statistiche di Fermi-Dirac e Bose-Einstein.

2.5 Metodo di Hartree-Fock

Vediamo ora di descrivere la più semplice tecnica approssimata per lo studio di fermioni interagenti, l'**approssimazione di Hartree-Fock**¹⁴. Questa tecnica è variazionale ed essenzialmente gli effetti dell'interazione particella-particella sono simulate da un campo esterno effettivo agente sulle singole particelle (un operatore di particella singola) che è generato in maniera auto-consistente dalle particelle stesse. Per questa ragione l'approssimazione di Hartree-Fock viene indicata anche come una teoria di campo medio.

Il metodo di Hartree-Fock consiste nel cercare il determinante di Slater che minimizza l'energia totale. Poichè in generale lo stato fondamentale di un sistema di fermioni interagenti non è un singolo determinante di Slater, l'approccio è variazionale e l'energia di Hartree-Fock risultante costituisce un limite superiore per la vera energia dello stato fondamentale. Usando il formalismo della seconda quantizzazione lo stato che si cerca è del tipo:

$$|\Phi_{HF}\rangle = c_1^\dagger c_2^\dagger \cdots c_N^\dagger |0\rangle, \quad (2.81)$$

con c_j^\dagger operatori fermionici di creazione in stati $|\phi_j\rangle$ di singola particella, per ora incogniti, che assumiamo ortonormali tra loro:

$$\langle\phi_j|\phi_k\rangle = \delta_{jk}. \quad (2.82)$$

Possiamo assumere che gli stati $|\phi_j\rangle$ siano i primi N elementi di una base completa di stati dello spazio di singola particella \mathcal{H} . Seppure incogniti, possiamo utilizzare tali stati per esprimere l'Hamiltoniana in seconda quantizzazione:

$$\hat{H} = \sum_{pr} \langle\phi_p|t|\phi_r\rangle c_p^\dagger c_r + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle\phi_p\phi_q|v|\phi_r\phi_s\rangle c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r, \quad (2.83)$$

dove consideriamo sia una parte di Hamiltoniana a un corpo (tipicamente data dall'energia cinetica e da un potenziale esterno), sia una interazione a due corpi tra le coppie di fermioni. Il valore medio dell'Hamiltoniana nello stato $|\Phi_{HF}\rangle$ è:

$$E_{HF} = \frac{\langle\Phi_{HF}|\hat{H}|\Phi_{HF}\rangle}{\langle\Phi_{HF}|\Phi_{HF}\rangle}, \quad (2.84)$$

e vogliamo imporre che sia un minimo rispetto a tutti i determinanti di Slater, cioè che la variazione δE_{HF} sia nulla rispetto a variazioni di $|\Phi_{HF}\rangle$ che siano ancora della forma di determinante di Slater. Per mantenere la struttura di determinante dobbiamo operare delle variazioni degli stati normalizzati $|\phi_j\rangle$ che formano $|\Phi_{HF}\rangle$:

$$|\phi_j\rangle \longrightarrow \mathcal{N}_j (|\phi_j\rangle + |\delta\phi_j\rangle), \quad j = 1, \dots, N, \quad (2.85)$$

¹⁴ **Douglas Rayner Hartree** (Cambridge, 27 marzo 1897 – Cambridge, 12 febbraio 1958) è stato un matematico e fisico inglese, noto per i suoi contributi allo sviluppo dell'analisi numerica e alle sue applicazioni in fisica atomica e chimica computazionale, sviluppando il metodo di Hartree, poi perfezionato e corretto da Fock.

con \mathcal{N}_j fattore di normalizzazione. Essendo interessati a variazioni del primo ordine di E_{HF} possiamo considerare di variare un solo stato $|\phi_j\rangle$ alla volta. Chiaramente se la variazione $|\delta\phi_j\rangle$ è nel sottospazio generato dagli stati occupati in $|\Phi_{HF}\rangle$, il determinante di Slater rimane invariato (ad una colonna del determinante abbiamo aggiunto una combinazione delle altre colonne), pertanto una variazione $|\phi_j\rangle$ significativa deve essere ortogonale agli stati occupati in $|\Phi_{HF}\rangle$. $|\delta\phi_j\rangle$ deve essere una combinazione lineare degli stati $|\phi_k\rangle$ con $k > N$. Possiamo considerare allora variazioni indipendenti lungo un singolo stato $|\phi_k\rangle$:

$$|\delta\phi_j\rangle = \eta |\phi_k\rangle, \quad j \leq N < k, \quad (2.86)$$

con η parametro infinitesimo. La normalizzazione \mathcal{N}_j è data da:

$$\frac{1}{\mathcal{N}_j^2} = \langle \phi_j + \eta \phi_k | \phi_j + \eta \phi_k \rangle = 1 + |\eta|^2,$$

per cui $\mathcal{N}_j \simeq 1$ al primo ordine in η . Questo comporta che, sempre al primo ordine in η , la normalizzazione del determinante di Slater $|\Phi_{HF}\rangle + \eta |\delta\Phi\rangle$ rimane 1.

Abbiamo quindi, sempre al primo ordine in η , la condizione di stazionarietà:

$$\begin{aligned} \delta E_{HF} &= E_{HF}[|\Phi_{HF}\rangle + \eta |\delta\Phi\rangle] - E_{HF}[Phi_{HF}] \\ &= \eta^* \langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle + \eta \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \delta\Phi \rangle \\ &= 2 \Re \eta \Re \langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle + 2 \Im \eta \Im \langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = 0. \end{aligned}$$

Essendo $\Re \eta$ e $\Im \eta$ numeri arbitrari infinitesimi, dobbiamo avere:

$$\langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = 0.$$

La variazione $|\delta\Phi\rangle$ può essere scritta come (a parte un eventuale cambio di segno che possiamo “riassorbire“ in η):

$$|\delta\Phi\rangle = c_k^\dagger c_j |\Phi_{HF}\rangle, \quad j \leq N, \quad k > N,$$

per cui la condizione di stazionarietà di E_{HF} diviene:

$$\langle \Phi_{HF} | c_j^\dagger c_k \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = 0., \quad j \leq N, \quad k > N, \quad (2.87)$$

(nei testi di chimica teorica l'equazione sopra è nota come teorema di Brillouin). Vediamo di esplicitare le condizioni di stazionarietà, sfruttando il fatto che lo stato $|\Phi_{HF}\rangle$ è annichilato dagli operatori c_j^\dagger e c_k :

$$\begin{aligned} c_j^\dagger |\Phi_{HF}\rangle &= c_j^\dagger c_1^\dagger \cdots c_N^\dagger |0\rangle = 0, & j \leq N, \\ c_k |\Phi_{HF}\rangle &= c_k c_1^\dagger \cdots c_N^\dagger |0\rangle = 0, & k > N, \end{aligned}$$

da cui, usando le regole di anticommutazione:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{HF} | c_j^\dagger c_k c_p^\dagger c_r | \Phi_{HF} \rangle &= \langle \Phi_{HF} | (\delta_{kp} c_j^\dagger c_r - c_j^\dagger c_p^\dagger c_k c_r) | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Phi_{HF} | (\delta_{kp} \delta_{jr} - \delta_{kp} c_r c_j^\dagger) | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \delta_{kp} \delta_{jr},\end{aligned}$$

e, analogamente:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{HF} | c_j^\dagger c_k c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r | \Phi_{HF} \rangle &= \langle \Phi_{HF} | (\delta_{kp} c_j^\dagger c_q^\dagger c_s c_r - c_j^\dagger c_p^\dagger c_k c_q^\dagger c_s c_r) | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Phi_{HF} | (\delta_{kp} c_j^\dagger c_q^\dagger c_s c_r - \delta_{kq} c_j^\dagger c_p^\dagger c_s c_r + c_j^\dagger c_p^\dagger c_q^\dagger c_k c_s c_r) | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Phi_{HF} | (\delta_{kp} c_q^\dagger c_j^\dagger c_r c_s - \delta_{kq} c_p^\dagger c_j^\dagger c_r c_s) | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Phi_{HF} | (\delta_{kp} \delta_{jr} c_q^\dagger c_s - \delta_{kp} c_q^\dagger c_r c_j^\dagger c_s - \delta_{kq} \delta_{jr} c_p^\dagger c_s + \delta_{kq} c_p^\dagger c_r c_j^\dagger c_s) | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Phi_{HF} | (\delta_{kp} \delta_{jr} c_q^\dagger c_s - \delta_{kp} \delta_{js} c_q^\dagger c_r - \delta_{kq} \delta_{jr} c_p^\dagger c_s + \delta_{kq} \delta_{js} c_p^\dagger c_r) | \Phi_{HF} \rangle.\end{aligned}$$

Chiaramente, per avere un valore medio $\langle \Phi_{HF} | c_q^\dagger c_s | \Phi_{HF} \rangle$ non nullo è necessario che c_s distrugga uno stato occupato in $|\Phi_{HF}\rangle$ e che c_q^\dagger ricrei esattamente lo stesso stato ($q = s$):

$$\langle \Phi_{HF} | c_q^\dagger c_s | \Phi_{HF} \rangle = \delta_{qs} n_s,$$

con n_s occupazione (0 o 1) dello stato $|\phi_s\rangle$. Ricordando la simmetria degli elementi di matrice:

$$\langle \phi_p \phi_q | v | \phi_r \phi_s \rangle = \langle \phi_q \phi_p | v | \phi_s \phi_r \rangle,$$

otteniamo le condizioni di stazionarietà per l'energia:

$$\langle \phi_k | t | \phi_j \rangle + \sum_{h=1}^N \{ \langle \phi_k \phi_h | v | \phi_j \phi_h \rangle - \langle \phi_k \phi_h | v | \phi_h \phi_j \rangle \} = 0, \quad j \leq N, k > N. \quad (2.88)$$

Il membro sinistro dell'equazione precedente può essere interpretato come l'elemento di matrice di un operatore agente nello spazio \mathcal{H} di singola particella, tra gli stati $|\phi_k\rangle$ e $|\phi_j\rangle$, per cui si richiede che siano nulli gli elementi di matrice tra i primi N stati e tutti i successivi. Questo risulta automaticamente vero se gli stati $|\phi_j\rangle$ rendono tale operatore diagonale:

$$\boxed{\langle \phi_k | t | \phi_j \rangle + \sum_{h=1}^N \{ \langle \phi_k \phi_h | v | \phi_j \phi_h \rangle - \langle \phi_k \phi_h | v | \phi_h \phi_j \rangle \} = \epsilon_j \delta_{kj},} \quad (2.89)$$

senza restrizioni sugli indici k e j . In questa forma, le equazioni (2.89) rappresentano il **metodo di Hartree-Fock**. La complicazione è data dal fatto che non sono equazioni lineari, l'operatore da diagonalizzare dipende dagli stati stessi che lo rendono diagonale. Per questo viene detto anche **metodo auto-consistente**. In prima quantizzazione, utilizzando le funzioni d'onda $\phi_m(x) = \langle x|\phi \rangle$ otteniamo la rappresentazione standard delle equazioni di Hartree-Fock:

$$t(\hat{x}, \hat{p}) \phi_j(x) + \sum_{m=1}^N \int dy v(x, y) \left(\phi_m(y)^* \phi_m(y) \phi_j(x) - \phi_m(y)^* \phi_m(x) \phi_j(y) \right) = \epsilon_j \phi_j(x). \quad (2.90)$$

Il primo integrale può essere interpretato come un potenziale effettivo dovuto alla interazione del singolo elettrone con la densità elettronica di tutti gli elettroni presenti:

$$\rho_e(y) = \sum_{m=1}^N |\phi_m(y)|^2,$$

e viene detto **termine diretto**. Questo primo termine è stato proposto da Hartree, guidato principalmente dall'intuito fisico. Il secondo termine dell'integrale, che non ha una interpretazione "classica" come il primo, e deriva dalla richiesta di soddisfare il principio di Pauli, viene detto **termine di scambio** e costituisce la correzione proposta da Fock per migliorare l'approssimazione e avere la corretta simmetria dello stato variazionale.

Una volta risolte le equazioni agli autovalori di Hartree-Fock (2.89), determinando i livelli di Hartree-Fock ϵ_j , possiamo valutare l'energia E_{HF} dello stato $|\Phi_{HF}\rangle$ (normalizzato):

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \sum_{pr} \langle \phi_p | t | \phi_r \rangle \langle \Phi_{HF} | c_p^\dagger c_r | \Phi_{HF} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle \phi_p \phi_q | v | \phi_r \phi_s \rangle \langle \Phi_{HF} | c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \sum_{pr} \langle \phi_p | t | \phi_r \rangle \delta_{pr} n_r + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle \phi_p \phi_q | v | \phi_r \phi_s \rangle \left(\delta_{pr} n_r \delta_{qs} n_s - \delta_{ps} n_s \delta_{qr} n_r \right) \\ &= \sum_{r=1}^N \langle \phi_r | t | \phi_r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{rs=1}^N \left(\langle \phi_r \phi_s | v | \phi_r \phi_s \rangle - \langle \phi_r \phi_s | v | \phi_s \phi_r \rangle \right). \end{aligned}$$

e, tenendo conto delle equazioni di Hartree-Fock (2.89):

$$E_{HF} = \sum_{r=1}^N \epsilon_r - \frac{1}{2} \sum_{rs=1}^N \left(\langle \phi_r \phi_s | v | \phi_r \phi_s \rangle - \langle \phi_r \phi_s | v | \phi_s \phi_r \rangle \right). \quad (2.91)$$

Notiamo che l'energia totale **non** è la somma delle energie associate ai singoli livelli occupati. Se consideriamo l'energia E_{HF} come funzione di N , possiamo ipotizzare che, almeno

per grandi N , gli stati $|\phi_s\rangle$, dipendono poco da N , per cui:

$$\begin{aligned} E_{HF}(N) &= \sum_{r=1}^{N-1} \langle \phi_r | t | \phi_r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^{N-1} \left(\langle \phi_r \phi_s | v | \phi_r \phi_s \rangle - \langle \phi_r \phi_s | v | \phi_s \phi_r \rangle \right) \\ &\quad + \langle \phi_N | t | \phi_N \rangle + \sum_{r=1}^N \left(\langle \phi_r \phi_N | v | \phi_r \phi_N \rangle - \langle \phi_r \phi_N | v | \phi_N \phi_r \rangle \right) \\ &\simeq E_{HF}(N-1) + \epsilon_N, \end{aligned}$$

possiamo allora dire che le energie di particella singola corrispondono approssimativamente alle energie di ionizzazione.

2.5.1 Approccio alternativo

Le equazioni di Hartree-Fock (2.89) o (2.90) sono in generale complicate equazioni integro-differenziali. Questo è vero specialmente quando non si possono imporre delle condizioni sulla forma del determinante di Slater suggerite da proprietà di simmetria dell'Hamiltoniana. Molto spesso ci si aspetta che lo stato fondamentale abbia delle ben definite proprietà di simmetria che si traducono in restrizioni sulla forma generale del determinante di Slater che si ricerca. In ogni caso non è in generale un problema facile da risolvere lavorando in prima quantizzazione, mentre in seconda quantizzazione risulta più semplice, in generale, imporre particolari condizioni.

Supponiamo di conoscere l'espressione dell'Hamiltoniana in una base, assegnata e nota, di stati $|\alpha\rangle$ di singola particella, in genere scelta in base a ragioni di semplicità e convenienza (usiamo lettere greche per labellare e indicare tali stati):

$$\hat{H} = \sum_{\alpha\lambda} \langle \alpha | t | \lambda \rangle c_\alpha^\dagger c_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\lambda\mu} \langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda \quad (2.92)$$

Lo scopo è quello di trovare una base $|\phi_j\rangle$ che risolva le equazioni di Hartree-Fock (2.89) (usiamo lettere italiane per indicare gli stati di Hartree-Fock). Lo stato di Hartree-Fock (2.81), incognito, essendo un determinante di Slater, deve essere lo stato fondamentale di una opportuna Hamiltoniana di singola-particella, che indichiamo con \hat{H}_{HF} , la quale deve contenere ovviamente informazioni sulla Hamiltoniana “vera” \hat{H} interagente. La teoria del **campo medio** consiste essenzialmente in una tecnica (basata molto sull'intuito fisico, e per questo viene detta anche un'arte) per determinare una Hamiltoniana di singola particella in cui la mutua interazione tra le particelle viene simulata con una interazione esterna (il “campo medio”) rappresentata da un operatore di singola particella.

Nel nostro caso la tecnica consiste nell'“approssimare” il termine biquadratico $c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda$ di operatori di creazione e distruzione con termini quadratici. Una coppia di operatori $c_\eta^\dagger c_\nu$, vicini tra loro, viene sostituita con un “numero” $\Delta_{\eta\nu}$, un parametro incognito da determinare, in tutti i modi possibili. In pratica,

$$c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda \sim c_\alpha^\dagger \Delta_{\beta\mu} c_\lambda,$$

ma, a causa delle regole di (anti-)commutazione, potremmo considerare anche:

$$\begin{aligned} c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda &= -c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\lambda c_\mu \sim -c_\alpha^\dagger \Delta_{\beta\lambda} c_\mu, \\ c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda &= -c_\beta^\dagger c_\alpha^\dagger c_\mu c_\lambda \sim -c_\beta^\dagger \Delta_{\alpha\mu} c_\lambda, \\ c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda &= c_\beta^\dagger c_\alpha^\dagger c_\lambda c_\mu \sim c_\beta^\dagger \Delta_{\alpha\lambda} c_\mu, \end{aligned}$$

e, per tener conto di tutte le possibilità, si opera la sostituzione:

$$c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda \sim \Delta_{\beta\mu} c_\alpha^\dagger c_\lambda - \Delta_{\beta\lambda} c_\alpha^\dagger c_\mu - \Delta_{\alpha\mu} c_\beta^\dagger c_\lambda + \Delta_{\alpha\lambda} c_\beta^\dagger c_\mu \quad (2.93)$$

Tenendo conto delle simmetrie generali (e di autoaggiunzione) degli elementi di matrice dell'interazione v :

$$\langle \alpha \beta | v | \lambda \mu \rangle = \langle \beta \alpha | v | \mu \lambda \rangle = \langle \lambda \mu | v | \alpha \beta \rangle^* \quad (2.94)$$

possiamo costruire l'Hamiltoniana di Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{HF} &= \sum_{\alpha\lambda} \langle \alpha | t | \lambda \rangle c_\alpha^\dagger c_\lambda + \sum_{\alpha\beta\lambda\mu} (\langle \alpha \beta | v | \lambda \mu \rangle - \langle \alpha \beta | v | \mu \lambda \rangle) \Delta_{\beta\mu} c_\alpha^\dagger c_\lambda \\ &= \sum_{\alpha\lambda} c_\alpha^\dagger \left[\langle \alpha | t | \lambda \rangle + \sum_{\beta\mu} (\langle \alpha \beta | v | \lambda \mu \rangle - \langle \alpha \beta | v | \mu \lambda \rangle) \Delta_{\beta\mu} \right] c_\lambda \\ &\quad \sum_{\alpha\lambda} c_\alpha^\dagger (t_{\alpha\lambda} + u_{\alpha\lambda}) c_\lambda, \end{aligned} \quad (2.95)$$

dove, per avere l'autoaggiunzione di \hat{H}_{HF} dobbiamo supporre che:

$$\Delta_{\beta\mu} = \Delta_{\mu\beta}^*. \quad (2.96)$$

e abbiamo posto $t_{\alpha\lambda} = \langle \alpha | t | \lambda \rangle$. L'interazione tra coppie è sostituita da un "potenziale esterno" (incognito) con elementi di matrice $u_{\alpha\lambda}$. L'ignoranza sulla base $|\phi_j\rangle$ è riflessa nell'ignoranza dei parametri Δ . L'Hamiltoniana \hat{H}_{HF} è quadratica e può essere diagonalizzata mediante una trasformazione unitaria (canonica):

$$\begin{aligned} c_\lambda &= \sum_j \mathcal{U}_{\lambda j} c_j, \\ c_\alpha^\dagger &= \sum_k \mathcal{U}_{\alpha k}^* c_k^\dagger = \sum_k c_k^\dagger \mathcal{U}_{k\alpha}^\dagger, \end{aligned} \quad (2.97)$$

$$\mathcal{U}^\dagger \mathcal{U} = \mathcal{U} \mathcal{U}^\dagger = \mathbb{1}.$$

La trasformazione unitaria dipende ovviamente dai parametri Δ , cioè $\mathcal{U} = \mathcal{U}[\Delta]$. Nella nuova base (i nuovi operatori c_j^\dagger creano stati $|\phi_j\rangle$ di singola particella) abbiamo:

$$\hat{H}_{HF} = \sum_j \epsilon_j c_j^\dagger c_j,$$

e, supponendo $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$, lo stato fondamentale è semplicemente:

$$|\Phi_{HF}\rangle = \prod_{j=1}^N c_j^\dagger |0\rangle,$$

e vogliamo che coincida con lo stato di Hartree-Fock visto in precedenza (2.81). Notiamo che, implicitamente, tutto dipende ancora dai parametri Δ , incogniti, ma possiamo richiedere che le equazioni di diagonalizzazione dell'Hamiltoniana \hat{H}_{HF} :

$$\begin{aligned} \delta_{kj} \epsilon_j &= \sum_{\alpha\lambda} \mathcal{U}_{k\alpha}^\dagger (t_{\alpha\lambda} + u_{\alpha\lambda}) \mathcal{U}_{\lambda j} \\ &= \sum_{\alpha\lambda} \mathcal{U}_{k\alpha}^\dagger \left[t_{\alpha\lambda} + \sum_{\beta\mu} (\langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle - \langle \alpha\beta | v | \mu\lambda \rangle) \Delta_{\beta\mu} \right] \mathcal{U}_{\lambda j}, \end{aligned} \quad (2.98)$$

coincidano con le equazioni (2.89), e quindi gli stati $|\phi_j\rangle$ forniscano effettivamente il determinante di Slater con energia minima.

La trasformazione unitaria \mathcal{U} , esprime un cambio di base e induce un effettivo cambio di base per l'operatore di singola particella originario t :

$$\sum_{\alpha\lambda} \mathcal{U}_{k\alpha}^\dagger t_{\alpha\lambda} \mathcal{U}_{\lambda j} = \langle \phi_k | t | \phi_j \rangle,$$

(qualsiasi sia la base $|\phi_j\rangle$), mentre per il “campo medio”, possiamo considerare un cambio di parametri:

$$\Delta_{\beta\mu} = \sum_{ml} \mathcal{U}_{m\beta}^\dagger \Delta_{ml} \mathcal{U}_{\mu l}, \quad (2.99)$$

che inseriamo nel termine di campo medio ottenendo:

$$\begin{aligned} &\sum_{\alpha\beta\lambda\mu} \mathcal{U}_{k\alpha}^\dagger \left[(\langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle - \langle \alpha\beta | v | \mu\lambda \rangle) \Delta_{\beta\mu} \right] \mathcal{U}_{\lambda j} \\ &= \sum_{ml} \Delta_{ml} \sum_{\alpha\beta\lambda\mu} \mathcal{U}_{k\alpha}^\dagger \mathcal{U}_{m\beta}^\dagger (\langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle - \langle \alpha\beta | v | \mu\lambda \rangle) \mathcal{U}_{\mu l} \mathcal{U}_{\lambda j} \\ &= \sum_{mn} \Delta_{m,l} (\langle \phi_k \phi_m | v | \phi_j \phi_l \rangle - \langle \phi_k \phi_m | v | \phi_l \phi_j \rangle), \end{aligned}$$

con gli effettivi elementi di matrice dell'interazione tra coppie. Otteniamo quindi le equazioni (2.89) richiedendo che:

$$\Delta_{ml} = \delta_{ml} n_l, \quad (2.100)$$

con n_l occupazione (0 o 1) dello stato $|\phi_l\rangle$. Questo equivale a imporre le equazioni di consistenza per gli originari $\Delta_{\beta\mu}$:

$$\Delta_{\beta\mu} = \sum_{m=1}^N \mathcal{U}_{m\beta}^\dagger [\Delta] \mathcal{U}_{\mu m} [\Delta]. \quad (2.101)$$

Osserviamo che le equazioni di consistenza sono equivalenti a (nella base degli stati $|\phi_j\rangle$) a:

$$\Delta_{kl} = \delta_{kl} n_l = \langle \Phi_{HF} | c_k^\dagger c_l | \Phi_{HF} \rangle,$$

per cui, ritrasformando gli operatori nella base originale:

$$\Delta_{\beta\mu} = \sum_{kl} u_{k\beta}^\dagger u_{\mu l} \langle \Phi_{HF} | c_k^\dagger c_l | \Phi_{HF} \rangle = \langle \Phi_{HF} | c_\beta^\dagger c_\mu | \Phi_{HF} \rangle. \quad (2.102)$$

Questa relazione costituisce il motivo per cui il metodo di Hartree-Fock è detto anche metodo del campo medio.

Una volta risolte le equazioni in maniera autoconsistente, possiamo valutare l'energia di Hartree-Fock come il valore medio dell'Hamiltoniana interagente. Notando che (lasciamo la verifica al lettore):

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{HF} | c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda | \Phi_{HF} \rangle &= \langle \Phi_{HF} | c_\alpha^\dagger c_\lambda | \Phi_{HF} \rangle \langle \Phi_{HF} | c_\beta^\dagger c_\mu | \Phi_{HF} \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_{HF} | c_\alpha^\dagger c_\mu | \Phi_{HF} \rangle \langle \Phi_{HF} | c_\beta^\dagger c_\lambda | \Phi_{HF} \rangle, \end{aligned} \quad (2.103)$$

otteniamo:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \sum_{\alpha\lambda} \langle \alpha | t | \lambda \rangle \Delta_{\alpha\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\lambda,\mu} (\langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle - \langle \alpha\beta | v | \mu\lambda \rangle) \Delta_{\alpha\lambda} \Delta_{\beta\mu} \\ &= \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\lambda,\mu} (\langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle - \langle \alpha\beta | v | \mu\lambda \rangle) \Delta_{\alpha\lambda} \Delta_{\beta\mu} \end{aligned} \quad (2.104)$$

Possiamo riassumere il risultato principale della discussione.

Data una Hamiltoniana interagente:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha\lambda} \langle \alpha | t | \lambda \rangle c_\alpha^\dagger c_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\lambda\mu} \langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\mu c_\lambda$$

allora lo stato variazionale di Hartree-Fock $|\Phi_{HF}\rangle$ è lo stato fondamentale di una Hamiltoniana di singola particella:

$$\hat{H}_{HF} = \sum_{\alpha\lambda} c_\alpha^\dagger \left[\langle \alpha | t | \lambda \rangle + \sum_{\beta\mu} (\langle \alpha\beta | v | \lambda\mu \rangle - \langle \alpha\beta | v | \mu\lambda \rangle) \Delta_{\beta\mu} \right] c_\lambda$$

dove i parametri $\Delta_{\beta\mu}$ sono da determinarsi in maniera auto-consistente imponendo la condizione:

$$\Delta_{\beta\mu} = \langle \Phi_{HF} | c_\beta^\dagger c_\mu | \Phi_{HF} \rangle.$$

2.5.2 Gas di elettroni interagenti

Possiamo considerare un caso in cui le equazioni di Hartree-Fock sono risolubili analiticamente (nel limite termodinamico di grandi volumi). Consideriamo di nuovo gli elettroni in un metallo, come in precedenza, e supponiamo che gli ioni del reticolo siano assimilabili ad un background di densità di carica positiva $\rho^{(+)}$ uniforme (modello “jellium”) che controbilanci la densità di carica negativa $\rho^{(-)}(\mathbf{r})$ degli elettroni in modo da avere complessivamente la neutralità del materiale. Gli elettroni non sono però liberi ma sono soggetti ad una interazione che assumiamo puramente Coulombiana (senza schermature). Consideriamo quindi nell’Hamiltoniana (2.83):

$$t = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}), \quad v = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

(assumiamo unità di carica tali che la costante nella legge di Coulomb è unitaria).

L’uniformità del background, con la conseguente invarianza traslazionale se consideriamo un volume V molto grande (limite termodinamico), suggerisce l’utilizzo di onde piane come funzioni d’onda per gli stati elettronici (almeno come guess iniziale per le equazioni di Hartree-Fock):

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \chi_{\sigma_j} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} \quad (2.105)$$

dove abbiamo esplicitato la dipendenza dallo spin (notiamo che nello spazio degli stati dello spin: $\langle \chi_{\sigma}, \chi_{\sigma'} \rangle = \chi_{\sigma}^* \cdot \chi_{\sigma'} = \delta_{\sigma, \sigma'}$) e normalizzato l’onda piana nel volume V . In questo modo la densità elettronica risulta uniforme:

$$\rho^{(-)}(\mathbf{r}) = -e \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 = -e \frac{N}{V} \quad (2.106)$$

e controbilancia esattamente il background positivo:

$$\rho^{(+)} = +e \frac{N}{V} \quad (2.107)$$

Nelle equazioni di Hartree-Fock (2.90) il termine diretto (interpretabile come il potenziale dovuto alla densità di carica (2.106)) si annulla quindi con l’interazione Coulombiana con il background ionico. Come contributi non nulli rimangono il termine cinetico ed il termine di scambio. In questo modo le onde piane non sono solo un guess iniziale da correggere in maniera iterativa, ma forniscono direttamente la soluzione in quanto possiamo determinare una corrispondente espressione delle energie ϵ_j .

Inserendo le onde piane (2.105) nelle equazioni di Hartree-Fock (2.90) abbiamo:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_i^2}{2m} \frac{e^{+i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \chi_{\sigma_j} - \sum_{m=1}^N \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \chi_{\sigma_m}^* \frac{e^{+i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \chi_{\sigma_m} \delta_{\sigma_m \sigma_j} \frac{e^{+i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \chi_{\sigma_j} \\ = \epsilon_j \frac{e^{+i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \chi_{\sigma_j} \\ \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_j^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-i(\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_j) \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} = \epsilon_i \end{aligned}$$

Per grandi volumi V possiamo pensare l'integrazione estesa su tutto lo spazio \mathbb{R}^3 e possiamo operare il cambio di variabile $\mathbf{r}' - \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ per cui l'integrale non dipende da \mathbf{r} e otteniamo:

$$\epsilon(\mathbf{k}_j) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_j^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{m=1}^N \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}'|} e^{i(\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}}$$

Riconosciamo nell'integrale la trasformata di Fourier del potenziale Coulombiano (vedi esercizio seguente):

$$\int d^3\mathbf{r} \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|} = \frac{4\pi}{|\mathbf{q}|^2} \quad (2.108)$$

per cui:

$$\epsilon(\mathbf{k}_j) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_j^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{m=1}^N \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_m|^2}$$

La somma è sostanzialmente una somma sugli impulsi degli orbitali occupati dagli elettroni e possiamo assumere che nello stato fondamentale siano occupati tutti i livelli con energia crescente dal minimo per $\mathbf{k}_j = 0$ fino ad un valore massimo per $|\mathbf{k}_j| = k_F$ (livello di Fermi):

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{|\mathbf{k}'| \leq k_F} \frac{8\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2},$$

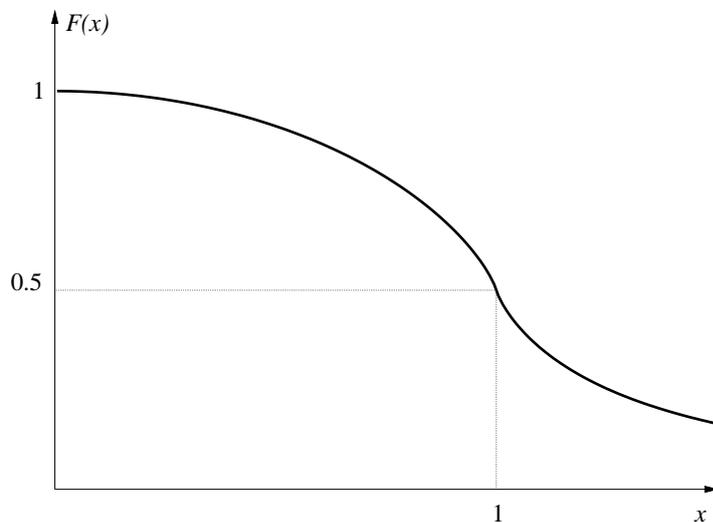
dove abbiamo tenuto conto dello spin con un fattore 2, in quanto per ogni \mathbf{k}' abbiamo due stati di spin.

Per grandi volumi la somma può essere calcolata come un integrale secondo la regola formale:

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \{ \dots \} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \{ \dots \}. \quad (2.109)$$

Pertanto:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{\pi^2} \int_{|\mathbf{k}'| \leq k_F} \frac{d^3\mathbf{k}'}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \quad (2.110)$$

Figura 2.5: La funzione $F(x)$.

L'integrale (con un pò di pazienza) è risolvibile esattamente e si ottiene:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right), \quad (2.111)$$

con $k = |\mathbf{k}|$ e:

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (2.112)$$

Ponendo $\epsilon_F^{(0)} = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ possiamo scrivere:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_F^{(0)} \left[\left(\frac{k}{k_F} \right)^2 - \frac{8e^2 m}{\pi \hbar^2 k_f} F\left(\frac{k}{k_F}\right) \right]. \quad (2.113)$$

e possiamo analizzare il comportamento per piccoli valori di k . Sapendo che:

$$\ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| = 2x + \frac{2}{3}x^3 + \dots$$

abbiamo:

$$\begin{aligned} F(x) &= \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} 2x \left(1 + \frac{1}{3}x^2 + \dots \right) \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{3}x^2 + \dots \right) \\ &= 1 - \frac{1}{3}x^2 + \dots \end{aligned}$$

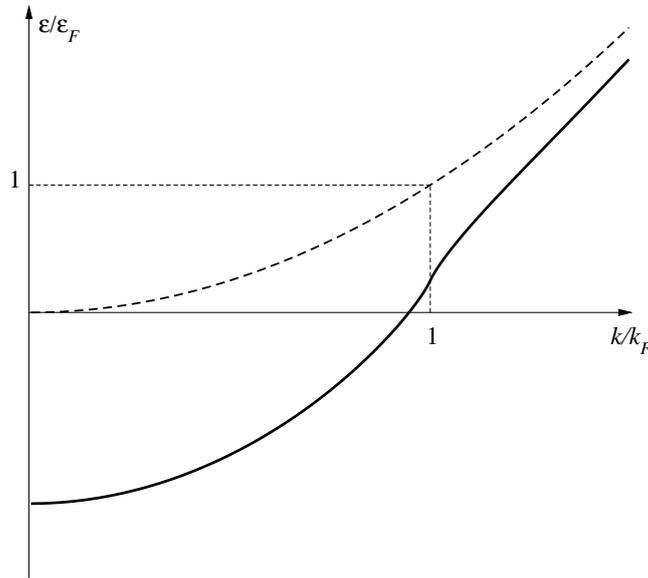


Figura 2.6: Spettro dei livelli energetici con la correzione di Hartree-Fock.

Pertanto:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{4e^2}{\pi} k_F \left(1 - \frac{k^2}{3k_F^2} + \dots \right) = -\frac{4e^2}{\pi} k_F + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \dots \quad (2.114)$$

con una massa efficace m^* data da:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{8e^2}{3\pi\hbar^2 k_F} \quad (2.115)$$

La funzione $F(x)$ risulta abbastanza “dolce” (vedi fig. 2.5) ma presenta una particolarità abbastanza sgradevole. La sua derivata diverge per $x = 1$ ed in corrispondenza si ottiene una divergenza per $k = k_F$ della derivata $\frac{\partial \epsilon}{\partial k}$. Questa divergenza porta a risultati “non fisici”, la velocità effettiva degli elettroni alla superficie di Fermi diverge e perde di validità il calcolo del contributo elettronico al calore specifico. Volendo ricercare l’origine di tale divergenza si può comprendere che essa trae origine dal comportamento singolare a $q = 0$ della trasformata di Fourier (2.108) del potenziale coulombiano, a sua volta conseguenza del comportamento a grandi distanze del potenziale stesso (non è un potenziale a corto range, ma si “sente” anche a grandi distanze, non tende a zero abbastanza rapidamente). In realtà una carica elettrica in un gas di elettroni subisce una azione di schermaggio e il potenziale effettivo risulta più debole, effettivamente a corto range, eliminando la divergenza nella derivata dell’energia.

2.5.3 Esercizio: trasformata di Fourier del Coulombiano

Calcolare la trasformata di Fourier in tre dimensioni di $\frac{1}{|\mathbf{r}|}$.

Soluzione. Possiamo definire la trasformata di Fourier per una funzione $f(\mathbf{r})$ definita all'interno di un volume V (con condizioni al contorno periodiche)

$$f(\mathbf{q}) = \int_V d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \quad (2.116)$$

(non cambiamo simbolo per la funzione, il contesto e il simbolo usato chiariscono se si tratta o no della sua trasformata di Fourier, anche per rimarcare il fatto che i contenuti informativi di una funzione e della sua trasformata Fourier sono globalmente gli stessi). Con condizioni periodiche al contorno i valori di \mathbf{q} sono discretizzati (con una distanza media $2\pi/V^{1/3}$ tra un punto e l'altro) e la definizione precedente può essere invertita:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{q}) \quad (2.117)$$

(Si noti la necessità del fattore $1/V$ causa la mancanza di qualsiasi fattore di normalizzazione nella definizione precedente). Nel limite di grandi volumi ($V \rightarrow \infty$) la discretizzazione dei valori di \mathbf{q} sparisce, e le formule precedenti divengono (operativamente $(2\pi)^3/V \rightarrow d^3\mathbf{q}$):

$$f(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \quad (2.118)$$

$$f(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{q}) \quad (2.119)$$

con gli integrali estesi a tutto \mathbb{R}^3 .

Veniamo ora al potenziale Coulombiano, cioè:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} = \frac{1}{r} \quad (2.120)$$

Formalmente l'integrale (2.118) non esiste (cioè non esiste il limite per $V \rightarrow \infty$ dell'integrale (2.116)) in quanto $1/r$ non tende a zero abbastanza rapidamente per $r \rightarrow \infty$, ma $1/r$ è una buona distribuzione in \mathbb{R}^3 (è una distribuzione temperata) quindi la sua trasformata di Fourier esiste come distribuzione (temperata). Una tecnica per calcolarla è tramite un limite opportuno (in senso distribuzionale):

$$\frac{1}{|\mathbf{r}|} = \lim_{k_0 \rightarrow 0^+} \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{-k_0 |\mathbf{r}|}.$$

Ora il potenziale, detto di Yukawa¹⁵:

$$Y(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{-k_0 |\mathbf{r}|}. \quad (2.121)$$

risulta una funzione sommabile in \mathbb{R}^3 , e possiamo calcolarne la trasformata di Fourier (in coordinate polari, $q = |\mathbf{q}|$):

$$\begin{aligned} Y(\mathbf{q}) &= \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{-k_0 |\mathbf{r}| - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \int r^2 dr d\cos\theta d\varphi \frac{1}{r} e^{-k_0 r - i q r \cos\theta} \\ &= 2\pi \int_0^\infty r dr \int_{-1}^1 dz \frac{1}{r} e^{-k_0 r - i q r z} \\ &= 2\pi \int_0^\infty r dr e^{-k_0 r} \frac{e^{+i q r} - e^{-i q r}}{i q r} \\ &= 4\pi \int_0^\infty dr \frac{\sin(q r)}{q} e^{-k_0 r} = \frac{4\pi}{q^2 + k_0^2} \end{aligned}$$

Pertanto:

$$Y(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{q}|^2 + k_0^2} \quad (2.122)$$

e, opreando il limite per $k_0 \rightarrow 0$, per il potenziale Coulombiano abbiamo:

$$f(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{q}|^2}. \quad (2.123)$$

¹⁵ **Hideki Yukawa** (Tokyo, Giappone, 23 gennaio 1907 – 8 settembre 1981) è stato un fisico teorico giapponese e il primo premio Nobel giapponese. Nel 1935 pubblicò un lavoro in cui introduceva una nuova particella, il mesone, per spiegare l'interazione nucleare tra protoni e neutroni. Dopo la scoperta effettiva del pione nel 1947, identificato col mesone predetto da Yukawa, egli fu insignito del premio Nobel nel 1949.



Capitolo 3.

Superconduttività

3.1 Conduttori elettrici

L'idea che i metalli siano dei buoni conduttori a causa della libertà di movimento degli elettroni è stata sviluppata da Drude¹ nel 1900, pochi anni dopo la scoperta dell'elettrone (e delle sue proprietà). Il modello originale di Drude non includeva la meccanica quantistica, ma la sua formula della conducibilità rimane corretta anche alla luce della teoria quantistica dei metalli, come mostrato da Sommerfeld² nel 1933. La **conducibilità** σ è definita dall'equazione:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (3.1)$$

che fornisce la densità di corrente \mathbf{j} in risposta ad un campo elettrico \mathbf{E} all'interno di un conduttore isotropo. Equivalentemente la **resistività** ρ , definita dalla relazione:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}, \quad \rho = \frac{1}{\sigma}, \quad (3.2)$$

¹ **Paul Karl Ludwig Drude** (Braunschweig, 12 luglio 1863 – Berlino, 5 luglio 1906) è stato un fisico tedesco specializzato in ottica. Nel 1900 sviluppò un potente metodo per spiegare le proprietà ottiche, elettriche e termiche dei solidi, noto come modello di Drude.



² **Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld** (Königsberg, 5 dicembre 1868 – 26 aprile 1951) è stato un fisico tedesco. Si occupò di fisica teorica, ed in particolare di fisica atomica e quantistica; introdusse la costante di struttura fine in meccanica quantistica.



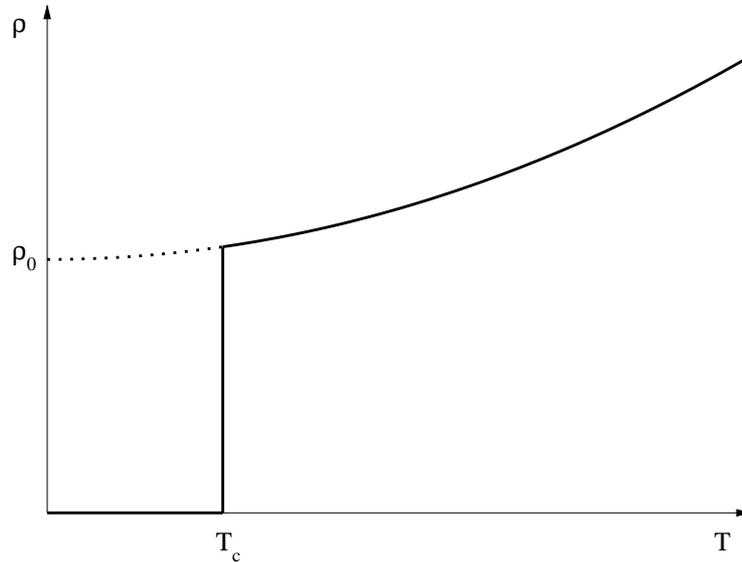


Figura 3.1: Andamento della resistività in funzione della temperatura per un materiale con proprietà superconduttive. La linea tratteggiata indica il comportamento previsto in assenza di superconduttività.

risulta il reciproco della conducibilità. Il modello di Drude prevede la seguente dipendenza dalle caratteristiche del conduttore:

$$\rho = \frac{m}{n e^2} \tau^{-1} \quad (3.3)$$

con n densità degli elettroni di conduzione, m la loro massa e e la loro carica, mentre τ^{-1} esprime il **tasso di scattering** (probabilità d'urto per unità di tempo) degli elettroni durante il loro moto all'interno del metallo (τ rappresenta il tempo di volo medio tra un urto e l'altro). Possiamo distinguere principalmente tre tipi di urti subiti dagli elettroni di conduzione: urti dovuti alle impurità presenti nel reticolo, la cui probabilità dipende dalla purezza del materiale ma non dalla temperatura, urti elettrone-elettrone con una probabilità che aumenta all'aumentare della temperatura assoluta (in maniera quadratica), ed urti con gli ioni del reticolo cristallino sottostante con una probabilità proporzionale alla quinta potenza della temperatura assoluta (a basse temperature, molto inferiori alla temperatura di Debye). In prossimità dello zero assoluto ci si aspetta quindi una dipendenza dalla temperatura del tipo:

$$\rho = \rho_0 + a T^2 + \dots \quad (3.4)$$

con la resistività residua ρ_0 a temperatura nulla dipendente solo dal grado di purezza del materiale.

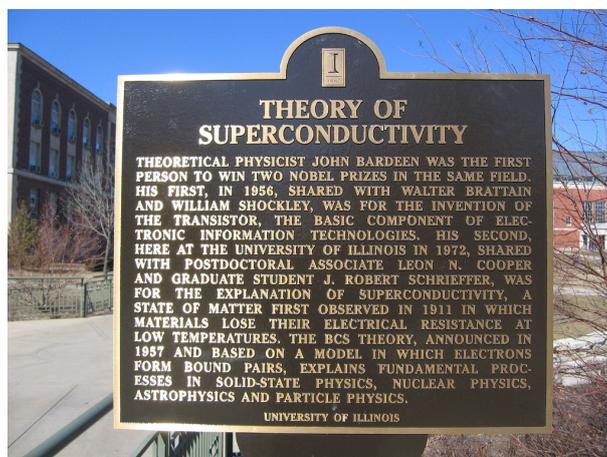
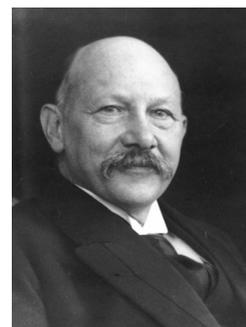


Figura 3.2: La targa che commemora i due premi Nobel di Bardeen e la teoria della superconduttività.

Quando nel 1911 il fisico olandese Kamerlingh Onnes³ volle verificare le previsioni del modello di Drude alle temperature più basse possibili, si trovò di fronte a risultati inaspettati. Mentre molti materiali (come l'oro o il platino) verificavano la teoria, utilizzando il mercurio (scelto per la sua elevata purezza) come conduttore, Onnes ebbe la sorpresa di osservare un brusco azzeramento della resistenza elettrica ad una temperatura di circa 4 K (vedi Fig. 3.1). Questo azzeramento improvviso non era affatto previsto dalla teoria di Drude, e segnò l'inizio di una nuova fisica. Si comprese subito che si era determinato un nuovo stato della materia, lo stato superconduttivo. Sottoponendo a verifica gli elementi della tavola periodica si vide così che diversi elementi metallici diventano superconduttori al di sotto di una opportuna temperatura critica, mentre altri non presentano affatto tale fenomeno, generalmente quando sono caratterizzati da proprietà magnetiche intrinseche; il magnetismo inibisce la superconduttività. Inoltre le temperature critiche sono sempre molto basse (pochi gradi assoluti, se non frazioni di grado), l'elemento con la temperatura critica più elevata (in condizioni normali di pressione) è il Nb con 9.3 K . Considerando materiali compositi la superconduttività risulta in realtà abbastanza comune in natura e si conoscono diverse centinaia di materiali superconduttivi.

³ **Heike Kamerlingh Onnes** (Groninga, 21 settembre 1853 – Leida, 21 febbraio 1926) è stato un fisico olandese. Esegui fondamentali ricerche sulle temperature prossime allo zero assoluto; nel 1908 riuscì a ottenere l'elio liquido. Gli viene attribuita la scoperta dei superconduttori, infatti aveva notato come in certi conduttori metallici la dipendenza di ρ (resistività) dalla temperatura varia poco a temperature alte ma diventa bruscamente nulla in prossimità dello zero assoluto. Onnes ricevette il Premio Nobel per la fisica all'età di 60 anni nel 1913.



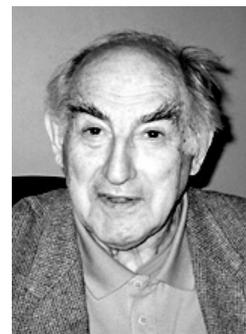
La comprensione della fisica sottostante la superconduttività è avvenuta con fatica. Nel 1935 i fratelli London, Fritz⁴ e Heinz⁵, svilupparono una teoria fenomenologica basata su un modello idrodinamico con due tipi di fluidi (quello degli elettroni nello stato normale e quello degli elettroni superconduttivi). Nel 1950 Ginzburg⁶ e Landau⁷ svilupparono una teoria fenomenologica della superconduttività, vista come transizione di fase.

Occorre attendere il 1958 per avere una teoria microscopica che spieghi le motivazioni fisiche e la natura della superconduttività. In seguito alla osservazione che la temperatura critica T_c dipendeva dalla massa isotopica degli atomi costituenti il materiale supercon-

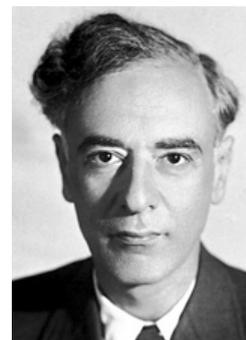
⁴ **Fritz Wolfgang London** (Breslau, Germania, ora Wrocław, Polonia, 7 Marzo 1900 – Durham, Carolina del Nord, USA., 30 Marzo 1954) era un fisico teorico americano nato in Germania. I suoi primi studi, assieme a Heitler, sul legame chimico costituiscono ora materia di base in tutti i testi di chimica-fisica per spiegare la natura del legame chimico nella molecola di idrogeno.

⁵ **Heinz London** (Bonn, Germania, 1907 – 1970) era un fisico tedesco. Lavorò con suo fratello Fritz sulla superconduttività, scoprendo le equazioni di London che fornivano una prima spiegazione dell'effetto Meissner. Dopo aver studiato in diverse università tedesche, a causa delle leggi razziali, dovette trasferirsi in Inghilterra nel 1933 assieme al fratello.

⁶ **Vitalij Lazarevič Ginzburg** (Mosca, 4 ottobre 1916) è un fisico sovietico, membro dell'Accademia russa delle scienze, capo del Dipartimento di fisica teorica della FIAN. Nel 1950 ha svolto un ruolo chiave nello sviluppo sovietico della bomba ad idrogeno. È stato insignito del premio Nobel nel 2003.



⁷ **Lev Davidovič Landau** (Baku, 22 gennaio 1908 – Mosca, 1 aprile 1968) fu un fisico sovietico. Rivelò fin da giovanissimo le sue doti, imparando l'analisi matematica da solo a 12 anni e laureandosi nel 1927. Dal 1935 fu a Kharkov, alla cattedra di fisica generale, e si dedicò all'organizzazione di una scuola speciale iniziando a lavorare ad un Corso di Fisica Teorica che doveva poi rivelarsi come il più completo della fisica moderna. L'accesso alla sua scuola era regolato da un esame di ammissione, "il minimo teorico", molto selettivo, ma uno dei risultati fu l'alto livello della fisica sovietica. Nel 1962 gli fu conferito il Premio Nobel per la Fisica. Era tipico di Landau non riportare nelle pubblicazioni molti riferimenti: da un lato perchè li giudicava banali, dall'altro perchè agli stessi risultati egli era arrivato in altro modo, normalmente più semplice ed elegante. Landau era solito classificare tutto; nella graduatoria dei fisici, da 1 a 5 (in scala logaritmica: un fisico della seconda classe era 10 volte superiore a quello di un fisico della terza), Einstein era classificato 0.5, Bohr, Heisenberg, Dirac ed altri erano nella prima classe. Landau si autoclassificò nella seconda. Landau era solito spiegare come il proprio nome, letto alla francese, volesse dire "L'ane Dau" cioè l'asino Dau; da cui il soprannome Dau, con cui veniva chiamato dai colleghi. Si racconta che una targa sulla porta del suo ufficio di Kharkov dicesse: "Lev Landau. Attenzione Morde!".



dutoore, venne sviluppata la cosiddetta “teoria BCS” (dalle iniziali di Bardeen⁸, Cooper⁹ e Schrieffer¹⁰, autori della teoria). Le cariche superconduttive sono le coppie di elettroni (**coppie di Cooper**) che interagiscono tramite un potenziale attrattivo dovuto all’interazione con i fononi del reticolo e si comportano in maniera “coerente”.

Il primo cavo elettrico superconduttore, una lega di niobio e titanio, fu posto in commercio nel 1962 da parte della ditta Westinghouse.

Prima del 1986 i valori più alti della temperatura critica si riscontravano in alcuni composti del *Nb*, come Nb_3Ge ($T_c = 23 K$) e Nb_3Sn ($T_c = 18 K$), largamente usati nell’industria dei magneti superconduttori. Si pensava che la teoria BCS, spiegando il meccanismo della superconduttività, imponesse anche un limite superiore alla temperatura critica di circa $30 K$. Nel 1986 si scoprì che il materiale $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ diventava superconduttore con una temperatura critica che aveva un massimo a $38 K$ per $x \approx 0.15$. Nel giro di pochi mesi si trovarono materiali con temperature critiche più alte, circa $90 K$

⁸ **John Bardeen** (Madison, 23 maggio 1908 – Boston, 30 gennaio 1991) è stato un fisico statunitense. È l’unico ad aver vinto due premi Nobel in Fisica, nel 1956 per il transistor, assieme a Shockley e Brattain, e nel 1972 per la teoria fondamentale della superconduttività ordinaria assieme a Cooper e Schrieffer, nota anche come teoria BCS.



⁹ **Leon N Cooper** (New York City, 8 February 1930) è un fisico americano vincitore, assieme a Bardeen e Schrieffer, del premio Nobel nel 1972 per la teoria della superconduttività. Dal suo nome deriva la denominazione delle “coppie di Cooper” per indicare i portatori di cariche superconduttive. Molta letteratura, compreso il sito del premio Nobel, si riferisce a Cooper come “Leon Neil Cooper”, in realtà l’iniziale N centrale non indica Neil o un altro nome, e la dizione corretta sarebbe “Leon N Cooper” senza il punto di abbreviazione. La sua famiglia ha chiarito che si voleva indicare Nathan come nome, ma rimase solo un’intenzione e si ufficializzò solo la lettera iniziale.



¹⁰ **John Robert Schrieffer** (Oak Park, Illinois, 31 Maggio 1931) è un fisico americano vincitore, assieme a Bardeen e Cooper del premio Nobel per la Fisica nel 1972 per la prima teoria di successo della superconduttività convenzionale. Dal 1992 dirige il National High Magnetic Field Laboratory dell’Università della Florida. Nel Novembre 2005 è stato condannato a due anni di prigione (scontati in un carcere presso San Diego, California) per aver provocato un incidente stradale, con una vittima e diversi feriti, mentre guidava con la patente sospesa.



iniziando l'era della "superconduttività ad alta temperatura". Attualmente la temperatura critica più alta è di 138 K. Gli autori della prima scoperta di tali materiali, Bednorz¹¹ e Müller¹² ricevettero il premio Nobel nel 1987. Tutti questi materiali sono materiali ceramici, ma nel 2008 sono stati scoperti materiali ferrosi con temperature critiche di circa 55 K.

Rimane un problema ancora aperto la comprensione della superconduttività ad alta temperatura, come pure il comportamento superconduttivo di alcuni materiali con proprietà esotiche, dominati da forti correlazioni ed interazioni tra gli elettroni. Tutti questi materiali sono attualmente oggetto di numerose ricerche, sia a livello sperimentale che a livello teorico.

Terminiamo questa carrellata storica ricordando che nel 2008, presso i laboratori di Argonne (USA), nell'ambito di una collaborazione internazionale, un team di ricercatori, guidati dagli scienziati Valerii Vinokur¹³ e Tatyana Baturina¹⁴, hanno scoperto che certi materiali, in particolare un film di nitruro di titanio, sotto una certa temperatura critica, diventano **superisolanti**, cioè la conducibilità si annulla. In pratica è stato osservato che la resistenza aumenta drasticamente di un fattore 10^5 . Questa scoperta promette sicuramente nuove direzioni nelle ricerche in stato solido e importanti applicazioni in microelettronica.

¹¹ **Johannes Georg Bednorz** (Neuerkirchen, 16 maggio 1950) è un fisico tedesco. Dopo la laurea terminata in Germania, inizia la tesi del dottorato al Politecnico di Zurigo al laboratorio di fisica dello stato solido ed ha tra i relatori Alex Müller conosciuto pochi anni prima. Nel 1982 entra a far parte del laboratorio IBM, nel gruppo di ricerca di Müller. La loro grande scoperta arriva nel 1986: studiando delle perovskiti si accorgono che un certo tipo (un ossido di lantanio, bario e rame) è un superconduttore a 35 K. Per questa scoperta i due vengono insigniti del premio Nobel per la fisica nel 1987.



¹² **Karl Alexander Müller** (Basilea, 20 aprile 1927) è un fisico svizzero, vincitore del Premio Nobel per la fisica nel 1987. È lo scopritore, assieme a Bednorz, dei primi materiali superconduttori ad alta temperatura.



¹³ **Valerii Vinokur** è un fisico di origine russa, senior scientist della divisione di Scienza dei Materiali presso i Laboratori Nazionali di Argonne (USA). Nella foto è assieme a Tatyana Baturina.



¹⁴ **Tatyana Baturina** è una ricercatrice russa dell'Istituto di Fisica dei Semiconduttori di Novosibirsk, Russia.

3.2 Effetto Meissner

L'aspetto sperimentale che ha portato alla scoperta della superconduttività nel 1911 è l'annullarsi della resistenza elettrica per vari metalli (ad esempio mercurio, piombo, stagno) in un piccolo range di temperature sotto una temperatura critica T_c caratteristica del materiale. Questo fenomeno è particolarmente provato da esperimenti con correnti persistenti in anelli superconduttori. Queste correnti sono state osservate senza diminuzioni apprezzabili per periodi fino a un anno, portando ad una stima superiore a 10^5 anni per il loro tempo di decadimento. Notiamo che i buoni conduttori hanno una resistività a temperatura ambiente di 10^{-6} ohm cm, mentre la resistività di un superconduttore è inferiore a 10^{-23} ohm cm.

Circa 20 anni dopo la loro scoperta, nel 1933, i fisici tedeschi Meissner¹⁵ e Ochsenfeld¹⁶ scoprirono il fenomeno del **diamagnetismo perfetto**, osservando che il campo magnetico \mathbf{B} si annulla all'interno di un superconduttore, e penetra solo in prossimità della superficie fino ad una profondità λ di circa 500 Å. Questo fenomeno, noto come **effetto Meissner**, potrebbe essere pensato, di primo acchito, come una semplice conseguenza dell'annullarsi della resistività e dell'equazione di Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}.$$

L'annullarsi della resistività ρ oppure, equivalentemente, il divergere della conducibilità σ – vedi la (3.1), comporta l'annullarsi del campo elettrico \mathbf{E} , per cui il flusso del campo magnetico deve rimanere stazionario in un superconduttore. Se avviciniamo un magnete ad un superconduttore, alla sua superficie si formano correnti che generano una magnetizzazione opposta e mantengono nullo il campo magnetico \mathbf{B} all'interno del superconduttore. Uno degli aspetti più eclatanti è quello che il superconduttore respinge il magnete e possiamo farlo "levitare" sopra il superconduttore (figura 3.3). L'analisi sperimentale rivela in realtà qualcosa di più profondo, che porta a considerare lo stato superconduttivo un vero e proprio stato termodinamico e il passaggio (mediante raffreddamento) dallo stato di conduttore "normale" a quello superconduttivo come una vera **transizione di fase**: il campo magnetico \mathbf{B} interno ad un superconduttore è nullo indipendentemente dalla maniera in cui viene formato lo stato superconduttivo.

¹⁵ **Fritz Walther Meissner** (Berlino, 16 dicembre 1882 – Monaco di Baviera, 16 novembre 1974) è stato un fisico tedesco. Dopo aver studiato ingegneria meccanica e fisica all'Università di Berlino, superò il dottorato come allievo di Max Planck. Rimase all'università come ricercatore e dal 1922 al 1925 si applicò al problema della liquefazione dell'elio. Nel 1933 scoprì l'effetto che porta il suo nome, sulle applicazioni dei campi magnetici ai superconduttori.



¹⁶ **Robert Ochsenfeld** (Hilchenbach, 18 maggio 1901 – Hilchenbach, 5 dicembre 1993) è stato un fisico tedesco, scrittore, assieme a Weissner, dell'omonimo effetto nei superconduttori.

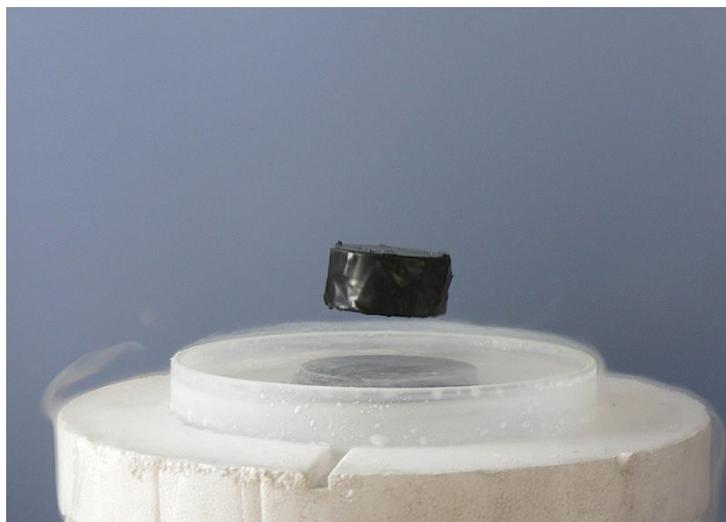


Figura 3.3: Levitazione magnetica sopra un superconduttore.

3.2.1 Campi e correnti in un superconduttore

Per capire meglio il comportamento di cariche e correnti in un superconduttore, ricordiamo le leggi dell'induzione. Queste regolano le relazioni esistenti tra variazioni dei campi elettrici e magnetico. Se induciamo una variazione del campo elettrico in un conduttore si induce un campo magnetico, sia per effetto delle variazioni di corrente che della variazione stessa del campo elettrico. Viceversa, se variamo il campo magnetico in un conduttore, o il flusso del campo magnetico in un circuito, si generano variazioni del campo elettrico e quindi delle variazioni di corrente. La natura tende a mantenere lo "status-quo" e si oppone a tali variazioni (sono note le extra-correnti di apertura e chiusura in un circuito che rendono l'accensione e lo spegnimento della corrente non istantanee ed occorrono, con forte tensioni e correnti, particolari attenzioni per la sicurezza degli impianti).

La normale resistenza presente in un conduttore normale tende a smorzare le correnti di induzione, con una perdita di energia che si trasforma in calore (provate ad avvicinare la mano ad un grosso trasformatore di tensione in funzione). In un superconduttore non è necessario un campo elettrico per mantenere una corrente persistente e in condizioni di equilibrio il campo elettrico **deve** essere nullo. Un campo elettrico arbitrariamente piccolo causerebbe una accelerazione degli elettroni senza alcun meccanismo di attrito con una conseguente incremento di corrente infinito, chiaramente impossibile in condizioni di equilibrio. Un campo elettrico può solo essere presente nelle parti non superconduttive di un circuito. Nelle parti superconduttive la corrente fluisce senza alcuna caduta di potenziale. Se l'unico aspetto della superconduttività fosse l'annullarsi della resistenza, non ci sono ragioni per opporsi all'esistenza di un campo magnetico non nullo all'interno di un superconduttore. Il superconduttore ha solo la possibilità di opporsi in maniera efficiente alle variazioni del campo magnetico, annullando esattamente le variazioni di un campo magnetico. Pertanto il flusso magnetico in un circuito superconduttore rimane

costante. Lo stesso deve avvenire all'interno del superconduttore. Se un magnete si avvicina a un superconduttore, il suo campo magnetico non “penetra” il superconduttore, sulla sua superficie si generano delle correnti che non si attenuano e generano un campo magnetico che compensa esattamente il campo esterno.

Immaginiamo ora una situazione differente. Prendiamo un metallo che può essere superconduttivo, ma inizialmente a temperatura alta a sufficienza per essere un conduttore normale. Lo inseriamo in un campo magnetico e aspettiamo che si raggiunga l'equilibrio. Le eventuali correnti indotte dall'accensione del campo magnetico si smorzano rapidamente e otteniamo un campo magnetico, con relativo flusso, all'interno del conduttore. Procediamo ora al raffreddamento del metallo sotto la temperatura critica, inducendo una transizione allo stato superconduttivo. La variazione di temperatura non dovrebbe influire sul campo magnetico e il suo flusso attraverso qualsiasi superficie interna non varia, pertanto il campo magnetico rimane invariato. Se ora rimuoviamo il campo magnetico esterno, il superconduttore si oppone al cambiamento di campo magnetico e genera correnti superconduttive alla superficie che mantengono il campo magnetico all'interno.

In realtà questo comportamento non corrisponde affatto a tutto quello che osserviamo in pratica. Anche in questo caso avviene l'effetto Meissner. In un metallo, conduttore normale, posto in un campo magnetico e raffreddato, durante la transizione allo stato superconduttivo, il campo magnetico viene **espulso** dall'interno, con la formazione di supercorrenti superficiali tali da rendere nullo il campo magnetico all'interno. Successivamente, un eventuale spegnimento del campo esterno riduce a zero queste correnti e in ogni caso il campo magnetico interno è sempre nullo.

L'effetto Meissner è considerato ora come un segnale vero dell'insorgere della superconduttività. L'annullarsi della resistenza può essere a volte confusa sperimentalmente con altre situazioni oppure non essere sperimentalmente evidente (in certi casi è stata banalmente confusa anche con un corto circuito). Si richiede quindi che sperimentalmente si verifichi sia l'annullarsi della resistenza, sia la presenza dell'effetto Meissner.

3.2.2 Diamagnetismo perfetto

A causa dell'Effetto Meissner, i superconduttori sono dei **diamagneti ideali**. Ricordiamo brevemente cosa significa ciò. Ricordiamo che il campo magnetico \mathbf{B} è il responsabile della forza di Lorentz agente su una carica in movimento, e quando si considera il campo magnetico in un materiale, si distingue il campo magnetico \mathbf{B} dal campo magnetico \mathbf{H} (il termine corretto per il campo \mathbf{B} sarebbe “vettore induzione magnetica” o “densità di flusso magnetico” in quanto responsabile dell'induzione magnetica). Il campo magnetico \mathbf{H} è il campo generato dalle correnti, secondo la legge di Ampere, quindi direttamente controllabile sperimentalmente. Nel vuoto (o, in pratica, anche nell'aria) \mathbf{B} e \mathbf{H} sono praticamente indistinguibili, a parte un fattore di conversione:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad \text{nel vuoto}, \quad (3.5)$$

con μ_0 permeabilità magnetica ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$) del vuoto. In un materiale occorre tenere conto delle sue proprietà magnetiche e il campo \mathbf{B} effettivo è dato da:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (3.6)$$

con \mathbf{M} magnetizzazione del materiale. In questo caso il campo \mathbf{H} è il campo magnetico “applicato” dall’esterno in senso lato, cioè il campo che controlliamo direttamente tramite l’apparato sperimentale e che sarebbe presente anche in assenza del materiale. La magnetizzazione \mathbf{M} sintetizza le proprietà magnetiche del materiale, la sua “risposta” al campo magnetico esterno, è indotta dal campo \mathbf{H} stesso $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H})$ e in prima approssimazione è proporzionale a \mathbf{H} :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}, \quad (3.7)$$

con χ **susettività magnetica**. Tecnicamente la suscettività magnetica è data da:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (3.8)$$

In base al valore di χ si distinguono i materiali in **ferromagnetici** in cui χ è positivo e grande (originato da proprietà magnetiche molto forti e correlate dei singoli atomi), **paramagnetici** in cui χ è positivo ma non troppo elevato (abbiamo deboli proprietà magnetiche dei singoli atomi, ma non troppo forti), e **diamagnetici** quando $\chi < 0$ (i singoli atomi non hanno proprietà magnetiche intrinseche e la presenza di un campo magnetico, tramite il fenomeno di induzione, genera una magnetizzazione dei singoli atomi o molecole che si oppone al campo inducente). Il diamagnetismo è sempre presente in tutte le sostanze, ma è sempre molto debole $\chi \sim -10^{-6}$ e facilmente surclassato dal paramagnetismo e ferromagnetismo.

In un superconduttore abbiamo:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0, \quad (3.9)$$

da cui:

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}, \quad \chi = -1, \quad (3.10)$$

e abbiamo un diamagnete ideale. Le correnti (superficiali) indotte sono tali da opporsi perfettamente al campo inducente.

3.2.3 Termodinamica di un superconduttore

Con lo studio dell’effetto Meissner è risultato evidente che la superconduttività è distrutta quando il campo magnetico applicato H diventa molto intenso, cioè supera una soglia critica H_c . Superando tale soglia, l’effetto Meissner scompare, la resistenza non è più nulla, e il metallo ha un comportamento normale anche mantenendo la temperatura al di sotto della temperatura critica. Riducendo il campo magnetico H (tenendo fissa la temperatura) la superconduttività e l’effetto Meissner ricompaiono all’attraversamento della stessa soglia H_c . Questo conferma la convinzione che lo stato superconduttivo è un

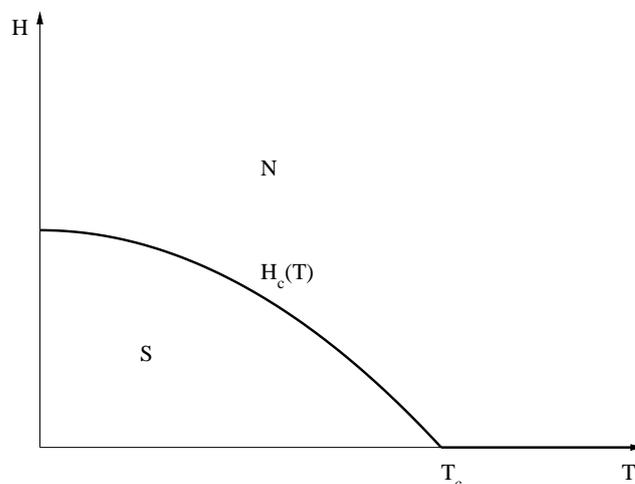


Figura 3.4: Campo critico in dipendenza dalla temperatura.

vero e proprio stato termodinamico, con una transizione di fase che può essere indotta non solo variando la temperatura, ma anche variando un campo magnetico esterno applicato al materiale. Sperimentalmente uno studio della dipendenza dalla temperatura del campo critico H_c mostra un andamento come in figura 3.4, e empiricamente si accorda molto bene con una legge parabolica:

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (3.11)$$

e si annulla esattamente per $T = T_c$.

L'esistenza di un campo critico H_c può in effetti essere giustificato sulla base di considerazioni termodinamiche. Il campo magnetico esterno H e la magnetizzazione M giocano lo stesso ruolo che hanno la pressione p e il volume V in un fluido. Il volume è determinato da un equilibrio (meccanico) determinato dalla pressione esercitata sulle pareti che contengono il fluido. L'equilibrio è raggiunto in un minimo dell'energia libera di Gibbs $G(T, p) = E - TS + pV$ (a fissata temperatura e pressione). Nel nostro caso, ricordando dallo studio dell'elettromagnetismo, che l'energia di un dipolo magnetico \mathbf{m} , sotto l'azione di un campo magnetico $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, è $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{m} = -\mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{m}$, ci porta naturalmente a considerare, per un sistema con proprietà magnetiche, una energia libera di Gibbs magnetica:

$$G(T, H) = E - TS - \mu_0 H M, \quad (3.12)$$

e, in condizioni di equilibrio termodinamico, abbiamo:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H, \quad \mu_0 M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T. \quad (3.13)$$

In una trasformazione reversibile:

$$dG = -S dT - \mu_0 M dH. \quad (3.14)$$

Consideriamo quindi un processo isotermico, tenendo conto dell'effetto Meissner. Nello stato superconduttivo, abbiamo $M(H) = -H$ (diamagnetismo perfetto, $\chi = -1$), per cui:

$$G_S(T, H) - G_S(T, 0) = \int dG = -\mu_0 \int_0^H M(H) dH = \mu_0 \int_0^H H dH = \frac{\mu_0}{2} H^2. \quad (3.15)$$

La variazione energetica è di natura puramente magnetica, come energia immagazzinata dal campo magnetico. Per un metallo nello stato normale la magnetizzazione è praticamente nulla $M(H) = 0$ ($\chi = 0$), per cui l'energia libera di Gibbs non varia in un processo isotermico:

$$G_N(T, H) - G_N(T, 0) = 0. \quad (3.16)$$

Lo stato superconduttivo risulta favorito nella regione S della figura 3.4, cioè $G_S(T, H) < G_N(T, H)$, mentre nella regione N l'energia libera dello stato normale è inferiore per lo stato conduttivo normale. All'aumentare del campo magnetico l'energia libera di Gibbs dello stato superconduttivo aumenta e si raggiungerà un punto H_c in cui l'energia libera dello stato superconduttivo è uguale all'energia libera dello stato normale ed avviene la transizione di fase:

$$G_S(T, H_c) = G_N(T, H_c), \quad (3.17)$$

e all'aumentare di H l'energia libera minima risulta sempre quella dello stato normale (che non dipende sostanzialmente da H). Confrontando le due equazioni precedenti otteniamo anche:

$$G_N(T, 0) - G_S(T, 0) = \frac{\mu_0}{2} H_c(T)^2, \quad (3.18)$$

e il campo critico ci fornisce una valutazione della differenza di energia libera tra i due stati al variare della temperatura, quando il campo magnetico è nullo. L'andamento empirico di H_c che si annulla per $T = T_c$ è un altro indicatore di un comportamento di equilibrio termodinamico.

Possiamo anche valutare la differenza di entropia tra i due stati, derivando la differenza di energia libera rispetto alla temperatura (tenendo fisso il campo magnetico a zero):

$$S_S(T, 0) - S_N(T, 0) = \frac{\partial}{\partial T} (G_N(T, 0) - G_S(T, 0)) = \mu_0 H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT}, \quad (3.19)$$

Poichè per $T < T_c$, la derivata è negativa, abbiamo:

$$S_S(T) < S_N(T), \quad T < T_c, \quad (3.20)$$

e possiamo interpretare ciò dicendo che lo stato superconduttivo è più "ordinato" rispetto a quello normale (l'entropia misura il "disordine"). Questo porta a ipotizzare l'esistenza di un "parametro" d'ordine, che segnali l'insorgere dell'ordinamento nella transizione tra

i due stati, in analogia con la transizione “liquido-solido” in cui si passa da un disordine posizionale nello stato liquido ad un ordine posizionale, cristallino, nello stato solido.

Derivando ulteriormente rispetto alla temperatura abbiamo informazioni sul calore specifico (a campo H costante):

$$C_H = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H, \quad (3.21)$$

da cui (a campo nullo e $T < T_c$):

$$C_S - C_N = \mu_0 \left(\frac{dH_c(T)}{dT} \right)^2 + \mu_0 H_c(T) \frac{d^2 H_c(T)}{dT^2}, \quad (3.22)$$

e non si annulla per $T = T_c$, per cui si ha una discontinuità (verificata sperimentalmente) per $T = T_c$, e la transizione è classificata del secondo ordine (abbiamo una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera).

3.3 Origine della superconduttività

La superconduttività può essere pensata come uno stato “ordinato” degli elettroni di conduzione in un metallo, causato dalla presenza di una effettiva interazione attrattiva tra elettroni che occupano i livelli alla superficie di Fermi. La natura di tale attrazione e dell’ordine risultante sono stati chiariti da Bardeen, Cooper e Schrieffer, nel 1957, circa 50 anni dopo la scoperta della superconduttività. A basse temperature una interazione attrattiva induce una instabilità del gas elettronico con la formazione di coppie legate di elettroni con impulsi e spin opposti.

Questa interazione attrattiva nei superconduttori convenzionali è mediata dai fononi. Possiamo dire che gli elettroni si scambiano vibrazioni reticolari. Il moto di un elettrone attraverso la struttura cristallina provoca una distorsione locale degli ioni nel reticolo. Questo processo è governato da due scale di tempi differenti. Per un elettrone il tempo di attraversamento delle immediate vicinanze di uno ione reticolare è proporzionale a $\hbar \epsilon_F^{-1}$ e in questo lasso di tempo induce una distorsione (per attrazione elettrica) degli ioni reticolari fuori dall’equilibrio, in una configurazione energeticamente favorevole sia per l’elettrone che per gli ioni. Una volta che uno ione (o più di uno) viene eccitato, esso ritorna alla sua posizione di equilibrio con un tempo di rilassamento dell’ordine di grandezza di ω_D^{-1} , essendo ω_D la frequenza di Debye¹⁷ della struttura cristallina. Notiamo che si ha sempre $\omega_D^{-1} \gg \hbar \epsilon_F^{-1}$ (ω_D fissa le scale di energia e dei tempi delle eccitazioni fononiche). Questo significa che la distorsione nel potenziale cristallino permane per molto tempo dopo il passaggio di un elettrone, e un secondo elettrone che attraversa la zona eccitata può beneficiare del potenziale ionico distorto, e l’effetto netto di questo meccanismo di ritardo è una effettiva interazione attrattiva tra i due elettroni. Questa attrazione, specialmente quando la direzione del secondo elettrone è opposta al primo (il secondo elettrone ripercorre parallelamente la “traccia” del primo, partendo da dove è più intensa) riesce a sovrastare la repulsione Coulombiana (eventualmente schermata, ma sempre presente, specie a piccole distanze) e gli elettroni hanno una energia prossima all’energia di Fermi ϵ_F . Poichè la massima energia fononica è dell’ordine di grandezza di $\hbar \omega_D$, il range dell’interazione è sostanzialmente limitato ad un intorno dell’energia di Fermi di ampiezza $\hbar \omega_D$ all’incirca.

¹⁷ **Peter Debye** (Maastricht, 24 marzo 1884 – 2 novembre 1966) è stato un chimico e fisico olandese, vincitore del Premio Nobel per la chimica nel 1936 “per i suoi contributi alla conoscenza della struttura molecolare, attraverso lo studio dei dipoli elettrici e della diffrazione dei raggi X e degli elettroni nei gas”. È stato uno dei pionieri nell’indagine della struttura delle molecole e dei cristalli.



3.3.1 Coppie di Cooper

Uno dei pilastri della teoria microscopica della superconduttività è costituita dalla possibilità di formare coppie di elettroni “legati” anche con una attrazione molto debole. Ricordiamo prima di tutto che la funzione di distribuzione di Fermi, quando la temperatura T tende a zero, diventa sostanzialmente una funzione a scalino::

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \theta(\mu - \epsilon), \quad (3.23)$$

e il potenziale chimico μ viene a coincidere con il livello di Fermi ϵ_F (ultimo livello occupato):

$$\epsilon_F = \mu(T = 0). \quad (3.24)$$

In questo modo abbiamo in pratica una ampia degenerazione sulla superficie di Fermi in quanto non risulta alcun costo di energia libera nell’aggiungere o togliere un elettrone alla superficie di Fermi. Considerando il formalismo grancanonico e il granpotenziale Ω (che a temperatura nulla coincide con l’energia grancanonica):

$$\Omega = E - \mu N = (E \pm \epsilon_F) - \mu(N \pm 1), \quad (3.25)$$

in quanto $\epsilon_F = \mu$. Questa osservazione suggerisce però che possa avvenire un fenomeno di condensazione se due fermioni alla superficie di Fermi possono essere legati. Infatti, supponiamo che l’energia di legame sia ϵ_B , allora l’aggiunta di una coppia legata di fermioni induce una variazione di granpotenziale:

$$\Omega \longrightarrow (E + 2\epsilon_F - \epsilon_B) - \mu(N + 2) = \Omega - \epsilon_B. \quad (3.26)$$

Otteniamo quindi una maggiore stabilità termodinamica (minimo del granpotenziale) aggiungendo quanto più possibile coppie legate alla superficie di Fermi. Lo stesso ragionamento si ottiene creando “buche” legate, con energia di legame ϵ_B .

Nel 1956, un anno prima della pubblicazione della teoria BCS, Cooper dimostrò che lo stato normale del gas elettronico diventa instabile con la formazione di coppie legate all’insorgere di una debole attrazione tra gli elettroni. Il termine di coppia legata è da intendersi in senso lato, in quanto si tratta sempre di stati a molti elettroni, in cui tutti i livelli a bassa energia sono occupati fino al livello di Fermi. La presenza di questo mare di Fermi è essenziale per l’esistenza di questi stati legati. Seguendo le idee di Cooper supponiamo di considerare due elettroni che occupano stati in prossimità del livello di Fermi (con energia lievemente superiore). L’effetto di una interazione sarà espresso da uno scattering tra stati di due elettroni con momenti iniziali k_1, k_2 e stati con momenti finali k'_1, k'_2 , tutti superiori al momento di Fermi k_F . Questo processo di scattering tende in generale ad aumentare l’energia cinetica del sistema, ma questo aumento viene compensato dalla diminuzione di energia potenziale tra i due elettroni se ipotizziamo che tutti i livelli del mare di Fermi sono occupati.

Il formalismo corretto, per tener conto del principio di esclusione di Pauli e del mare di Fermi completamente occupato, sarebbe quello della seconda quantizzazione, ma concentrandosi su due soli elettroni, possiamo lavorare in prima quantizzazione, considerando

una equazione di Schrödinger per due elettroni di massa m interagenti tramite un potenziale. Assumiamo che i due elettroni siano di spin opposto e che il loro stato di spin sia un singoletto (questo è effettivamente verificato nella maggioranza dei superconduttori). Lo stato quantistico dei due elettroni è quindi rappresentato da:

$$|\Psi\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.27)$$

con la parte “orbitale” $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ simmetrica rispetto allo scambio di \mathbf{r}_1 con \mathbf{r}_2 (abbiamo già l’antisimmetria nella parte di spin) e soddisfacente l’equazione agli autovalori di Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (2\epsilon_F - \epsilon_B) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (3.28)$$

Abbiamo assunto un potenziale di interazione dipendente solo dalla differenza delle coordinate, quindi invariante per traslazione. Abbiamo anche espresso l’autovalore esplicitando una eventuale energia di “legame” ϵ_B rispetto all’energia dei due elettroni non interagenti.

L’invarianza per traslazione implica la conservazione dell’impulso totale e suggerisce un cambio di coordinate, definendo le coordinate del centro di massa e le coordinate relative di un elettrone rispetto all’altro:

$$\begin{cases} \mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \\ \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \end{cases} \quad \begin{cases} \mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r}, \\ \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r}. \end{cases} \quad (3.29)$$

Nelle nuove coordinate l’equazione di Schroedinger diventa:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{4m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - 2\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = (2\epsilon_F - \epsilon_B) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (3.30)$$

Possiamo allora separare le coordinate del centro di massa e le coordinate relative, con la funzione d’onda del centro di massa espressa da una semplice onda piana (autostato dell’impulso totale):

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}), \quad (3.31)$$

ottenendo una nuova equazione:

$$\left[\frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{4m} - 2\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = (2\epsilon_F - \epsilon_B) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (3.32)$$

Poichè siamo interessati allo stato fondamentale della coppia, possiamo porre $\mathbf{K} = 0$ (le soluzioni con $\mathbf{K} \neq 0$, seppure “piccolo”, sono importanti per descrivere stati con un flusso di corrente persistente).

Possiamo ora esprimere $\psi(\mathbf{r})$ come una somma di autostati dell'impulso:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{|\mathbf{p}| > k_F} a(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.33)$$

dove restringiamo la somma agli impulsi fuori dalla superficie di Fermi, per tenere conto della presenza di un mare di Fermi “pieno”. Il principio di Pauli impedisce di occupare stati già occupati. Questo è il punto importante che ci dice che gli elettroni non sono “soli”, ma abbiamo uno stato a molte particelle e i due elettroni interagiscono con gli altri proprio tramite il principio di esclusione. Sostituendo nell'equazione di Schroedinger abbiamo:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} v(r) a(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} \left(2\epsilon_F - 2 \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2m} - \epsilon_B \right) a(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.34)$$

Moltiplicando per $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})/\sqrt{V}$ e integrando sulla coordinata relativa, abbiamo:

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} \tilde{v}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) a(\mathbf{p}) = (2\epsilon_F - 2\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_B) a(\mathbf{k}), \quad (3.35)$$

dove abbiamo sfruttato l'ortogonalità delle onde piane (con impulsi discretizzati opportunamente):

$$\int_V e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = V \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}}, \quad (3.36)$$

e definita la trasformata di Fourier del potenziale:

$$\tilde{v}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \tilde{v}(\mathbf{k} - \mathbf{p}) = \int_V v(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad \epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (3.37)$$

Nella (3.35) tutti gli impulsi \mathbf{k} , \mathbf{p} , sono esterni alla superficie di Fermi, e, in base alle considerazioni fatte all'inizio della sezione, Cooper fece una semplificazione per “catturare” la fisica del problema. Assunse che il potenziale effettivo \tilde{v} fosse attrattivo e costante solo in una zona vicino alla superficie di Fermi:

$$\tilde{v}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \begin{cases} -v_0, & \epsilon_F \leq \epsilon(\mathbf{k}), \epsilon(\mathbf{p}) \leq \epsilon_F + \hbar\omega_D, \\ 0, & \text{altrove,} \end{cases} \quad (3.38)$$

con ω_D frequenza di Debye e $v_0 > 0$ intensità dell'attrazione. Con tale potenziale l'equazione di Schroedinger si semplifica:

$$\frac{-v_0}{V} \sum'_{\mathbf{p}} a(\mathbf{p}) = (2\epsilon_F - 2\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_B) a(\mathbf{k}), \quad (3.39)$$

dove \sum' indica la somma limitata a $\epsilon_F \leq \epsilon(\mathbf{p}) \leq \epsilon_F + \hbar\omega_D$.

Ponendo:

$$A = \sum_{\mathbf{p}}' a(\mathbf{p}), \quad (3.40)$$

abbiamo la soluzione per i coefficienti:

$$a(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \frac{v_0 A}{2(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_F) + \epsilon_B}, \quad \epsilon_F \leq \epsilon(\mathbf{k}) \leq \hbar\omega_D. \quad (3.41)$$

La costante A risulta un semplice fattore di normalizzazione, ma deve essere consistente con la sua definizione, per cui deve valere:

$$A = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}}' \frac{v_0 A}{2(\epsilon(\mathbf{p}) - \epsilon_F) + \epsilon_B}. \quad (3.42)$$

Per avere una soluzione $A \neq 0$ deve essere allora verificata l'equazione:

$$1 = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}}' \frac{v_0}{2(\epsilon(\mathbf{p}) - \epsilon_F) + \epsilon_B}, \quad (3.43)$$

che determina l'autovalore ϵ_B . La somma sugli impulsi \mathbf{p} può valutarsi passando al continuo:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{0 \leq \epsilon(\mathbf{p}) - \epsilon_F \leq \hbar\omega_D} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{v_0}{2(\epsilon(\mathbf{p}) - \epsilon_F) + \epsilon_B} \\ &= \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{v_0}{2(\epsilon - \epsilon_F) + \epsilon_B} g(\epsilon) d\epsilon, \end{aligned} \quad (3.44)$$

dove abbiamo introdotto la densità di stati di singola particella $g(\epsilon)$ per passare ad una integrazione sulle energie. Considerando ora che $\hbar\omega_D \ll \epsilon_F$, e assumendo che $g(\epsilon)$ sia continua e vari "poco" nell'intervallo di integrazione, possiamo approssimarla con il suo valore alla superficie di Fermi $g(\epsilon_F)$:

$$\begin{aligned} 1 &= v_0 g(\epsilon_F) \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{1}{2(\epsilon - \epsilon_F) + \epsilon_B} d\epsilon = v_0 g(\epsilon_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{2\epsilon + \epsilon_B} d\epsilon \\ &= \frac{v_0 g(\epsilon_F)}{2} \ln(2\epsilon + \epsilon_B) \Big|_{\epsilon=0}^{\epsilon=\hbar\omega_D} = \frac{v_0 g(\epsilon_F)}{2} \ln\left(\frac{2\hbar\omega_D + \epsilon_B}{\epsilon_B}\right), \end{aligned}$$

che può esser risolta rispetto a ϵ_B :

$$\epsilon_B = \frac{2\hbar\omega_D}{\exp\left(\frac{2}{v_0 g(\epsilon_F)}\right) - 1}. \quad (3.45)$$

Con un debole accoppiamento, $v_0 g(\epsilon_F) \ll 1$, l'esponenziale domina nel denominatore e possiamo approssimare:

$$\epsilon_B \simeq 2 \hbar \omega_D e^{-\frac{2}{v_0 g(\epsilon_F)}}, \quad (3.46)$$

e abbiamo $\epsilon_B \ll \hbar \omega_D$.

Il risultato è concettualmente importante per svariate ragioni. In primo luogo ci dice che lo stato di coppia che abbiamo costruito ha sempre una energia più bassa dello stato normale di due elettroni indipendenti ed esiste sempre indipendentemente da quanto sia piccola l'interazione attrattiva tra i due elettroni. Per questo motivo diciamo che lo stato fondamentale normale è instabile rispetto alla formazione di coppie di Cooper. Secondo, vediamo nella soluzione una gerarchia di scale di energie molto diverse:

$$\epsilon_F \gg \hbar \omega_D \gg \epsilon_B, \quad (3.47)$$

che, se assumiamo $k_B T_c \simeq \epsilon_B$, spiega perchè la temperatura di transizione allo stato superconduttore sia così bassa rispetto alle temperatura di Debye:

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}.$$

Se una coppia di Cooper abbassa l'energia dello stato fondamentale di $-\epsilon_B$, allora molte coppie abbasseranno ulteriormente l'energia, e si sarebbe tentati di concludere che tutti gli elettroni si accoppino in questo modo. Tale stato dovrebbe assomigliare a un condensato di Bose-Einstein di coppie di Cooper. In realtà dobbiamo tenere presente che in questo modo sparirebbe il mare di Fermi che è essenziale per l'esistenza delle coppie. Possiamo usare queste idee intuitive per guidare i nostri pensieri, ma per arrivare ad un vero stato fondamentale di molte particelle, occorre andare oltre le semplici rappresentazioni a una o due particelle, e realizzare che lo stato superconduttivo è uno stato a molti corpi con forti correlazioni.

3.4 Teoria microscopica

In seguito alla dimostrazione di Cooper che una debole attrazione interelettronica, mediata dai fononi del reticolo, può portare alla formazione di coppie legate, dette appunto coppie di Cooper, venne proposta la seguente Hamiltoniana (grancanonica), detta **Hamiltoniana BCS**:

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (3.48)$$

dove l'accoppiamento $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(-\mathbf{k}, -\mathbf{k}')$ è non nullo e attrattivo (leggi negativo) quando \mathbf{k}, \mathbf{k}' appartengono ad una regione S_F prossima alla superficie di Fermi:

$$S_F = \{\mathbf{k} ; |\epsilon(\mathbf{k}) - \mu| \leq \hbar\omega_D\} . \quad (3.49)$$

Assumiamo sostanzialmente $\mu \simeq \epsilon_F$ considerando basse temperature. Abbiamo indicato con $\epsilon(\mathbf{k})$ l'energia cinetica dell'elettrone:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} , \quad (3.50)$$

ma possiamo generalizzare ad una qualsiasi espressione che rappresenti l'energia di singola particella in una banda elettronica. Gli operatori $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ e $c_{\mathbf{k}\sigma}$ “creano” e “distruggono” un elettrone nello stato di impulso (cristallino) $\hbar\mathbf{k}$ e spin σ . Notiamo che abbiamo ipotizzato che vi sia un accoppiamento tra elettroni con impulsi e spin opposti (che nel modello di Cooper si accoppiano in uno stato con impulso totale nullo e spin totale nullo – un singoletto di spin), che possono sfruttare più efficacemente il meccanismo di interazione con i fononi descritto in precedenza). Ovviamente si possono considerare anche accoppiamenti diversi, adatti per certi metalli in cui gli elettroni di una coppia hanno lo stesso spin.

Malgrado le semplificazioni fatte, nessuno è riuscito a “risolvere” esattamente l'Hamiltoniana BCS, per cui occorre fare delle approssimazioni, e la tecnica di approssimazione principale è quella di “campo medio”. L'assunzione di base per un approccio di campo medio è che nello stato fondamentale $|BCS\rangle$ vi sia la “presenza” di numerose coppie di Cooper, e che a causa di ciò l'operatore di coppia $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ abbia un valore medio non nullo e dominante:

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle = \langle BCS | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | BCS \rangle \neq 0 \quad (3.51)$$

e, analogamente che la coppia $c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$ abbia un valore medio dominante. Questo suggerisce una approssimazione di campo medio basata sulla sostituzione (in analogia con quanto visto con l'approssimazione di Hartree-Fock):

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \longrightarrow \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} + c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (3.52)$$

e otteniamo una Hamiltoniana di campo medio (“mean field” in inglese):

$$H_{MF} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \\ + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger .$$

Osservazione. Non è strettamente necessario richiedere che il valore medio nel solo stato fondamentale sia dominante. Possiamo richiedere che tale valore medio sia un valore medio termodinamico:

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle_T = \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger e^{-\beta H_G} \right), \quad (3.53)$$

se siamo interessati ad uno studio termodinamico del sistema. A temperatura $T = 0$ le due richieste coincidono in quanto a temperatura nulla in peso statistico dello stato fondamentale è uno e tutti gli stati eccitati hanno peso statistico nullo. A temperatura nulla la media termodinamica e la media quantistica sullo stato fondamentale coincidono, per cui si dice che richiedere un valore medio solo nello stato fondamentale equivale a lavorare a $T = 0$.

Tornando alla Hamiltoniana H_{MF} e notando che, per motivi di autoaggiunzione dell'Hamiltoniana, si deve avere:

$$V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')^*, \quad (3.54)$$

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle^*, \quad (3.55)$$

possiamo porre:

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle, \quad (3.56)$$

ottenendo:

$$H_{MF} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k})^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}. \quad (3.57)$$

Notiamo che l'approssimazione fatta può essere vista anche come approssimazione delle coppie di operatori con il loro valore medio:

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle)$$

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} = \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle + (c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle)$$

con le differenze dai valori medi pensate “piccoli”. Ponendo da parte i termini quadratici nelle differenze, abbiamo:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} &= \left[\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle) \right] \\ &\quad \left[\langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle + (c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} - \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle) \right] \\ &= - \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \\ &\quad + \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \\ &\quad + (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle) (c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} - \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle). \end{aligned}$$

Pertanto possiamo dire che:

$$H_{BCS} = -W_0 + H_{MF} + V_{res}, \quad (3.58)$$

con la costante W_0 (che non determina la dinamica ma solo lo zero dell'energia), e l'interazione residua V_{res} dati da:

$$W_0 = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle, \quad (3.59)$$

$$V_{res} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \right) \left(c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} - \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \right). \quad (3.60)$$

Possiamo quindi dire che l'approssimazione di campo medio consiste nel trascurare essenzialmente una interazione residua V_{res} “piccola”, o pensata come piccola.

Osservazione. Vogliamo ora focalizzare l'attenzione su un aspetto concettualmente importante dell'approssimazione proposta.

L'Hamiltoniana H_{BCS} (3.48) rispetta le leggi di conservazione usuali, in particolare commuta con l'operatore numero \hat{N} , per cui il numero di particelle è una “costante del moto” e ci aspettiamo che gli autostati di H_{BCS} siano anche autostati dell'operatore numero. Il numero di particelle costituisce un “buon numero quantico”. Il supporre che i valori medi $\langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle$ siano non nulli implica al contrario che lo stato $|BCS\rangle$ non è un autostato dell'operatore numero. Violiamo formalmente la conservazione del numero di particelle, e questo può risultare un controsenso per qualcuno, ma ricordiamo che stiamo facendo una approssimazione, e ricerchiamo uno stato, “vicino” allo stato fondamentale “vero”. Ha quindi senso ricercare tale stato in tutto lo spazio di Fock \mathcal{F} senza vincolarci ad un particolare sottospazio \mathcal{F}_N con un numero fissato di particelle. Questa violazione viene riflessa nella espressione dell'Hamiltoniana H_{MF} (3.57) che palesemente viola la conservazione del numero di particelle.

Non avere un numero prefissato di particelle rende praticamente obbligatorio l'uso di una Hamiltoniana grancanonica, con l'introduzione di un accoppiamento tra un campo esterno, il potenziale chimico μ e l'operatore numero \hat{N} . Da un punto di vista termodinamico μ fissa l'equilibrio nello scambio di materia con una riserva esterna, e fissa quale stato, o miscela di stati, nello spazio di Fock \mathcal{F} , risulta il fondamentale. Il numero medio di particelle $\langle \hat{N} \rangle$ (intendendo eventualmente come media anche un valore medio statistico ad una data temperatura non nulla) risulta una funzione di μ . Fissando μ stabiliamo quindi il numero medio di particelle che deve avere lo stato fondamentale.

Gli altri “numeri quantici” del sistema, impulso totale, spin totale, sono invece rispettati dalla assunzione fatta. Il prodotto $c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}$ non cambia l'impulso totale di uno stato e neppure la terza componente dello spin S_z totale del sistema.

3.4.1 Trasformazioni di Bogoliubov

Esaminiamo ora in dettaglio la Hamiltoniana H_{MF} . Essa non è nella “forma canonica” discussa durante l'introduzione alla seconda quantizzazione. Durante tale discussione

avevamo assunto implicitamente di operare in uno spazio \mathcal{F}_N con un numero fissato di particelle. In ogni caso H_{MF} è “semplicemente” quadratica negli operatori di creazione e distruzione e quindi, in teoria, “risolubile” come qualsiasi Hamiltoniana di singola particella.

Prima di tutto notiamo che possiamo “separare” l’Hamiltoniana nella somma di Hamiltoniane non interagenti tra loro:

$$H_{MF} = \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}}, \quad (3.61)$$

$$h_{\mathbf{k}} = (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}) - \Delta(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \Delta(\mathbf{k})^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad (3.62)$$

dove, anche se non necessario, abbiamo usato la simmetria $\epsilon(-\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k})$. Le singole Hamiltoniane $h_{\mathbf{k}}$ operano sostanzialmente con gli stati $|\mathbf{k} \uparrow\rangle$ e $|\mathbf{k} \downarrow\rangle$ con \mathbf{k} fissato. Notiamo che se \mathbf{k} non appartiene all’intorno della superficie di Fermi S_F si ha $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ e $h_{\mathbf{k}}$ è “diagonale”, e otteniamo lo stato fondamentale occupando i livelli con $\epsilon(\mathbf{k}) < \mu$. L’analisi seguente riguarderà quindi principalmente i livelli con $\mathbf{k} \in S_F$.

Per risolvere, cioè diagonalizzare, le singole Hamiltoniane $h_{\mathbf{k}}$, Bogoliubov¹⁸ introdusse la cosiddetta **trasformazione di Bogoliubov** per gli operatori:

$$\begin{cases} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} = u(\mathbf{k})^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + v(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = -v(\mathbf{k})^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + u(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \end{cases} \quad (3.63)$$

dove la matrice dei coefficienti:

$$\mathcal{U} = \begin{pmatrix} u(\mathbf{k})^* & v(\mathbf{k}) \\ -v(\mathbf{k})^* & u(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$

è scelta unitaria:

$$\mathcal{U} \mathcal{U}^\dagger = \mathbb{1}, \quad |u(\mathbf{k})|^2 + |v(\mathbf{k})|^2 = 1. \quad (3.64)$$

L’unitarietà della matrice \mathcal{U} permette di invertire la trasformazione di Bogoliubov:

$$\begin{cases} c_{\mathbf{k}\uparrow} = u(\mathbf{k}) \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} - v(\mathbf{k}) \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = v(\mathbf{k})^* \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + u(\mathbf{k})^* \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \end{cases} \quad (3.65)$$

¹⁸ **Nikolai Nikolaevich Bogoliubov** (Nizhny Novgorod, 21 agosto 1909 Mosca, 13 February 1992) fu un matematico e fisico teorico russo-ucraino noto per i suoi lavori in teoria statistica dei campi e nei sistemi dinamici. Negli anni '40 e '50 si occupò di superfluidità e superconduttività. In seguito si occupò di teoria quantistica dei campi ed introdusse la sua famosa trasformazione. Per il suo lavoro, Bogoliubov ricevette molte delle massime onoreficenze dell’Unione Sovietica: Eroe del Lavoro Socialista, Premio Lenin, Premio di Stato URSS, Medaglia d’Oro Lomonsov. Nel 1992 ricevette la Medaglia Dirac.



ma soprattutto, considerando che le trasformazioni (3.63) implicano anche:

$$\begin{cases} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger = u(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + v(\mathbf{k})^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}, \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} = -v(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + u(\mathbf{k})^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}, \end{cases} \quad (3.66)$$

$$\begin{cases} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger = u(\mathbf{k})^* \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger - v(\mathbf{k})^* \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}, \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} = v(\mathbf{k}) \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + u(\mathbf{k}) \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}, \end{cases} \quad (3.67)$$

i nuovi operatori $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}$, $\gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}$ soddisfano le regole di anti-commutazione canoniche di operatori fermionici:

$$\begin{aligned} [\gamma_\lambda, \gamma_\mu]_+ &= [\gamma_\lambda^\dagger, \gamma_\mu^\dagger]_+ = 0, \\ [\gamma_\lambda, \gamma_\mu^\dagger] &= \delta_{\lambda,\mu}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

con $\lambda, \mu = \mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$, cioè le trasformazioni di Bogoliubov sono **canoniche**, mantengono invariate le relazioni di commutazione fondamentali (lasciamo al lettore la verifica, puramente algebrica, delle relazioni precedenti).

Possiamo riscrivere l'Hamiltoniana $h_{\mathbf{k}}$ come (riordinando opportunamente i prodotti operatoriali):

$$\begin{aligned} h_{\mathbf{k}} &= (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) - (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ &\quad - \Delta(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \Delta(\mathbf{k})^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ &= (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) + \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) & -\Delta(\mathbf{k}) \\ -\Delta(\mathbf{k})^* & -(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ &= (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) + \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \mathcal{U} \begin{pmatrix} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) & -\Delta(\mathbf{k}) \\ -\Delta(\mathbf{k})^* & -(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) \end{pmatrix} \mathcal{U}^\dagger \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Possiamo scegliere la matrice unitaria \mathcal{U} che diagonalizza la matrice:

$$\mathcal{M}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) & -\Delta(\mathbf{k}) \\ -\Delta(\mathbf{k})^* & -(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) \end{pmatrix}, \quad (3.69)$$

i cui autovalori sono $\pm\xi(\mathbf{k})$, con

$$\xi(\mathbf{k}) = \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2}, \quad (3.70)$$

ottenendo:

$$\begin{aligned} h_{\mathbf{k}} &= (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) + \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & -\xi(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ &= (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) + \xi(\mathbf{k}) \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} - \xi(\mathbf{k}) \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ &= (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu - \xi(\mathbf{k})) + \xi(\mathbf{k}) (\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}). \end{aligned}$$

I coefficienti della trasformazione di Bogoliubov che rendono diagonale la matrice $\mathcal{M}_{\mathbf{k}}$ soddisfano:

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) v(\mathbf{k})^* &= (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu - \xi(\mathbf{k})) u(\mathbf{k}), \\ |u(\mathbf{k})|^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon(\mathbf{k}) - \mu}{\xi(\mathbf{k})} \right), \quad |v(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon(\mathbf{k}) - \mu}{\xi(\mathbf{k})} \right), \end{aligned} \quad (3.71)$$

da cui anche:

$$u(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) = -\frac{\Delta(\mathbf{k})}{2\xi(\mathbf{k})}. \quad (3.72)$$

Otteniamo quindi l'Hamiltoniana H_{MF} :

$$H_{MF} = \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu - \xi(\mathbf{k})) + \sum_{\mathbf{k}} \xi(\mathbf{k}) (\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}), \quad (3.73)$$

interpretabile come una Hamiltoniana one-body per un sistema di particelle create dagli operatori $\gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$, che sono chiamate **bogoliuboni**. In realtà gli operatori di Bogoliubov creano eccitazioni collettive del sistema (a partire da uno stato fondamentale) che si “comportano” come particelle e il termine tecnico corretto è quello di **quasi-particelle**.

Essendo tutti i nuovi livelli $\xi(\mathbf{k})$ positivi lo stato fondamentale dell'Hamiltoniana H_{MF} è dato dal “vuoto” dei bogoliuboni, cioè dallo stato $|BCS\rangle$ annichilato dagli operatori $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}$, $\gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}$:

$$\gamma_{\mathbf{k}\uparrow} |BCS\rangle = 0, \quad \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} |BCS\rangle = 0, \quad (3.74)$$

e gli stati eccitati si ottengono applicando ripetutamente gli operatori $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$, $\gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ a tale “vuoto”.

Notiamo che gli autostati dell'Hamiltoniana H_{MF} sono anche autostati dell'operatore numero di bogoliuboni:

$$\hat{N}_B = \sum_{\mathbf{k}} (\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}). \quad (3.75)$$

Le energie $\xi(\mathbf{k})$ forniscono le energie di singola quasi-particella e notiamo subito che se $\Delta(\mathbf{k}) \neq 0$ abbiamo un “gap” tra lo stato fondamentale e i livelli eccitati:

$$\xi(\mathbf{k}) \geq \Delta(\mathbf{k}). \quad (3.76)$$

La minima energia di eccitazione rispetto al fondamentale si ottiene creando una quasi-particella tramite un singolo $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ applicato allo stato $|BCS\rangle$. Questo gap, che sostanzialmente isola lo stato fondamentale a basse temperature (l'agitazione termica non riesce a fornire energia a sufficienza per eccitare il sistema), è il responsabile del comportamento peculiare del metallo a basse temperature. Come in un condensato di Bose-Einstein, le proprietà quantistiche dello stato fondamentale diventano “macroscopiche” con comportamenti non ordinari.

3.4.2 L'equazione del gap

Notiamo che la diagonalizzazione (e quindi la soluzione) dipende dal gap $\Delta(\mathbf{k})$, e in particolare dipendono da esso i valori medi $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ che definiscono $\Delta(\mathbf{k})$. L'equazione (3.56) che definisce il gap diventa quindi una condizione di auto-consistenza che deve essere soddisfatta dal gap stesso. Considerando le trasformazioni di Bogoliubov, abbiamo:

$$\begin{aligned} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle &= \langle (v(\mathbf{k}) \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + u(\mathbf{k}) \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}) (u(\mathbf{k}) \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} - v(\mathbf{k}) \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \rangle \\ &= u(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \langle \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} - 1 \rangle \\ &= \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2\xi(\mathbf{k})} \langle 1 - \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} - \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \end{aligned}$$

Abbiamo assunto che i termini che non conservano il numero bogoliubonico siano nulli. Assumendo che il valore medio sia nello stato $|BCS\rangle$,

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle BCS | c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} | BCS \rangle,$$

i prodotti $\gamma_\lambda^\dagger \gamma_\lambda$ hanno valor medio nullo:

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2\xi(\mathbf{k})}, \quad (3.77)$$

e abbiamo l'equazione auto-consistente del gap:

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2 \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}') - \mu)^2 + |\Delta(\mathbf{k}')|^2}}. \quad (3.78)$$

L'assunzione fatta sul valore medio nello stato fondamentale $|BCS\rangle$ equivale a porsi a temperatura $T = 0$ per cui l'equazione precedente fornisce l'espressione del gap a temperatura $T = 0$. Possiamo però considerare che i valori medi rappresentino delle medie termiche:

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{1}{Z_G} \text{Tr} (c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} e^{-\beta H_G})$$

per cui, approssimando l'Hamiltoniana gran canonica con H_{MF} abbiamo

$$\langle 1 - \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} - \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle_T = 1 - 2 \frac{1}{e^{\beta \xi(\mathbf{k})} + 1} = \tanh \left(\frac{\beta \xi(\mathbf{k})}{2} \right), \quad (3.79)$$

e otteniamo una equazione del gap al variare della temperatura:

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}') \tanh \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}') - \mu)^2 + |\Delta(\mathbf{k}')|^2} \right)}{2 \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}') - \mu)^2 + |\Delta(\mathbf{k}')|^2}}. \quad (3.80)$$

che risulta più complessa.

3.4.3 Lo stato BCS

In ultimo possiamo esaminare la forma dello stato $|BCS\rangle$ imponendo che esso sia annichilato dagli operatori γ_λ . Essendo l'Hamiltoniana H_{MF} separata in Hamiltoniane $h_{\mathbf{k}}$, lo stato $|BCS\rangle$ può essere scritto come “prodotto” (antisimmetrizzato) di stati appartenenti ai sottospazi su cui agisce ogni $h_{\mathbf{k}}$:

$$|BCS\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (a_0 + a_1 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + a_2 c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + a_3 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle. \quad (3.81)$$

Ricordando l'espressione degli operatori di distruzione di bogliuboni, dobbiamo avere (per ogni \mathbf{k}):

$$\begin{aligned} (u(\mathbf{k})^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + v(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) (a_0 + a_1 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + a_2 c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + a_3 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle &= 0, \\ (a_0 v(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + a_1 u(\mathbf{k})^* - a_1 v(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + a_3 u(\mathbf{k})^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle &= 0, \\ a_1 &= 0, \quad a_0 v(\mathbf{k}) + a_3 u(\mathbf{k})^* = 0, \\ (-v(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + u(\mathbf{k})^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}) (a_0 + a_1 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + a_2 c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + a_3 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle &= 0, \\ (-a_0 v(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + a_2 u(\mathbf{k})^* - a_2 v(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - a_3 u(\mathbf{k})^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) |0\rangle &= 0, \\ a_2 &= 0, \quad a_0 v(\mathbf{k}) + a_3 u(\mathbf{k})^* = 0, \end{aligned}$$

Possiamo allora scrivere:

$$a_0 = 1, \quad a_3 = -\frac{v(\mathbf{k})}{u(\mathbf{k})^*}, \quad (3.82)$$

e, normalizzato:

$$|BCS\rangle = \prod_{\mathbf{k}} |u(\mathbf{k})|^2 \left(1 - \frac{u(\mathbf{k}) v(\mathbf{k})}{|u(\mathbf{k})|^2} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle. \quad (3.83)$$

Ricordando che il quadrato di un operatore di creazione fermionico è nullo, possiamo anche scrivere lo stato $|BCS\rangle$ come:

$$|BCS\rangle = \left(\prod_{\mathbf{k}} |u(\mathbf{k})|^2 \right) \exp\left(- \sum_{\mathbf{k}} \frac{u(\mathbf{k}) v(\mathbf{k})}{|u(\mathbf{k})|^2} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (3.84)$$

riconoscendo la stessa espressione di uno stato coerente di coppie di Cooper!

Bibliografia

- [1] Christopher C. Gerry and Peter L. Knight: *Introductory Quantum Optics*, Cambridge University Press (2005).
- [2] Roy J. Glauber: *One hundred years of light quanta*. Nobel Lecture, December 8, 2005.
- [3] M. Planck: Ann. d. Phys. **1**, 69 (1900).
- [4] M. Planck: Ann. d. Phys. **1**, 719 (1900).
- [5] A. Einstein: Ann. d. Phys. **17**, 132 (1905).
- [6] G. N. Lewis, Nature, **118**, 874 (1926).
- [7] P. A. M. Dirac: Proc. Roy. Soc. **114**, 243, 710 (1927).
- [8] P. A. M. Dirac: *I principi della meccanica quantistica*, Boringhieri (1959), pag. 13.
- [9] R. Hanbury Brown, R. Q. Twiss: Nature **177**, 27 (1956).
- [10] Roy J. Glauber: Phys. Rev. **131**, 2766 (1963).
- [11] L. Susskind, J. Glogower: Physics, **1**, 49 (1964).
- [12] J. W. Noh, S. Fougères, L. Mandel: Phys. Rev. A, **45**, 424 (1992); **46**, 2840 (1992).
- [13] U. Mohideen and Anushree Roy: Phys. Rev. Lett. **81**, 4549 (1998).
- [14] M. J. Sparnaay: Nature, **180**, 334 (1957).
- [15] S. K. Lamoreaux: Phys. Rev. Lett. **78**, 5 (1997).
- [16] U. Mohideen and Anushree Roy: Phys. Rev. Lett. **81**, 004549 (1997).
- [17] G. Bressi, G. Carugno, R. Onofrio, G. Ruoso: Phys. Rev. Lett. **88**, 041804 (2002).
- [18] I. I. Rabi: *Phys. Rev.* **51**, 340 (1937).
- [19] A. Altland, B. Simons: *Condensed Matter Field Theory*, Cambridge University Press (2010).
- [20] J. W. Negele, H. Orland: *Quantum Many-Particle Systems*, Addison-Wesley (1988).

- [21] W. Greiner: *Relativistic Quantum Mechanics, Wave Equations*, Springer (2000).
- [22] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976).
- [23] A. Altland, B. Simons: *Condensed Matter Field Theory*, Cambridge University Press (2010).
- [24] P. L. Taylor, O. Heinonen: *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*, Cambridge university Press (2002).
- [25] C. P. Poole Jr, H. A. Farach, R. J. Creswick, R. Prozorov: *Superconductivity*, Academic Press (2007).

Indice analitico

- accoppiamento minimale, 53
- Ampere, André-Marie, 9
- anticommutatore, 77
- approssimazione
 - di Born-Oppenheimer, 83
 - di dipolo, 57
 - di Hartree-Fock, 104
- Bardeen, John, 123
- Baturina, Tatyana, 124
- Bednorz, Johannes Georg, 124
- Bloch, Felix, 84
- bogoliubone, 143
- Bogoliubov, Nikolai Nikolaevich, 141
- Born, Max, 83
- Bose, Satyendra Nath, 72
- Bravais, Auguste, 90
- Brillouin, Leon, 84
- campo
 - elettrico, 8
 - magnetico, 8
 - medio, 108
 - quantistico, 78
- carica elettrica, 8
- Casimir, Hendrik Brugt Gerhard, 47
- commutatore, 77
- completezza, 35
- conducibilità, 119
- Cooper, Leon N, 123
- coppie di Cooper, 123
- corpo nero, 4
- costante dielettrica, 10
- Coulomb, 14
- Cummings, 66
- Cummings, Frederick W., 58
- Debye, Peter, 132
- densità
 - di carica, 10
 - di corrente, 10
 - di energia, 11
 - di Hamiltoniana, 80
 - di impulso, 11
 - di momento angolare, 11
- diamagnetismo, 128
- diamagnetismo perfetto, 125, 127
- Dirac, Paul Adrien Maurice, 6
- distribuzione di fase, 29
- Drude, Paul Karl Ludwig, 119
- effetto
 - Casimir, 47
 - fotoelettrico, 5
 - Meissner, 125
- Einstein, 2, 5
- Einstein, Albert, 1
- elettroni di conduzione, 85
- energia libera, 101
- ensemble
 - canonico, 99
 - grancanonico, 100
 - microcanonico, 99
- equazione delle onde, 16
- equazione di continuità, 11
- equazioni di Maxwell, 10
- ergodico, 99
- esperimento di Hambury-Brown e Twiss, 7
- etere, 3
- Euler, Leonhard, 50
- Faraday, 11
- Fermi, Enrico, 72
- fermioni di Dirac, 98
- ferromagnetismo, 128
- fluttuazione, 25
- Fock, Vladimir Aleksandrovic, 23
- fotone, 1, 5, 24
- Fourier, Jean Baptiste Joseph, 42
- frequenza di Rabi, 60
- Fresnel, Jean Augustin, 3
- funzione
 - di partizione canonica, 100
 - di partizione grancanonica, 101
- gauge, 13–15
 - di Coulomb, 14
 - di Lorentz, 14
 - di radiazione, 15
- Gauss, Carl Friedrich, 10
- Gejm, Andrej Kostantinovič, 92
- Gibbs, Josiah Willard, 99
- Ginzburg, 122
- Glauber, 34

- Glauber, Roy Jay, 7
 Glogower, 27
 grafene, 91
 granpotenziale, 101
- Hamilton, William Rowan, 53
 Hamiltoniana BCS, 138
 Hamiltoniana grancanonica, 100
 Hanbury Brown, 7
 Hanbury Brown, Robert, 7
 Hartree, Douglas Rayner, 104
 Hartree-Fock, 107
 Heaviside, Oliver, 88
 Heisenberg, Werner Karl, 22
 Hertz, Heinrich Rudolf, 5
 hopping, 94
- impulso cristallino, 84
 interazione residua, 140
- Jaynes, 66
 Jaynes, Edwin Thompson, 58
 jellium, 85
- Kamerlingh Onnes, Heike, 121
- Lagrange, Joseph-Louis, 52
 Landau. Lev Davidovič, 122
 legame metallico, 85
 Lewis, Gilbert Newton, 5
 livello di Fermi, 87
 London, Fritz Wolfgang, 122
 London, Heinz, 122
 Lorenz, Hendrik Antoon, 8
 Lorentz, 14
- Müller, Karl Alexander, 124
 Maclaurin, Colin, 50
 matrice densità, 100
 Maxwell, 3, 10
 equazioni, 10
 Maxwell, James Clerk, 3
 Meissner, Fritz Walther, 125
 metodo auto-consistente, 107
 modello di Jaynes-Cummings, 66
 momento di Fermi, 87
- Novosëlov, Konstantin Sergeevič, 93
 numero, 23
- Ochsenfeld, Robert, 125
 onda di Bloch, 84
 operatore
- densità, 80
 di annichilazione, 77
 di creazione, 22, 75
 di distruzione, 22, 76
 di quadratura, 25
 di spostamento, 38
 di Susskind-Glogower, 27
 displacement, 38
 Hamiltoniano, 21
 ladder, 71, 77
 numero, 23, 80
 numero di occupazione, 80
 two-body, 80
- Oppenheimer, Julius Robert, 83
- paramagnetismo, 128
 Pauli, Wolfgang Ernst, 65
 permanente, 73
 Planck, 4
 Poisson, 34
 Poisson, Siméon-Denis, 14
 polarizzazione, 17
 circolare, 17
 ellittica, 17
 lineare, 17
- potenziale
 chimico, 100
 elettrico, 12
 scalare, 12
 termodinamico, 101
 vettore, 12
- Poynting, John Henry, 12
 pseudopotenziale, 85
 punto zero, 46
- quasi-particella, 143
- Rabi, 67
 Rabi, Isidor Isaac, 57
 rappresentazione
 dei numeri di occupazione, 76
 tight-binding, 91
- regole di anticommutazione, 77
 regole di commutazione, 21
 resistività, 119
- Schrödinger, 34
 Schrödinger, Erwin Rudolf Josef, 23
 Schrieffer, John Robert, 123
 seconda quantizzazione, 71, 75
 Slater, John Clark, 73
 Sommerfeld, Arnold Johannes Wilhelm, 119

- spazio di Fock, 75
- Spencer, Percy Lebaron, 46
- stato
 - coerente, 7, 31, 32
 - di Fock, 23, 76
 - di vuoto, 23
 - di Wannier, 90
 - quasi-classico, 7, 34
- superisolante, 124
- suscettività magnetica, 128
- Susskind, Leonard, 27

- tasso di scattering, 120
- Taylor, Geoffrey Ingram, 7
- teorema
 - di Bloch, 84
 - di Brillouin, 105
- termine
 - di scambio, 107
 - diretto, 107
- Tesla, Nikola, 9
- trasformazione
 - canonica, 78
 - di Bogoliubov, 141
 - di gauge, 13
- Twiss, 7
- Twiss, Richard Q., 7

- velocità della luce, 10
- vettore di Poynting, 11, 12
- Vinokur, Valerii, 124
- Volta, Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio, 13
- von Kármán, Theodore, 86
- vuoto, 1, 23, 75

- Wannier, 90

- Young, Thomas, 2
- Yukawa, Hideki, 117

- zona di Brillouin, 84

