UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
"FEDERICO II"

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"

Laurea Triennale in Fisica

Formulazione della meccanica quantistica attraverso integrali di cammino

Relatori:
Prof. Gennaro Miele

Candidato:
Davide Cafiero
Matr. $N850001176$

Anno Accademico 2019/2020

Indice

Introduzione **ii**

1 Path integral e casi noti **1**
1.1 Formulazione del path integral 1
1.2 Caso classico 5
1.3 Applicazioni a casi noti 6
1.3.1 La particella libera 7
1.3.2 L'oscillatore armonico 10

2 Kernel e matrice delle densità **13**
2.1 La regola per eventi in successione 13
2.2 L'equazione di Shrödinger 15
2.3 Kernel di uno stato stazionario 19
2.4 Elementi di meccanica statistica 21

3 Statistica di un sistema quanto-meccanico **25**
3.1 Riformulazione del path integral 25
3.2 L'approssimazione classica 27
3.3 Il caso quantistico 29

Conclusioni **32**

Bibliografia **33**

Introduzione

La meccanica quantistica si sviluppa partendo da un'analogia col formalismo hamiltoniano della meccanica classica. In questa formulazione, però, invece di utilizzare le variabili canoniche (posizione ed impulso) e le parentesi di Poisson, adopereremo rispettivamente gli operatori e le regole di commutazione. Risulterà importante evidenziare che in questa trattazione il tempo ha una posizione privilegiata e, per ottenere l'evoluzione di uno stato, basta applicare l'Hamiltoniana ad uno stato fondamentale. Nel passare al caso relativistico, però,abbiamo dei problemi in quanto questa trattazione è di per sè non relativistica.
Esiste, però, anche un'altra formulazione della dinamica classica che prende in nome di meccanica lagrangiana. Questa lavora utilizzando le coordinate e le velocità, introducendo quindi una dipendenza temporale. Dirac confrontò queste due formulazioni e scrisse che:

> The two formulations are, of course, closely related, but there are reasons for believing that the Lagrangian one is the more fundamental.
> In the first place the Lagrangian method allows one to collect together all the equations of motion and express them as the stationary property of a certain action function. (This action function is just the time-integral of the Lagrangian.) There is no corresponding action principle in terms of the coordinates and momenta of the Hamiltonian theory. Secondly the Lagrangian method can easily be expressed relativistically, on account of the action function being a relativistic invariant; while the Hamiltonian method is essentially non-relativistic in form, since it marks out a particular time variable as the canonical conjugate of the Hamiltonian function.

Possiamo vedere che una soluzione al nostro problema può effettivamente essere la formulazione attraverso la Lagrangiana.
Bisogna vedere come poter formulare la meccanica quantistica partendo dalla formulazione lagrangiana della meccanica classica. Sebbene nel caso classico è possibile ottenere tali formulazioni in relazione tra di loro, in quello quantistico ciò è più difficile.

Feynman, quindi, riuscirà ad ottenere la formulazione ipotizzata da Dirac. Egli partirà da una considerazione sull'esperimento della doppia fenditura di Young. Come vedremo, da questo studio otterrà due postulati che ci permettono di calcolare la probabilità che un corpo vada dal punto a al punto b. Successivamente il fisico americano ha utilizzato il concetto di funzionale d'azione (ovvero dell'integrale sul tempo della Lagrangiana) e lo ha applicato al concetto di sommatoria su tutti i cammini. Per questo motivo il risultato prenderà il nome di integrale di cammino (o dall'inglese path integral).
Il risultato ottenuto sarà una terza formulazione della teoria quantistica nel caso non relativistico che sarà in grado di riprodurre l'equazione di Shrödinger ed altri risultati della meccanica quantistica. Analizziamo quindi ciò che però differenzia queste due formulazioni e per farlo usiamo le parole di Feynman:

> In contrast to the Shrödinger equation, which is a differential equation determining the properties of a state at a time from their knowledge at an infinitesimally earlier time, path integrals yield the quantum-mechanical amplitudes in a global approach involving the properties of a system at all times.

Grazie a questo, il path integral avrà anche la capacità, come vedremo, di portare ad una teoria che collega la meccanica quantistica e la meccanica statistica.
Introduciamo quindi la divisione degli argomenti:

Nel primo capitolo è stato definito l'integrale di cammino. Si studierà, inoltre, come sia possibile ottenere il principio di minima azione partendo da considerazioni quantistiche in modo tale da ricollegare la nuova formulazione alla meccanica classica. Alla fine del capitolo si studieranno la particella libera e l'oscillatore armonico utilizzando il concetto di path integral. Queste due casistiche si riveleranno utili nei capitoli successivi.

Nel secondo capitolo si comincerà studiando come si può riscrivere l'integrale di cammino nel caso di eventi che si succedono nel tempo. Questo risultato sarà utile per dimostrare che dalla formula del path integral di una particella libera è possibile ottenere l'equazione di Shrödinger. Grazie a questo possiamo studiare anche il caso particolare in cui lo stato sia stazionario. Alla fine del capitolo introdurremo una serie di elementi di meccanica statistica in grado di permetterci di passare all'argomento del capitolo 3.

Nel terzo ed ultimo capitolo vedremo com'è possibile ottenere l'andamento di un sistema quanto meccanico attraverso il path integral. Termineremo la trattazione analizzando questo caso per l'ambiente classico e l'ambiente quantistico.

Capitolo 1

Path integral e casi noti

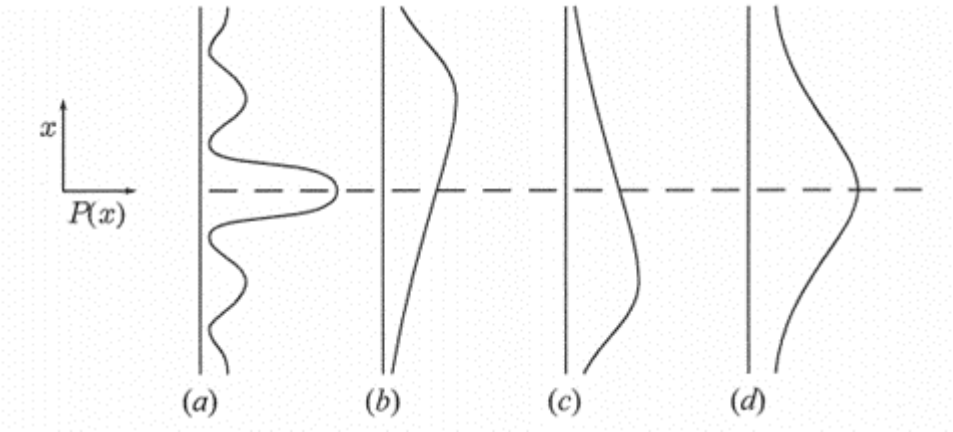
1.1 Formulazione del path integral

In meccanica quantistica, così come in meccanica classica, la probabilità rappresenta il rapporto tra il numero di casi favorevoli e il numero di casi possibili. Le problematiche che porteranno alla formulazione della meccanica quantistica nascono quando le nostre misure si avvicinano alla scala atomica.
Prendiamo ad esempio l'esperimento della doppia fenditura di Young.
Supponiamo di far incidere un fascio di elettroni su uno schermo. Successivamente introduciamo tra la sorgente di elettroni e lo schermo una lastra caratterizzata da due fenditure. Definiamo quindi $P_1(x)$ come la probabilità che l'elettrone arrivi al punto x passando per il foro 1 e $P_2(x)$ la probabilità che passi invece per il secondo.
Seguendo la teoria classica ci aspettiamo che la probabilità che l'elettrone raggiunga x nel caso possa passare per entrambe le fenditure è data dalla somma delle due $P(x)$.

$$P(x) = P_1(x) + P_2(x) \tag{1.1}$$

Sperimentalmente, invece, si ottiene un risultato diverso (come mostrato nella figura 1.1).
Per risolvere questa discrepanza tra teoria ed evidenze sperimentali bisogna quindi definire un calcolo alternativo per la probabilità totale.
Supponiamo che ogni $P(x)$ possa essere riscritta come il modulo quadro di un numero complesso ($P(x) = |\phi(x)|^2$). Chiamiamo quest'ultimo ampiezza di probabilità.
Se associassimo le ampiezze di probabilità $\phi_1(x)$ a $P_1(x)$ e $\phi_2(x)$ a $P_2(x)$, otterremmo che la probabilità totale si può scrivere come il modulo quadro della loro somma.

$$P = |\phi_1(x) + \phi_2(x)|^2 \tag{1.2}$$



(a)

Figura 1.1: Qui è raffigurata la probabilità in funzione della posizione x. Nella figura (b) il grafico mostra la probabilità che l'elettrone passi per la fenditura 1, nella (c) è raffigurata la $P_2(x)$ e nella (d) abbiamo la probabilità che si otterrebbe se queste due si sommassero . In (a) invece è raffigurato il risultato dell'esperimento. Notiamo quindi che a) e d) sono diverse e quindi non possiamo dire che vale la formula (1.1)

Questa prende il nome di legge di sovrapposizione delle ampiezze di probabilità. Nel caso trattato, quindi, ciò che si somma sono le ampiezze di probabilità (non le probabilità) e la $P(x)$ sarà invece data dal modulo quadro della ϕ risultante.
Analizzando graficamente questo risultato, otteniamo che è in linea con l'evidenza sperimentale.
Possiamo quindi riportare questo ragionamento per trattare anche la probabilità che una particella raggiunga un determinato punto $b = (x_b, t_b)$ partendo da un punto $a = (x_a, t_a)$ seguendo un determinato cammino.
Dobbiamo quindi introdurre due postulati:

postulato 1 se eseguissimo una misura ideale per determinare se una particella ha seguito un cammino che giace in una regione dello spazio-tempo, la probabilità che il risultato sia affermativo è il modulo quadro della somma dell'ampiezza di ogni cammino nella regione.
Chiamiamo questa somma kernel e indichiamolo con $K(b, a)$

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2 = \left|\sum \phi[x(t)]\right|^2 \tag{1.3}$$

postulato 2 Tutti i cammini contribuiscono allo stesso modo, ma la fase di ciascun ampiezza è data da $\frac{i}{\hbar}S[x(t)]$

$$\phi[x(t)] = Ae^{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]} \tag{1.4}$$

Nel secondo postulato abbiamo introdotto il termine $S[x(t)]$. Questo prende il nome di funzionale d'azione ed è dato dalla formula

$$S[x(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L\big(q(t), \dot{q}(t)\big)\, dt$$

Nella trattazione successiva vedremo quindi che questo termine sarà molto importante poiché è ciò che introduce il formalismo lagrangiano. Sarà quindi questo l'elemento che collega l'ipotesi di Dirac con la trattazione di Feynman.

Dobbiamo quindi definire matematicamente il concetto di somma dei contributi di ogni cammino.
Supponiamo, per semplicità, di trovarci nel caso di una particella che si muove di moto unidimensionale.
Procediamo per passi:

1. Consideriamo il lasso di tempo $t_b - t_a$ e dividiamolo in N intervalli di ampiezza ϵ. Avremo quindi che $t_0 = t_a$ e che $t_N = t_b$.

2. Definiamo l'istante generico t_j (imponendo quindi che $j = 0, \ldots, N$).

3. Ad ogni istante t_j possiamo associare un punto x_j. Dato che in questo caso non ci stiamo limitando ad una traiettoria che va da a a b ma stiamo considerando tutte quelle possibili, x_j potrà variare in tutti i punti della regione che stiamo considerando. Diremo quindi che varia tra $+\infty$ e $-\infty$. Eccezione a questa regola sono proprio i punti x_0 e x_N, dato che sono gli unici punti fissati a priori.

4. Collegando le varie x_j otteniamo quindi una traiettoria spezzata che può essere vista come un'approssimazione di una qualsiasi traiettoria. Variando il valore di una delle x_j otterremo che cambiano i segmenti che uniscono questo punto con x_{j-1} e con x_{j+1}. Per ottenere tutti i possibili cammini all'istate t_j, dobbiamo considerare tutti i segmenti che otteniamo al variare della x_j.

5. Ripetendo questo ragionamento per tutti i punti che vanno da x_1 al punto x_{N-1}, otteniamo che stiamo considerando tutti i possibili cammini che passano per x_a e x_b. Ciò, per quanto detto prima, non si applica agli estremi x_0 e x_N.

Possiamo pertanto riscrivere la sommatoria definita da (1.3) come un integrale multiplo su tutti i valori delle x_j.

$$K(b,a) \sim \int \cdots \int \phi[x(t)]\, dx_1\, dx_2 \ldots\, dx_{N-1} \tag{1.5}$$

Utilizzando il postulato 2, posiamo riscrivere la formula

$$K(b,a) \sim \int \cdots \int A e^{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]}\, dx_1\, dx_2 \ldots\, dx_{N-1} \tag{1.6}$$

Questa è la formula nel caso di una traiettoria spezzata.
Per ottenere il kernel di una curva, basta fare il limite per $\epsilon \to 0$. Rendendo, infatti, ϵ sempre più piccolo avremo un insieme sempre più fedele di tutti i possibili cammini che collegano a e b. Per poter imporre il limite, però, dobbiamo specificare la A che compare nella formula (1.6). Il problema sorge perché di tale fattore di normalizzazione non siamo in grado di ottenere una formulazione generale. Per ovviare a questo problema è conveniente definirla in un caso che può essere utilizzato in un gran numero di situazioni reali.
Supponiamo di avere una Lagrangiana del tipo

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x,t) \tag{1.7}$$

Dimostreremo nel paragrafo 2.2 che in questo caso A si può scrivere come:

$$A = \left(\frac{2\pi\hbar i\epsilon}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.8}$$

Rimane quindi da moltiplicare $1/A$ per ogni intervallo di tempo. Dato quindi che noi abbiamo diviso $t_b - t_a$ in N intervalli, possiamo quindi dire che stiamo moltiplicando per A^{-N}.
La nostra $K(b,a)$ si ottiene imponendo il limite all'equazione (1.5) con l'aggiunta di questo fattore di normalizzazione.
Otteniamo così:

$$K(b,a) = \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{A} \int \cdots \int e^{\frac{i}{\hbar}S[b,a]}\, \frac{dx_1}{A}\, \frac{dx_2}{A} \cdots \frac{dx_{N-1}}{A} \tag{1.9}$$

Risulta quindi più pratico riscrivere il path integral attraverso un'altra notazione.

$$K(b,a) = \int e^{\frac{i}{\hbar}S[b,a]}\, Dx(t) \tag{1.10}$$

Si può notare che questo procedimento segue la stessa logica dell'integrale di Riemann; è pertanto istruttivo fare un'analogia.
Nel caso in cui si trattino la funzione di Dirichlet o i limiti di successioni di funzioni, l'integrale di Riemann può risultare inadeguato. Si ricorre quindi a differenti definizioni come ad esempio (utilizzata per risolvere le problematiche dovute proprio ai casi precedenti) l'integrale Lebesgue. Nonostante queste differenti formulazioni, il concetto di integrale non ne risulta inficiato. Si può quindi affermare che tale concetto è indipendente da una determinata definizione.
Anche per l'integrale di cammino si può ottenere un'ulteriore formulazione matematica. Questa però esula dall'argomento della tesi.

1.2 Caso classico

Il postulati usati per la formulazione del path integral affermano che una particella non può seguire un unico cammino e che tutte le traiettorie che collegano i punti a e b contribuiscono allo stesso modo.
Tale affermazione sembra pertanto essere in netta contrapposizione con i principi della meccanica classica per i quali esiste un unica traiettoria che unisce questi due punti. Essa si può ottenere, ad esempio, attraverso il Principio di Hamilton.

Teorema 1 (Principio di Hamilton)**.** *Sia $q(t)$, $t \in [t_1, t_2]$, una curva di R^n di estremi $q_1(t)$ e $q_2(t)$. La curva $\bar{q}(t)$ è un moto effettivo per il sistema S a vincoli olonomi, lisci, fissi descritto dalla finzione di Lagrange $L(q, \dot{q})$ se e solo se la funzione $\bar{q}(t)$ è un estremale per il funzionale d'azione*

Questa contrapposizione si risolve mostrando che il caso classico si può ottenere dai principi quantistici quando le distanze sono lontane dalle scale atomiche. Otterremo quindi il limite di corrispondenza.
Analizziamo un ambiente classico, dove il funzionale d'azione è molto più grande di $\hbar$. Questo significa che il rapporto che compare in (1.4) è molto grande e di conseguenza anche l'angolo del seno e del coseno che ricaviamo attraverso la formula di Eulero. Ciò porta a dire che per piccole variazioni di δx in una scala classica, avremo delle grandi oscillazioni per il seno e coseno. Essi quindi oscilleranno tra valori positivi e negativi. Pertanto gli unici contributi non trascurabili sono quelli per cui $\delta S = 0$.
Il principio di Hamilton definisce i cammini classici $\bar{q}(t)$ proprio come le funzioni per le quali si verifica questa condizione. Abbiamo ottenuto quindi che gli unici contributi che non si annullano sono quelli nell'intorno della traiettoria classica, dove $\delta S = 0$
Studiamo quindi il limite di corrispondenza attraverso il metodo della fase stazionaria. Consideriamo l'integrale

$$F(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda f(t)}\, dt \tag{1.11}$$

Con lo stesso ragionamento introdotto precedentemente, otteniamo che per $\lambda \to \infty$ il contributo maggiore è dato dalla regione in cui $f'(t_0) = 0$, mentre è trascurabile per contributi con t molto lontana da t_0.
Possiamo espandere f attorno a t_0 ed ottenere

$$F(\lambda) = \int exp\left\{ i\lambda f(t_0) + \frac{1}{2} i\lambda (t - t_0)^2 f''(t_0) + \dots \right\} dt \tag{1.12}$$

Trascurando i termini di ordine superiore al secondo, otteniamo che

$$F(\lambda) = \sqrt{\frac{2\pi i}{\lambda f''(t_0)}} e^{i\lambda f(t_0)} \tag{1.13}$$

Per farlo bisogna dimostrare che i termini di ordine superiore vanno a zero più velocemente.
Utilizzeremo un'argomentazione euristica.
Consideriamo quindi l'integrale

$$K(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda t^2} e^{ia\lambda t^3} e^{ib\lambda t^4}\, dt \tag{1.14}$$

Richiediamo quindi che i termini λt^3 e λt^4 siano piccoli rispetto ad 1. Espandendo in serie questi termini ed utilizzando questa approssimazione, possiamo riscrivere $K(\lambda)$.

$$K(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda t^2} \left[1 + ia\lambda t^3 + ib\lambda t^4 - \frac{1}{2}a^2\lambda^2 t^6 + \dots\right] dt \tag{1.15}$$

Da questa formula riusciamo ad ottenere che le potenze dal terz'ordine in poi vanno a zero rispetto al valore del second'ordine.
Possiamo quindi ricondurci al caso iniziale imponendo che $\lambda = 1/\hbar$ ed ottenendo così il limite per $\hbar \to 0$.
Abbiamo quindi dimostrato che le leggi del moto classiche nascono come casi particolari di leggi quantistiche.

1.3 Applicazioni a casi noti

Si possono quindi ricavare i kernel di due casi particolari:

1. la particella libera, caratterizzata da una Lagrangiana senza termine potenziale
$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 \tag{1.16}$$

2. l'oscillatore armonico, con una Lagrangiana data da
$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \tag{1.17}$$

1.3.1 La particella libera

Analizziamo il primo caso.
Indichiamo il kernel di questo tipo con K_0 e riscriviamolo utilizzando la forma della Lagrangiana data da (1.16).

$$K(b,a) = \lim_{\epsilon\to 0}\left(\frac{m}{2\pi\hbar i\epsilon}\right)^{\frac{N}{2}} \int\cdots\int exp\left\{\frac{im}{2\hbar\epsilon}\sum_{j=1}^{N}(x_j - x_{j-1})^2\right\} dx_1 \ldots dx_{N-1} \tag{1.18}$$

Abbiamo ottenuto quindi una forma simile a quella di un integrale gaussiano[1].
Dato che questo integrale restituisce sempre una gaussiana possiamo risolverlo una variabile dopo l'altra. Possiamo quindi schematizzare la soluzione nei seguenti passaggi.

1. Consideriamo il caso in cui $N = 2$, otterremmo quindi che [2]

$$\begin{aligned} K(b,a) &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar i\epsilon}\right)^{\frac{2}{2}} \int exp\left\{\frac{im}{2\hbar\epsilon}\left[(x_2 - x_1)^2 + (x_1 - x_0)^2\right]\right\} dx_1 \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar i\cdot 2\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left\{\frac{im}{2\hbar\cdot 2\epsilon}(x_2 - x_0)^2\right\} \end{aligned} \tag{1.19}$$

2. Estendere al caso in cui $N = 3$. In questo caso basta moltiplicare questo risultato per $(m/2\pi\hbar i\epsilon)^{\frac{1}{2}}\, exp\left\{\frac{im}{2\hbar\epsilon}(x_3 - x_2)^2\right\}$ ed integrare su x_2.

3. Iterare questo procedimento fino ad ottenere tutto l'intervallo compreso tra a e b.

La formula finale sarà quindi data da:

$$K_0(b,a) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar i\cdot N\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left\{\frac{im}{2\hbar\cdot N\epsilon}(x_N - x_0)^2\right\} \tag{1.20}$$

Dato che ovviamente $x_N = x_b$ e $x_0 = x_a$, possiamo scrivere che

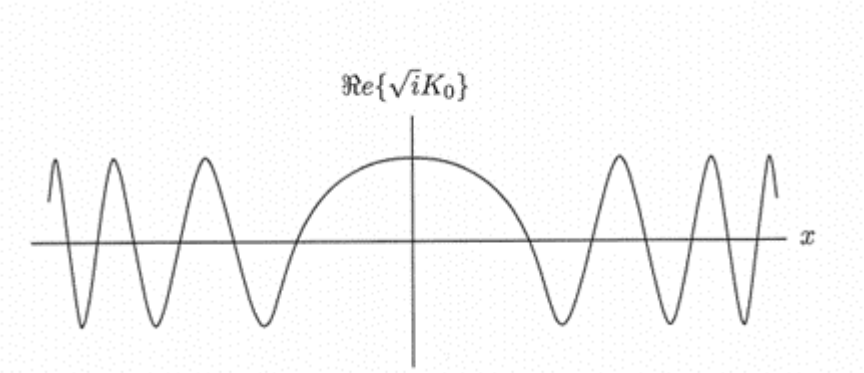
$$K_0(b,a) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar i(t_b - t_a)}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left\{\frac{im}{2\hbar}\frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a}\right\} \tag{1.21}$$

Utilizzando il risultato ottenuto per $K_0(b,a)$ possiamo ottenere una serie di risultati interessanti per quanto rigurarda una particella libera.

[1] data da $\int e^{-ax^2+bx}\,dx$

[2] dove abbiamo usato l'identità

$$\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{a}{\pi}}e^{-a(x-u)^2}\sqrt{\frac{b}{\pi}}e^{-b(u-y)^2}\,du = \sqrt{\frac{ab}{\pi(a+b)}}exp\left\{-\frac{ab}{a+b}(x-y)^2\right\}$$



(a)

Figura 1.2

la probabilità che la particella libera arrivi al punto b è data da

$$P(b)dx = \frac{m}{2\pi\hbar(t_b - t_a)}\,dx \tag{1.22}$$

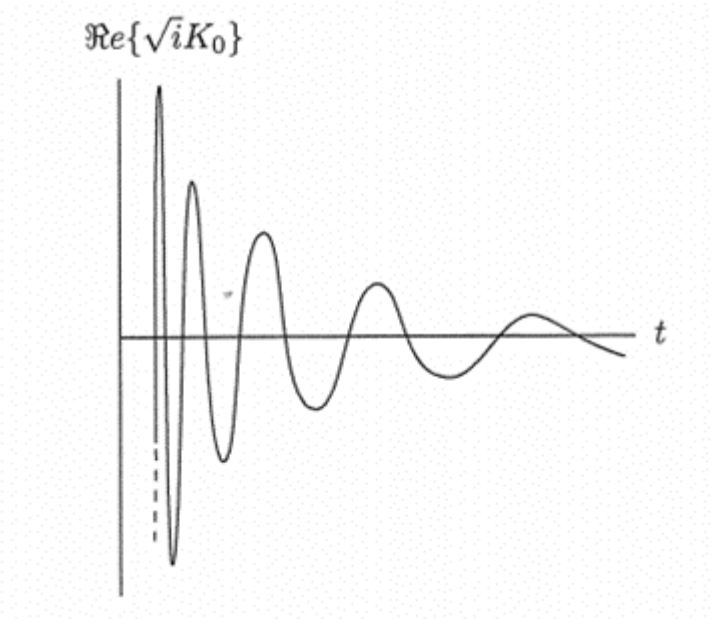
il momento di una particella libera se ipotizzassimo il tempo come fissato e graficassimo $\Re e\{\sqrt{i}K_0\}$ in funzione di x, otterremmo che la velocità di oscillazione aumenta con la x (come mostrato in figura 1.2).
Per valori di x sufficientemente grandi potremmo quindi approssimare e dire che la velocità di oscillazione tra un nodo ed il successivo è uguale, ottenendo una forma sinusoidale. Sia λ la lunghezza d'onda

$$\begin{aligned} 2\pi &= \frac{m(x+\lambda)^2}{2\hbar t} - \frac{mx^2}{2\hbar t} \\ &= \frac{mx\lambda}{\hbar t} + \frac{m\lambda^2}{2\hbar t} \qquad \text{supponendo che } \lambda \ll x \\ &= \frac{mx\lambda}{\hbar t} \end{aligned} \tag{1.23}$$

Otteniamo quindi che, assegnando un momento classico alla particella $p = (mx)/t$, allora l'ampiezza varia nello spazio con lunghezza d'onda data da

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1.24}$$

Possiamo verificare che questa relazione è valida per un qualsiasi apparato che può essere descritto dalla fisica classica. Per dimostrarlo bisogna cambiare il punto finale x_b. L'effetto è una rapida oscillazione del kernel. Chiamiamo numero



(a)

Figura 1.3

d'onda (k) la variazione della fase di K(b,a) in base ad x_b

$$k = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial S_{cl}}{\partial x_b} \tag{1.25}$$

Dato che $(\partial S_{cl})/(\partial x_b)$ è il momento di una particella in meccanica classica, allora abbiamo che

$$p = \hbar k \tag{1.26}$$

Dato che la la lunghezza d'onda è la distanza necessaria affinché la fase cambi di 2π, avremo allora che

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.27}$$

Abbiamo quindi visto com'è stato possibile ricavare la formula di de Broglie.

l' energia di una particella libera supponiamo ora di fissare x, graficando quindi $\Re e\{\sqrt{i}K_0\}$ in funzione di t. In questo caso abbiamo che la velocità di oscillazione diminuisce all'aumentare di t (come si vede dalla figura 1.3).

Possiamo definire quindi il periodo T come il tempo necessario affinché la fase

diminuisca di 2π. Otterremo quindi che

$$\begin{aligned} 2\pi &= \frac{mx^2}{2\hbar t} - \frac{mx^2}{2\hbar(t+T)} \\ &= \frac{mx^2}{2\hbar t}\left(\frac{T}{t+T}\right) \qquad \text{supponendo che } T \ll t \\ &= \frac{mx^2 T}{2\hbar t^2} \end{aligned} \tag{1.28}$$

Possiamo vedere che la frequenza angolare ($\omega = \frac{2\pi}{T}$) si può riscrivere come

$$\omega = \frac{m}{2\hbar}\left(\frac{x}{t}\right)^2 \tag{1.29}$$

Ciò porta a dire che:

$$E = \hbar\omega \tag{1.30}$$

Come nel caso precedente possiamo vedere che questa relazione persiste anche nel caso classico. Seguendo lo stesso ragionamento di prima, se cambiassimo il punto finale t_b il kernel cambierebbe. L'ω risultante è quindi data da

$$\omega = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial S_{cl}}{\partial t_b} \tag{1.31}$$

Dato che classicamente indichiamo l'energia con $-\partial S_{cl}/\partial t_b$, possiamo allora scrivere che

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \tag{1.32}$$

1.3.2 L'oscillatore armonico

Analizziamo il secondo caso.
Scriviamo il kernel

$$K(b,a) = \lim_{\epsilon\to 0}\left(\frac{m}{2\pi\hbar i\epsilon}\right)^{\frac{N}{2}} \int\cdots\int exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\int \frac{m}{2}\dot{x}^2 - \frac{m\omega^2 x^2}{2}\,dx\right\}\, dx_1 \ldots\, dx_{N-1} \tag{1.33}$$

Anche in questo caso il path integral può essere risolto integrando una variabile dopo l'altra. In questo caso, però, l'integrazione diretta è leggermente più complicata. Si sceglie quindi di dividere il cammino in una parte classica ed in una fluttuazione

$$x(t) = x_{cl}(t) + y(t) \tag{1.34}$$

Dato che l'azione è quadratica in x, anche il funzionale d'azione si divide in questi due termini, mentre il termine misto si elimina per quanto detto nel Principio di Hamilton. Avremo ovviamente come condizione al contorno che

$$y(t_a) = y(t_b) = 0 \tag{1.35}$$

Potremo quindi riscrivere il kernel come:

$$K(b,a) = e^{\frac{i}{\hbar}S_{cl}} F(T) \tag{1.36}$$

Il termine $F(T)$ è il fattore di fluttuazione. Procediamo calcolando

l'azione classica Integriamo per parti quindi S_{cl}

$$\begin{aligned} S_{cl} &= \int_{t_a}^{t_b} \frac{m}{2}\left[x_{cl}(-\ddot{x}_{cl} - \omega^2 x_{cl})\right] + \frac{m}{2} x_{cl}\dot{x}_{cl}\, dt\Big|_{t_a}^{t_b} \\ &= \frac{m}{2} x_{cl}(t_b)\dot{x}_{cl}(t_b) - x_{cl}(t_a)\dot{x}_{cl}(t_a) \end{aligned} \tag{1.37}$$

Dove il primo membro della prima equazione si elimina poiché l'equazione del moto è data da $\ddot{x}_{cl} = -\omega^2 x_{cl}$
Sappiamo inoltre che l'orbita classica che connette punti iniziali e finali è data da

$$x_{cl} = \frac{x_b \sin\omega T + x_a \sin\omega T}{\sin\omega T} \tag{1.38}$$

Usando questi risultati possiamo scrivere che:

$$\begin{aligned} \dot{x}_{cl}(t_a) &= \frac{\omega}{\sin\omega T}[x_b - x_a\cos\omega T] \\ \dot{x}_{cl}(t_b) &= \frac{\omega}{\sin\omega T}[x_b\cos\omega T - x_a] \end{aligned} \tag{1.39}$$

In modo tale da riscrivere il kernel come

$$K(b,a) = F(T) exp\left\{\frac{im\omega}{2\hbar\sin\omega T}[(x_b^2 + x_a^2)\cos\omega T - 2x_b x_a]\right\} \tag{1.40}$$

il fattore di fluttuazione Il secondo termine è quindi:

$$F(T) = \int_0^0 exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_0^T \frac{m}{2}\dot{y}^2 - \frac{i\omega^2 y^2 m}{2}\right\} Dy(t) \tag{1.41}$$

Possiamo vedere che il cammino $y(t)$ parte all'istante $t = 0$ nel punto 0 e, dopo un periodo T, torna nel punto 0. Possiamo quindi riscriverlo come una serie di Fourier di periodo T.

$$y(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\frac{n\pi t}{T} \tag{1.42}$$

Possiamo quindi definire un cammino attraverso il coefficiente a_n. Abbiamo quindi una trasformazione lineare il cui Jacobiano è una costante adimensionale.
Possiamo evitare di calcolare J collezionando tutti i termini indipendenti da ω in un unico termine costante. Dato che possiamo riscrivere l'integrale d'azione in termini di una serie di Fourier, possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \text{l'energia cinetica} &= \frac{m}{2}\int_0^T \dot{y}^2\,dt = \frac{m}{2}\frac{T}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{n\pi}{T}\right)^2 a_n^2 \\ \text{l'energia potenziale} &= \frac{m\omega^2}{2}\int_0^T y^2\,dt = \frac{m\omega^2}{2}\frac{T}{2}\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \end{aligned} \tag{1.43}$$

Ricordiamo che nella prima parte abbiamo diviso l'intervallo di tempo in N intervalli di ampiezza ϵ, avremo un numero N di coefficienti a_n.
Possiamo quindi riscrivere il fattore di fluttuazione come:

$$F(T) = J\frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} exp\left\{\frac{imT}{4\hbar}\sum_{n=1}^{N}\left[\left(\frac{n\pi}{T}\right)^2-\omega^2\right]a_n^2\right\}\frac{da_1}{A}\cdots\frac{da_N}{A} \tag{1.44}$$

Risolvendo l'integrale per ogni a_n otteniamo che il path integral è proporzionale a

$$\prod_{n=1}^{N}\left(\frac{n^2\pi^2}{T^2}\right)^{-\frac{1}{2}}\prod_{n=1}^{N}\left(1-\frac{\omega^2T^2}{n^2\pi^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.45}$$

La prima produttoria non dipende da ω e possiamo raggrupparla con J per creare la costante definita prima. La seconda produttoria tende per $\epsilon \to 0$ (e quindi $N \to \infty$) a $[\sin\omega T/\omega T]^{-1/2}$.
Otteniamo quindi:

$$F(T) = C\left(\frac{\sin\omega T}{\omega T}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.46}$$

Questo termine dovrà essere tale che per $\omega = 0$ otteniamo la particella libera. Avremo quindi che in questo caso:

$$F(T) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.47}$$

Nel caso di un oscillatore armonico, quindi, avremo che

$$F(T) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar\sin\omega T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.48}$$

Capitolo 2

Kernel e matrice delle densità

2.1 La regola per eventi in successione

La formula generale del kernel, come abbiamo ricavato nella prima parte, è data da

$$K(b,a) = \int e^{\frac{i}{\hbar}S[b,a]}\, Dx(t) \tag{2.1}$$

Supponiamo di prendere un punto c compreso tra a e b e dividiamo il nostro spazio in due regioni:

- una regione R' compresa nell'intervallo t_c e t_a
- una regione R" compresa nell'intervallo t_b e t_c

L'integrale d'azione è definito come l'integrale sul tempo della Lagrangiana. Dato che quest'ultima non dipende da derivate di ordine superiore alla velocità, [1] possiamo scrivere:

$$S[b,a] = S[b,c] + S[c,a] \tag{2.2}$$

Usando quindi questo risultato, otteniamo che il kernel è dato anche da:

$$K(b,a) = \int e^{\frac{i}{\hbar}S[b,c]+\frac{i}{\hbar}S[c,a]}\, Dx(t) \tag{2.3}$$

Risulta utile formalizzare questa equazione in modo tale da mettere in evidenza come si comportano le ampiezze di eventi che si succedono nel tempo. Per farlo divideremo il cammino in due parti in modo tale da integrare i due esponenziali separatamente.

[1] Se così non fosse sarebbe necessario specificare la velocità e, se necessario, le derivate successive, nel punto c

Possiamo eseguire questo calcolo in due passaggi:

1. Integriamo su tutti i cammini che vanno dal punto a al punto c. In questo modo stiamo mantenendo $S[b,c]$ costante, mentre possiamo usare la formula del path integral per il secondo termine dell'esponenziale. Da questo calcolo otteniamo quindi, per definizione, che questo termine è proprio il kernel di una particella libera che si muove nella regione R' e che indicheremo con $K(c,a)$.
Otterremo quindi un risultato di questo tipo:

$$K(b,a) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{c}^{b} e^{\frac{i}{\hbar}S[b,c]} K(c,a)\, Dx(t)\, dx_c \tag{2.4}$$

L'integrale adesso è compreso tra c e b, ma è comparso l'integrale su x_c. Questo perché il punto c non è uno degli estremi (e quindi non è un punto fisso), ma è un punto interno all'intervallo $t_b - t_a$. In quanto tale, per come abbiamo definito il path integral nella formula (1.9), deve essere integrato lungo tutti i valori che può assumere.

2. Possiamo ora integrare su tutti i cammini della regione R". Questo porterà quindi ad introdurre il termine $K(b,c)$. A questo punto l'integrale iniziale scompare e rimane solo l'integrale su x_c.

Dopo questo passaggio, otteniamo la formula finale

$$K(b,a) = \int_{-\infty}^{\infty} K(b,c)K(c,a)\, dx_c \tag{2.5}$$

Da questo risultato possiamo vedere che ampiezze di eventi che si succedono nel tempo si moltiplicano.
Per estendere questo concetto ad una serie di N eventi in successione basta riscrivere il kernel

$$K(b,a) = \int \prod_i exp\left\{\frac{i}{\hbar} S[x_{i+1}, x_i]\right\} Dx(t) \tag{2.6}$$

e dopodiché iterare questo procedimento fino ad ottenere:

$$K(b,a) = \int_{x_{N-1}} \cdots \int_{x_1} K(b,N-1) \ldots K(1,a)\, dx_1 \ldots dx_{N-1} \tag{2.7}$$

In coordinate cartesiane il cammino di una particella libera è una retta e quindi il funzionale d'azione si può prendere su una linea retta. In queste circostanze possiamo rimpiazzare l'integrale attraverso la regola trapezoidale data da:

$$S(x_{i+1}, x_i) = \frac{\epsilon}{2} L\left\{\frac{x_{i+1} - x_i}{\epsilon}, x_{i+1}\right\} + \frac{\epsilon}{2} L\left\{\frac{x_{i+1} - x_i}{\epsilon}, x_i\right\} \tag{2.8}$$

Possiamo riscriverlo in modo più conveniente come:

$$S(x_{i+1}, x_i) = \epsilon L \left\{ \frac{x_{i+1} - x_i}{\epsilon}, \frac{x_{i+1} + x_i}{2} \right\} \tag{2.9}$$

Questo non è valido in un sistema di coordinate generale[2], ma è valido per quelle cartesiane .
Seguendo questo ragionamento, il kernel di particella libera può essere riscritto nel seguente modo

$$K(i+1, i) = \frac{1}{A} exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \epsilon L \left(\frac{x_{i+1} - x_i}{\epsilon}, \frac{x_{i+1} + x_i}{2}, \frac{t_{i+1} + t_i}{2} \right) \right\} \tag{2.10}$$

Nel limite considerato nella formula (1.9) l'ampiezza totale $K(b, a)$ si ottiene come

$$K(b, a) = \lim_{\epsilon \to 0} \prod_{i=0}^{N-1} K(i+1, i) \tag{2.11}$$

2.2 L'equazione di Shrödinger

Consideriamo ancora una particella che si muove di moto unidimensionale.
Nella formulazione classica della meccanica quantistica abbiamo definito $\psi(x, t)$ come la sua funzione d'onda. Per darne un interpretazione fisica, Born ipotizzò che quest'ampiezza di probabilità riguardasse proprio la presenza della particella nella posizione ed all'istante considerato.
Tali ampiezze le abbiamo già incontrate e trattate nel primo capitolo ed abbiamo studiato che facendone il modulo quadro otteniamo una probabilità. Usando la definizione di $\psi(x, t)$ avremo che la probabilità di trovare una particella nel punto x all'istante t è data da

$$dP(x, t) = C|\psi(x, t)|^2 \, dx \tag{2.12}$$

Supponiamo di conoscere $\psi(x_a, t_a)$. Possiamo trovare un modo per scrivere la funzione d'onda di una particella all'istante t_b successivo rispetto a t_a.
Dai postulati definiti precedentemente, sappiamo che $|K(b, a)|^2$ è la probabilità che una particella parta dal punto a e arrivi al punto b. Possiamo vedere che quindi il kernel può essere visto come un tipo di funzione d'onda.
Consideriamo adesso la formula (2.5). Possiamo interpretare $|K(b, a)|^2$ anche come la probabilità che un sistema vada dalla regione R' alla regione R".
Ipotizzando che l'istante t_c rappresenti l'istante di tempo "presente", possiamo dire che stiamo dividendo $K(b, a)$ in:

[2]ad esempio non è valido per coordinate sferiche

1. una funzione che descrive la storia passata del sistema ($K(c, a)$)

2. nel kernel $K(c, a)$ che descrive le esperienze future.

Grazie a questa divisione temporale, possiamo vedere che $\psi(x_b, t_b)$ è dato in questo modo:

$$\psi(x_b, t_b) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x_b, t_b; x_a, t_a)\psi(x_a, t_a)\, dx_a \tag{2.13}$$

Risulta quindi evidente che l'ampiezza totale per arrivare nel punto b è data dalla somma di tutti i possibili valori x_c dell'ampiezza totale per arrivare al punto c moltiplicata per l'ampiezza per andare dal punto c al punto b.
Questa definizione è caratterizzata dall'assenza di ogni discussione sul moto precedente in quanto compare soltanto la funzione d'onda nell'istante che conosciamo. Questo significa che la storia pregressa di una particella si può riscrivere come una funzione.
Possiamo usare questa definizione per collegare il path integral con la teoria classica quantistica.
Iniziamo ricordando che, presi tre punti a, b e c, valgono le formule (2.2) (2.5) (2.10)
Supponiamo che quindi l'istante t_c sia estremamente vicino a t_b e che si possa scrivere che $t_b - t_c = \epsilon$. Utilizzando le espressioni appena elencate e l'espressione della $\psi(x, t)$

$$\psi(x, t + \epsilon) = \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left\{\frac{i}{\hbar}\epsilon L\left(\frac{x-y}{\epsilon}, \frac{x+y}{2}\right)\right\}\psi(y, t)\, dy \tag{2.14}$$

Supponiamo, per le stesse motivazioni, che abbiamo scritto nel primo paragrafo, che la Lagrangiana sia data dalla formula $L = (m/2)\dot{x}^2 - V(x, t)$

$$\psi(x, t + \epsilon) = \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left\{\frac{i}{\hbar}\frac{m(x-y)^2}{2\epsilon}\right\} exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\epsilon V\left(\frac{x+y}{2}, t\right)\right\}\psi(y, t)\, dy \tag{2.15}$$

Dalla formula ricaviamo che se la y fosse molto diversa da x l'esponenziale oscillerebbe rapidamente e quindi che l'integrale darebbe un contributo poco rilevante. Da ciò segue che possiamo considerare solo i termini con $y \sim x$ in quanto sono gli unici che danno un contributo significativo.
Grazie a questo ragionamento possiamo semplificare questa trattazione e scrivere che $y = x + \delta$. Otterremo quindi:

$$\psi(x, t + \epsilon) = \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left\{\frac{im\delta^2}{2\hbar\epsilon}\right\} exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\epsilon V\left(\frac{2x+\delta}{2}, t\right)\right\}\psi(x + \delta, t)\, d\delta \tag{2.16}$$

A questo punto possiamo espandere in serie di potenze, ottenendo

$$\psi(x,t) + \epsilon\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left\{\frac{im\delta^2}{2\hbar\epsilon}\right\} \left[1 - \frac{i}{\hbar}\epsilon V(x,t)\right]\left[\psi(x,t) + \delta\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} + \frac{\delta^2}{2}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2}\right] d\delta \quad (2.17)$$

Ottenuta questa formula dobbiamo seguire una serie di passaggi che ci permettono di ottenere l'equazione di Shrödinger.

1. In questo passaggio otterremo la formula per il fattore di normalizzazione che abbiamo visto nell'equazione (1.8).
Per farlo consideriamo soltanto i termini non trascurabili dell'espressione (2.17)

$$\psi(x,t) = \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{im\delta^2}{2\hbar\epsilon}\psi(x,t)\,d\delta \quad (2.18)$$

Svolgendo l'integrale tenendo conto che la $\psi(x,t)$ non dipende da δ, otteniamo che:

$$\psi(x,t) = \frac{1}{A}\left(\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\psi(x,t) \quad (2.19)$$

Affinché entrambi i lati dell'equaizone concordino per $\epsilon \to 0$, è necessario che il fattore di normalizzazione sia scelto in modo tale da poter scrivere:

$$1 = \frac{1}{A}\left(\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

Da qui si ottiene quindi la formula che abbiamo definito nell'equazione (1.8).

2. Semplifichiamo la formula (2.17) utilizzando la formula appena ottenuta.

$$\epsilon\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left\{\frac{im\delta^2}{2\hbar\epsilon}\right\}\delta\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} + \frac{\delta^2}{2}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} + \left(-\frac{i}{\hbar}\epsilon V(x,t)\right)\left[\psi(x,t) + \delta\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} + \frac{\delta^2}{2}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2}\right] d\delta \quad (2.21)$$

3. In questo passaggio semplificheremo ulteriormente la nostra formula utilizzando due integrali noti

$$\begin{aligned}\frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}\delta exp\left\{\frac{im\delta^2}{2\hbar\epsilon}\right\} d\delta &= 0\\ \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}\delta^2 exp\left\{\frac{im\delta^2}{2\hbar\epsilon}\right\} d\delta &= \frac{i\hbar\epsilon}{m}\end{aligned} \quad (2.22)$$

Sostituendoli nell'espressione ottenuta nel punto due avremo che:

$$\epsilon\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\epsilon V(x,t)\psi(x,t) + \frac{i\hbar\epsilon}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} \tag{2.23}$$

Con qualche piccola semplificazione possiamo vedere che questa è proprio l'equazione di Shrödinger.

$$\begin{aligned}\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right]\psi(x,t)\\ \frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}H\psi(x,t)\end{aligned} \tag{2.24}$$

Abbiamo quindi ottenuto anche la formula dell'operatore hamiltoniano H. Ricordiamo che abbiamo potuto portare la $\psi(x,t)$ al di fuori della parentesi in quanto stiamo mettendo in evidenza che H è un operatore che agisce su ψ
A questo punto abbiamo dimostrato che la formulazione della meccanica quantistica attraverso il path integral si può ricollegare alla formulazione data da Shrödinger.
Analizziamo adesso il caso in cui considerassimo il kernel. Attraverso questa trattazione abbiamo dimostrato che il kernel può essere visto come una funzione d'onda. Possiamo quindi sostituire $K(b,a)$ alla $\psi(x,t)$ nella formulazione operatoriale.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t_b}K(b,a) &= -\frac{i}{\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V\psi\right]\\ \frac{\partial}{\partial t_b}K(b,a) &= -\frac{i}{\hbar}H_bK(b,a)\end{aligned} \tag{2.25}$$

Dato che abbiamo definito il path integral soltanto per istanti successivi a quello iniziale (che abbiamo indicato con t_a), allora si ipotizza per semplicità che il kernel sia nullo in qualsiasi istante precedente (quindi per $t_b \leq t_a$). avremo quindi che:

$$K(x_b,t_b;x_a,t_a) = \begin{cases}\int e^{\frac{i}{\hbar}S[b,a]}\,Dx(t) & per\ t_b \geq t_a\\ 0 & per\ t_b \leq t_a\end{cases} \tag{2.26}$$

Sostituendo questa formula all'equazione precedente, otteniamo che verifica l'equazione di Shrödinger. L'unico punto dove non si può dire questo è per $t_b = t_a$ a causa della discontinuità del kernel in quel punto. Possiamo pertanto dire che tale assunzione è corretta.
Consideriamo il caso in cui $t_b \to t_a$. Si può dimostrare il kernel tenderà a

$$K(b,a) \to \delta(x_b - x_a) \tag{2.27}$$

Da questa espressione possiamo vedere che $K(b,a)$ è una funzione di Green.

2.3 Kernel di uno stato stazionario

Usando questi risultati possiamo vedere che il caso in cui l'Hamiltoniana sia indipendente dal tempo è particolarmente semplice. Nella trattazione classica abbiamo visto che in questo caso possiamo separare la dipendenza temporale da quella spaziale nella formula della $\psi(x,t)$. Otterremo quindi $\psi(x,t) = g(t)\phi(x)$ e quindi che:

$$\begin{aligned} \psi(x,t) &= \phi(x)e^{\frac{i}{\hbar}Et} \\ H\phi(x) &= E\phi(x) \end{aligned} \tag{2.28}$$

Consideriamo adesso il termine $\phi_n(x)$. Questo rappresenta la funzione d'onda alla quale si associa il livello di energia E_n.
Consideriamo ora una funzione d'onda $f(x)$ scelta in modo tale che si possa esprimere come combinazione lineare delle $\phi_n(x)$.

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x) \tag{2.29}$$

Per ottenere la nostra a_n, dobbiamo supporre che le funzioni siano ortogonali e normalizzate. Rispetteranno quindi la seguente formula

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x)\phi_m(x)\,dx = \delta_{n,m} \tag{2.30}$$

A questo punto basta moltiplicare l'equazione (2.29) per $\phi_m(x)$ ed integrare il tutto sulla variabile x.

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^* f(x)\,dx = \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^* \sum_{n=1}^{\infty} a_n\phi_n(x)\,dx = \\ &\sum_{n=1}^{\infty} a_n \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*\phi_n(x)\,dx = \\ &\sum_{n=1}^{\infty} a_n\delta_{n,m} = a_m \end{aligned} \tag{2.31}$$

Sostituendo la formula di a_m nell'equazione (2.29) otteniamo

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^* f(y)\,dy \tag{2.32}$$

Ricordiamo che $\psi(x,t)$ si può riscrivere come espansione in serie delle $\phi(x)$

$$\psi(x,t_a) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E_n t_a\right\}\phi_n(x) \tag{2.33}$$

Supponiamo inoltre che la nostra $\phi(x)$ nel caso in cui $t = t_a$ sia uguale ad $f(x)$.

$$\psi(x,t_a) = f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x) \tag{2.34}$$

Otteniamo quindi che:

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E_n t_a\right\}\phi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x) \tag{2.35}$$

Da questa uguaglianza otteniamo una formula di c_n

$$c_n = a_n e^{\frac{i}{\hbar}E_n t_a} \tag{2.36}$$

Sfruttando questo risultato e la formula di a_n è possibile ottenere una forma per $\psi(x,t_b)$

$$\begin{aligned}
\psi(x,t_b) &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E_n t_b\right\}\phi_n(x) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t_b-t_a)}\phi_n(x) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t_b-t_a)}\phi_n(x)\int_{-\infty}^{\infty}\phi_n^*(y)f(y)\,dy \\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t_b-t_a)}\phi_n^*(y)f(y)\,dy
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Abbiamo trovato come formula per la funzione d'onda

$$\psi(x_b,t_b) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x_b,t_b;x_a,t_a)\psi(x_a,t_a)\,dx_a \tag{2.38}$$

Combinando questi risultati, otteniamo una formula per il kernel nel caso di uno stato stazionario

$$K(x_b,t_b;x_a,t_a) = \begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x_b)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t_b-t_a)}\phi_n^*(x_a) & per\ t_b \geq t_a \\ 0 & per\ t_b \leq t_a \end{cases} \tag{2.39}$$

Dove abbiamo tenuto in conto l'ipotesi fatta nella formula (2.26)

2.4 Elementi di meccanica statistica

Abbiamo finora supposto di conoscere esattamente gli estremi d'integrazione a e b. In molte situazioni realistiche, però, questo non è possibile.
Consideriamo un caso particolare, ovvero di un insieme canonico. Si ha quindi un corpo isolato con un valor medio dell'energia fissato. Un esempio è dato da un sistema all'equilibrio posto a bagno termico, e quindi con T fissata. Definendo i vincoli ed utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, otterremo la probabilità di Gibbs:

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \tag{2.40}$$

Definita la costante di Boltzman con k_b e la temperatura inversa con $\beta = \frac{1}{k_b T}$ (che ha le dimensioni dell'inverso dell'energia), possiamo definire il fattore di Boltzman $e^{-\beta E}$. Questo indica la probabilità che il sistema stia in quel determinato stato di energia E.
Abbiamo introdotto anche la Z. Essa è chiamata funzione di partizione e sarebbe la costante di normalizzazione della nostra formula. Per calcolarla basta ricordare che la probabilità totale su tutti i livelli n è per definizione la certezza assoluta.

$$\begin{aligned} \sum_n p_n &= \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \\ 1 &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \\ Z &= \sum_n e^{-\beta E_n} \end{aligned} \tag{2.41}$$

Ottenendo così una formula per la nostra funzione di partizione.
Un'altra notazione altrettanto importante coinvolge l'energia libera di Helmholtz (indicata con la lettera F) utilizzata al fine di scrivere

$$p_n = e^{-\beta(E_n - F)} \tag{2.42}$$

Risulta quindi evidente che la relazione tra Z ed F è data da:

$$Z = e^{-\beta F} \tag{2.43}$$

Da queste definizioni possiamo ottenere che il valor medio di una qualsiasi quantità A sarà dato da:

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \sum_n p_n A_n \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n A_n e^{-\beta E_n} \\ &= \sum_n A_n e^{-\beta(E_n - F)} \end{aligned} \tag{2.44}$$

Supponiamo che il nostro sistema sia allo stato ϕ_n. Venga esso perturbato di un parametro ϵ. Usando la teoria perturbativa e l'equazione di Shrödinger. si ottiene:

$$\Delta E_n = \int \phi_n^* \Delta H \phi_n \, d\Gamma \tag{2.45}$$

In questo caso $d\Gamma$ che indica un integrazione su tutto lo spazio delle configurazioni del sistema.
Dato che queste variazioni sono legate al lavoro meccanico, possiamo scrivere, espandendo in serie, che:

$$\delta W = \frac{\partial H}{\partial \alpha} \, d\alpha = f_y \, d\alpha \tag{2.46}$$

Abbiamo quindi ricavato che la forza generalizzata associata al parametro α è data da

$$f_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial \alpha} \tag{2.47}$$

Da questo possiamo trattare il valore di aspettazione :

$$\begin{aligned} \bar{f_\alpha} &= -\frac{\partial H}{\partial \alpha} \\ &= -\sum_n p_n \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right)_n \\ &= -\sum_n p_n \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} \\ &= -\frac{1}{Z} \sum_n p_n \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} e^{-\beta E_n} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} \\ &= -\frac{\partial F}{\partial \alpha} \end{aligned} \tag{2.48}$$

Usando queste definizioni possiamo ricavare il valore di aspettazione dell'energia U

$$\begin{aligned} U &= \sum_n p_n E_n \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \\ &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \end{aligned} \tag{2.49}$$

Dalla termodinamica sappiamo anche che la variazione di U dipende dalla pressione e dall'energia scambiata con l'esterno.

$$dU = -PdV + dQ \tag{2.50}$$

Utilizzando la formula appena ricavata per U

$$dU = \sum_n dE_n e^{-\beta(E_n - F)} + \beta dF \sum_n E_n e^{-\beta(E_n - F)} - \beta \sum_n E_n dE_n e^{-\beta(E_n - F)} \tag{2.51}$$

Il primo termine può essere riscritto tramite la definizione di pressione e la formula (2.47)

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{2.52}$$

Gli altri due termini sono rappresentati da dQ e possono essere riscritti come:[3]

$$dQ = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} dV \tag{2.53}$$

Definendo l'entropia attraverso

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} \tag{2.54}$$

possiamo vedere che:

$$\begin{aligned} dQ &= TdS \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ U &= F + TS \end{aligned} \tag{2.55}$$

Possiamo quindi vedere che le quantità termodinamiche possono essere ottenute in funzione di F o Z.
Per le quantità fisiche, invece, il discorso è più complicato in quanto bisogna ricordare che la probabilità di osservare una particella nello stato x è dato da$|\phi[x(t)]|^2$. Possiamo vedere che il valore di aspettazione di una qualsiasi proprietà A allo stato n è data da:

$$A_n = \int \phi_n^* A \phi_n \, d\Gamma \tag{2.56}$$

[3]Questo è il caso in cui abbiamo un sistema in equilibrio termico. In un caso più generale possiamo vedere che dQ si scrive:

$$dQ = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} dV + \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} dT\right)$$

Possiamo di conseguenza scrivere il valor medio come:

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \frac{1}{Z}\sum_n A_n e^{-\beta E_n} \\ &= \frac{1}{Z}\sum_n \int \phi_n^*(x') A \phi_n(x)\, d\Gamma e^{-\beta E_n} \\ &= \frac{1}{Z}\int \sum_n \phi_n^*(x')\phi_n(x) e^{-\beta E_n} A\, d\Gamma \\ &= \frac{1}{Z}\int \rho(x', x) A\, dx\end{aligned} \tag{2.57}$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo ipotizzato che l'operatore A agisca solo sulla ϕ_n e non sulla ϕ_n^*.
Il termine $\rho(x', x)$ definito in questo modo prende il nome di matrice statistica delle densità per la temperatura T. Possiamo dimostrare che valori di aspettazione possono essere ottenuti conoscendo la ρ.
Per farlo riscriveremo la ρ usando la notazione di Dirac

$$\begin{aligned}\rho(x', x) &= \sum_n \phi_n^*(x')\phi_n(x) e^{-\beta E_n} \\ &= \sum_n \langle \phi_n(x') |\, e^{-\beta E_n}\, | \phi_n(x) \rangle\end{aligned} \tag{2.58}$$

Attraverso una serie di calcoli potremo scrivere che:

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \frac{1}{Z}\int \sum_n \langle \phi_n(x') |\, e^{-\beta E_n}\, | \phi_n(x) \rangle\, A\, dx \\ &= Tr(\rho A)\end{aligned} \tag{2.59}$$

Usando la definizione di $\rho(x', x)$ avremo inoltre che:

$$P(x) = \frac{1}{Z}\rho(x', x) \tag{2.60}$$

Dalle ultime due equazioni otterremo che:

$$Z = \int \rho(x', x)\, dx \equiv trace\{\rho\} \tag{2.61}$$

Capitolo 3

Statistica di un sistema quanto-meccanico

3.1 Riformulazione del path integral

Vedremo che è possibile usare il path integral per ottenere una relazione che collega la teoria statistica classica alla fisica quantistica nel caso di una particella puntiforme che si muove in condizioni di equilibrio termico.
Per dimostrarlo consideriamo due equazioni che abbiamo ricavato:

$$\begin{aligned} K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x_b) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t_b - t_a)} \phi_n^*(x_a) \\ \rho(x', x) &= \sum_n \phi_n^*(x') \phi_n(x) exp^{-\beta E_n} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Dove la prima, come abbiamo visto, è valida nel caso in cui $t_b \geq t_a$.
Iniziamo la trattazione ricordando che la seconda equazione si ottiene ipotizzando che il sistema sia in equilibrio termico, mentre la prima l'abbiamo sviluppata nel caso di uno stato stazionario. Dato che la prima condizione si riesce a raggiungere solo se è rispettata la seconda, possiamo dire che la medesima condizione è rispettata da entrambe le formule.
Detto questo, evidenziamo che le due equazioni sono molto simili tra di loro. Possiamo pertanto cercare di renderle ancora più simili imponendo quindi che $x_b = x'$, $x_a = x$, $u_a = 0$ e che $u_b = \hbar\beta$.

$$\rho(x_b, x_a) = \sum_n \phi_n^*(x_b) \phi_n(x_a) e^{\frac{u_b - u_a}{\hbar} E_n} \tag{3.2}$$

Bisogna specificare che questo elemento u che abbiamo definito è solo un parametro della matrice è non è identificabile strettamente con il tempo. Possiamo per

analogia pensare che esso possa essere il tempo di un determinato cammino.
Cerchiamo quindi di ottenere l'equazione di Shrödinger.

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho(b,a)}{\partial u_b} &= -\frac{1}{\hbar}\sum_n E_n\phi_n(x_b)\phi_n^*(x_a)e^{\frac{u_b-u_a}{\hbar}E_n} \\ &= -\frac{1}{\hbar}H_b\rho(b,a)\end{aligned} \tag{3.3}$$

Possiamo quindi riscriverla come

$$\frac{\partial\rho(b,a)}{\partial\beta} = -H_b\rho(b,a) \tag{3.4}$$

Questa è molto simile all'equazione ottenuta in (2.25).
Avendo dimostrato che quindi $K(b,a)$ è una funzione di Green, possiamo di conseguenza affermare che anche la matrice delle densità è una funzione di Green.
Essendo l'equazione precedente definita come derivata del prim'ordine in u, possiamo ricavare anche l'analogo della regola per eventi in successione. In questo caso stiamo, però, considerando eventi con valori successivi di u (e non t come nel capitolo 1).

$$k(b,a) = \int k(b,c)\,k(c,a)\,dx_c \tag{3.5}$$

Seguendo lo stesso ragionamento, possiamo vedere che il path integral su tutti i cammini che vanno da a a b nell'intervallo $u_b - u_a = N\eta$, può essere riscritto come

$$k(x_b,t_b;x_a,t_a) = \frac{1}{a}\int\cdots\int exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\sum_{i=0}^{N-1}\left[\frac{m}{2}\frac{(x_{i+1}-x_i)^2}{\eta}+\eta V(x_i)\right]\right\}\prod_{i=1}^{N-1}\frac{dx_i}{a} \tag{3.6}$$

La a che compare è la costante di normalizzazione, che per analogia sarà data da:

$$a = \left(\frac{2\pi\hbar\eta}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.7}$$

Definiamo quindi un cammino $x(u)$ dove il parametro non è più il tempo.
Possiamo quindi scrivere l'andamento di un sistema quantomeccanico come un path integral attraverso la formula:

$$\rho(x_b,x_a) = \int exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\hbar\beta}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2(u)+V(x(u))\right]\right\}Dx(u) \tag{3.8}$$

Ciò che caratterizza questa formula è l'assenza dell'unità immaginaria che caratterizza invece l'intera teoria quantistica fin qui analizzata.

Studiando la formula, possiamo inoltre osservare che più grande è l'esponenziale di un cammino, meno contribuisce. Ciò concorda anche con un altro risultato ottenuto all'inizio, ma ne rende la comprensione più semplice. Possiamo infatti vedere che non bisogna più preoccuparsi di verificare dove i contributi dei cammini si semplificano e dove invece si sommano.

3.2 L'approssimazione classica

Cerchiamo di ottenere la formula della funzione di partizione nel caso in cui valga il limite classico.
Iniziamo supponendo (cosa che dimostreremo successivamente) che i cammini danno alla somma un contributo trascurabile nel caso in cui

$$x_b - x_a = \hbar\sqrt{\frac{\beta}{m}} \tag{3.9}$$

Considereremo quindi il caso in cui $x_b = x_a$.
Supponiamo che la temperatura non sia bassa rispetto ad una scala data dalla formula (3.9).In questo caso otterremo che:

1. β diventa piccolo
2. l'esponenziale dell'equazione (3.8) diventa piccolo. Questo significa che il cammino di questo termine contribuirà in maniera trascurabile alla somma lungo tutti i cammini e che il percorso $x(u)$ non si distanzia in modo rilevante da x_a.

Grazie a questo possiamo scrivere che $V(x(u)) \sim V(x_a)$ per tutti i cammini, ottenendo pertanto che l'energia potenziale è indipendente dalla traiettoria. Sostituendo nell'equazione della matrice delle densità, otteniamo che possiamo portare l'esponenziale dipendente dal potenziale al di fuori dell'integrale

$$\rho = e^{-\beta V(x_a)} \int exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\frac{m}{2}\int_0^{\beta\hbar} \dot{x}^2(u)\,du\right\}\, Dx(u) \tag{3.10}$$

Rimane quindi da risolvere il termine integrale.
Possiamo notare che, però, corrisponde al path integral per una particella libera.
Abbiamo già calcolato questo caso particolare usando la formulazione dell'integrale di cammino attraverso il kernel. Questo procedimento ci ha permesso di

ottenere l'equazione (1.21). Tenendo conto delle dovute differenze negli estremi d'integrazione e nella formula della costante di normalizzazione, otteniamo:

$$\rho(x_b, x_a) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} e^{-\beta V(x_a)} exp\left\{-\frac{m(x_b - x_a)^2}{2\hbar^2\beta}\right\} \tag{3.11}$$

Da questa formula si riesce a capire l'ipotesi fatta a inizio paragrafo.
Se infatti $x_b - x_a$ fosse un valore dato dalla formula (3.9), allora l'esponenziale di (3.11) sarebbe trascurabile. Ciò comporta quindi che, come abbiamo già detto, i cammini contribuiscano in modo trascurabile alla somma.
Dato però che stiamo considerando percorsi con $x_a = x_b$, la formula (3.11) potrà essere riscritta come:

$$\rho(x_b, x_a) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} e^{-\beta V(x_a)} \tag{3.12}$$

Per ottenere la funzione di partizione bisogna usare la formula (2.61) (e quindi integrare il risultato precedente).

$$Z = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \int e^{-\beta V(x_a)}\, dx_a \tag{3.13}$$

Questa è la formula per la funzione di partizione valida per il limite della meccanica classica.
Analizziamo quindi questa soluzione. Possiamo vedere che questa è composta da due termini:

1. Dato da $\sqrt{(m)/(2\pi\hbar^2\beta)}$. Questo è proprio il risultato che otteniamo se calcolassimo il path integral, in questa formulazione, di una particella libera.

2. Prende il nome di integrale configurazionale ed è il termine integrale $\int e^{-\beta V(x_a)} dx_a$. Questo è il termine che considera l'interazione delle N variabili che formano il sistema.

Dobbiamo ricordare che questa formula così semplice della funzione di partizione è data dalle approssimazioni che abbiamo definito all'inizio del paragrafo.
Questa formulazione è molto utile per descrivere le trasformazioni tra solidi, liquidi e gas. Queste, infatti, giacciono in range dov'è possibile utilizzare l'approssimazione classica.
Una particolarità è data dal numero di variabili in quanto è molto maggiore rispetto a quello che siamo abituati a risolvere. In questo caso, infatti, le variabili si avvicinano all'infinito.
Ciò che quindi stiamo dicendo è che una trasformazione di condensazione o nella teoria di stati solidi è un interazione tra un numero enorme di sistemi relativamente semplici.

3.3 Il caso quantistico

Supponiamo il caso in cui il potenziale cambi, anche nei casi trattati prima, a seconda della posizione della particella lungo il cammino. L'approssimazione usata grazie alla quale abbiamo scritto che $V(x(u)) \sim V(x_a)$ non può più avere luogo. Si sceglierà quindi di procedere attraverso un'espansione in serie di Taylor.
Per ottenere un risultato più accurato e più facilmente calcolabile possiamo decidere di non espandere attorno al punto x_a, ma attraverso un punto medio dato dall'espressione

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\hbar\beta} x(u)\, du \tag{3.14}$$

Questo punto può quindi essere calcolato per ogni cammino scelto. Ciò che stiamo facendo è quindi di caratterizzare ogni cammino attraverso un suo punto medio e portare avanti l'integrazione lungo tutte queste posizioni.
Usando questo ragionamento, la funzione di partizione può essere riscritta come:

$$Z = \int \int_{x_a}^{x_b} exp\left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + V(x(u))\, du \right\} D'x(u)\, d\bar{x} \tag{3.15}$$

Sceglieremo i cammini in modo tale da rispettare due condizioni:

1. che $\bar{x}$ sia un punto fisso
2. che i punti x_b e x_a siano uguali (in modo tale da avere la stessa condizione di prima). Questo significa che un integrazione lungo tutti questi cammini deve includere anche un integrazione lungo tutti i punti finali x_a. Possiamo vedere che quindi questo è il significato del termine in $D'x(u)$.

Eseguiamo l'espansione in serie di Taylor di $V(x)$ attorno a $\bar{x}$.

$$\int_0^{\beta\hbar} V(x(u)) \; = \beta\hbar V(\bar{x}) + \int_0^{\beta\hbar} (x(u) - \bar{x}) V'(\bar{x})\, du + \frac{1}{2} \int_0^{\beta\hbar} (x(u) - \bar{x})^2 V'''(\bar{x})\, du + \ldots \tag{3.16}$$

Da notare che:

- essendo $\bar{x}$ un punto ottenuto attraverso la formula (3.14), la derivata prima dovrà essere zero.
- dato che stiamo espandendo attorno al punto medio, il primo termine dell'espansione in serie sarà la derivata del secondo ordine.

Se quindi terminassimo lo sviluppo ai termini del second'ordine, otterremo che:

$$Z \approx \int e^{-\beta V(x)} \int_{x_a}^{x_b} exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar} \frac{m}{2}\dot{x}^2 + \frac{1}{2}(x(u)-\bar{x})^2 V''(\bar{x})\, du\right\} D'x(u)\, d\bar{x} \tag{3.17}$$

L'integrale sarà quindi calcolato lungo cammini vincolati dal punto medio dato dall'equazione all'inizio del paragrafo. Facilmente si ricava quindi che:

$$\frac{1}{\beta\hbar}\int_0^{\hbar\beta} (x(u)-\bar{x})\, du = 0 \tag{3.18}$$

Sostituendo quindi il termine $(x(u)-\bar{x})$ con la variabile y, otteniamo che possiamo riscrivere il path integral come:

$$\int_{x_a-\bar{x}}^{x_b-\bar{x}} exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar} \frac{m}{2}\dot{y}^2 + \frac{1}{2}y^2 V''(0)\, du\right\} D'y(u) \tag{3.19}$$

Ponendo $\omega^2 = (V''(0))/(m)$, otteniamo quindi lo stesso integrale di un oscillatore armonico.
Moltiplichiamo quindi al path integral la funzione di Dirac

$$\delta\left(\frac{1}{\beta\hbar}\int_0^{\beta\hbar} y(u)\, du\right) \tag{3.20}$$

Esprimendo questa δ come una trasformata di Fourier

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} e^{ikx}\, dk \tag{3.21}$$

Sostituendo tutto questo in (3.19), otteniamo

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{x_a-\bar{x}}^{x_b-\bar{x}} exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar} \frac{m}{2}\dot{y}^2 + \frac{1}{2}y^2 V''(0) - \frac{iky}{\beta}\, du\right\} Dy(u)\frac{dk}{2\pi} \tag{3.22}$$

Da notare che l'integrando del path integral ha la stessa forma di un oscillatore armonico forzato se ipotizzassimo che m e $V''(0)$ siano immaginari.
Dato che stiamo utilizzando il vincolo dato da (3.14), possiamo usare i metodi di integrazione standard per ottenere la soluzione desiderata.
Saremo comunque interessati solo al caso in cui $V''(0)$ sia piccolo (e quindi vicino al punto di equilibrio).
Da queste considerazioni sappiamo che possiamo quindi calcolare la funzione di partizione utilizzando lo stesso procedimento definito per l'oscillatore armonico. Bisogna stare attenti però a considerare i punti estremali come coincidenti. Otterremo quindi che:

$$Z = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int exp\left\{-\beta\left[V(\bar{x}) + \frac{\beta\hbar^2}{24m}V''(\bar{X})\right]\right\} d\bar{x} \tag{3.23}$$

Possiamo quindi vedere che la funzione di partizione ha la stessa forma del caso classico, con l'aggiunta di una dipendenza dalla temperatura. Nei casi in cui l'approssimazione classica non è valida, quindi, compare un termine che può essere calcolato soltanto risolvendo il problema quanto meccanico e che a volte prende il nome di costante chimica. Possiamo dire che questa correzione è proprio di natura quantomeccanica in quanto compare il termine $\hbar$.

Conclusioni

A seguito di questa trattazione siamo riusciti a dare un primo sguardo al path integral e ad alcune sue applicazioni. Partendo dalla necessità di cercare una formulazione della meccanica quantistica in grado di introdurre la Lagrangiana, abbiamo visto come ricavare il kernel partendo dai due postulati di Feynamn. A questo punto risultava quindi necessario verificare che tale teoria fosse corretta. Abbiamo quindi dimostrato che era possibile ricollegare la teoria del path integral sia alla meccanica classica che alla formulazione di Schrödinger della meccanica quantistica. Ottenuti questi risultati, siamo riusciti ad ottenere un'altra serie di relazioni. Notando la somiglianza di queste con la matrice statistica delle densità per la temperatura T, è stato possibile ricollegare la teoria quantistica alla teoria statistica classica.
Un punto fondamentale di questa teoria sono le semplificazioni in alcuni problemi quantistici. Le applicazioni osservate (particella libera ed oscillatore armonico) ci permettono infatti di ottenere due risultati importanti: una trattazione delle molecole poliatomiche (viste come sistemi di oscillatori armonici interagenti) ed i diagrammi di Feynman (che semplificano i problemi di urto e che vengono usati in fisica nucleare per lo studio di urti di particelle).
Della teoria studiata, però, abbiamo numerosi limiti. Uno ad esempio è dato dal caso in cui si studi la teoria relativistica dell'elettrone. In questo caso, infatti, la legge per combinare le ampiezze continua a funzionare a patto che si facciano delle piccole modifiche. Ciò ci porta a dire che esiste anche l'ampiezza per una traiettoria. Il problema, però, sorge dall'impossibilità di poter esprimere l'ampiezza di un cammino in un modo semplice (come ad esempio scrivendo $e^{\frac{i}{\hbar}S}$).Ciò avviene perché bisogna considerare lo spin della particella e la possibilità che si formi una coppia elettrone-positrone.

Bibliografia

[1] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Dui e Franck Laloe. *Quantum Mechanics: 1*. 1977.

[2] Paul AM Dirac. «The Lagrangian in quantum mechanics». In: World Scientific, 2005.

[3] Richard P Feynman, Albert R Hibbs e Daniel F Styer. *Quantum mechanics and path integrals*. Courier Corporation, 2010.

[4] Richard Phillips Feynman. «Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics». In: *Feynman's Thesis—A New Approach To Quantum Theory*. World Scientific, 2005.

[5] Hagen Kleinert. *Path integrals in quantum mechanics, statistics, polymer physics, and financial markets*. World scientific, 2009.

[6] Antonio Romano. *Meccanica Analitica*. Apogeo, 2019.

[7] Lawrence S Schulman. *Techniques and applications of path integration*. Courier Corporation, 2012.