

NOTE DI MECCANICA QUANTISTICA

MANUEL DEODATO



INDICE

1	Struttura matematica della meccanica quantistica	6
1.1	Introduzione	6
1.1.1	Notazione bra-ket	6
1.1.2	Operatori	7
1.1.3	Operatori autoaggiunti	8
1.1.4	Commutatori	9
1.2	Prodotto esterno	9
1.2.1	Proiettori	9
1.2.2	Completezza di una base e valore di aspettazione di un osservabile	9
1.2.3	Cambiamento di base	10
1.3	Applicazioni per la meccanica quantistica	10
1.3.1	Rappresentazione delle coordinate	10
1.3.2	Rappresentazione degli impulsi	11
1.3.3	Misura di un osservabile	11
1.3.4	Principi della meccanica quantistica	12
1.3.5	Spazio di Hilbert proiettivo, sistemi puri e misti	12
1.3.6	Proiettore per sistemi puri	13
1.3.7	Flusso di probabilità ed equazione di continuità	14
2	Introduzione alla meccanica quantistica	16
2.1	Evoluzione temporale	16
2.1.1	Equazione di Shrödinger per gli stati	16
2.1.2	Soluzione dell'equazione	16
2.1.3	Equazione di Shrödinger per la funzione d'onda	17
2.1.4	Equazione di Shrödinger per il proiettore	18
2.2	Evoluzione temporale per gli operatori	18
2.2.1	Il quadro di Shrödinger	18
2.2.2	Il quadro di Heisenberg	18
2.2.3	Evoluzione delle misure	19
2.3	Simmetrie e operatore impulso	19
2.3.1	Traslazioni	19
2.3.2	L'operatore impulso	20
2.3.3	Funzione d'onda degli impulsi	21
2.3.4	Simmetrie per stati che evolvono temporalmente	22
2.3.5	Commutatore di \hat{p} e \hat{X}	22

2.4	Il principio di indeterminazione	23
2.4.1	Introduzione	23
2.4.2	Algebra degli operatori sottratti	24
2.4.3	Il principio di indeterminazione	24
2.5	Alcuni esempi di \hat{H} per sistemi quantistici	25
2.5.1	Sistema di due corpi	25
2.5.2	Particella in campo esterno	26
2.6	L'oscillatore armonico	26
2.6.1	Operatori di creazione e distruzione	26
2.6.2	Funzione d'onda per l'oscillatore armonico	28
2.7	Operatore parità e sistemi unidimensionali	29
2.7.1	Operatore parità	29
2.7.2	Alcuni teoremi per sistemi unidimensionali	30
2.7.3	Moto di una particella sotto potenziale	31
2.7.4	Particella contro barriera di potenziale	32
2.8	Meccanica quantistica dei sistemi interagenti	33
2.8.1	Operatori per sistemi non-interagenti	33
2.8.2	La matrice densità	34
2.8.3	Caratterizzazione degli stati misti	34
2.8.4	Valore di aspettazione per miscele statistiche	35
2.8.5	Evoluzione temporale della matrice densità	35
2.9	L'operatore momento angolare	36
2.9.1	Rotazioni in 3D	36
2.9.2	Rotazione su funzione d'onda	36
2.9.3	Momento angolare	36
2.9.4	Momento angolare orbitale	37
2.9.5	Spettro del momento angolare	38
2.9.6	Introduzione allo spin	38
2.9.7	Spettro del momento angolare orbitale	39
2.10	Atomo di idrogeno	41
2.10.1	Particelle in campo centrale	41
2.10.2	Funzione d'onda per l'atomo di idrogeno	42
2.10.3	Lo stato fondamentale, medie e varianze di posizione e momento	43
2.10.4	Principio di indeterminazione	45
2.10.5	Oscillatore armonico 3D	45
2.11	Lo spin	46
2.11.1	Esempio – Sistema di spin 1/2 (parte 1)	46

2.11.2	Esempio – Sistema di spin $1/2$ (parte 2)	47
2.11.3	Gli angoli di Eulero e le matrici di Wigner	49
2.11.4	Regole di superselezione	50
2.11.5	Coefficienti di Clebsch-Gordan	51
2.11.6	Esempio – Coefficienti di Clebsch-Gordan per due spin $1/2$	53
2.11.7	Operatori tensoriali irriducibili	54
2.11.8	Teorema di Wigner-Eckart	55
3	Teoria delle perturbazioni	57
3.1	Introduzione	57
3.1.1	Primo ordine perturbativo	58
3.1.2	Ordini superiori	59
3.1.3	Normalizzazione	60
3.1.4	Esempio – Sistema a due livelli	61
3.1.5	Esempio – Oscillatore armonico	62
3.2	Teoria delle perturbazioni per spettri degeneri	63
3.2.1	Esempio – Sistema a due livelli degeneri	63
3.2.2	Soluzione operatoriale	64
3.2.3	Limite a spettro non-degeneri	65
3.2.4	Esempio – Sistema a due livelli	66
3.3	Atomo di idrogeno	67
3.3.1	Correzione relativistica	67
3.3.2	Dipendenza dallo spin	68
3.4	Teoria delle perturbazioni dipendente dal tempo	70
4	Esercitazioni	71
4.1	Complementi di teoria	71
4.1.1	Entropia di entanglement	71
4.1.2	Funzione di una matrice	71
4.1.3	Evoluzione temporale di stati impuri	72
4.1.4	Teoria generica sui sistemi composti	72
4.1.5	Prodotto tensore fra matrici	74
4.2	Sistemi a due livelli	74
4.2.1	Generalità sui sistemi a due livelli	74
4.2.2	Sistema di qubit	78
4.2.3	Sistema di due qubit interagenti	80
4.2.4	Dinamica di un sistema a due livelli	84
4.2.5	Dinamica di un sistema a due livelli tramite rappresentazione di Heisenberg	85

4.2.6	Risonanza di spin	86
4.2.7	Effetto Landau-Zener	88
4.3	Buca di potenziale V_0	91
4.3.1	Buca di potenziale con parità	93
4.3.2	Spettro energetico	94
4.3.3	Buca di potenziale infinita	95
4.4	Positronio (prova d'esame)	95
4.5	Teoria delle perturbazioni	100
4.5.1	Oscillatore armonico 2D	100
4.5.2	Effetto Stark	104

1 STRUTTURA MATEMATICA DELLA MECCANICA QUANTISTICA

1.1 Introduzione

DEFINIZIONE 1.1 — PRODOTTO SCALARE.

Per V spazio vettoriale su \mathbb{C} e $\psi, \phi \in V$, si definisce $\langle \cdot, \cdot \rangle : V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ come:

- $\langle \psi, \phi \rangle \in \mathbb{C}$;
- $\langle \psi, \phi \rangle = \langle \phi, \psi \rangle^*$;
- $\langle \psi, c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle = c_1 \langle \psi, \phi_1 \rangle + c_2 \langle \psi, \phi_2 \rangle$, con $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$;
- $\langle \phi, \phi \rangle \geq 0$ e $\langle \phi, \phi \rangle = 0 \iff \phi = 0$.

Dato $\phi \in V$, questo induce la **norma**:

$$\|\phi\| \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle \phi, \phi \rangle} \quad (1.1.1)$$

Si ricordano le seguenti disuguaglianze:

$$\begin{aligned} \textbf{Schwarz: } & |\langle \phi, \psi \rangle|^2 \leq \langle \phi, \phi \rangle \langle \psi, \psi \rangle \\ \textbf{Triangolare: } & \|\phi + \psi\| \leq \|\psi\| + \|\phi\| \end{aligned} \quad (1.1.2)$$

TEOREMA 1.1 — TEOREMA DI RIESZ.

Dato T operatore lineare limitato agente su spazio di Hilbert \mathcal{H} , allora $\exists f \in \mathcal{H} : \forall \phi \in \mathcal{H} \Rightarrow T(\phi) \equiv \langle f, \phi \rangle$. Inoltre, $\|T\| = \|f\|$.

OSSERVAZIONE 1.1 — FUNZIONALI E OPERATORI. Un funzionale lineare è un operatore lineare F che agisce su uno spazio vettoriale V su \mathbb{K} e restituisce un valore nel campo; formalmente: $F : V \rightarrow \mathbb{K}$. In generale, gli operatori non restituiscono valori in \mathbb{K} , mentre i funzionali sì.

Gli operatori rappresentano gli osservabili, mentre i funzionali sono usati per calcolare aspettazione e probabilità.

1.1.1 Notazione bra-ket

Sia V uno spazio vettoriale e V' il suo duale; si definiscono:

- per $\phi \in V \longrightarrow |\phi\rangle \in V$;
- per $F \in V' \longrightarrow \langle F| \in V'$.

Per Riesz, per qualche $f \in V$:

$$\langle F|\phi \rangle \stackrel{\text{def}}{=} F(\phi) = \langle f, \phi \rangle \Rightarrow F(\phi) \leftrightarrow \langle f|\phi \rangle \quad (1.1.3)$$

Visto che $\langle \phi|\psi \rangle = \langle \phi, \psi \rangle$, allora:

$$\langle c\phi| = c^* \langle \phi| \longleftrightarrow |c\phi\rangle = c |\phi\rangle \quad (1.1.4)$$

1.1.2 Operatori

Si considerano vettori, o **stati**, in uno spazio di Hilbert \mathcal{H} . Un operatore che agisce su tale spazio è definito come $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, quindi $\hat{A}|\phi\rangle \in \mathcal{H}$. Gli operatori di interesse saranno **lineari**.

Se \hat{A} è limitato (quindi continuo), dato $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, con $\{\phi_i\}$ base ortonormale:

$$\begin{cases} \hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} c_i |\phi_i\rangle \\ \hat{A}|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} b_i \hat{A}|\phi_i\rangle \end{cases}$$

si nota che

$$\langle \phi_j|\hat{A}\psi\rangle = \langle \phi_j|\left(\sum_{i=1}^{+\infty} b_i \hat{A}|\phi_i\rangle\right) = \sum_{i=1}^{+\infty} b_i \underbrace{\langle \phi_j|\hat{A}|\phi_i\rangle}_{\equiv A_{ji}} \quad (1.1.5)$$

dove A_{ji} è un elemento di matrice; infatti

$$\langle \phi_j|\phi\rangle = \langle \phi_j|\hat{A}\psi\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} c_i \langle \phi_j|\phi_i\rangle = c_j$$

da cui, unendo le uguaglianze:

$$\sum_{i=1}^{+\infty} A_{ji} b_i = c_j$$

Sia \hat{A} lineare; l'aggiunto è \hat{A}^\dagger e tale che $\langle \phi, \hat{A}\psi\rangle = \langle \hat{A}^\dagger \phi, \psi\rangle$. Allora, in notazione bra-ket:

$$\langle w| = \langle \phi| \hat{A}^\dagger \longleftrightarrow |w\rangle = \hat{A} |\phi\rangle \quad (1.1.6)$$

Inoltre

$$\begin{aligned}\langle \psi, \phi \rangle^* &= \langle \phi, \psi \rangle \implies \langle \psi | \phi \rangle^* = \langle \phi | \psi \rangle \\ \implies \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle^* &= \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle\end{aligned}\quad (1.1.7)$$

Infine, se $\{\phi_i\}$ base ortonormale:

$$A_{ij}^\dagger = \langle \phi_i | \hat{A}^\dagger | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle^* = A_{ji}^* \implies A^\dagger = (A^\top)^* \quad (1.1.8)$$

Da questo, segue:

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger; (cA)^\dagger = c^* A^\dagger \quad (1.1.9)$$

1.1.3 Operatori autoaggiunti

DEFINIZIONE 1.2 — OPERATORE AUTOAGGIUNTO.

Sia \mathcal{H} uno spazio di Hilbert complesso e sia A un operatore lineare definito su un dominio $\text{Dom}(A) \subseteq \mathcal{H}$. L'operatore A si dice **autoaggiunto** se soddisfa le seguenti condizioni:

- (1). **Densità del dominio:** il dominio $\text{Dom}(A)$ è denso nello spazio di Hilbert \mathcal{H} , ovvero:

$$\overline{\text{Dom}(A)} = \mathcal{H}.$$

- (2). **Simmetria:** per ogni $\psi, \phi \in \text{Dom}(A)$,

$$\langle \psi, A\phi \rangle = \langle A\psi, \phi \rangle.$$

- (3). **Uguaglianza con l'aggiunto:** il dominio di A coincide con quello del suo aggiunto A^\dagger , e i due operatori coincidono, ovvero:

$$\text{Dom}(A) = \text{Dom}(A^\dagger) \quad \text{e} \quad A = A^\dagger.$$

Essendo $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, si ha $A_{ij} = (A_{ij}^*)^\top$. Questi sono sempre diagonalizzabili, quindi hanno base ortonormale di autovettori. Visto che $\langle \phi_1 | \hat{A} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{A} | \phi_1 \rangle^*$, allora $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \in \mathbb{R}$ ed è il **valore di aspettazione**.

Sia $|\psi\rangle$ autostato di \hat{A} autoaggiunto; allora $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \implies \langle \psi | \hat{A} = \langle \psi | a^*$. Si nota, però, che:

$$a \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle = a^* \langle \psi | \psi \rangle \iff a = a^* \implies a \in \mathbb{R} \quad (1.1.10)$$

Siano $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ tali che $\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1|\psi_1\rangle$ e $\hat{A}|\psi_2\rangle = a_2|\psi_2\rangle$, con $a_1 \neq a_2$; allora:

$$\begin{aligned} a_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{A}^\dagger | \psi_2 \rangle = a_1^* \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = a_1 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\ \Rightarrow (a_2 - a_1) \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= 0 \iff |\psi_1\rangle \perp |\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (1.1.11)$$

1.1.4 Commutatori

DEFINIZIONE 1.3 — COMMUTATORE.

Siano \hat{A}, \hat{B} due operatori; il commutatore è: $[\hat{A}, \hat{B}] \stackrel{\text{def}}{=} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Quindi se \hat{A}, \hat{B} commutano, si ha $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

TEOREMA 1.2 — SPETTRO COMUNE.

Se \hat{A}, \hat{B} sono autoaggiunti e commutano, allora condividono una base di autovettori.

1.2 Prodotto esterno

Applicazione $\rho : V \times V \rightarrow \mathcal{O}$, con \mathcal{O} spazio degli operatori lineari. Un esempio di prodotto esterno è l'operatore lineare

$$\hat{O} = |\psi\rangle \langle \phi| : V \rightarrow V \quad (1.2.1)$$

Si nota che:

$$\langle v | \hat{O} w \rangle = \langle v | (|\psi\rangle \langle \phi|) w \rangle = \langle v | \psi \rangle \langle \phi | w \rangle = \langle \hat{O}^\dagger v | w \rangle \iff O^\dagger = |\phi\rangle \langle \psi|$$

1.2.1 Proiettori

Operatore \hat{P} tale che $\hat{P}^2 = \hat{P}$. Un esempio è $\hat{P} = |\psi\rangle \langle \psi|$, con $\|\psi\| = 1$ perché:

$$\hat{P}^2 = |\psi\rangle \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi| = |\psi\rangle \langle \psi| \equiv \hat{P}$$

1.2.2 Completezza di una base e valore di aspettazione di un osservabile

Un insieme ortonormale $\{|\phi_i\rangle\}$ si dice completo se:

$$\sum_{i=1}^{+\infty} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \text{Id} \quad (1.2.2)$$

Un insieme ortonormale completo è una base ortonormale di \mathcal{H} , quindi permette di scomporre ogni stato in una combinazione lineare.

1.2.3 Cambiamento di base

Siano $\{|\phi_i\rangle\}_i$, $\{|\psi_i\rangle\}_i$ basi ortonormali. Si esprime una in funzione dell'altra:

$$|\psi_i\rangle = \left(\sum_{j=1}^{+\infty} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \right) |\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^{+\infty} \langle \phi_j | \psi_i \rangle |\phi_j\rangle \equiv \sum_{j=1}^{+\infty} S_{ij}^* |\phi_j\rangle \quad (1.2.3)$$

Per φ generico stato: $|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} a_i |\phi_i\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} b_i |\psi_i\rangle$; allora:

$$\begin{cases} b_i = \langle \psi_i | \varphi \rangle = \sum_{j=1}^{+\infty} a_j \langle \psi_i | \phi_j \rangle \equiv \sum_{j=1}^{+\infty} S_{ij} a_j \\ a_i = \langle \phi_i | \varphi \rangle = \sum_{j=1}^{+\infty} b_j \langle \phi_i | \psi_j \rangle \equiv \sum_{j=1}^{+\infty} S_{ji}^* b_j \end{cases} \quad (1.2.4)$$

Ora, essendo le due basi ortonormali:

$$\delta_{ij} = \left\langle \phi_i \left| \left(\sum_{k=1}^{+\infty} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) \phi_j \right\rangle = \sum_{k=1}^{+\infty} \langle \phi_i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{+\infty} S_{ki}^* S_{kj} \quad (1.2.5)$$

da cui $S^\dagger S = \text{Id}$.

1.3 Applicazioni per la meccanica quantistica

1.3.1 Rappresentazione delle coordinate

Uno stato si decompone in maniera diversa a seconda della base; ogni decomposizione è una sua diversa **rappresentazione**.

Sia $\hat{Q} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ operatore autoaggiunto **posizione**¹, con $\hat{Q} |x\rangle = x |x\rangle$ ². Il suo spettro è continuo, quindi la decomposizione spettrale avviene tramite integrale:

¹Indicato anche con \hat{X} .

²Gli autostati sono le x , mentre $|x\rangle$ rappresenta gli autovettori.

dato uno stato $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x|\psi\rangle |x\rangle dx \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) |x\rangle dx \quad (1.3.1)$$

con $\psi(x)$ **funzione d'onda** dello stato $|\psi\rangle$ e ne indica i coefficienti nella rappresentazione delle coordinate.

1.3.2 Rappresentazione degli impulsi

Sia $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$ operatore impulso (autoaggiunto); per $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$:

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp c(p) |p\rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{\psi}(p) |p\rangle \quad (1.3.2)$$

dove $\tilde{\psi}(p)$ è la funzione d'onda nel dominio degli impulsi e si ottiene trasformando con Fourier $\psi(x)$.

1.3.3 Misura di un osservabile

Sia \hat{A} operatore lineare autoaggiunto¹ con autovalori a_i e autovettori $|\lambda_i\rangle$. Assumendo che $\langle \lambda_i|\lambda_j\rangle = \delta_{ij}$ formino una base ortonormale² e dato un generico $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} b_i |\lambda_i\rangle$, si nota che :

$$\langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle = \left[\sum_{i=1}^{+\infty} b_i^* \langle \lambda_i| \right] \left[\sum_{j=1}^{+\infty} b_j \hat{A} |\lambda_j\rangle \right] = \sum_{i=1}^{+\infty} |b_i|^2 a_i \quad (1.3.3)$$

dove si può vedere $|b_i|^2$ come probabilità di ottenere misura a_i da osservabile \hat{A} . In questo senso, deve valere:

$$\sum_{i=1}^{+\infty} |b_i|^2 \stackrel{!}{=} 1$$

¹In generale, ogni operatore in meccanica quantistica, almeno quelli associati ad osservabili, sono operatori lineari autoaggiunti.

²Possono essere sempre costruiti in modo che siano ortonormali.

Questa condizione è verificata dalla normalizzazione di ciascuno stato:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left[\sum_{i=1}^{+\infty} b_i^* \langle \lambda_i | \right] \left[\sum_{j=1}^{+\infty} b_j | \lambda_j \rangle \right] = \sum_{i,j=1}^{+\infty} b_i^* b_j \langle \lambda_i | \lambda_j \rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} |b_i|^2 \stackrel{!}{=} 1 \quad (1.3.4)$$

Per un operatore a spettro continuo \hat{F} , con autovettori $|z\rangle$ relativi ad autovalori z e $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, $|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) |z\rangle dz$, $f(z) = \langle z | \psi \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(y) \langle y | dy \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) \hat{F} |z\rangle dz \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dy dz f^*(y) f(z) z \langle y | z \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z |f(z)|^2 dz \quad (1.3.5) \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} |f(z)|^2 dz \stackrel{!}{=} 1 \text{ (normalizzazione)} \end{aligned}$$

1.3.4 Principi della meccanica quantistica

- (a). Uno stato fisico $|\psi\rangle$ è un vettore in uno spazio di Hilbert \mathcal{H} , ℓ^2 o L^2 . Lo stesso stato può essere equivalentemente moltiplicato per una fase: $e^{i\alpha} |\psi\rangle$.
- (b). Per ogni sistema, ogni stato deve essere tale che $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.
- (c). Gli osservabili sono operatori lineari autoaggiunti che agiscono su \mathcal{H} .
- (d). Il valore di aspettazione di un osservabile \hat{A} relativo ad uno stato $|\psi\rangle$ è $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$. Se a_i sono autovalori, con $|a_i\rangle$ relativi autovettori, di \hat{A} , la probabilità di ottenere la misura a_i (data dal fatto che il sistema è nello stato $|a_i\rangle$) è $|a_i|^2$.

Nel caso di operatori con spettri continui, si costruisce la densità di probabilità $P(x)dx = |\psi(x)|^2 dx$ (come esempio per operatore posizione \hat{Q}) ed è probabilità di trovare la particella nell'intervallo spaziale dx .

1.3.5 Spazio di Hilbert proiettivo, sistemi puri e misti

Ogni stato $|\psi\rangle$ è definito a meno di una fase; per eliminare fase globale, si usa lo spazio proiettivo $\mathcal{P}(\mathcal{H}) = \mathcal{H}/\sim$, con $|\psi\rangle \sim e^{i\alpha} |\psi\rangle$.

Con gli elementi di $\mathcal{P}(\mathcal{H})$ si può introdurre un **isomorfismo naturale**¹ con lo spazio generato dagli operatori $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, nel caso di sistemi **puri**.

Un sistema quantistico puro, è univocamente descritto da un singolo stato $|\psi\rangle$ (quello in cui si trova in un certo istante temporale), quindi il proiettore $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ contiene tutte le informazioni necessarie per una sua descrizione. Un sistema **misto**, invece, non può essere descritto tramite un singolo stato perché appartiene a più stati puri contemporaneamente in una certa proporzione; in questo caso, il proiettore diventa una **matrice di densità** con

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (1.3.6)$$

1.3.6 Proiettore per sistemi puri

La condizione di normalizzazione è:

$$\text{Tr } \rho = 1 \quad (1.3.7)$$

Dimostrazione. Se $|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n |\phi_n\rangle$:

$$\begin{aligned} \text{Tr } \rho &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{m=1}^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} \langle\phi_m|\rho|\phi_n\rangle \delta_{mn} = \sum_{n=1}^{+\infty} \langle\phi_n|\rho|\phi_n\rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} \langle\phi_n|\psi\rangle \langle\psi|\phi_n\rangle \\ &= \sum_{n=1}^{+\infty} |\langle\phi_n|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\psi\rangle \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

dove l'ultima uguaglianza deriva dalla completezza di $\{|\phi_n\rangle\}_n$. ■

Un generico elemento di matrice di $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ è $\rho_{ij} = c_i c_j^*$, dove $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$.

Dimostrazione. Per conto diretto:

$$\begin{aligned} \rho_{ij} &= \langle\phi_i|\rho|\phi_j\rangle = \langle\phi_i|\psi\rangle \langle\psi|\phi_j\rangle = \sum_{m=1}^{+\infty} c_m \langle\phi_i|\phi_m\rangle \sum_{n=1}^{+\infty} c_n^* \langle\phi_n|\phi_j\rangle \\ &= \sum_{m,n=1}^{+\infty} c_m c_n^* \delta_{im} \delta_{jn} = c_i c_j^* \end{aligned} \quad (1.3.9)$$

■

¹Isomorfismo che non dipende dalla scelta del rappresentante della classe di equivalenza.

Dato \hat{A} osservabile con base di autostati $\{|a_i\rangle\}_i$:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \text{Tr } \rho \hat{A} \quad (1.3.10)$$

Dimostrazione. Si prende $\psi = \sum_i c_i |a_i\rangle$ e $\rho = |\psi\rangle \langle \psi|$; allora:

$$\text{Tr}(\rho \hat{A}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i \langle a_i | \rho \hat{A} | a_i \rangle = \sum_i a_i \langle a_i | \rho | a_i \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (1.3.11)$$

■

1.3.7 Flusso di probabilità ed equazione di continuità

Sistema composto da particella in 3D sotto potenziale $V(x)$. Sia $\psi(\mathbf{x}, t)$ funzione d'onda per stato $|\psi(t)\rangle$. La probabilità di trovare particella in una regione Γ dello spazio è¹:

$$P_\Gamma(t) \equiv \int_\Gamma d^3x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 \quad (1.3.12)$$

Per quanto detto in §2.5.2: $i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t)$; evoluzione temporale di $P_\Gamma(t)$ è:

$$\begin{aligned} \partial_t P_\Gamma(t) &= \partial_t \int_\Gamma d^3x \psi(\mathbf{x}, t) \psi^*(\mathbf{x}, t) = \int_\Gamma \left[\psi^*(\mathbf{x}, t) \partial_t \psi(\mathbf{x}, t) + \psi(\mathbf{x}, t) \partial_t \psi^*(\mathbf{x}, t) \right] d^3x \\ &= \int_\Gamma \left[\psi^*(\mathbf{x}, t) \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) \psi(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) \psi^*(\mathbf{x}, t) \right] d^3x \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_\Gamma \left[\psi^*(\mathbf{x}, t) \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) - \psi(\mathbf{x}, t) \nabla^2 \psi^*(\mathbf{x}, t) \right] d^3x = \frac{i\hbar}{2m} \int_\Gamma \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) d^3x \end{aligned}$$

Definendo **flusso di probabilità**:

$$\mathbf{J} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (1.3.13)$$

si ha:

$$\partial_t P_\Gamma(t) = - \int_\Gamma \nabla \cdot \mathbf{J} d^3x \quad (1.3.14)$$

da cui si ottiene equazione di continuità:

¹I termini con il potenziale si cancellano perché simmetrici, mentre quelli con ∇^2 no perché in uno sarà derivato ψ , nell'altro ψ^* .

$$\partial_t |\psi|^2 + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1.3.15)$$

2 INTRODUZIONE ALLA MECCANICA QUANTISTICA

2.1 Evoluzione temporale

2.1.1 Equazione di Shrödinger per gli stati

Variazione temporale dello stato di un sistema: $|\psi(t)\rangle$ o $|\psi, t\rangle$. Per la funzione d'onda: $\psi(x, t) = \langle x|\psi(t)\rangle$. Per trovare evoluzione temporale di uno stato, si richiede che:

- (a). l'evoluzione sia univocamente determinata da uno stato iniziale \Rightarrow si richiede che nell'equazione compaia al massimo il primo ordine di derivazione $\partial_t |\psi(t)\rangle$;
- (b). sperimentalmente, si verifica il principio di sovrapposizione, quindi l'equazione differenziale deve essere lineare.

L'equazione risultante è:

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle \quad (2.1.1)$$

\hat{H} è un generico operatore che definisce l'evoluzione temporale del sistema. Deve risultare autoaggiunto.

Dimostrazione. Da $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle \stackrel{!}{=} 1, \forall t$:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \partial_t \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = (\partial_t \langle\psi(t)|) |\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)| (\partial_t |\psi(t)\rangle) \\ &\Rightarrow \frac{i}{\hbar} \langle\psi(t)|\hat{H}^\dagger|\psi(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle\psi(t)|\hat{H}|\psi(t)\rangle \Rightarrow \hat{H}^\dagger = \hat{H} \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

■

Questo candida \hat{H} come osservabile

2.1.2 Soluzione dell'equazione

La soluzione è:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle \quad (2.1.3)$$

dove

$$e^{\hat{A}} \stackrel{\text{def}}{=} 1 + \hat{A} + \frac{1}{2}\hat{A}^2 + \dots$$

Visto che \hat{H} è autoaggiunto, l'esponenziale è unitario:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} = \text{Id} \quad (2.1.4)$$

Definendo l'**evolutore** come l'operatore $\hat{U}(t, t_0)$ tale che $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$, risulta $\hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \text{Id}$. Se \hat{H} **indipendente dal tempo**, allora $\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$.

2.1.3 Equazione di Shrödinger per la funzione d'onda

Per $\{|x\rangle\}$ base ortonormale $\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle \psi(t)|x\rangle \langle x|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x, t)|^2 \stackrel{!}{=} 1$ per normalizzazione. Nell'eq. di Shrödinger:

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \Rightarrow i\hbar\partial_t \langle x|\psi(t)\rangle = \langle x|\hat{H}|\psi(t)\rangle \Rightarrow i\hbar\partial_t \psi(x, t) = \hat{H}\psi(x, t) \quad (2.1.5)$$

Il passaggio $\langle x|\hat{H}|\psi(t)\rangle \stackrel{*}{=} \hat{H}\psi(x, t)$ è giustificato con l'accorgimento che gli \hat{H} non sono gli stessi: uno agisce su ket, l'altro su scalare; la definizione di \hat{H} agente su $\psi(x, t)$ è:

$$\langle x|\hat{H}|\psi(t)\rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x|\hat{H}|y\rangle \langle y|\psi(t)\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \hat{H}\psi(x, t)$$

con $\langle x|\hat{H}|y\rangle$ è l'elemento di matrice dell'Hamiltoniano originale nella rappresentazione delle coordinate.

Per la soluzione dell'equazione:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \Rightarrow \langle x|\psi(t)\rangle = \psi(x, t) = \langle x|\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \\ \Rightarrow \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x|\hat{U}(t, t_0)|y\rangle \langle y|\psi(t_0)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \hat{U}(x, y, t, t_0)\psi(y, t_0) \\ \Rightarrow \psi(x, t) &= \hat{U}(t, t_0)\psi(x, t_0) \end{aligned}$$

dove, come prima, i due \hat{U} non sono gli stessi.

2.1.4 Equazione di Shrödinger per il proiettore

Partendo da $\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$, si trova:

$$\begin{aligned}\partial_t \hat{\rho}(t) &= [\partial_t |\psi(t)\rangle] \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle [\partial_t \langle \psi(t)|] \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| + \frac{i}{\hbar} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \hat{H}^\dagger = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{\rho}(t) + \frac{i}{\hbar} \hat{\rho}(t) \hat{H} \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]\end{aligned}\quad (2.1.6)$$

2.2 Evoluzione temporale per gli operatori

Ci sono tre quadri per vedere il problema:

- (a). **quadro di Shrödinger:** solo gli stati dipendono dal tempo, mentre gli operatori no;
- (b). **quadro di Heisenberg:** solo gli operatori dipendono dal tempo;
- (c). **quadro misto (o di interazione):** l'Hamiltoniano si divide in $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$, dove il primo evolve gli operatori e il secondo evolve gli stati.

2.2.1 Il quadro di Shrödinger

Evoluzione temporale di \hat{O} , con $\partial_t \hat{O} = 0$, è:

$$\begin{aligned}\partial_t \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H} \hat{O} | \psi(t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \hat{O} \hat{H} | \psi(t) \rangle \\ &= \left\langle \psi(t) \left| \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{O}] \right| \psi(t) \right\rangle\end{aligned}\quad (2.2.1)$$

Operatore **velocità** definito come $\hat{v} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{Q}]$.

2.2.2 Il quadro di Heisenberg

Gli stati evolvono tramite operatore, quindi si definisce $\hat{O}_H(t)$ come:

$$\left\langle \psi(t_0) \left| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{O} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \right| \psi(t_0) \right\rangle \equiv \langle \psi(t_0) | \hat{O}_H(t) | \psi(t_0) \rangle \quad (2.2.2)$$

dove si nota che ancora \hat{O} non dipende dal tempo.

2.2.3 Evoluzione delle misure

Modello della mq prevede che operatore \hat{O} autoaggiunto applicato ad uno stato $|\psi\rangle$ restituisca valore rappresentato da \hat{O} in tale stato. In questo senso, potendo espandere $|\psi\rangle$ in autostati di \hat{O} , le misure sono gli autovalori dell'operatore e, a seconda del tipo di spettro, sono continui, discreti o entrambi.

Per l'energia (quindi se $\hat{O} \equiv \hat{H}$), se $|\psi_n\rangle$ autostato dell'autovalore E_n : $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$, dove E_n è energia dello stato $|\psi_n\rangle$.

Sia $|\phi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right)|\phi(t_0)\rangle$ un generico stato, con $|\phi(t_0)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n(t_0)\rangle$. Allora:

$$|\phi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} |\psi_n(t_0)\rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} |\psi_n(t_0)\rangle \quad (2.2.3)$$

L'esponenziale è una fase, quindi $|\phi(t)\rangle$ è **stazionario**. Per questo, se \hat{O} operatore: $\langle\psi_n(t)|\hat{O}|\psi_n(t)\rangle = \langle\psi_n(t_0)|\hat{O}|\psi_n(t_0)\rangle$, da cui $E_n(t) = E_n(0)$ per $\hat{O} \equiv \hat{H}$.

2.3 Simmetrie e operatore impulso

2.3.1 Traslazioni

Sia trasla $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$, $\hat{A} \rightarrow \hat{A}'$, e, assumendo simmetria per traslazioni spaziali, si richiede che per $\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \rightarrow \hat{A}'|\phi_n\rangle = a'_n|\phi'_n\rangle$ si abbia $a'_n = a_n$. Se $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$ e $|\psi'\rangle = \sum_n c'_n |\phi'_n\rangle$, deve valere $|c_n|^2 = |c'_n|^2$ perché sono le probabilità di ottenere una certa misura. L'invarianza per traslazione è assicurata quando:

$$\begin{cases} a'_n = a_n \\ |c'_n|^2 = |c_n|^2 \end{cases} \quad (2.3.1)$$

Si cerca \hat{U} operatore delle traslazioni. Si assume che questo soddisfi:

$$\begin{cases} |\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle, \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \\ \langle\phi'|\psi'\rangle = \langle\phi|\psi\rangle, \forall |\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H} \end{cases} \quad (2.3.2)$$

Unendo le due, si trova \hat{U} unitario:

$$\langle\phi'|\psi'\rangle = \langle\phi|\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi\rangle \Rightarrow \hat{U}^\dagger\hat{U} = \text{Id} \quad (2.3.3)$$

Su generico operatore \hat{A} come sopra:

$$\begin{aligned}\hat{A}'\hat{U}|\phi_n\rangle &= a_n\hat{U}|\phi_n\rangle = \hat{U}a_n|\phi_n\rangle = \hat{U}\hat{A}|\phi_n\rangle \Rightarrow \hat{A}'\hat{U}|\phi_n\rangle = \hat{U}\hat{A}|\phi_n\rangle \\ &\Rightarrow \hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger\end{aligned}\quad (2.3.4)$$

Si definisce azione di \hat{U} su una funzione d'onda:

$$\psi'(x) = \langle x|\psi'\rangle = \langle x|\hat{U}|\psi\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \hat{U}\psi(x) \Rightarrow \psi'(x) = \hat{U}\psi(x) \quad (2.3.5)$$

2.3.2 L'operatore impulso

Visto \hat{U} unitario, si prende $\hat{U}(s) = e^{is\hat{K}}$ per parametrizzare la traslazione con parametro continuo s . Si mostra che \hat{K} è autoaggiunto¹. Sviluppando attorno a $s = 0$:

$$\hat{U}(s) \simeq \hat{U}(0) + s \left. \frac{d}{ds} \hat{U}(s) \right|_{s=0} + O(s^2) = \text{Id} + is\hat{K} + O(s^2) \quad (2.3.6)$$

Dovendo essere $\hat{U}(s)\hat{U}^\dagger(s) = \text{Id}$, trascurando $O(s^2)$:

$$\left(\text{Id} + s \frac{d}{ds} \hat{U}^\dagger(s) \right) \left(\text{Id} + s \frac{d}{ds} \hat{U}(s) \right) = \left(\text{Id} - is\hat{K}^\dagger \right) \left(\text{Id} + is\hat{K} \right) \simeq \text{Id} + is(\hat{K} - \hat{K}^\dagger) \quad (2.3.7)$$

da cui $\hat{K} = \hat{K}^\dagger$.

Si introduce operatore **impulso**² come $\hat{K} = -\frac{1}{\hbar}\hat{p}$, da cui $\hat{U}(s) = \exp(-\frac{i}{\hbar}s\hat{p})$. Si ricava la sua rappresentazione nello spazio delle posizioni. Sviluppando³:

$$\begin{aligned}\hat{U}\psi(x) &\simeq \left(1 - \frac{i}{\hbar}s\hat{p} \right) \psi(x) \\ \psi'(x) &\equiv \psi(x-s) \simeq \psi(x) + s \left. \frac{d}{ds} \psi(x-s) \right|_{s=0} = \psi(x) - s\partial_x\psi(x) \\ &\Rightarrow \left(1 - \frac{i}{\hbar}s\hat{p} \right) \psi(x) = \psi(x) - s\partial_x\psi(x)\end{aligned}\quad (2.3.8)$$

Da cui $\hat{p} = -i\hbar\partial_x$.

¹Quindi sarà un possibile osservabile.

²Questa introduzione è giustificata dal fatto che, per il teorema di Nöther, l'impulso è il generatore delle traslazioni spaziali.

³Si ottiene l'espressione di \hat{p} nella rappresentazione delle coordinate sotto l'assunzione che una traslazione abbia il seguente effetto su una funzione d'onda: $\psi'(x) \equiv \hat{U}\psi(x) = \psi(x-s)$.

2.3.3 Funzione d'onda degli impulsi

Visto che $\hat{p}|\psi\rangle = -i\hbar\partial_x|\psi\rangle$, vale $\langle x|\hat{p}|p\rangle = \hat{p}\langle x|p\rangle \equiv \hat{p}\psi_p(x) \Rightarrow -i\hbar\partial_x\psi_p(x) = p\psi_p(x)$, quindi $\psi_p(x) = \langle x|p\rangle = C \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right)$. Per C , si usa normalizzazione:

$$\delta(p'-p) = \langle p'|p\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p'|x\rangle \langle x|p\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |C|^2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar}x(p'-p)\right) = 2\pi |C|^2 \hbar \delta(p-p')$$

quindi $C = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$ e

$$\psi_p(x) = \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) \quad (2.3.9)$$

Dato generico $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ rappresentato dalle posizioni, usando $\langle p|x\rangle^* = \psi_p(x)$:

$$\tilde{\psi}(p) \equiv \langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}px\right) \psi(x) dx \quad (2.3.10)$$

Quindi spazi di posizioni e momenti sono legati da una trasformata di Fourier¹:

$$\begin{cases} \psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} dp \\ \tilde{\psi}(p) \equiv \langle p|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \end{cases} \quad (2.3.11)$$

L'azione di \hat{X} su $\tilde{\psi}(p)$ è:

$$\hat{X}\tilde{\psi}(p) = i\hbar\partial_p\tilde{\psi}(p) \quad (2.3.12)$$

¹Essendo $\lambda = h/p$ e $k = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h = p/\hbar$.

cioè la rappresentazione di \hat{X} nello spazio dei momenti è $\hat{X} = i\hbar\partial_p$. Infatti:

$$\begin{aligned}\langle p|\hat{X}|\psi\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p|\hat{X}|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \psi(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx = \left(-\frac{\hbar}{i}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \partial_p e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx \\ &= (i\hbar\partial_p) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx = i\hbar\partial_p \tilde{\psi}(p)\end{aligned}$$

2.3.4 Simmetrie per stati che evolvono temporalmente

$\hat{O}(t, t_0)$ operatore di evoluzione temporale: $|\psi'(t)\rangle = \hat{O}(t, t_0)|\psi'(t_0)\rangle$ e $|\psi(t)\rangle = \hat{O}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$. Simmetria per traslazioni temporali implica: $|\psi'(t)\rangle = \hat{U}(s)|\psi(t)\rangle$, $\forall t$. Unendo le due:

$$\begin{aligned}|\psi'(t)\rangle &= \hat{U}(s)\hat{O}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = \hat{U}(s)\hat{O}(t, t_0)\hat{U}^{-1}(s)\hat{U}(s)|\psi(t_0)\rangle \\ &= \hat{U}(s)\hat{O}(t, t_0)\hat{U}^{-1}(s)|\psi'(t_0)\rangle\end{aligned}\quad (2.3.13)$$

Dall'imposizione dell'invarianza per traslazioni, risulta $\hat{U}(s)\hat{O}(t, t_0)\hat{U}^{-1}(s) = \hat{O}(t, t_0)$. Vista la struttura dell'operatore di evoluzione temporale¹, si ricava $[\hat{H}, \hat{U}(s)] = 0$.

Per s piccoli, $\hat{U}(s)$ è rappresentato da \hat{p} , quindi vale $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$.

2.3.5 Commutatore di \hat{p} e \hat{X}

Sia $\hat{T}(s)$ operatore di traslazione spaziale; se $|x'\rangle = \hat{T}(s)|x\rangle \equiv |x+s\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}s\hat{p}\right)|x\rangle$:

$$\begin{aligned}\hat{X}|x'\rangle &= x'|x'\rangle = (x+s)|x+s\rangle \\ \hat{X}'|x'\rangle &= \hat{T}(s)\hat{X}\hat{T}^\dagger(s)|x'\rangle = x|x+s\rangle\end{aligned}\quad (2.3.14)$$

con \hat{X}' operatore traslato. Per s piccoli:

$$\hat{X}' = e^{-\frac{i}{\hbar}s\hat{p}}\hat{X}e^{\frac{i}{\hbar}s\hat{p}} \simeq \hat{X} + \frac{i}{\hbar}s[\hat{X}, \hat{p}]$$

¹Nel caso in questione, si può scrivere come esponenziale dell'operatore \hat{H} , che, sviluppato in serie, permette di ricavare l'espressione del commutatore.

Visto che $(\hat{X} - s \text{Id})|x + s\rangle = x|x + s\rangle$, da cui $\hat{X}' = \hat{X} - s \text{Id}$:

$$\hat{X}' = \begin{cases} \hat{X} + \frac{i}{\hbar}s[\hat{X}, \hat{p}] \\ \hat{X} - s \text{Id} \end{cases} \Rightarrow [\hat{X}, \hat{p}] = i\hbar \text{Id} \quad (2.3.15)$$

Alternativamente, si sarebbe potuto notare che

$$\begin{cases} \hat{X}\psi(x) = x\psi(x) \\ \hat{p}\psi(x) = -i\hbar\partial_x\psi(x) \end{cases}$$

implica:

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{p}]\psi(x) &= x(-i\hbar\partial_x)\psi(x) - (-i\hbar\partial_x)x\psi(x) \\ &= -x(i\hbar\partial_x\psi(x)) + x(i\hbar\partial_x\psi(x)) + \psi(x)(i\hbar\partial_x x) = i\hbar\psi(x), \quad \forall \psi(x) \end{aligned} \quad (2.3.16)$$

2.4 Il principio di indeterminazione

2.4.1 Introduzione

Si usa funzione d'onda¹ tridimensionale² $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$, dove $|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}(x_1, x_2, x_3)\rangle = |x_1\rangle \otimes |x_2\rangle \otimes |x_3\rangle$. Questa definizione è necessaria per far sì che l'azione di un operatore posizione legato alla singola coordinata restituisca $\hat{X}_1 |\mathbf{r}\rangle = x_1 |\mathbf{r}\rangle$ per esempio³. Allora $|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\langle \mathbf{r} | \psi \rangle|^2$ è densità di probabilità di trovare la particella in un certo intervallo $d\mathbf{r}$. Il valore di aspettazione si esprime come:

$$\mathbf{E}[\mathbf{r}] = \langle \psi | \hat{\mathbf{R}} | \psi \rangle \equiv \bar{\mathbf{R}} = \iiint dx dy dz \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 = \begin{pmatrix} \bar{R}_{x_1} \\ \bar{R}_{x_2} \\ \bar{R}_{x_3} \end{pmatrix} \quad (2.4.1)$$

La varianza è data da $\mathbf{E}[(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^2] = \iiint dx dy dz (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^2 |\psi(x, y, z)|^2$, quindi si definisce:

$$\Delta_r^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi | \hat{\mathbf{R}}_S^2 | \psi \rangle = \iiint dx dy dz (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^2 |\psi(\mathbf{r})|^2 \equiv \mathbf{E}[(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^2] \quad (2.4.2)$$

¹Con il pedice 0, indica che è relativa allo stato fondamentale ψ_0 .

²Essa è definita, sotto l'assunzione di poter separare le variabili nell'integrale, come $\psi(\mathbf{r}) = \psi(x_1)\psi(x_2)\psi(x_3)$. Essendo che $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3$ e che ogni bra agisce sul ket del suo spazio di Hilbert, si ottiene $\psi(\mathbf{r}) = \langle x_1 \otimes x_2 \otimes x_3 | \psi_{x_1} \otimes \psi_{x_2} \otimes \psi_{x_3} \rangle = \langle x_1 | \psi_{x_1} \rangle \langle x_2 | \psi_{x_2} \rangle \langle x_3 | \psi_{x_3} \rangle$.

³In questo caso $|\mathbf{r}\rangle \in \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3$, dove gli operatori $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3$ agiscono rispettivamente su $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3$.

con $\hat{\mathbf{R}}_S = \hat{\mathbf{R}} - \hat{\bar{\mathbf{R}}}$ è l'operatore posizione **sottratto** e $\hat{\bar{\mathbf{R}}} = \bar{\mathbf{R}} \text{Id}$. Analogamente:

$$\begin{aligned}\bar{p} &= \langle \psi | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle \\ \Delta_p^2 &= \langle \psi | \hat{\mathbf{P}}_S^2 | \psi \rangle\end{aligned}\tag{2.4.3}$$

2.4.2 Algebra degli operatori sottratti

Siano \hat{A}, \hat{B} autoaggiunti tali che $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, con \hat{C} autoaggiunto¹; se \hat{A}_S, \hat{B}_S sono i sottratti, allora è ancora $[\hat{A}_S, \hat{B}_S] = i\hat{C}$:

$$\begin{aligned}[\hat{A}_S, \hat{B}_S] &= (\hat{A} - \hat{\bar{A}})(\hat{B} - \hat{\bar{B}}) - (\hat{B} - \hat{\bar{B}})(\hat{A} - \hat{\bar{A}}) = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) - \cancel{\hat{\bar{A}}\hat{B}} + \cancel{\hat{A}\hat{\bar{B}}} + \cancel{\hat{\bar{B}}\hat{A}} - \cancel{\hat{B}\hat{\bar{A}}} \\ &= [\hat{A}, \hat{B}]\end{aligned}$$

dove si è usato che l'identità commuta con ogni operatore. Sia $\hat{T} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{A}_S + i\omega\hat{B}_S$ non autoaggiunto: $\hat{T}^\dagger = \hat{A}_S - i\omega\hat{B}_S$. Si nota che $\hat{T}^\dagger\hat{T}$ è autoaggiunto: $(\hat{T}^\dagger\hat{T})^\dagger = \hat{T}^\dagger\hat{T}$.

Per generico $|\psi\rangle$ vale $\langle \psi | \hat{T}^\dagger\hat{T} | \psi \rangle \geq 0$:

$$|w\rangle = \hat{T}|\psi\rangle, \langle w| = \langle \psi | \hat{T}^\dagger \Rightarrow \langle w|w\rangle = \langle \psi | \hat{T}^\dagger\hat{T} | \psi \rangle \geq 0$$

quindi:

$$\begin{aligned}0 \leq \langle \psi | \hat{T}^\dagger\hat{T} | \psi \rangle &= \langle \psi | (\hat{A}_S - i\omega\hat{B}_S)(\hat{A}_S + i\omega\hat{B}_S) | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}_S^2 | \psi \rangle + \omega^2 \langle \psi | \hat{B}_S^2 | \psi \rangle + i\omega \langle \psi | [\hat{A}_S, \hat{B}_S] | \psi \rangle \\ &\Rightarrow \langle \psi | \hat{A}_S^2 | \psi \rangle + \omega^2 \langle \psi | \hat{B}_S^2 | \psi \rangle + i\omega \langle \psi | i\hat{C} | \psi \rangle \geq 0, \forall \omega\end{aligned}$$

Vale $\forall \omega \Rightarrow$ si cerca ω_0 che la rende più piccola possibile²; si ottiene, per $\omega = \omega_0$:

$$\Delta_A^2 \Delta_B^2 \geq \frac{\langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle^2}{4} \Rightarrow \Delta_A \Delta_B \geq \frac{|\langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle|}{2}\tag{2.4.4}$$

2.4.3 Il principio di indeterminazione

Usando \hat{A}, \hat{B} come \hat{X}_i, \hat{p}_i ; visto che $[\hat{R}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, allora:

$$\Delta_{x_i} \Delta_{p_i} \geq \frac{\hbar}{2}\tag{2.4.5}$$

¹La i fuori serve per assicurare che \hat{C} sia autoaggiunto.

²La procedura si basa sul derivare rispetto a ω e imporre derivata a 0.

2.5 Alcuni esempi di \hat{H} per sistemi quantistici

2.5.1 Sistema di due corpi

Il sistema è rappresentato dallo spazio di Hilbert totale dato da $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ delle singole particelle in 3D. Per due corpi 1, 2 in 3D, si ha un Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + U(|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|) \quad (2.5.1)$$

con¹ $[\hat{r}_{ij}, \hat{p}_{kl}] = i\hbar\delta_{ik}\delta_{jl}$. Si definiscono:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{X}} &= \frac{m_1\hat{\mathbf{r}}_1 + m_2\hat{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2}; \quad \hat{\mathbf{x}} = \hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_1 \\ \hat{\mathbf{P}} &= \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2; \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{m_1\hat{\mathbf{p}}_2 - m_2\hat{\mathbf{p}}_1}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

con $[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}$ e $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$. In questo modo²:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + U(|\hat{\mathbf{x}}|), \quad M = m_1 + m_2 \quad \text{e} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.5.3)$$

che agisce su una nuova separazione dello spazio di Hilbert in termini di \mathbf{X} (coordinata del centro di massa) e \mathbf{x} (coordinata relativa): $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CM}} \otimes \mathcal{H}_{\text{rel}}$.

Da eq. 2.5.1, passando in rappresentazione delle coordinate:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2 + U(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_X^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_x^2 + U(|\mathbf{x}|) \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

Si è separato \hat{H} in parte dipendente da $\hat{\mathbf{X}}$ e parte dipendente solo da $\hat{\mathbf{x}}$. Per risolvere l'equazione di Schrödinger³ si usa la separazione delle variabili: $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) =$

¹Il primo indice rappresenta a quale delle due particelle fa riferimento la grandezza, mentre il secondo indice indica la componente del vettore.

²Si sostituisce $\hat{\mathbf{p}}_1 = -\hat{\mathbf{p}} + m_1\hat{\mathbf{P}}/(m_1 + m_2)$ e $\hat{\mathbf{p}}_2 = \hat{\mathbf{p}} + m_2\hat{\mathbf{P}}/(m_1 + m_2)$.

³Data da $\hat{H}\psi = E\psi$, con E energia dello stato.

$A(\mathbf{X})B(\mathbf{x})$:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_X^2 A(\mathbf{X}) = EA(\mathbf{X}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_x^2 + U(|\mathbf{x}|) \right) B(\mathbf{x}) = E'B(\mathbf{x}) \end{cases} \quad (2.5.5)$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_X^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_x^2 + U(|\mathbf{x}|) \right) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = (E + E')\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$$

2.5.2 Particella in campo esterno

In 1D, particella soggetta a $F = -\partial_x V(x)$ con $V(x)$ potenziale. In questo caso, varrà:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (2.5.6)$$

L'equazione di Shrödinger è:

$$i\hbar \partial_t |\psi(x, t)\rangle = \hat{H} |\psi(x, t)\rangle \quad (2.5.7)$$

In rappresentazione delle coordinate, visto che \hat{H} si rappresenta come $-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x)$:

$$i\hbar \partial_t \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right) \psi(x, t) \quad (2.5.8)$$

In rappresentazione degli impulsi, invece:

$$i\hbar \partial_t \tilde{\psi}(p, t) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(i\hbar \partial_p) \right) \tilde{\psi}(p, t) \quad (2.5.9)$$

2.6 L'oscillatore armonico

2.6.1 Operatori di creazione e distruzione

Si prende un Hamiltoniano analogo al caso classico:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \quad (2.6.1)$$

Tramite costanti del sistema come m, ω, \hbar , si costruiscono altre costanti caratteristiche del sistema in questione: $\ell_\omega = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$ lunghezza caratteristica e

$p_\omega = m\omega\ell_\omega$ impulso caratteristico. Da queste, si definisco gli operatori:

$$\begin{cases} \hat{p} = \hat{P}/p_\omega \\ \hat{q} = \hat{x}/\ell_\omega \end{cases} \Rightarrow \hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} [\hat{p}^2 + \hat{q}^2] \quad (2.6.2)$$

Si definisce anche $\hat{a} = (\hat{q} + i\hat{p})/\sqrt{2}$, che soddisfa $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ e $\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})$. Per $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \Rightarrow \hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2)^1$; inoltre:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}]\hat{a} = -\hat{a} \\ [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{a}^\dagger[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \end{aligned}$$

Prendendo base di autostati di \hat{N} tali che $\hat{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$ e definendo $\hat{a}|\nu\rangle = |w\rangle$, si ha²:

$$\hat{N}|w\rangle = \hat{N}\hat{a}|\nu\rangle = (\hat{a}\hat{N} - \hat{a})|\nu\rangle = \hat{a}(\nu - 1)|\nu\rangle = (\nu - 1)\hat{a}|\nu\rangle = (\nu - 1)|w\rangle \quad (2.6.3)$$

Questo significa che $|w\rangle$ è autostato con autovalore diminuito di 1 rispetto a quello di partenza, che si traduce nel fatto che \hat{a} mappa gli autostati di \hat{N} in autostati con autovalore diminuito di 1.

Si osserva, poi, che gli autovalori di \hat{N} non sono mai negativi:

$$0 \leq \langle w|w\rangle = \langle \nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\nu\rangle = \langle \nu|\hat{N}|\nu\rangle = \nu \langle \nu|\nu\rangle = \nu$$

che assicura che $\hat{a}|0\rangle = |0\rangle$. In maniera del tutto analoga si vede che $\hat{N}\hat{a}^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$, quindi \hat{a}^\dagger aumenta autovalore. Si nota che **non vi è limite superiore** agli autovalori, mentre limite inferiore è dato da $\langle \nu|\nu\rangle \geq 0$. Ciò significa che autovalori di \hat{N} vanno da 0 a $+\infty$.

Si nota, infine, che, vale $\hat{a}^\dagger|n\rangle = c_n|n + 1\rangle^3$; per trovare c_n , facendo uso della relazione di commutazione $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{N} + 1$:

$$\begin{cases} \langle n|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \langle n|(\hat{N} + 1)|n\rangle = (n + 1)\langle n|n\rangle = n + 1 \\ \langle n|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = |c_n|^2 \langle n + 1|n + 1\rangle = |c_n|^2 \end{cases} \Rightarrow |c_n|^2 = n + 1$$

Dovendo avere autostati normalizzati:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \quad (2.6.4)$$

¹Questo si ottiene aggiungendo e sottraendo $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ all'interno della parentesi in \hat{H} .

²La seconda uguaglianza è assicurata dal commutatore $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$.

³Visto che \hat{a}^\dagger deve mappare autostato di \hat{N} in quello che ha autovalore aumentato di 1, allora $\hat{a}^\dagger|n\rangle \propto |n + 1\rangle$ con costante di proporzionalità c_n . Lo stesso vale per \hat{a} .

Dagli autovalori di \hat{N} , si ricavano quelli dell'energia $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2) \Rightarrow E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$.

2.6.2 Funzione d'onda per l'oscillatore armonico

In rappresentazione delle coordinate, l'equazione di Shrödinger è $\hat{H}\psi(x, t) = i\hbar\partial_t\psi(x, t)$, cioè:

$$\left[-\frac{\hbar^2\partial_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \right] \psi(x, t) = i\hbar\partial_t\psi(x, t) \quad (2.6.5)$$

Per gli autovalori, invece si ha $\hat{H}\psi_E(x) = E\psi_E(x)$ ¹:

$$\left[-\frac{\hbar^2\partial_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \right] \psi_E(x) = E\psi_E(x) \quad (2.6.6)$$

Si definisce $\lambda = E/E_\omega$, dove si è preso $E_\omega = \hbar\omega/2$. In rappresentazione delle coordinate, $q = x/\ell_\omega$, quindi $\psi(x) = \psi(\ell_\omega q) \equiv u(q)$. Quindi:

$$\frac{d^2u}{dq^2} + (\lambda - q^2)u = 0 \quad (2.6.7)$$

Dimostrazione. Essendo $q = x/\ell_\omega \Rightarrow \frac{d}{dx} = \frac{dq}{dx} \frac{d}{dq} = \frac{1}{\ell_\omega} \frac{d}{dq}$. Sostituendo nell'equazione agli autovalori:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\ell_\omega^2} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\ell_\omega^2q^2 \right] \psi_E(x) = \left[-\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{\hbar\omega}{2}q^2 \right] \psi_E(x) = E\psi_E(x)$$

Usando $E = \lambda E_\omega = \lambda \frac{\hbar\omega}{2}$ e dividendo tutto per $\frac{\hbar\omega}{2}$, si ottiene il risultato cercato dopo aver sostituito $u(q) = \psi(\ell_\omega q)$. ■

Questo si dice *risrittura in unità naturali*, cioè si è espresso tutto tramite valori adimensionali.

Si impone condizione di moto limitato, quindi $\lim_{q \rightarrow \pm\infty} u(q) = 0$; sotto questo limite, l'equazione diventa

$$\frac{d^2u}{dq^2} + q^2u = 0 \Rightarrow u(q) \propto e^{q^2/2}, e^{-q^2/2}$$

¹Visto che l'evoluzione temporale degli autostati dell'Hamiltoniano è banale, cioè consiste nel prodotto per una fase, si trascura evoluzione temporale nell'equazione agli autovalori.

da cui chiaramente si deve scartare $e^{q^2/2}$ perché non rispetta il limite. Si assume soluzione generale della forma:

$$u(q) = \mathcal{H}(q)e^{-q^2/2} \quad (2.6.8)$$

Per trovare $\mathcal{H}(q)$ si sostituisce in equazione originale $\Rightarrow \mathcal{H}'' - 2q\mathcal{H}' + (\lambda - 1)\mathcal{H} = 0$; matematicamente si dimostra che vi è soluzione che non modifica l'andamento di $e^{-q^2/2}$ solo se $(\lambda_n - 1) = 2n$ e questa soluzione sono i **polinomi di Hermite**, della forma

$$\mathcal{H}_n = (-1)^n e^{q^2} \frac{d^n e^{-q^2}}{dq^n} \quad (2.6.9)$$

Allora avere una soluzione fisicamente accettabile, cioè che rispetti $\lim_{q \rightarrow \pm\infty} u(q) = 0$ implica quantizzazione dell'energia perché, dovendo richiedere $\lambda_n = 2n + 1$, si ha $E_n = \lambda_n E_\omega = \hbar\omega(n + 1/2)$.

Ora si torna a $\psi_n(x)$ e si cerca la costante di normalizzazione C_n :

$$\psi_n(x) = C_n \mathcal{H}_n \left(\frac{x}{\ell_\omega} \right) e^{-x^2/(2\ell_\omega^2)} \quad (2.6.10)$$

Per la costante di normalizzazione, si fa uso di $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}_n^2(q) e^{-q^2} dq = 2^n (n!) \sqrt{\pi}$:

$$1 \stackrel{!}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}_n^2 \left(\frac{x}{\ell_\omega} \right) e^{x^2/\ell_\omega^2} dx = |C_n|^2 \ell_\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}_n^2(q) e^{-q^2} dq$$

dove $q = x/\ell_\omega$. Allora si ha $C_n = 1/\sqrt{2^n \ell_\omega \sqrt{\pi} (n!)}$, da cui:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n \ell_\omega \sqrt{\pi} (n!)}} \mathcal{H}_n \left(\frac{x}{\ell_\omega} \right) e^{-x^2/(2\ell_\omega^2)} \quad (2.6.11)$$

2.7 Operatore parità e sistemi unidimensionali

2.7.1 Operatore parità

Operatore \hat{P}_a definito in modo tale da soddisfare

$$\begin{aligned} \hat{P}_a \hat{x} \hat{P}_a^{-1} &= -\hat{x}; \quad \hat{P}_a \hat{p} \hat{P}_a = -\hat{p} \\ \hat{P}_a^2 &= \text{Id} \Rightarrow \hat{P}_a = \hat{P}_a^{-1} \end{aligned} \quad (2.7.1)$$

Da questo deriva che $[\hat{P}_a \hat{x} \hat{P}_a, \hat{P}_a \hat{p} \hat{P}_a] = i\hbar$. Dato un generico stato $|\psi\rangle$, si ha:

$$\hat{P}_a \hat{x} \psi(x) = \hat{P}_a x \psi(x) = x \hat{P}_a \psi(x) \Rightarrow \hat{P}_a \hat{x} \hat{P}_a \hat{P}_a \psi(x) = -\hat{x} \hat{P}_a \psi(x) = x \hat{P}_a \psi(x)$$

cambiando segno ad entrambi i membri, si vede che $\hat{P}_a \psi(x) = \psi(-x)$. L'operatore parità può commutare con \hat{H} quando questo è, per esempio, quadratico in \hat{x}, \hat{p} , infatti:

$$[\hat{P}_a, \hat{p}^2] = \hat{P}_a \hat{p}^2 - \hat{p} \hat{P}_a \hat{p} = \hat{P}_a \hat{p}^2 + \hat{p} \hat{P}_a \hat{p} = \hat{P}_a \hat{p}^2 - \hat{P}_a \hat{p}^2 = 0$$

dove si è sfruttato solo che $\hat{P}_a \hat{P}_a = \text{Id}$. Quando \hat{P}_a commuta con \hat{H} , oltre a valere invarianza temporale, significa anche che hanno stessi autostati. Visto che $\hat{P}_a^2 = \text{Id}$, i suoi autovalori sono ± 1 , quindi nei casi in cui $[\hat{H}, \hat{P}_a] = 0$, si possono ordinare gli autostati $|n\rangle$ di \hat{H} t.c. $\hat{P}_a |n\rangle = (-1)^n |n\rangle$. Questo implica che:

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{x} | n \rangle &= -\langle n | -\hat{x} | n \rangle = -\langle n | \hat{P}_a \hat{x} \hat{P}_a | n \rangle = -(-1)^n (-1)^n \langle n | \hat{x} | n \rangle = -\langle n | \hat{x} | n \rangle \\ \Rightarrow \langle n | \hat{x} | n \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Analogamente si vede che $\langle n | \hat{p} | n \rangle = 0$.

2.7.2 Alcuni teoremi per sistemi unidimensionali

Si considera Hamiltoniano della forma $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$.

TEOREMA 2.1.

In 1D, \hat{H} ha spettro non-degenere.

TEOREMA 2.2.

Gli stati fondamentali dello spettro non hanno zeri.

TEOREMA 2.3.

Gli stati non-fondamentali dello spettro hanno degli zeri e l' n -esimo ne ha n .

TEOREMA 2.4.

Uno spettro discreto di \hat{H} corrisponde ad un moto limitato nello spazio.

2.7.3 Moto di una particella sotto potenziale

Si considera sistema 1D composto da particella soggetta a

$$U(x) = \begin{cases} V_0 & , x > 0 \\ 0 & , x < 0 \end{cases}$$

Conseguentemente, l'Hamiltoniano è $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{x})$ e l'equazione agli autovallori è data da $\hat{H}\psi_E(x) = E\psi_E(x)$.

Quando una particella arriva da $x < 0$ e incontra potenziale V_0 si distinguono i casi in cui $E > V_0$ e $E < V_0$.

L'equazione di Shrödinger è data da:

$$\partial_x^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0$$

- **Caso** $E > V_0$.

Se $x < 0$, si ha $\partial_x^2 \psi + k^2 \psi = 0$ con $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ ¹, quindi:

$$\psi_-(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx} \quad (2.7.2)$$

Se $x > 0$, invece, si ha, per $q = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$, $\partial_x^2 \psi + q^2 \psi = 0$, da cui:

$$\psi_+(x) = B_1 e^{iqx} + B_2 e^{-iqx} \quad (2.7.3)$$

Si impone raccordo in $x = 0$ tra le soluzioni:

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = B_1 + B_2 & \text{continuità di } \psi \\ ik(A_1 - A_2) = iq(B_1 - B_2) & \text{continuità di } \psi' \end{cases}$$

Per altre condizioni, si usa flusso di probabilità $J = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \partial_x \psi - \psi \partial_x \psi^*)$; andando a inserire ψ_- nella definizione di J , si ha $J = \frac{\hbar k}{m} (|A_1|^2 - |A_2|^2) \equiv J_{\text{inc}} + J_{\text{rif}}$. Si assume assenza di onda riflessa, per cui $B_2 = 0$ ²; similmente, si prende anche $A_2 = 0$ perché non si è interessati ad un'onda che si propaga via dalla barriera.

Per normalizzazione di ψ_- ³, si prende $|J| = 1$; avendo interpretato $A_1 e^{ikx}$

¹Essendo che in $x < 0$ $U(x) = 0$.

²Si richiede questo perché è il coefficiente dell'onda che da $x > 0$ va verso $x < 0$.

³È comune utilizzare un tipo di normalizzazione alternativa quando si ha a che fare con particelle non confinate in una regione spaziale.

come onda incidente e $A_2 e^{-ikx}$ come onda riflessa, si deve normalizzare a $1 J_{\text{inc}}$, quindi $A_1 = 1/\sqrt{\hbar k/m} \equiv 1/\sqrt{v}^1$.

Se $J_{\text{tr}} = \frac{\hbar q}{m} |B_1|^2$ come flusso trasmesso, si possono definire anche

$$T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{J_{\text{tr}}}{J_{\text{inc}}} = \frac{q}{k} \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2}; \quad R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{J_{\text{rif}}}{J_{\text{inc}}} = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} \quad (2.7.4)$$

da cui deve risultare anche $T + R = 1$. Risolvendo le condizioni imposte, si trova:

$$\begin{cases} R = 1 - \frac{4kq}{(k+q)^2} \\ T = \frac{4kq}{(k+q)^2} \end{cases}$$

Per $E/V_0 \rightarrow \infty$, deve risultare $T \rightarrow 1$, quindi $k \sim q$.

- **Caso $E < V_0$.**

In $x < 0$, $\partial_x^2 \psi + k^2 \psi = 0$ con $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ e si ha stessa soluzione di prima. In $x > 0$ vale $\partial_x^2 \psi - \beta^2 \psi = 0$ con $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$, quindi

$$\psi_+(x) = B_1 e^{-\beta x} + B_2 e^{\beta x} \quad (2.7.5)$$

Per il resto, si richiede ancora $B_2 = 0$ e si impongono le stesse condizioni di raccordo.

2.7.4 Particella contro barriera di potenziale

Si considera $V(x) \neq 0$ per $x \in [0, a]$; si cerca di capire se nel caso di $V_0 > E$, si trova qualcosa per $x > a$.

Se $x < 0$ si ha $\partial_x^2 \psi + k^2 \psi = 0$, $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ e $\psi_- = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}$. Per $0 < x < a$, si ha $\psi_a(x) = B_1 e^{-\beta x} + B_2 e^{\beta x}$. Se $x > a$, si ha $\psi_+ = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}$.

Le condizioni di raccordo sono da scrivere sia in $x = 0$ che in $x = a$; rispettivamente:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ ik & -ik \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -\beta & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix}, \quad x = 0$$

$$\begin{pmatrix} e^{-\beta a} & e^{\beta a} \\ -\beta e^{-\beta a} & \beta e^{\beta a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ ike^{ika} & -ike^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$$

¹Si identifica $\hbar k/m$ come la velocità di propagazione dell'onda.

Si richiede $C_2 = 0$ perché si è interessati solo all'effetto tunnel e (forse) si prende $B_2 = 0$ come al solito. Risolvendo il sistema e imponendo $R + T = 1$, si trova

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \left(\sqrt{\frac{V_0 - E}{\hbar^2/(2ma^2)}} \right)} \equiv \frac{|C_1|^2}{|A_1|^2} \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\sqrt{\frac{V_0 - E}{\hbar^2/(2ma^2)}}} \quad (2.7.6)$$

con approssimazione per $V_0 - E \gg \hbar^2/(2ma^2)$.

2.8 Meccanica quantistica dei sistemi interagenti

Si considerano sistemi 1, 2. Se questi non interagiscono $\Rightarrow \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$; se $\{|a_n\rangle\}_n, \{|b_m\rangle\}_m$ basi di $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ rispettivamente, si avrebbe base di \mathcal{H} data da $|a_n, b_m\rangle = |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle$, quindi $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ significa che:

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle \equiv \left[\sum_n c_n |a_n\rangle \right] \otimes \left[\sum_m d_m |b_m\rangle \right]$$

dove $c_{n,m} = c_n b_m$.

2.8.1 Operatori per sistemi non-interagenti

Se \hat{A}, \hat{B} operatori di 1, 2 rispettivamente, allora per $\{|a_n\rangle\}$ base di autostati di \hat{A} e $\{|b_m\rangle\}$ base di autostati di \hat{B} :

$$\begin{aligned} \hat{A} |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle &= a_n |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle \\ \hat{B} |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle &= b_m |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle \end{aligned}$$

Da questo, risulta

$$(\hat{A} \otimes \hat{B}) |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle = a_n b_m |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle$$

Per questa caratterizzazione, deve risultare $[\hat{A}, \hat{B}] = 0^1$. Infine, se $|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} |a_n\rangle \otimes |b_m\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{A} |\psi\rangle &= \sum_{n,m} c_{n,m} (\hat{A} |a_n\rangle) \otimes |b_m\rangle = a_n |\psi\rangle \\ (\hat{A} \otimes \hat{B}) |\psi\rangle &= \sum_{n,m} c_{n,m} (\hat{A} |a_n\rangle) \otimes (\hat{B} |b_m\rangle) = a_n b_m |\psi\rangle \end{aligned}$$

¹Questo, in realtà, vale anche quando i sistemi sono interagenti.

2.8.2 La matrice densità

Se \mathcal{H} spazio del sistema complessivo, con base $|a_n b_m\rangle$, e $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, si scrive matrice densità o come $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, o con elementi di matrice $\langle a_n b_m | \rho | a_j b_k \rangle$ della **matrice densità**.

Se \hat{R} operatore in \mathcal{H} , inserendo base completa tra ρ e \hat{R} :

$$\langle\psi|\hat{R}|\psi\rangle = \text{tr}(\rho\hat{R}) = \sum_{n,m} \langle a_n b_m | \rho \hat{R} | a_n b_m \rangle = \sum_{n,m,j,k} \langle a_n b_m | \rho | a_j b_k \rangle \langle a_j b_k | \hat{R} | a_n b_m \rangle$$

Si considera caso particolare $\hat{R} = \hat{R}^{(1)} \otimes \text{Id}^{(2)}$ (cioè \hat{R} agisce solo su \mathcal{H}_1) e si ha:

$$\begin{aligned} \text{tr}(\rho\hat{R}) &= \sum_{n,m,j,k} \langle a_n b_m | \rho | a_j b_k \rangle \langle a_j b_k | \hat{R} | a_n b_m \rangle = \sum_{n,m,j,k} \langle a_n b_m | \rho | a_j b_k \rangle \langle a_j | \hat{R}^{(1)} | a_n \rangle \overbrace{\langle b_k | \text{Id}^{(2)} | b_m \rangle}^{=\delta_{mk}} \\ &= \sum_{n,m,j} \langle a_n b_m | \rho | a_j b_m \rangle \langle a_j | \hat{R}^{(1)} | a_n \rangle \equiv \text{tr}(\rho^{(1)} \hat{R}^{(1)}) \end{aligned}$$

dove $\rho^{(1)} = \text{tr}^{(2)} \rho \stackrel{\text{def}}{=} \sum_m \langle a_n b_m | \rho | a_j b_m \rangle$. Tutte le proprietà del proiettore valgono anche per $\rho^{(1)}$ ¹, cioè $\text{tr}^{(1)} \rho^{(1)} = 1$, $\rho^{(1)\dagger} = \rho^{(1)}$, ma **non è vero** che $\text{tr}^{(1)} (\rho^{(1)})^2 = 1$. In generale:

$$\text{tr}^{(1)} (\rho^{(1)})^2 \leq 1 \quad (2.8.1)$$

e l'uguaglianza vale quando lo stato che descrive è puro.

2.8.3 Caratterizzazione degli stati misti

Si considerano due sistemi 1,2 interagenti e si studia il sistema complessivo, rappresentato da $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, con Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_I$. L'evoluzione temporale di un $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ è data da:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(0)\rangle$$

Gli stati che non si possono scrivere come miscela di altri stati sono detti **puri** e si parla di **sovrapposizione coerente**. Un esempio è $|\psi\rangle = (|0\rangle^{(1)} + |1\rangle^{(1)}) \otimes |0\rangle^{(2)}$ che si separa come prodotto tensore di stati del sistema 1 e del 2.

Quando questo non è possibile, si parla di **miscela statistica**, come per lo stato $|\psi\rangle = |0\rangle^{(1)} \otimes |0\rangle^{(2)} + |1\rangle^{(1)} \otimes |1\rangle^{(2)}$.

¹Qui si tratterà $\rho^{(1)}$ in particolare, ma il discorso è analogo per gli altri.

2.8.4 Valore di aspettazione per miscele statistiche

Per \hat{O} osservabile, valore di aspettazione per stati puri è $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle$. Se $|\phi\rangle$ stato misto, non si calcola allo stesso modo perché il sistema si distribuisce su più stati con una certa probabilità. Si calcola come:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n \omega_n \langle \phi_n | \hat{O} | \phi_n \rangle \quad (2.8.2)$$

dove i $|\phi_n\rangle$ sono stati di una base di \mathcal{H} e ω_n è la relativa probabilità, quindi $0 \leq \omega_n \leq 1$ e $\sum_n \omega_n = 1$.

Introducendo base ortonormale $\{|i\rangle\}$:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{n,i,j} \omega_n \langle \phi_n | i \rangle \langle i | \hat{O} | j \rangle \langle j | \phi_n \rangle \equiv \sum_{n,i,j} \omega_n O_{ij} \langle \phi_n | i \rangle \langle j | \phi_n \rangle \equiv \sum_{i,j} \rho_{ji} O_{ij} \equiv \text{tr } \rho \hat{O} \quad (2.8.3)$$

dove si è definita la matrice densità

$$\rho_{ij} = \sum_n \omega_n \langle j | \phi_n \rangle \langle \phi_n | i \rangle \Rightarrow \hat{\rho} = \sum_n \omega_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (2.8.4)$$

Con questa definizione, la **matrice di densità** permette descrizione del sistema. Per questa definizione, continuano a valere $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$ e $\text{tr } \rho = 1$, ma

$$\text{tr } \rho^2 = \sum_n \omega_n^2 \leq \sum_n \omega_n = 1$$

2.8.5 Evoluzione temporale della matrice densità

Per proiettore classico (che si ha per $\omega_n = 1$ per generico n) $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|$ l'evoluzione temporale è data da:

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(0)\rangle \langle \psi(0)| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$$

Per stato misto, in generale:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{\rho}(0) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$$

Per $\{|\phi\rangle_n\}_n$ base:

$$\rho(t) = \sum_n \omega_n e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\phi_n(0)\rangle \langle \phi_n(0)| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \equiv \sum_n \omega_n |\phi_n(t)\rangle \langle \phi_n(t)| \quad (2.8.5)$$

2.9 L'operatore momento angolare

2.9.1 Rotazioni in 3D

Una generica rotazione si scrive come composizione di tre matrici di rotazione

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Per rotazione infinitesima, sviluppando attorno a 0 le matrici sopra, si ottiene la forma generica $R_k(\varepsilon) = \text{Id} - i\varepsilon \Omega_k$, dove k rappresenta l'asse attorno a cui si ruota e:

$$\Omega_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}; \Omega_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}; \Omega_3 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Vale $(\Omega_k)_{ij} = -i\varepsilon_{kij}$ e $[\Omega_i, \Omega_j] = i\varepsilon_{ijk}\Omega_k$. Componendo le tre matrici, la rotazione infinitesima più generale, attorno a generico asse \mathbf{n} , è scritta come $R_{\mathbf{n}} = \text{Id} - i\varepsilon_k \Omega_k$ ¹ (eliminando infinitesimi di ordine superiore al primo). Applicandola a vettore \mathbf{x} , si trova $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \delta\theta \mathbf{n} \times \mathbf{x}$, prendendo $\vec{\varepsilon} = \delta\theta \mathbf{n}$.

2.9.2 Rotazione su funzione d'onda

Dovendo rimanere la probabilità invariata sotto rotazione, la funzione d'onda non deve cambiare valore dopo rotazione dello spazio.

Dato operatore $\hat{U}_R : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, con R matrice di rotazione 3D, si richiede che:

$$\psi'(\mathbf{x}) = \hat{U}_R \psi(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}\mathbf{x}) \quad (2.9.1)$$

dove \hat{U}_R in equazione sopra è definito in L^2 .

2.9.3 Momento angolare

Una trasformazione finita da quella infinitesima è data da

¹Si sta assumendo somma su k .

$$\hat{U}_R(\theta) = e^{-\frac{i}{\hbar}\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}} \quad (2.9.2)$$

con \mathbf{n} asse di rotazione, θ angolo di rotazione e \mathbf{J} vettore **momento angolare** degli operatori Hermitiani dei momenti angolari lungo ciascun asse.

Valgono le relazioni di commutazione e si mostra solo la prima:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_a, \hat{J}_b] &= i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{J}_c \\ [\hat{X}_a, \hat{J}_b] &= i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{X}_c \\ [\hat{p}_a, \hat{J}_b] &= i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{p}_c \end{aligned} \quad (2.9.3)$$

Dimostrazione. Si considerano due rotazioni infinitesime attorno a due assi distinti: $R_1(\varepsilon) = \text{Id} - i\varepsilon \Omega_1$ e $R_2 = \text{Id} - i\varepsilon \Omega_2$. Si approssima al secondo ordine (primo ordine non-banale):

$$R_G = R_2(-\varepsilon)R_1(-\varepsilon)R_2(\varepsilon)R_1(\varepsilon) \simeq (\text{Id} + \varepsilon^2[\Omega_1, \Omega_2]) = (\text{Id} + i\varepsilon^2\Omega_3) = R_3(-\varepsilon^2)$$

dove si sono usate relazioni di commutazione delle Ω_k . Applicandole a funzione d'onda, si ha contemporaneamente:

$$\begin{cases} \psi'(\mathbf{x}) = \hat{U}_{R_G} \psi(\mathbf{x}) \simeq \left(\text{Id} + \frac{i}{\hbar} \varepsilon^2 \hat{J}_3 \right) \psi(\mathbf{x}) \\ \psi'(\mathbf{x}) \simeq \left(\text{Id} + \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} [\hat{J}_1, \hat{J}_2] \right) \psi(\mathbf{x}) \end{cases}$$

Confrontando le due, si ottiene la tesi generalizzando relazione. (Forse) alternativamente, si sarebbe potuto procedere direttamente da analisi delle relazioni di commutazione delle Ω_k , considerando che $\hat{J}_k = \Omega_k/\hbar$. ■

2.9.4 Momento angolare orbitale

Si definisce $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{X}} \times \hat{\mathbf{p}}$ parte orbitale di $\hat{\mathbf{J}}$. Si mostra che, in rappresentazione delle coordinate:

$$\hat{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{x}) = -i\hbar \mathbf{x} \times \nabla \psi(\mathbf{x}) \quad (2.9.4)$$

Dimostrazione. Per rotazione $\delta\theta$ della funzione d'onda, da $\hat{U}_R \psi(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}\mathbf{x})$, si ha:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\delta\theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}}} \psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x} - \delta\theta \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x})$$

Sviluppando fino al primo ordine entrambi i membri:

$$\left[\text{Id} - \frac{i}{\hbar} \delta\theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \right] \psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) - \delta\theta (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x}) \cdot \nabla \psi(\mathbf{x})$$

Utilizzando $(\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x}) \cdot \nabla = \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{x} \times \nabla)$ e dovendo valere per generica scelta di $\hat{\mathbf{n}}$, si ritrova la tesi. ■

2.9.5 Spettro del momento angolare

\hat{J}_a e \hat{H} non commutano, quindi non hanno base comune. Si definisce $\hat{J}^2 = \sum_a \hat{J}_a^2$ e si può mostrare che $[\hat{J}^2, \hat{J}_a] = 0$. Si cerca base comune a \hat{J}^2 e \hat{J}_z per convenzione; in particolare, si richiede:

$$\hat{J}^2 |\beta m\rangle = \hbar^2 \beta |\beta m\rangle; \hat{J}_z |\beta m\rangle = \hbar m |\beta m\rangle$$

con $|\beta m\rangle$ autostati normalizzabili¹. Si nota che:

- (a). visto che $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$, vale $\beta = \langle \beta m | \hat{J}^2 | \beta m \rangle \geq \langle \beta m | \hat{J}_z^2 | \beta m \rangle = m^2$;
- (b). definendo $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$, con $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm \hbar \hat{J}_\pm$ e $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z^2$, e dovendo valere $\beta \geq m^2 \Rightarrow \exists m_{\max}, m_{\min}$ tali che:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \hat{J}_+ |\beta m\rangle &= (\hat{J}_+ \hat{J}_z + \hbar \hat{J}_+) |\beta m\rangle = \hbar(m+1) \hat{J}_+ |\beta m\rangle \Rightarrow \hat{J}_+ |\beta m_{\max}\rangle = 0 \\ \hat{J}_z \hat{J}_- |\beta m\rangle &= (\hat{J}_- \hat{J}_z - \hbar \hat{J}_-) |\beta m\rangle = \hbar(m-1) \hat{J}_- |\beta m\rangle \Rightarrow \hat{J}_- |\beta m_{\min}\rangle = 0 \end{aligned}$$

- (c). visto che $\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$, si ha:

$$0 = \hat{J}_- \hat{J}_+ |\beta j\rangle = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) |\beta j\rangle \Rightarrow \hbar^2(\beta - j^2 - j) = 0 \Rightarrow \beta = j(j+1)$$

con $j = m_{\max}$. Analogamente $m_{\min} = -j$. Visto che $\beta = j(j+1)$, si usa j al posto di β , per cui vale $-j \leq m \leq j$.

2.9.6 Introduzione allo spin

Si usa solo parte orbitale $\hat{\mathbf{L}}$ per sistemi la cui descrizione avviene tramite singola funzione d'onda.

Si considera sistema descritto da più funzioni d'onda $\psi_1(\mathbf{x}), \psi_2(\mathbf{x})$; sotto rotazione, il sistema deve mantenere intatte le sue simmetrie e si deve anche

¹Si usa notazione con due variabili β, m perché corrisponderanno ai due numeri quantici che permettono una più dettagliata descrizione dello stato che rappresentano.

²Si mostrano a partire da $[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{J}_c$.

considerare lo spin, che è una proprietà intrinseca della particella. Per questo motivo, una generica rotazione è data da:

$$\hat{U}_R \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{x}) \\ \psi_2(\mathbf{x}) \end{pmatrix} = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{S}}} \begin{pmatrix} \psi_1(R^{-1}\mathbf{x}) \\ \psi_2(R^{-1}\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (2.9.5)$$

con $\hat{\mathbf{S}}$ operatore momento angolare di spin. Questo si occupa della rotazione intrinseca della particella per mantenere intatta la simmetria di partenza, mentre $\hat{\mathbf{L}}$ si occupa della rotazione spaziale. Si assume che:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0 \quad (2.9.6)$$

e si ha $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. Inoltre, visto che $[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{J}_c$, deve valere:

$$[\hat{S}_a, \hat{S}_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{S}_c \quad (2.9.7)$$

2.9.7 Spettro del momento angolare orbitale

Analogamente a quanto fatto per \hat{J} , si usano \hat{L}^2, \hat{L}_z con autostati $|\ell m\rangle$ tali che:

$$\hat{L}^2 |\ell m\rangle = \ell(\ell + 1) |\ell m\rangle, \quad \hat{L}_z |\ell m\rangle = m |\ell m\rangle$$

Usando coordinate sferiche, $\hat{\mathbf{L}}$ nello spazio delle coordinate diventa:

$$\hat{\mathbf{L}} = r \hat{\mathbf{r}} \times (-i\hbar) \left[\hat{r} \partial_r + \frac{1}{r} \hat{\theta} \partial_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \partial_\varphi \right] = -i\hbar \left[\hat{\phi} \partial_\theta - \frac{1}{\sin \theta} \hat{\theta} \partial_\varphi \right]$$

Si definiscono¹:

$$\begin{aligned} \hat{\ell}^2 &= \hat{L}^2 / \hbar = - \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 + \frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) \right] \\ \hat{\ell}_z &= \hat{L}_z / \hbar = -i \partial_\varphi \end{aligned} \quad (2.9.8)$$

Si cerca soluzione con la separazione delle variabili: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Inserendola in una delle due, visto che non hanno parte che agisce su $R(r)$, questa si semplifica e riduce il problema al calcolo di $Y(\theta, \varphi)$,

¹In $\hat{\ell}_z$ si ha solo componente φ perché è l'unica che contribuisce alla componente z di $\hat{\mathbf{L}}$, infatti $\hat{z} = \hat{r} \cos \theta - \hat{\theta} \sin \theta$.

quindi a risolvere:

$$\begin{cases} \hat{\ell}^2 Y(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1) Y(\theta, \varphi) \\ \hat{\ell}_z Y(\theta, \varphi) = m Y(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (2.9.9)$$

- **Soluzione della seconda equazione.**

Si risolve

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} [\Theta(\theta) \Phi(\varphi)] = m \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \implies \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = i m \Phi(\varphi)$$

Questo significa che $\Phi(\varphi) \propto e^{-im\varphi}$ con costante di normalizzazione data da $\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}$ dove si è esplicitata dipendenza dal parametro $-\ell < m < \ell$. La soluzione completa è:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.9.10)$$

Infine, dovendo risultare $\varphi + 2\pi = \varphi$, si richiede che $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \implies e^{im(2\pi+\varphi)} = e^{im\varphi} \iff e^{i2\pi m} = 1 \iff m \in \mathbb{Z}$. Allora \hat{L}_z può avere solo autovalori del tipo $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots$

- **Soluzione della prima equazione.**

Si inserisce $\Phi_m(\varphi)$ e si usa $\partial_\varphi^2 \Phi_m(\varphi) = -m^2 \Phi_m(\varphi)$, ottenendo:

$$-\left[-\frac{m^2}{\sin^2 \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \Theta(\theta) = \ell(\ell + 1) \Theta(\theta)$$

La soluzione di questa sono i **polinomi di Legendre** $\Theta_{\ell m}(\theta) \propto P_\ell^m(\cos \theta)$.

Complessivamente, si ha:

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = C_{\ell m} e^{im\varphi} P_\ell^m(\cos \theta), \quad C_{\ell m} = \sqrt{\frac{(2\ell + 1)}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} \quad (2.9.11)$$

In questo modo:

$$\int (Y_{\ell'}^{m'})^* Y_\ell^m d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

e formano base ortonormale per lo spazio di Hilbert L^2 .

2.10 Atomo di idrogeno

2.10.1 Particelle in campo centrale

Si studia problema generale di particelle in campo centrale $U(|\hat{x}_1 - \hat{x}_2|)$; volendo applicare, poi, il discorso all'atomo di idrogeno, si assume un moto limitato. Si riprende trattazione affrontata in §2.5.1, con $\psi(X, x) = \phi(X)\kappa(x)$ per assunzione, che deve soddisfare:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_X^2 \phi(X) = E_{\text{CM}} \phi(X) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_x^2 + U(x) \right) \kappa(x) = E \kappa(x) \end{cases} \quad (2.10.1)$$

Dalla prima, si trova $\phi(\vec{X}) = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{X}}$, essendo $E_{\text{CM}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$. Poi ci si mette nel CM, per cui $E_{\text{CM}} = 0$, e si risolve la seconda usando le coordinate sferiche:

$$\hat{H} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \Rightarrow \left[\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{1}{r^2} \hat{\ell}^2 \right] \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) \psi = 0 \quad (2.10.2)$$

con $\hat{\ell}^2$ dato da eq. 2.9.8. Allora si assume $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, per cui:

$$\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) R + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) R = 0$$

Usando $\chi(r) = rR(r)$, tale che $\chi(r) \rightarrow 0$ per $r \rightarrow 0$, e definendo $U_{\text{eff}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$, si ha:

$$\frac{d^2}{dr^2} \chi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_{\text{eff}}(r)) \chi(r) = 0 \quad (2.10.3)$$

Vista l'equazione differenziale, la soluzione dipenderà dai parametri E, ℓ , quindi un autostato si esprime, in generale, come $|E, \ell, m\rangle$ e costituiscono un sistema ortonormale. Questo sistema è anche non-degenere perché il problema per $R(r)$ è unidimensionale e relativo a moto limitato, quindi la coppia di autovalori E, ℓ , relativi rispettivamente a $\hat{H}, \hat{\ell}^2$, è non-degenere. Visto che le autofunzioni dipendono da m , lo si include per la descrizione degli stati.

Si assume $R(r) \propto r^a$, con a da determinare; per farlo, si sostituisce nell'equazione differenziale e si manda $r \rightarrow 0$, facendo rimanere l'equazione nel limite

asintotico di r piccoli:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \ell(\ell + 1)R = 0 \Rightarrow a = \ell \quad (2.10.4)$$

quindi $R(r) \propto r^\ell$.

2.10.2 Funzione d'onda per l'atomo di idrogeno

È il caso particolare della trattazione precedente con $U(\hat{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}}$. A partire dalle grandezze $m_e c^2 \simeq 0.5 \text{ MeV}$ e $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ costante di struttura fine, si definisco le grandezze caratteristiche del sistema:

$$\begin{aligned} \ell_B &= \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \approx 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ m} & (\text{raggio di Bohr}) \\ E_B &= \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 & (\text{costante di Rydberg}) \end{aligned} \quad (2.10.5)$$

Nel caso di atomo di idrogeno, si approssima $\mu \simeq m_e \equiv m$, e l'equazione agli autovalori relativa è:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad (2.10.6)$$

Conviene passare in coordinate sferiche e sfruttare invarianza sotto rotazioni, per cui $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$. Usando separazione delle variabili: $\psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) \equiv \langle \mathbf{x} | E \ell m \rangle = R_{E\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$.

Si sostituiscono in eq. differenziale per R le grandezze $\bar{r} = r/\ell_B$ e $\bar{E} = E/E_B$. Per semplicità, si ometteranno le barre, ma si intendono grandezze riscalate. Definendo, inoltre, $n = 1/\sqrt{-2\bar{E}}$ ¹ e $\rho = 2r/n$:

$$R'' + \frac{2}{\rho} R' + \left[\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} \right] R = 0 \quad (2.10.7)$$

con $R = R(\rho)$. Si è visto che $R(\rho) \propto \rho^\ell$ per $\rho \rightarrow 0^+$, mentre per $\rho \rightarrow +\infty$ si ha $R'' - \frac{1}{4}R = 0 \Rightarrow R(\rho) \propto e^{\pm\rho/2}$. Volendo descrivere moto limitato, si elimina soluzione con $+$. Complessivamente, si ha:

$$R(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2} L(\rho) \quad (2.10.8)$$

¹Qui n non è immaginario perché le energie relative al sistema limitato che si sta studiando sono assunte negative.

che, sostituita nell'equazione differenziale, restituisce forma di L , che deve essere una **ipergeometrica confluyente**. Imponendo che queste funzioni rispettino la condizione energetica $n \in \mathbb{N}$ e $n \geq \ell + 1$, le soluzioni sono i **polinomi generalizzati di Laguerre**:

$$L_k^{(s)}(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_k(\rho), \text{ con } L_k(\rho) = e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (\rho^k e^{-\rho}) \quad (2.10.9)$$

Mettendo tutto insieme e aggiungendo la costante di normalizzazione, si trova:

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{4(n-\ell-1)!}{(n\ell_B)^3 n [(n+\ell)!]^3}} \rho^\ell e^{-\rho/2} L_{n+\ell}^{(2\ell+1)}(\rho) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.10.10)$$

dove si è sostituito E con n come pedice in quanto sono in corrispondenza per la relazione $E_n = -\frac{m_e \alpha^2 c^2}{2n^2}$.

2.10.3 Lo stato fondamentale, medie e varianze di posizione e momento

L'energia minima del sistema è $E_1 = -m_e \alpha^2 c^2 / 2$ e, visto che si deve rispettare $n \geq \ell + 1$ e $|m| \leq \ell$, associata a:

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi \ell_B^3}} e^{-r/\ell_B} \quad (2.10.11)$$

Essendo il sistema nello stato fondamentale invariante per rotazioni, deve anche valere $\langle 0 | \hat{\mathbf{X}} | 0 \rangle = 0$; si distinguerebbero direzione e verso del vettore. Per lo stesso motivo: $\langle 0 | \hat{\mathbf{p}} | 0 \rangle = 0^1$.

Si può riscrivere ψ_{100} in termini di $\bar{r} = r/\ell_B$, con normalizzazione $(\sqrt{\pi})^{-1} \Rightarrow \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\bar{r}}$.

Si cerca probabilità di ottenere un certo impulso \mathbf{p} (relativo allo stato fondamentale): $\mathcal{P}(p) = |\tilde{\psi}_{100}(p)|^2$. Si ottiene trasformando con Fourier ψ_{100} :

$$\tilde{\psi}_{100} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x}) = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{(1+p^2)^2}$$

¹È ragionevole che sia 0 perché lo stato è legato, nel senso che l'elettrone è vincolato a un moto limitato ad una certa regione dello spazio. Se non fosse nullo, il sistema andrebbe all'infinito lungo quella particolare direzione.

OSSERVAZIONE 2.1. Sistema invariante per rotazione $\Rightarrow \tilde{\psi}(p)$ dipende solo da $|\mathbf{p}|$.

Si calcola varianza della posizione¹:

$$\begin{aligned}
 \langle 0|\hat{\mathbf{X}}^2|0\rangle &= \int d^3x \langle 0|x\rangle \langle x|\hat{\mathbf{X}}^2|0\rangle = \int d^3x \psi_{100}^*(x) \hat{\mathbf{X}}^2 \psi_{100}(x) \\
 &= \int r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi |\mathbf{x}|^2 |\psi_{100}(x)|^2 \\
 &= \frac{1}{\pi \ell_B^3} \int_0^{+\infty} dr r^4 e^{-2r/\ell_B} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= \frac{4}{\ell_B^3} \int_0^{+\infty} dr r^4 e^{-2r/\ell_B} = \frac{4}{\ell_B^3} \cdot \frac{3\ell_B^5}{4} = 3\ell_B^2
 \end{aligned} \tag{2.10.12}$$

dove si è usato $\int_0^{+\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$. Ora si fa il calcolo per $\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle$. Si ha $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ nelle coordinate, quindi:

$$\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{100}^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \psi_{100}(\mathbf{x}) d^3x = -\hbar^2 \cdot 4\pi \int_0^\infty \psi_{100}(r) \nabla^2 \psi_{100}(r) r^2 dr$$

Per una funzione radiale $\nabla^2 \psi(r) = \psi''(r) + \frac{2}{r} \psi'(r)$, dove $\psi'(r) = -\frac{1}{l_B} \psi_{100}(r)$ e $\psi''(r) = \frac{1}{l_B^2} \psi_{100}(r)$, perciò $\nabla^2 \psi_{100}(r) = \frac{1}{l_B^2} \psi_{100}(r) - \frac{2}{l_B r} \psi_{100}(r)$. Allora:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle &= -\hbar^2 \cdot 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi l_B^3} e^{-2r/l_B} \left(\frac{1}{l_B^2} - \frac{2}{l_B r} \right) r^2 dr \\
 &= -\frac{4\hbar^2}{l_B^3} \left[\frac{1}{l_B^2} \int_0^\infty r^2 e^{-2r/l_B} dr - \frac{2}{l_B} \int_0^\infty r e^{-2r/l_B} dr \right] \\
 &= -\frac{4\hbar^2}{l_B^3} \left[\frac{1}{l_B^2} \cdot \frac{l_B^3}{4} - \frac{2}{l_B} \cdot \frac{l_B^2}{4} \right] = \frac{\hbar^2}{l_B^2}
 \end{aligned} \tag{2.10.13}$$

Riassumendo:

$$\langle 0|\hat{\mathbf{X}}|0\rangle = \langle 0|\hat{\mathbf{p}}|0\rangle = 0 ; \quad \langle 0|\hat{\mathbf{X}}^2|0\rangle = 3\ell_B^2 ; \quad \langle 0|\hat{\mathbf{p}}^2|0\rangle = \frac{\hbar^2}{\ell_B^2} \tag{2.10.14}$$

¹Invarianza per rotazioni $\Rightarrow \psi(\mathbf{x}) \equiv \psi(x)$, inoltre $|\mathbf{x}| \equiv x \equiv r$.

2.10.4 Principio di indeterminazione

Si è visto che, essendo $[\hat{X}_a, \hat{p}_b] = i\hbar\delta_{ab}$, si ricava:

$$\left\langle (\hat{X}_a - \langle \hat{X}_a \rangle)^2 \right\rangle \left\langle (\hat{p}_b - \langle \hat{p}_b \rangle)^2 \right\rangle \geq \delta_{ab} \frac{\hbar^2}{4} \quad (2.10.15)$$

Applicandolo allo stato fondamentale, per quanto detto sopra, $\langle \hat{X}_a \rangle = \langle \hat{p}_b \rangle = 0, \forall a, b$; inoltre, valendo invarianza per rotazioni, sommando su a, b , si ha:

$$\langle \hat{\mathbf{X}}^2 \rangle \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle \geq \frac{3\hbar^2}{4} \quad (2.10.16)$$

D'altra parte $\langle 0 | \hat{X}_a^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | \hat{\mathbf{X}}^2 | 0 \rangle$ e $\langle 0 | \hat{p}_a^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | \hat{\mathbf{p}}^2 | 0 \rangle$ vista l'invarianza per rotazioni, quindi:

$$\frac{\hbar^2}{4} \leq \langle 0 | \hat{X}_a^2 | 0 \rangle \langle 0 | \hat{p}_a^2 | 0 \rangle = \frac{1}{9} \langle 0 | \hat{\mathbf{X}}^2 | 0 \rangle \langle 0 | \hat{\mathbf{p}}^2 | 0 \rangle \Rightarrow \langle \hat{\mathbf{X}}^2 \rangle \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle \geq \frac{9}{4} \hbar^2 \quad (2.10.17)$$

per cui si ottiene un limite inferiore più preciso. Tuttavia si possono usare i risultati in eq. 2.10.14, per concludere che $\langle \hat{\mathbf{X}}^2 \rangle \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = 3\hbar^2$, conforme con le stime di sopra.

2.10.5 Oscillatore armonico 3D

Si studia sistema con Hamiltoniano $\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}_i^2$. Questo si può scomporre come $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$, ciascuno relativo a una coordinata spaziale.

Gli Hamiltoniani si diagonalizzano separatamente, con $\hat{H}_1 |n_1\rangle = E_{n_1} |n_1\rangle$, con $E_{n_1} = \hbar\omega(n_1 + 1/2)$. Per operatore di creazione: $|n_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1!}} (\hat{a}_1^+)^{n_1} |0\rangle$, con $|0\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4} \ell_\omega^{1/2}} e^{-x^2/(2\ell_\omega^2)}$.

Chiaramente $[\hat{H}_i, \hat{H}_j] = 0$, quindi uno stato di \hat{H} , individuabile tramite $|n_1 n_2 n_3\rangle$, si può rappresentare con $|n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle$; ne segue che $E_{n_1 n_2 n_3} = \hbar\omega(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \equiv \hbar\omega(n + 3/2)$, visto che $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$.

Potendo scomporre $|n_1 n_2 n_3\rangle$, questo si scrive come:

$$|n_1 n_2 n_3\rangle = C (\hat{a}_1^+)^{n_1} (\hat{a}_2^+)^{n_2} (\hat{a}_3^+)^{n_3} |000\rangle$$

dove C è un fattore di normalizzazione e gli \hat{a}_i^+ sono operatori di creazione relativi alla variabile i -esima.

In 3D, la funzione d'onda è:

$$\varphi_0 = \left(\frac{1}{\pi^{1/4} \ell_\omega^{1/2}} \right)^3 e^{-r^2/(2\ell_\omega^2)} \quad (2.10.18)$$

Il valore medio della distanza è dato, usando $\hat{r}^2 = \hat{x}_1^2 + \hat{x}_2^2 + \hat{x}_3^2$, da:

$$\langle 0|^{(1)} \langle 0|^{(2)} \langle 0|^{(3)} (\hat{x}_1^2 + \hat{x}_2^2 + \hat{x}_3^2) |0\rangle^{(1)} |0\rangle^{(2)} |0\rangle^{(3)} = \langle 0|\hat{x}_1^2|0\rangle \langle 0|\hat{x}_2^2|0\rangle \langle 0|\hat{x}_3^2|0\rangle = \frac{3}{2} \ell_\omega^2$$

2.11 Lo spin

Si ricorda che per sistemi descritti da più funzioni d'onda, una rotazione \hat{R} agisce come:

$$\hat{R} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} \psi_1(R^{-1}\mathbf{x}) \\ \vdots \\ \psi_n(R^{-1}\mathbf{x}) \end{pmatrix}$$

con $\hat{R}(\hat{n}, \theta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}} \hat{M}(\hat{n}, \theta)$, dove \hat{M} agisce sulle componenti (rotazione passiva), mentre l'esponenziale agisce sulle coordinate (rotazione attiva).

Visto che \hat{R} deve essere unitario e che l'esponenziale già lo è, anche \hat{M} deve esserlo; allora $\hat{M}(\hat{n}, \theta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}}$, con $\hat{\mathbf{S}}$ Hermitiano. $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0$ visto che agiscono indipendentemente, quindi $\hat{R}(\hat{n}, \theta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{n} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})} \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}}$. Valendo $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k$ e $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$, deve risultare $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$. Si ha anche:

$$\begin{aligned} [\hat{S}^2, \hat{S}_a] &= 0 \\ \begin{cases} \hat{S}^2 |s, s_z\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, s_z\rangle, & s = \frac{n}{2} \text{ e } n = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{S}_z |s, s_z\rangle = \hbar s_z |s, s_z\rangle, & -s \leq s_z \leq s \end{cases} \end{aligned} \quad (2.11.1)$$

2.11.1 Esempio – Sistema di spin 1/2 (parte 1)

Si considera per esempio un sistema (una particella tipo elettrone) di spin 1/2. Lo studio di un sistema del genere consiste nel trascurare qualunque altro aspetto del sistema se non il suo spin. In altre parole, gli stati del sistema in esame saranno unicamente stati di spin e non coinvolgeranno energia o altri valori.

Per $s = 1/2$, si ha $m = 1/2$, $m = -1/2$ perché m si muove a passi di 1 tramite gli operatori di salita e discesa, quindi il sistema ha un totale di due gradi di libertà. Questo significa che gli stati prendono valori in uno spazio vettoriale

bidimensionale, pertanto gli operatori di spin saranno matrici hermitiane 2×2 . In questo caso, la forma matriciale degli operatori di spin è ottenuta tramite le matrici di Pauli:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar\sigma_1 \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar\sigma_2 \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar\sigma_3 \quad (2.11.2)$$

dove i coefficienti $\hbar/2$ servono a rendere esatte le relazioni dell'algebra di tali operatori.

Da §4.2.1 e §4.2.2, si sa che σ_3 , quindi \hat{S}_z , fornisce una base completa per il sistema ed è data da

$$\left\{ |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Si vede che $|\uparrow\rangle = |s = \frac{1}{2}, m = \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}$, mentre $|\downarrow\rangle = |s = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}$ ¹:

$$\hat{S}_z |\uparrow\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

quindi $m = 1/2$ effettivamente perché è l'autovalore di \hat{S}_z . Questo dimostra che lo spin up coincide con $\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}$ e, quindi, il down coincide con $\begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}$.

Sia $|\psi\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle$ un generico stato; la probabilità di trovare il sistema nello stato $|\uparrow\rangle$ in questo sistema è, per definizione, $|\langle\uparrow|\psi\rangle|^2 = |\alpha|^2$; analogamente, la probabilità di trovarlo in $|\downarrow\rangle$ è $|\langle\downarrow|\psi\rangle|^2 = |\beta|^2$. Per normalizzazione dello stato, la somma di queste fa 1, coerentemente con quanto ci si sarebbe aspettato.

2.11.2 Esempio – Sistema di spin 1/2 (parte 2)

Si considera ancora $s = 1/2$, per cui l'autovalore di \hat{S}_z è: $m = s_z = -1/2, 1/2$. L'autovalore di \hat{S}^2 , invece, ha valore $3/4$. In unità naturali, si considera $\hat{S}_a = \sigma_a/2$, $a = 1, 2, 3$. Gli elementi della base completa si indicano con $|s, m\rangle$ e si prende, come base completa, gli autostati di \hat{S}_z .

Ora si studia l'effetto di una rotazione, attorno all'asse \hat{n} e di angolo θ , su un generico stato $|\psi\rangle = a |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + b |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. Tale rotazione sarà data da $\hat{R}(\hat{n}, \theta) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{n}\cdot\hat{S}\theta}$; se ne cercherà rappresentazione matriciale per ottenere autovalori e autovettori. Il versore in coordinate polari è $\hat{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$, quindi:

$$\hat{n} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2}\hbar\hat{n} \cdot \hat{\sigma} = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2}\hbar M$$

¹Si sottintende $\hbar = 1$.

ESERCIZIO 2.1.

Si cercano autovalori e autovettori di M .

Svolgimento. Per gli autovalori:

$$\begin{vmatrix} \cos \theta - \lambda & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = \lambda^2 - 1 \stackrel{!}{=} 0$$

quindi $\lambda_{\pm} = \pm 1$. Quindi gli autovettori sono:

$$\begin{pmatrix} \cos \theta \mp 1 & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \mp 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0 \iff a(\cos \theta \mp 1) + b e^{-i\varphi} \sin \theta = 0$$

$$\Rightarrow b = e^{i\varphi} \frac{\pm 1 - \cos \theta}{\sin \theta} a$$

dove il segno superiore è relativo a $\lambda = 1$, mentre quello inferiore a $\lambda = -1$. Queste possono essere riscritte meglio usando le identità trigonometriche $\sin \theta = 2 \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)$, $1 + \cos \theta = 2 \cos^2(\theta/2)$ e $1 - \cos \theta = 2 \sin^2(\theta/2)$:

$$b_+ = e^{i\varphi} \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} a_+ = e^{i\varphi} \frac{2 \sin^2 \theta/2}{2 \cos \theta/2 \sin \theta/2} a_+ = e^{i\varphi} \frac{\sin \theta/2}{\cos \theta/2} a_+$$

$$b_- = -e^{i\varphi} \frac{1 + \cos \theta}{\sin \theta} a_- = -e^{i\varphi} \frac{2 \cos^2 \theta/2}{2 \sin \theta/2 \cos \theta/2} a_- = -e^{i\varphi} \frac{\cos \theta/2}{\sin \theta/2} a_-$$

Così facendo, si possono ottenere degli autovettori scritti in maniera simmetrica prendendo $a_+ = e^{-i\varphi/2} \cos \theta/2$ e $a_- = -e^{-\varphi/2} \sin \theta/2$:

$$|v_+\rangle = \begin{pmatrix} e^{-\varphi/2} \cos \theta/2 \\ e^{i\varphi/2} \sin \theta/2 \end{pmatrix} \quad |v_-\rangle = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2} \sin \theta/2 \\ e^{-i\varphi/2} \cos \theta/2 \end{pmatrix}$$

♠

OSSERVAZIONE 2.2. Si nota che gli autovalori si sarebbero potuti determinare in principio senza calcoli: il sistema è invariante per rotazioni per assunzione, quindi, visto che ruotando \hat{S}_z lungo un altro asse, il sistema deve rimanere uguale, anche i suoi autovalori devono rimanere invariati.

A questo punto, gli autostati di $\hat{R} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \hat{S} \theta}$ sono gli stessi di $\hat{n} \cdot \hat{S}$, che, a loro volta, sono gli stessi di M .

2.11.3 Gli angoli di Eulero e le matrici di Wigner

Permettono di esprimere la rotazione più generica. Si indicherà rotazione con $\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)$. Usando base completa $|jm\rangle$, si verifica che $\langle j'm'|\hat{R}|jm\rangle \equiv \langle \hat{R} \rangle = M\delta_{j'j}$, con M matrice generica; per farlo, si usa $[\hat{J}^2, \hat{R}] = 0$:

$$\begin{cases} \langle j'm'|\hat{J}^2\hat{R}|jm\rangle = j'(j'+1)\langle \hat{R} \rangle \\ \langle j'm'|\hat{J}^2\hat{R}|jm\rangle = j(j+1)\langle \hat{R} \rangle \end{cases} \iff j = j'$$

Si indica $\langle \hat{R} \rangle \equiv D_{m,m'}^j(\alpha, \beta, \gamma)$, con α, β, γ una delle possibili parametrizzazioni. Usando base $|jm\rangle$:

$$\hat{R}|jm\rangle = \sum_{j'm'} |j'm'\rangle \langle j'm'|\hat{R}|jm\rangle = \sum_{m'} |jm'\rangle D_{m,m'}^j(\alpha, \beta, \gamma)$$

Significa che per ogni rotazione, j è fissato.

Si calcolano elementi di $D_{m,m'}^j$. Per farlo, si considera che una generica rotazione si può spezzare nella composizione delle rotazioni per ciascun angolo di Eulero:

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}(\hat{z}', \gamma)\hat{R}(\hat{u}, \beta)\hat{R}(\hat{z}, \alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma\hat{z}'\cdot\mathbf{J}}e^{-\frac{i}{\hbar}\beta\hat{u}\cdot\mathbf{J}}e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{z}\cdot\mathbf{J}}$$

con \hat{u} versore \hat{y} dopo rotazione attorno all'asse \hat{z} , di angolo α e \hat{z}' versore \hat{z} che si ottiene dopo rotazione attorno a \hat{u} di angolo β . Si può dimostrare che:

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha J_z}e^{-\frac{i}{\hbar}\beta J_y}e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma J_z}$$

Ne segue che:

$$\begin{aligned} D_{m,m'}^j(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle jm' | e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha J_z} e^{-\frac{i}{\hbar}\beta J_y} e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma J_z} | jm \rangle = e^{i(\alpha m' - \gamma m)} \langle jm' | e^{-\frac{i}{\hbar}\beta J_y} | jm \rangle \\ &\equiv e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} d_{m,m'}^j(\beta) \end{aligned} \quad (2.11.3)$$

Le matrici D, d sono note come **matrici di Wigner**.

ESEMPIO 2.1 — MATRICE DI WIGNER PER SPIN 1/2.

Si vuole calcolare $d_{m,m'}^j(\beta)$ nel caso di $s = 1/2$. In questo caso, in unità naturali, $J_y = \sigma_y/2$, quindi si deve calcolare $e^{-\frac{i}{2}\beta\sigma_y}$. Si ha:

$$e^{-i\frac{\beta\sigma_y}{2}} = \cos \frac{\beta}{2} - i\sigma_y \sin \frac{\beta}{2}$$

Allora:

$$d_{m,m'}^{1/2}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta/2 & -\sin \beta/2 \\ \sin \beta/2 & \cos \beta/2 \end{pmatrix} \quad (2.11.4)$$

Da questa, si ricava

$$D_{m,m'}^{1/2}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} \begin{pmatrix} \cos \beta/2 & -\sin \beta/2 \\ \sin \beta/2 & \cos \beta/2 \end{pmatrix} \quad (2.11.5)$$

Facendo agire questa rotazione sulle armoniche sferiche, che sono gli autostati del momento angolare orbitale, si deve ottenere lo stesso effetto che su $|jm\rangle$, quindi:

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta', \varphi') = \sum_{m'} Y_{lm'}(\theta, \varphi) D_{m',m}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.11.6)$$

2.11.4 Regole di superselezione

Si considera una rotazione di $\theta = 2\pi$ attorno all'asse \hat{z} ; questa agisce su un autostato nel seguente modo:

$$\hat{R}_{2\pi} |jm\rangle = e^{-i2\pi \hat{J}_z} |jm\rangle = e^{-i2\pi m} |jm\rangle = (e^{-i\pi})^{2m} |jm\rangle = (-1)^{2m} |jm\rangle$$

Si nota che m dipende direttamente da j : se $j \in \mathbb{Z} \Rightarrow m \in \mathbb{Z} \Rightarrow (-1)^{2m} = 1$; al contrario, se fosse j semintero¹, visto che ogni valore di m si trova a passi di 1 da j , significa che m rimane semintero². Allora si può più semplicemente scrivere che

$$\hat{R}_{2\pi} |jm\rangle = (-1)^{2j} |jm\rangle \quad (2.11.7)$$

OSSERVAZIONE 2.3. Nel caso di spin semintero (quindi per fermioni) si osserva che una rotazione di 2π non è sufficiente a far tornare il sistema allo stesso punto di partenza.

Dal punto di vista fisico, nonostante gli stati possono subire variazioni a seguito di rotazioni di 2π , si deve comunque verificare un'invarianza degli operatori: le misure che si compiono ruotando il sistema di 2π devono essere le stesse. Per imporre questa condizione su un osservabile \hat{O} generico, si richiede

¹Cioè della forma $n/2$, $n \in \mathbb{N}$.

²Infatti se 2 non divide $n \Rightarrow n = 2q + r$, $q \in \mathbb{N}$ e $0 \leq r < 2$, pertanto sommando un $k \in \mathbb{N}$, si trova $(n + 2k)/2$. Si deve mostrare che questo non è divisibile per 2 ed è immediato, visto che $n + 2k = 2(q + k) + r \equiv 2n' + r$.

$[\hat{O}, \hat{R}_{2\pi}] = 0$. D'ora in poi, ogni osservabile che sia *un buon osservabile*, soddisfa automaticamente $[\hat{O}, \hat{U}] = 0$.

Usare operatori che soddisfano questa richiesta non è sufficiente a rendere indifferente il risultato in eq. 2.11.7. Sia $\hat{U} \equiv \hat{R}_{2\pi}$ e sia $|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle \neq |\psi\rangle$; per osservabile \hat{A} tale che $[\hat{A}, \hat{U}] = 0$:

$$\langle\psi'|\hat{A}|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{A}\hat{U}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$$

visto che $[\hat{A}, \hat{U}] = 0 \Rightarrow \hat{A}\hat{U} = \hat{U}\hat{A} \Rightarrow \hat{U}^\dagger\hat{A}\hat{U} = \hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{A} = \hat{A}$, essendo \hat{U} unitario. Questo significa che se anche gli stati non rimangono invariati sotto rotazione di 2π , nel caso in cui l'osservabile commuti con tale rotazione, il suo valore medio sullo stato rimane invariato.

Visto che $\hat{R}_{2\pi}|jm\rangle = (-1)^{2j}|jm\rangle$, alcuni stati prenderanno un segno negativo, altri no:

$$\hat{R}_{2\pi}|+\rangle = |+\rangle \quad \hat{R}_{2\pi}|-\rangle = -|-\rangle$$

Se $[\hat{A}, \hat{R}_{2\pi}] = 0$, usando sempre che $\hat{R}_{2\pi}$ è unitario, si trova che:

$$\langle+|\hat{R}_{2\pi}\hat{A}|-\rangle = \langle+|\hat{A}\hat{R}_{2\pi}|-\rangle \Rightarrow \langle+|\hat{A}|-\rangle = -\langle+|\hat{A}|-\rangle \iff \langle+|\hat{A}|-\rangle = 0$$

dove si è applicato prima $\hat{R}_{2\pi}$ su $|+\rangle$ e poi su $|-\rangle$.

Le implicazioni di questo sono che gli stati a j intero e quelli a j semintero non interferiscono tra di loro. A questo punto, il valor medio di un operatore \hat{A} su uno stato composto dalla mistura di questi due, tipo $|\psi_\omega\rangle = |+\rangle + e^{i\omega}|-\rangle$, dipende singolarmente dal valor medio di \hat{A} su $|+\rangle$ e su $|-\rangle$:

$$\langle\psi_\omega|\hat{A}|\psi_\omega\rangle = \langle+|\hat{A}|+\rangle + \langle-|\hat{A}|-\rangle$$

Questa è chiamata **regola di superselezione**.

2.11.5 Coefficienti di Clebsch-Gordan

Si considerano due sistemi a due livelli, 1 e 2, con momenti angolari fissati j_1, j_2 rispettivamente. Hanno basi, rispettivamente, $|j_1 m_1\rangle$ e $|j_2 m_2\rangle$ di $2j_1 + 1$ e $2j_2 + 1$ elementi, mentre la base della composizione¹ è data da $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$ e ha $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ elementi.

Si cerca un cambio di base da $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ a $|j_1, j_2, J, M\rangle$, con J riferito a $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2$ e M a $\hat{J}_z = \hat{J}_{1,z} + \hat{J}_{2,z}$, per sistema complessivo invariante rispetto

¹La base della composizione di due sistemi è sempre il prodotto tensore delle basi, però quando vi è interazione, vi può essere la formazione di stati entangled che non sono esprimibili tramite stati di \mathcal{H} .

a rotazioni globali. È possibile usare gli autovalori di \hat{J}^2 e \hat{J}_z come numeri quantici perché formano un set completo; questo si dimostra facendo vedere che $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ commutano, cosa che deriva direttamente dal fatto che $[\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2] = 0$ e dal fatto che commutano anche \hat{J}^2, \hat{J}_z .

Sia $N(J)$ numero di set indipendenti associati a J^1 e $n(M)$ numero di stati con autovalore M . Si ha:

$$n(M) = \sum_{J \geq |M|} N(J) \quad (2.11.8)$$

Questa implica che $N(J) = n(J) - n(J + 1)$. Inoltre, si ha che:

$$n(M) = \begin{cases} 0 & , |M| > j_1 + j_2 \\ j_1 + j_2 + 1 - |M| & , j_1 + j_2 \geq |M| \geq |j_1 - j_2| \\ 2 \min \{j_1, j_2\} + 1 & , |j_1 - j_2| \geq |M| \geq 0 \end{cases} \quad (2.11.9)$$

Allora

$$N(J) = n(J) - n(J + 1) \implies N(J) = \begin{cases} 1 & , |j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \\ 0 & , \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.11.10)$$

ESEMPIO 2.2 — CASO $j_1 = j_2 = 1$.

Si considera il caso $j_1 = j_2 = 1$, quindi $m_1, m_2 = 1, 0, -1$. Si calcola $n(M)$, che sarebbe il numero di stati con m_1, m_2 tali che $m_1 + m_2 = M$. In questo caso $-2 \leq M \leq 2$, quindi si calcolano i seguenti.

- $n(2) = 1$, perché l'unica combinazione che restituisce $M = 2$ è $m_1 = m_2 = 1$.
- $n(1) = 2$ perché si può ottenere da $(m_1, m_2) = (1, 0)$ o $(0, 1)$.
- $n(0) = 3$ perché si può ottenere da $(0, 0)$, $(1, -1)$ o $(-1, 1)$.

Conseguentemente si ha:

- $N(2) = n(2) - n(3) = 1 - 0 = 1$;
- $N(1) = n(1) - n(2) = 2 - 1 = 1$;
- $N(0) = n(0) - n(1) = 3 - 2 = 1$.

Questo è servito a dimostrare che nella base $|j_1 j_2 J M\rangle$, ad ogni valore fissato di J , si ha un singolo set di M perché $N(J)$ è al massimo 1 e i valori di J sono tali per cui $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$.

¹Con set si intende l'insieme degli stati che, a fissato J , hanno $-J \leq M \leq J$ diverso.

Pertanto è possibile passare dalla base $|j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle = |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ alla base $|j_1 j_2 JM\rangle$ perché quest'ultima è ben definita. La relazione tra le due basi è data dai **coefficienti di Clebsch-Gordan**:

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 JM\rangle &= \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM\rangle \\ &\equiv \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{JM} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \end{aligned} \quad (2.11.11)$$

Questi coefficienti possono essere scelti reali tramite fasi per gli stati. La relazione si può invertire per scrivere $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ tramite il complesso coniugato di $C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{JM}$. Per il seguito, **si assumeranno reali**.

Questi coefficienti, essendo trasformazioni unitarie, soddisfano le seguenti relazioni¹:

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{JM} C_{j_1 j_2 m_1' m_2'}^{J'M'} &= \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \\ \sum_{J, M} C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{JM} C_{j_1 j_2 m_1' m_2'}^{JM} &= \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \end{aligned} \quad (2.11.12)$$

2.11.6 Esempio – Coefficienti di Clebsch-Gordan per due spin 1/2

Si considera la composizione di due spin 1/2, cioè $j_1 = j_2 = 1/2$. In questo caso, la base data dal prodotto tensore è della forma

$$\left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle \otimes \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

Si vogliono calcolare i coefficienti di Clebsch-Gordan per passare da $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ a $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} JM \right\rangle$.

Per iniziare, si considerano $|j_1 j_2 JM\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 11 \right\rangle$ e $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 -1 \right\rangle$; dovendo avere $M = 1, -1$, l'unica possibilità è, rispettivamente, $m_1 = m_2 = 1/2$ e $m_1 = m_2 = -1/2$, quindi, in entrambi i casi, i coefficienti di Clebsch-Gordan sono pari a 1:

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 11 \right\rangle = C_{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{11} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 -1 \right\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Si riprende l'operatore discesa $\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y = \hat{J}_{1,-} + \hat{J}_{2,-}$, che è tale per cui $\hat{J}_- |JM\rangle = [(J-M+1)(J+M)]^{1/2} |J, M-1\rangle$. Tramite questo, si possono calcolare

¹Si ottengono sostituendo i coefficienti di una delle due equazioni (quelle per $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ e $|j_1 j_2 JM\rangle$ per il cambio di base) e imponendo che valga l'uguaglianza.

gli altri coefficienti:

$$\hat{J}_- \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 11 \right\rangle = \sqrt{2} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 10 \right\rangle = (\hat{J}_{1,-} + \hat{J}_{2,-}) \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle^{(1)} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle^{(2)} = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle^{(1)} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle^{(1)} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle^{(2)}$$

da cui

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 10 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

L'ultimo si trova per ortogonalità con gli altri ed è:

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 00 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

Ricapitolando, i coefficienti di Clebsch-Gordan sono:

$$C_{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}}^{11} = 1 \quad C_{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}}^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad C_{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}}^{00} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

e gli altri sono nulli.

2.11.7 Operatori tensoriali irriducibili

Si ricorda che

$$\langle j' m' | \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) | j m \rangle = \delta_{jj'} D_{m' m}^j(\alpha, \beta, \gamma)$$

che è equivalente a

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) | j m \rangle = \sum_{m'} | j m' \rangle D_{m' m}^j(\alpha, \beta, \gamma)$$

DEFINIZIONE 2.1 — OPERATORI TENSORIALI IRRIDUCIBILI.

Si parla di **operatori tensoriali irriducibili** (ITO, *irreducible tensor operators*) riferendosi all'insieme di operatori $\hat{T}_q^{(k)}$, $-k \leq q \leq k$ (quindi sono $2k + 1$ elementi) che soddisfano:

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) \hat{T}_q^k \hat{R}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{q'} \hat{T}_{q'}^k D_{q' q}^k(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.11.13)$$

ESEMPIO 2.3 — ITO SCALARI.

Si considera \hat{T}_0^0 ; allora:

$$\hat{R} \hat{T}_0^0 \hat{R}^{-1} = \hat{T}_0^0 D_{00}^0(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{T}_0^0$$

cioè \hat{T}_0^0 è un operatore scalare.

Sia \hat{V} un generico operatore vettoriale (tipo la posizione o il momento); se ne costruiscono gli ITO come segue:

$$\hat{T}_1^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{V}_x + i\hat{V}_y) \quad \hat{T}_0^1 = \hat{V}_z \quad \hat{T}_{-1}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{V}_x - i\hat{V}_y) \quad (2.11.14)$$

Per definizione, si ha¹:

$$\hat{R}\hat{T}_q^k\hat{R}^{-1} = \sum_{q'} \hat{T}_{q'}^k D_{q'q}^k = \sum_{q'} \hat{T}_{q'}^k \langle kq' | \hat{R} | kq \rangle$$

Si esprime $\hat{R} = 1 - i\epsilon \hat{n} \cdot \hat{J}$ come rotazione infinitesima e, sostituendo, si trova:

$$\hat{T}_q^k - i\epsilon [\hat{n} \cdot \hat{J}, \hat{T}_q^k] = \hat{T}_q^k - i\epsilon \sum_{q'} \hat{T}_{q'}^k \langle kq' | \hat{n} \cdot \hat{J} | kq \rangle$$

da cui

$$[\hat{n} \cdot \hat{J}, \hat{T}_q^k] = \sum_{q'} \hat{T}_{q'}^k \langle kq' | \hat{n} \cdot \hat{J} | kq \rangle \quad (2.11.15)$$

Da questa relazione, si possono calcolare le regole di commutazione coi vari operatori di momento angolare definiti; ricordando la definizione di operatore di salita, per esempio

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |jm\rangle &= [j+m+1)(j-m)]^{1/2} |j, m+1\rangle \\ \Rightarrow [\hat{J}_+, \hat{T}_q^k] &= [(k-q)(k+q+1)]^{1/2} \hat{T}_{q+1}^k \end{aligned}$$

oppure

$$[\hat{J}_z, \hat{T}_q^k] = q\hat{T}_q^k$$

2.11.8 Teorema di Wigner-Eckart

Siano gli stati di un sistema generico della forma $|\alpha JM\rangle$; volendo calcolare

$$\langle \alpha' J' M' | T_q^k | \alpha JM \rangle = C_{JkMq}^{J'M'} \langle \alpha' J' || T_q^k || \alpha J \rangle$$

dove C sono i coefficienti di Clebsch-Gordan. L'importanza del teorema sta nel fatto che tutta la dipendenza da M, M', q sta in $C_{JkMq}^{J'M'}$ e risulta utile nel calcolare rapporti fra elementi di matrice.

¹Si nota che qui k, q, q', \dots sono autostati della forma $|jm\rangle$ del momento angolare.

ESEMPIO 2.4.

Si usa il teorema nel caso di un operatore scalare \hat{S} che è della forma T_0^0 :

$$\langle \alpha' J' M' | \hat{S} | \alpha J M \rangle = C_{J0M0}^{J M'} \langle \alpha' J' || \hat{S} || \alpha J \rangle$$

Visto che $C_{J0M0}^{J M'} = \langle J0M0 | J_1 J_2 J M \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}$, si ha:

$$\langle \alpha' J' M' | \hat{S} | \alpha J M \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \langle \alpha' J' || \hat{S} || \alpha J \rangle$$

3 TEORIA DELLE PERTURBAZIONI

3.1 Introduzione

Si assume che il sistema in esame sia descrivibile tramite $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$, con λ parametro *piccolo*. Si vuole calcolare lo spettro, cioè risolvere

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (3.1.1)$$

Generalmente quello che si sperimenta in teoria delle perturbazioni è che il problema con $\lambda = 0$ si sa risolvere ed è noto, quindi si vanno a studiare gli effetti che produce \hat{H}_1 all'aumentare di λ .

Sia, allora, $\hat{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$ spettro noto. Gli autostati $|n\rangle$ formano una base completa; il fatto che sia completa è indipendente dal fatto che siano autostati di \hat{H} o meno, quindi si può usare come tale anche quando $\lambda \neq 0$ ¹.

In eq. 3.1.1 si devono trovare sia gli autostati $|\psi_n\rangle$, sia gli autovalori E_n ; per farlo, si segue il seguente *ansatz*:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

cioè si espande in potenze di λ .

Si assume che lo spettro di \hat{H}_0 sia non degenere, cioè $\epsilon_n = \epsilon_{n'} \Rightarrow |n\rangle = |n'\rangle$. Inserendo questo *ansatz* in eq. 3.1.1:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots) (|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots)$$

Questa è vera se ciascun termine relativo ad una potenza di λ del membro di sinistra è uguale al relativo membro di sinistra. Per l'ordine 0, si ottiene il problema per \hat{H}_0 come ci si sarebbe aspettato:

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \implies \begin{cases} E_n^{(0)} = \epsilon_n \\ |\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle \end{cases}$$

¹ Anche se il nuovo Hamiltoniano comprenda un potenziale che vincola il sistema ad una certa regione spaziale, gli stati al di fuori di questa regione sono ancora accessibili, ma avranno un modulo quadro della funzione d'onda prossimo a zero semmai. Questo per dire che la struttura dello spazio di Hilbert è determinata in principio, cioè dipende dal sistema considerato e non dallo specifico operatore Hamiltoniano che agisce su di esso.

Per il primo e il secondo ordine perturbativo, si trova:

$$\begin{aligned}(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle &= (E_n^{(1)} - \hat{H}_1)|\psi_n^{(0)}\rangle \\(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle &= (E_n^{(1)} - \hat{H}_1)|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle\end{aligned}$$

Si vede facilmente, allora, che per l'ordine r , si ha:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(r)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}_1)|\psi_n^{(r-1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(r-2)}\rangle + \dots + E_n^{(r)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3.1.3)$$

Visto che $|n\rangle$ è una base completa, si possono espandere gli autostati del problema perturbato: $|\psi_n\rangle = \sum_{n'} |n'\rangle \langle n'|\psi_n\rangle$, con $\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}$.

Inoltre, non si normalizzano ad 1 gli stati (cioè non si impone $\langle \psi_n|\psi_n\rangle \stackrel{!}{=} 1$), ma, per comodità di calcolo, si prende la seguente normalizzazione:

$$\langle \psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle = \langle n|\psi_n\rangle \stackrel{!}{=} 1 \quad (3.1.4)$$

il che implica

$$\langle \psi_n|\psi_n\rangle = \left(\sum_{n'} \langle \psi_n|n'\rangle \langle n'| \right) \left(\sum_{n''} |n''\rangle \langle n''|\psi_n\rangle \right) = \sum_{n'} |\langle \psi_n|n'\rangle|^2 \Rightarrow 1$$

OSSERVAZIONE 3.1. Questo verrà rinormalizzato correttamente alla fine dei calcoli per cui si necessita l'altra condizione di normalizzazione, cosa che è possibile perché le equazioni sono omogenee.

Questa normalizzazione è utile per quanto segue:

$$1 = \langle n|\psi_n\rangle = \langle n| \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots \right) = \langle n|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \langle n|\psi_n^{(1)}\rangle + \dots$$

ma visto che $\psi_n^{(0)} = n \Rightarrow \langle n|\psi_n^{(0)}\rangle = \langle n|n\rangle = 1$, allora $\forall r > 0$, $\langle n|\psi_n^{(r)}\rangle = 0$.

3.1.1 Primo ordine perturbativo

Si studia $(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}_1)|\psi_n^{(0)}\rangle$; si può sviluppare $|\psi_n^{(1)}\rangle$ nella base fornita da \hat{H}_0 : $|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{n' \neq n} |n'\rangle \langle n'|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{n' \neq n} a_{n'}^{(1)} |n'\rangle$, dove si è scritto

$n \neq n'$ perché $\langle n | \psi_n^{(r)} \rangle = 0, \forall r > 0$. Da questo, si ha:

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)} \right) \sum_{n' \neq n} a_{n'}^{(1)} |n'\rangle = \left(E_n^{(1)} - \hat{H}_1 \right) |n\rangle$$

Moltiplicando a destra e sinistra per un elemento della base $\langle m|$:

$$\begin{aligned} \langle m | \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)} \right) \sum_{n' \neq n} a_{n'}^{(1)} |n'\rangle &= \langle m | \left(E_n^{(1)} - \hat{H}_1 \right) |n\rangle \\ \Rightarrow (\epsilon_m - \epsilon_n) a_m^{(1)} &= E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle m | \hat{H}_1 | n \rangle \end{aligned}$$

dove si è fatto prima agire $(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})$ su $\langle m|$ e poi si è portato questo su $|n'\rangle$, dove ha portato $\delta_{n'm}$. Si distinguono diversi risultati a seconda di m .

$$\begin{aligned} m = n &\Rightarrow E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle \\ m \neq n &\Rightarrow a_m^{(1)} = \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Allora:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (3.1.6)$$

Le **condizioni dello sviluppo** sono date dalla verifica che gli ordini correttivi sono sempre molto più piccoli del relativo ordine precedente. In questo caso, quindi, deve risultare

$$|\langle m | \lambda \hat{H}_1 | n \rangle| \ll |\epsilon_n - \epsilon_m|$$

dove si è inserito λ perché il termine che compare nello sviluppo è $\lambda |\psi_n^{(1)}\rangle$.

3.1.2 Ordini superiori

Riprendendo la generica equazione per ordine r e moltiplicando ambo i membri per $\langle n|$:

$$\begin{aligned} \langle n | \left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)} \right) |\psi_n^{(r)}\rangle &= \langle n | \left[\left(E_n^{(1)} - \hat{H}_1 \right) |\psi_n^{(r-1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(r-2)}\rangle + \dots + E_n^{(r)} |\psi_n^{(0)}\rangle \right] \\ \Rightarrow 0 &= -\langle n | \hat{H}_1 | \psi_n^{(r-1)} \rangle + E_n^{(r)} \end{aligned}$$

dove si è usata la condizione di normalizzazione imposta precedentemente, cioè $\langle n | \psi_n^{(r)} \rangle = 0, \forall r > 0$. Pertanto, si ricava che

$$E_n^{(r)} = \langle n | \hat{H}_1 | \psi_n^{(r-1)} \rangle \quad (3.1.7)$$

Questo significa che, avendo calcolato i termini dell'ordine 1, si possono ricavare tutti gli altri. Per il **secondo ordine**, infatti, ricordando che

$$\lambda | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} | m \rangle \frac{\langle m | \lambda \hat{H}_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}$$

si ottiene:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle \langle m | \hat{H}_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (3.1.8)$$

3.1.3 Normalizzazione

Gli stati $|\psi_n\rangle$ non sono normalizzati per aver scelto una diversa condizione di normalizzazione; assumendo, per esempio, che sia $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = Z_n$, per rinormalizzare gli stati, è sufficiente prendere $|\Psi_n\rangle = Z_n^{1/2} |\psi_n\rangle$.

Svolgendo il calcolo, si trova che:

$$\left(\langle \psi_n^{(0)} | + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | + \dots \right) \left(| \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda | \psi_n^{(1)} \rangle + \dots \right) = 1 + \lambda^2 \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \dots$$

Si nota che all'ordine λ , la normalizzazione è già verificata. Inserendo il risultato trovato, si conclude che il valore di Z_n all'ordine 2 (indicato con $Z_n^{(2)}$) è:

$$Z_n^{(2)} = 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} \quad (3.1.9)$$

OSSERVAZIONE 3.2. Sviluppando perturbativamente, la condizione di normalizzazione non necessita modifiche fintanto che non si arriva al secondo ordine.

3.1.4 Esempio – Sistema a due livelli

Si considera un sistema a due livelli in cui $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$. Come visto in esercizio 4.1, l' \hat{H} più generale sarà la più generale matrice Hermitiana¹:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & \lambda V_{12} \\ \lambda V_{21} & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

dove si è assunto che $V_{12} = V_{21}$, ma in generale sarebbe potuto valere anche $V_{12} = V_{21}^*$. Il motivo del nome degli elementi della forma matriciale è dovuto al fatto che l'Hamiltoniano si può riscrivere come

$$\hat{H} = \underbrace{a_0 \text{Id} + a_3 \sigma_3}_{\equiv \hat{H}_0} + \underbrace{a_1 \sigma_1}_{\lambda \hat{V}} \quad \hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_0^{(1)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix}, \quad \lambda \hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda V_{12} \\ \lambda V_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

con $a_0 = (E_1^{(0)} + E_2^{(0)})/2$, $a_1 = \lambda V_{12}$ e $a_3 = (E_1^{(0)} - E_2^{(0)})/2$. Si è assunto $E_1 > E_2$.

Gli autovalori sono dati da:

$$E_{\pm} = \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})^2}{4} + \lambda^2 V_{12}^2} \quad (3.1.10)$$

Assumendo λ molto piccolo, si può sviluppare il termine sotto radice; ricordando che $\sqrt{1+x} \simeq 1 + x/2 - x^2/8$, si trova

$$E_+ = E_1^{(0)} + \frac{\lambda^2 |V_{12}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \quad E_- = E_2^{(0)} - \frac{\lambda^2 |V_{12}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

Avendo, ora, sviluppato gli autovalori dell'Hamiltoniano per $\lambda \ll 1$, si possono confrontare con quanto previsto dalla teoria delle perturbazioni. Prendendo d'esempio E_+ , effettivamente $E_n^{(0)} = \epsilon_n$ perché, in E_+ , il termine di ordine 0 è proprio l'energia dell'Hamiltoniano non perturbato.

Si nota, poi, che $E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle$, in questo caso, è nullo perché la perturbazione è fuori diagonale; infatti, non vi è termine di ordine 1 in λ nell'espressione di E_+ .

Infine, per l'ordine 2, si deve trovare

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}$$

¹La perturbazione è unicamente fuori diagonale per assunzione.

il che coincide proprio con quanto riporta il termine di ordine 2 in E_+ .

3.1.5 Esempio – Oscillatore armonico

L'Hamiltoniano è

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2$$

A questo si aggiunge il termine perturbativo $\lambda\hat{H}_1 = \lambda\hat{q}$ (quindi della forma di un potenziale, vista la dipendenza dalle coordinate).

Per oscillatore armonico, si conosce $E_n^{(0)} = \epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, mentre dalla teoria delle perturbazioni si sa che

$$E_n^{(1)} = \langle n|\hat{q}|n\rangle \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|\hat{q}|n\rangle|^2}{\epsilon_m - \epsilon_n}$$

OSSERVAZIONE 3.3. Il primo ordine è sempre 0. Questo è dovuto al fatto che gli autostati dell'oscillatore armonico hanno parità ben definita, quindi in

$$\langle n|\hat{q}|n\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (\psi_n^{(0)})^* q \psi_n^{(0)} dq$$

gli $\psi_n^{(0)}$ hanno parità ben definita, quindi il loro prodotto è sempre pari, mentre la posizione è dispari, quindi l'integrale fa 0.

Si riscrive l'Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 + \lambda\hat{q} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(\hat{q} + \frac{\lambda}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2}$$

Si prende $\hat{Q} = \hat{q} + \lambda/m\omega^2$, che conserva le leggi di commutazione con \hat{P} , e si ottiene

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{Q}^2 - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2} \implies E_n = \hbar\omega(n + 1/2) - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2}$$

Ora che si è risolto esattamente il problema, si confronta la soluzione con quanto previsto dalla teoria delle perturbazioni. Si è già visto che il primo ordine perturbativo è nullo, quindi si calcola il termine del secondo ordine.

L'idea per il calcolo è di partire dalla definizione degli operatori di salita e

discesa e ricavare un'espressione di \hat{q} in termini di questi due; si ottiene

$$\hat{q} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

3.2 Teoria delle perturbazioni per spettri degeneri

Nel caso non-degenere, l'ordine 0 della perturbazione implicava $|\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$. Nel caso di degenerazione, si indicano gli stati di \hat{H}_0 come $|n, r\rangle$ dove r dà la degenerazione di n ; si ha, per definizione, $\hat{H}_0 |n, r\rangle = \epsilon_n |n, r\rangle$, con $\langle n, r | n, s \rangle = \delta_{rs}$. Lo stato all'ordine 0 si scrive, allora, come

$$|\psi_{n,r}^{(0)}\rangle = \sum_s c_{rs} |n, s\rangle \quad (3.2.1)$$

Si cercano i coefficienti c_{rs} . Al primo ordine in λ , si ha $E_{nr} = E_{nr}^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)}$ e $|\psi_{nr}\rangle = |\psi_{nr}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{nr}^{(1)}\rangle$. L'equazione del primo ordine perturbativo è, moltiplicando ambo i membri per $\langle ns|$:

$$\begin{aligned} \langle ns | (\hat{H}_0 - \epsilon_n) |\psi_{nr}^{(1)}\rangle &= \langle ns | (E_{nr}^{(1)} - \hat{H}_1) |\psi_{nr}^{(0)}\rangle \\ \Rightarrow 0 &= \langle ns | (E_{nr}^{(1)} - \hat{H}_1) \sum_{r'} c_{rr'} |nr'\rangle \\ \Rightarrow 0 &= \sum_{r'} [E_{nr} \delta_{sr'} - \langle ns | \hat{H}_1 | nr' \rangle] c_{rr'} \end{aligned}$$

da cui si ottiene l'equazione agli autovalori $M_{sr'} c_{rr'} = E_{nr}^{(1)} \delta_{sr'} c_{rr'}$. Questa permette di ottenere i coefficienti per gli stati all'ordine 0 e anche gli autovalori.

Immaginando di aver scelto in principio una base di autostati $|k\rangle$ che diagonalizza, all'interno della degenerazione, anche \hat{H}_1 . In termini di questi $|k\rangle$, tutta la trattazione precedente torna valida.

3.2.1 Esempio – Sistema a due livelli degeneri

Si considera il caso in cui

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \quad \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & v \\ v^* & 0 \end{pmatrix}$$

con $v \in \mathbb{C}, |v| \ll 1$. Si considera il problema agli autovalori $(\hat{H}_0 + \hat{H}_1) |\psi\rangle = E |\psi\rangle$, che si risolve da

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - E & v \\ v^* & \epsilon_2 - E \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0 \implies E^2 - (\epsilon_1 + \epsilon_2)E + (\epsilon_1\epsilon_2 - |v|^2) = 0$$

da cui

$$\implies E_{\pm} = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4|v|^2} \quad (3.2.2)$$

Nel caso di degenerazione, cioè $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$, non si hanno problemi in questa soluzione esatta: si trova $E_{\pm} = \epsilon \pm |v|$.

La formula perturbativa per il secondo ordine correttivo nell'energia è

$$E_n^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}$$

che porta a qualcosa della forma $|v|^2/(\epsilon_1 - \epsilon_2)$. Nel caso di degenerazione, questa non va più bene. Questo crea problemi anche nel caso in cui $|\epsilon_1 - \epsilon_2| \ll 1$.

Da continuare...

3.2.2 Soluzione operatoriale

Si riparte da capo, assumendo di avere Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$ e conoscere lo spettro di \hat{H}_0 , dato da $\hat{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$, ma non si fanno altre assunzioni. Di nuovo si trova che $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \implies (E_n - \hat{H}_0) |\psi_n\rangle = \lambda \hat{H}_1 |\psi_n\rangle$. Si definisce l'operatore

$$\hat{Q}_n := \sum_{r \neq n} |r\rangle \langle r| = 1 - |n\rangle \langle n| \quad (3.2.3)$$

che è un proiettore su tutti gli stati a parte n , il che giustifica la seconda uguaglianza. Visto che il \hat{Q}_n è scritto in termini degli autostati di \hat{H}_0 , si ha $[\hat{Q}_n, \hat{H}_0] = 0$.

Con la normalizzazione $\langle \psi_n | n \rangle = 1$, si può scrivere un generico autostato di \hat{H} come:

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \hat{Q}_n |\psi_n\rangle \quad (3.2.4)$$

Applicando \hat{Q}_n a sinistra di entrambi i membri dell'equazione di Shrödinger e usando il fatto che commuta con \hat{H}_0 , si trova che:

$$(E_n - \hat{H}_0) \hat{Q}_n |\psi_n\rangle = \hat{Q}_n \hat{H}_1 |\psi_n\rangle$$

La soluzione di questa si ottiene assumendo che l'operatore $(E_n - \hat{H}_0)$ non sia degenere; allora si può moltiplicare per il suo inverso e ottenere

$$\hat{Q}_n |\psi_n\rangle = (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_n \hat{H}_1 |\psi_n\rangle$$

Si definisce $\hat{R}_n = (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_n = \hat{Q}_n (E_n - \hat{H}_0)^{-1}$; allora:

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \hat{R}_n \hat{H}_1 |\psi_n\rangle \quad (3.2.5)$$

Questa riscrittura permette uno sviluppo perturbativo tramite serie di potenze.

3.2.3 Limite a spettro non-degnere

Si vuole studiare la trattazione della teoria delle perturbazioni che permette di capire cosa succede quando, in presenza di degenerazioni, si influenzano il sistema in modo da rimuoverle. Un esempio pratico di questo è legato all'atomo di idrogeno, il quale ha momento angolare conservato, legato alla simmetria per rotazioni. Applicando un campo (elettrico o magnetico) esterno, questa simmetria si rompe e si vuole capire come questo si manifesta in teoria delle perturbazioni.

Si parte sempre da $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$, con $\hat{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$ noto. Si cerca di risolvere $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$, assumendo in prima battuta che $|\psi_n\rangle = |n\rangle + O(\lambda)$. Questa assunzione era possibile unicamente quando \hat{H}_0 aveva spettro non-degenere, quindi non sembra utile alla trattazione; il caso in esame, però, prevede di mettersi in una situazione di spettro *quasi-degenere*, quindi, per il momento, si prenderà per buona.

L'equazione per \hat{H} si riscrive come $(E_n - \hat{H}_0) |\psi_n\rangle = \lambda \hat{H}_1 |\psi_n\rangle$. Poi si riprende l'operatore $\hat{Q}_n = \sum_{r \neq n} |r\rangle \langle r| = 1 - |n\rangle \langle n|$, che permette di scrivere $|\psi_n\rangle = |n\rangle + \hat{Q}_n |\psi_n\rangle$; inoltre, si ricorda che soddisfa $[\hat{Q}_n, \hat{H}_0] = 0$ perché \hat{Q}_n è costruito tramite autostati di \hat{H}_0 . Si userà la condizione di normalizzazione $\langle n | \psi_n \rangle = 1$.

OSSERVAZIONE 3.4. A volte, si potrebbe evitare di specificare λ affianco ad \hat{H}_1 , ma questi vanno sempre l'uno con l'altro. Si può, però, assumere che λ venga inglobato nella definizione di \hat{H}_1 , quindi, quando non scrive esplicitamente, lo si sottintende.

Si nota che

$$\begin{aligned}\hat{Q}_n(E_n - \hat{H}_0)|\psi_n\rangle &= \hat{Q}_n\hat{H}_1|\psi_n\rangle \\ \Rightarrow (E_n - \hat{H}_0)\hat{Q}_n|\psi_n\rangle &= \hat{Q}_n\hat{H}_1|\psi_n\rangle \\ \Rightarrow \hat{Q}_n|\psi_n\rangle &= (E_n - \hat{H}_0)^{-1}\hat{Q}_n\hat{H}_1|\psi_n\rangle\end{aligned}$$

Allora, definendo¹

$$\hat{R}_n = (E_n - \hat{H}_0)^{-1}\hat{Q}_n = \sum_{r \neq n} \frac{|r\rangle\langle r|}{E_n - \epsilon_r}$$

si può scrivere $|\psi_n\rangle = |n\rangle + \hat{R}_n\hat{H}_1|\psi_n\rangle$.

Il vantaggio di questa scrittura è che si può arrivare ad uno sviluppo per $|\psi_n\rangle$ perché il termine con \hat{H}_1 è piccolo:

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \hat{R}_n\lambda\hat{H}_1|n\rangle + \left(\hat{R}_n\lambda\hat{H}_1\right)^2|n\rangle + \dots = (1 - \hat{R}_n\lambda\hat{H}_1)^{-1}|n\rangle \quad (3.2.6)$$

dove il coefficiente $(1 - \hat{R}_n\lambda\hat{H}_1)^{-1}$, sviluppato con Taylor come sviluppo di $1/(1 - x)$ porta all'espressione dell'uguaglianza precedente.

In questo modo, si riscrive l'equazione iniziale applicando il bra $\langle n|$:

$$\begin{aligned}\langle n|(\hat{H}_0 - \lambda\hat{H}_1)|\psi_n\rangle &= E_n\langle n|\psi\rangle = E_n \\ \Rightarrow E_n &= \epsilon_n\langle n|\lambda\hat{H}_1|\psi_n\rangle\end{aligned}$$

dove si è usata la condizione di normalizzazione $\langle n|\psi_n\rangle = 1$. Inserendo lo sviluppo di $|\psi_n\rangle$:

$$E_n = \epsilon_n + \langle n|\lambda\hat{H}_1|n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|\lambda\hat{H}_1|m\rangle\langle m|\lambda\hat{H}_1|n\rangle}{E_n - \epsilon_m} \quad (3.2.7)$$

Per riottenere l'espressione del caso non-degenere, si deve sviluppare l' E_n al denominatore del secondo membro.

3.2.4 Esempio – Sistema a due livelli

Si scelgono

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \quad \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & v \\ v^* & 0 \end{pmatrix}$$

¹Nella seconda uguaglianza, si è semplicemente fatto agire \hat{H}_0 su $|r\rangle\langle r|$ nella definizione di \hat{Q}_n .

Il problema risolto esattamente si è già fatto in eq. 3.2.2:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4|v|^2}$$

Nel caso di degenerazione $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon \Rightarrow E_{\pm} = \epsilon \pm |v|$. L'approssimazione in eq. 3.2.7 porta $E_1 = \epsilon_1 + |v|^2/(E_1 - \epsilon_2)$, che è l'equazione esatta che si ottiene dal calcolo degli autovalori della matrice \hat{H} .

3.3 Atomo di idrogeno

Si assume che il protone rimanga fermo e si considera solo il moto dell'elettrone. Nel caso in cui si volesse risolvere senza questa approssimazione, ci si mette nel centro di massa e si deve considerare la massa ridotta. Si considera l'Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{k}{\hat{r}}, \quad k \sim e^2$$

Nella soluzione vista in §2.10.2, uno stato era descritto da $|n\ell m\rangle$, con $n = 1, 2, \dots$, $0 \leq \ell < n$ e $-m \leq \ell \leq m$. La degenerazione è data da $\sum_{\ell=0}^{n-1} 2\ell + 1 = n^2$. Includendo lo spin, che per l'elettrone è $\pm 1/2$, la base completa sarà data da $|n\ell m\rangle \otimes |s, s_z\rangle$, per cui la degenerazione complessiva è $2n^2$, avendo due valori di spin possibili.

3.3.1 Correzione relativistica

Dalla relatività ristretta, l'energia cinetica è:

$$K = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} - mc^2 \simeq \frac{p^2}{2m} - \frac{(p^2)^2}{8m^3c^2}$$

dove si toglie mc^2 per rendere tale energia confrontabile con l'energia cinetica non-relativistica. Lo sviluppo si è fatto per p piccolo. Per introdurre questa correzione nella trattazione dell'atomo di idrogeno, si considerano

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{k}{\hat{r}} \quad \hat{H}_k = -\frac{(\hat{p}^2)^2}{8m^3c^2}$$

L'operatore \hat{H}_k è invariante per rotazione, visto che $[\hat{L}, \hat{p}^2] = 0 \Rightarrow [\hat{L}, \hat{H}_k] = 0$ (come visto nella trattazione dell'atomo di idrogeno). Questo significa che i due operatori si possono diagonalizzare contemporaneamente.

Il primo ordine di correzione all'energia è $E_{n\ell m}^{(1)} = \langle n\ell m | \hat{H}_k | n\ell m \rangle$. Per calcolarlo, si può usare che $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m - k/\hat{r} \Rightarrow (\hat{p}^2)^2 = 4m^2 \left(\hat{H}_0 + k/\hat{r} \right)^2$, allora

$$\frac{(\hat{p}^2)^2}{8m^3c^2} = \frac{4m^2}{8m^3c^2} \left(\hat{H}_0 + \frac{k}{\hat{r}} \right)^2$$

Allora

$$\left\langle n\ell m \left| \hat{H}_0^2 + \hat{H}_0 \frac{k}{\hat{r}} + \frac{k}{\hat{r}} \hat{H}_0 + \frac{k^2}{\hat{r}^2} \right| n\ell m \right\rangle = \left(E_{n\ell m}^{(0)} \right)^2 + 2E_{n\ell m}^{(0)} \left\langle n\ell m \left| \frac{k}{\hat{r}} \right| n\ell m \right\rangle + \left\langle n\ell m \left| \frac{k^2}{\hat{r}^2} \right| n\ell m \right\rangle$$

Gli altri elementi di matrice si calcolano per conto diretto, cioè svolgendo $\int \psi_{n\ell m}^*(r, \theta, \varphi) \frac{k}{r} \psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) d^3x$. Ricordando che $E_{n\ell m}^{(0)} = -mk^2/(2n^2)$ e completando il calcolo, si trova:

$$E_{n\ell m}^{(1)} = -\frac{E_{n\ell m}^{(0)}}{2mc^2} \left[-3 + \frac{4n}{\ell + 1/2} \right] \quad (3.3.1)$$

3.3.2 Dipendenza dallo spin

Si vuole studiare l'atomo di idrogeno nel caso di termine di interazione $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$. Introducendo la dipendenza dallo spin nell'atomo di idrogeno, gli stati del sistema si potranno scrivere come $|n\ell m\rangle \otimes |ss_z\rangle$. Questa base di autostati è legata, rispettivamente, agli operatori $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$; visto che il termine $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$ non è diagonale in questa base, si vuole passare a quella fornita da $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$.

OSSERVAZIONE 3.5. Nel seguito, si tralascerà n negli stati perché rimane comune a entrambe le basi.

Tale passaggio di base avviene tramite i coefficienti di Clebsch-Gordan $C_{J_1 J_2 m_1 m_2}^{JM}$:

$$|J_1 J_2 JM\rangle = \sum_{m_1, m_2} |J_1 J_2 m_1 m_2\rangle \langle K_1 K_2 m_1 m_2 | J_1 J_2 JM \rangle \equiv \sum_{m_1, m_2} C_{J_1 J_2 m_1 m_2}^{JM} |J_1 J_2 m_1 m_2\rangle$$

Si ricorda che, essendo questi coefficienti relativi ad una trasformazione unitaria, devono soddisfare le seguenti proprietà:

$$\sum_{m_1, m_2} C_{J_1 J_2 m_1 m_2}^{JM} C_{J_1 J_2 m_1' m_2'}^{J'M'} = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad \sum_{JM} C_{J_1 J_2 m_1 m_2}^{JM} C_{J_1 J_2 m_1' m_2'}^{JM} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}$$

Visto che $J_z = J_{1,z} + J_{2,z}$, perché questi coefficienti siano non-nulli devono soddisfare $m_1 + m_2 = M$ e, inoltre, deve essere $|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2$ e $J_1 + J_2 + J \in \mathbb{Z}$.

In questo caso particolare, si ha:

$$|\ell s J M\rangle = \sum_{m, s_z} |\ell s m s_z\rangle \langle \ell s m s_z | \ell s J M\rangle$$

Visto che ci si mette nel caso di spin 1/2 e si ha $m + s_z = M$, si può riscrivere questa operazione come somma solamente su s_z :

$$\left| \ell \frac{1}{2} J M \right\rangle = \sum_{s_z} C_{\ell, \frac{1}{2}, M-s_z, s_z}^{JM} \left| \ell, \frac{1}{2}, M-s_z, s_z \right\rangle$$

Scrivendo $J = \ell + 1/2$, si ha:

$$\begin{aligned} W_{\ell}^{\ell+\frac{1}{2}, M}(\theta, \varphi) &= C_{\ell, \frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\ell+\frac{1}{2}, M} \underbrace{\left| \ell, M-\frac{1}{2} \right\rangle}_{Y_{\ell, M-\frac{1}{2}}} \otimes \underbrace{\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle}_{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^{\top}} + C_{\ell, \frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\ell+\frac{1}{2}, M} \underbrace{\left| \ell, M+\frac{1}{2} \right\rangle}_{Y_{\ell, M+\frac{1}{2}}} \otimes \underbrace{\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle}_{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^{\top}} \\ &= (2\ell+1)^{-1/2} \begin{bmatrix} (\ell+M+\frac{1}{2})^{1/2} Y_{\ell, M-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ (\ell-M+\frac{1}{2})^{1/2} Y_{\ell, M+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Analogamente:

$$W_{\ell}^{\ell-\frac{1}{2}, M}(\theta, \varphi) = (2\ell+1)^{-1/2} \begin{bmatrix} -(\ell-M+\frac{1}{2})^{1/2} Y_{\ell, M-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ (\ell+M+\frac{1}{2})^{1/2} Y_{\ell, M+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{bmatrix} \quad (3.3.3)$$

con $|\ell - s| \leq J \leq \ell + s$. Queste funzioni W_{ℓ}^{JM} sono normalizzate, cioè

$$\int \left(W_{\ell}^{JM} \right)^{\dagger} W_{\ell'}^{J'M'} = \delta_{\ell\ell'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'}$$

e permettono di ricavare i nuovi autostati come

$$\Psi_{n\ell JM}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) W_{\ell}^{JM}(\theta, \varphi) \quad (3.3.4)$$

ESERCIZIO 3.1.

Si considerano gli stati relativi a $\ell = 0, J = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2}$ e $\ell = 1, J = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2}$ e si vuole, in entrambi i casi, calcolare la probabilità che lo stato sia nello spin up, cioè $S_z = \frac{1}{2}$. **Da fare!**

Svolgimento. Nel primo caso è 1, nel secondo caso 1/3 (lezione 40 1:05:00). ♠

3.4 Teoria delle perturbazioni dipendente dal tempo

Si considera $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t)$, conoscendo $\hat{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$ che si possono usare come base completa. Usando questa:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-i\epsilon_n t} |n\rangle$$

dove se λ fosse stato nullo, allora gli $a_n(t)$ sarebbero stati dei coefficienti costanti. Prendendo, per pertinenza con l'essenza della teoria delle perturbazioni, $\lambda \ll 1$, ci si aspetta che $\dot{a}_n(t) \ll 1$, cioè che gli $a_n(t)$ abbiano una dipendenza debole dal tempo.

Inserendo lo stato $|\psi(t)\rangle$ con lo sviluppo stabilito sopra all'interno dell'equazione di Shrödinger $i\partial_t |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t)) |\psi(t)\rangle$, si trova:

$$\begin{aligned} \sum_n [i\dot{a}_n(t) + \epsilon_n a_n(t)] e^{-i\epsilon_n t} |n\rangle &= \sum_n \epsilon_n a_n(t) e^{-i\epsilon_n t} |n\rangle + \lambda \sum_n a_n(t) e^{-i\epsilon_n t} \hat{H}_1(t) |n\rangle \\ \Rightarrow \sum_n i\dot{a}_n(t) e^{-i\epsilon_n t} |n\rangle &= \lambda \sum_n a_n(t) e^{-i\epsilon_n t} \hat{H}_1(t) |n\rangle \end{aligned}$$

Si applica $\langle m|$ (facente parte della base completa fornita da \hat{H}_0 , quindi è un suo autostato) per ottenere:

$$\sum_n \langle m| i\dot{a}_n(t) e^{-i\epsilon_n t} |n\rangle = i\dot{a}_m(t) e^{-i\epsilon_m t} = \lambda \sum_n a_n(t) e^{-i\epsilon_n t} \langle m| \hat{H}_1(t) |n\rangle$$

cioè:

$$i\dot{a}_m(t) = \lambda \sum_n a_n(t) e^{i\omega_{nm}t} \langle m| \hat{H}_1(t) |n\rangle \quad (3.4.1)$$

con $\omega_{nm} = \epsilon_m - \epsilon_n$ (ottenuto dividendo per $e^{-i\epsilon_m t}$). Questa si può risolvere perturbativamente prendendo $a_k(t) = a_k^{(0)} + \lambda a_k^{(1)}(t) + \dots$, da cui

$$i\dot{a}_m^{(1)}(t) = \lambda \sum_n a_n^{(0)} e^{i\omega_{nm}t} \langle m| \hat{H}_1(t) |n\rangle \quad (3.4.2)$$

dove l'aver preso $a_n^{(0)}$ è legato alla consistenza dello sviluppo al primo ordine, avendo già un λ a moltiplicare.

4 ESERCITAZIONI

4.1 Complementi di teoria

4.1.1 Entropia di entanglement

È possibile quantificare la purezza di uno stato a seconda di quando $\text{Tr } \rho^2$ è vicina a 1. Questo viene fatto tramite **entropia di entanglement**:

$$S = -\ln \left[\text{Tr} \left(\rho^{(1)} \right)^2 \right] \quad (4.1.1)$$

Più in generale, si definisce

$$S_\alpha = \frac{1}{1-\alpha} \ln \left[\text{Tr} \left(\rho^{(1)} \right)^\alpha \right] \quad (4.1.2)$$

Si può anche definire l'entropia di von Neumann:

$$S_{\text{VN}} = -\text{Tr} \left(\rho^{(1)} \ln \rho^{(1)} \right) \quad (4.1.3)$$

4.1.2 Funzione di una matrice

Si è appena usato $\ln \rho$, con ρ matrice. Per capire cosa significa, si prende una matrice M hermitiana e una sua funzione $F(M)$ è definita come:

$$F(M) = U F(\lambda_i) U^{-1} \quad (4.1.4)$$

dove U è la matrice che diagonalizza M , i λ_i sono i suoi autovalori e $F(\lambda_i)$ è la matrice in cui la funzione F agisce sugli autovalori della matrice.

Praticamente, se $F(M) = M^3$ per esempio, si ha:

$$F(M) = U \begin{pmatrix} \lambda_1^3 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_2^3 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} U^{-1}$$

Questo significa che si applica F su una matrice diagonale dove l'operazione è ben definita e poi si ritorna alla rappresentazione originaria della matrice tramite la matrice U che è quella che diagonalizza M , cioè che la porta nella rappresentazione in cui è diagonale.

4.1.3 Evoluzione temporale di stati impuri

Stati impuri che si formano dall'interazione di più sistemi mantengono la loro impurità anche quando si blocca l'interazione. Per dimostrarlo, sia $\rho^{(1)}(0)$ la matrice densità di uno stato entangled, cioè tale che $\text{Tr}(\rho^{(1)}(0))^2 < 1$. Se a $t = 0$ si blocca l'interazione, $\forall t > 0$, $\text{Tr}(\rho^{(1)}(t))^2 < 1$:

$$\text{Tr}(\rho^{(1)}(t))^2 = \text{Tr}\left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1 t} \rho^{(1)}(0) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1 t}\right)^2 = \text{Tr}\left(\rho^{(1)}(0) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1 t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1 t}\right)^2 = \text{Tr}(\rho^{(1)}(0))^2 < 1$$

dove si è usata la proprietà della traccia per cui $\text{Tr} AB = \text{Tr} BA$.

4.1.4 Teoria generica sui sistemi composti

Si considerano due sistemi 1, 2 e si cerca di caratterizzare gli stati del sistema globale 1 + 2. Si indicano con $\hat{A}^{(1)}$ gli operatori hermitiani del sistema 1 e con $\hat{B}^{(2)}$ quelli del 2, cioè, tali che $\hat{A}^{(1)} |a_n\rangle = a_n |a_n\rangle$, con a_n autostati di $\hat{A}^{(1)}$ e che $\hat{B}^{(2)} |b_m\rangle = b_m |b_m\rangle$ ¹.

Lo spazio di Hilbert di 1+2, a partire dalle basi fornite dagli operatori $\hat{A}^{(1)}$, $\hat{B}^{(2)}$ per 1 e 2 rispettivamente, è ottenuto tramite prodotto vettore:

$$|a_n b_m\rangle = |a_n\rangle^{(1)} \otimes |b_m\rangle^{(2)} \quad (4.1.5)$$

L'azione di un operatore di uno dei due spazi su un elemento di base dello spazio completo agisce solo sulla componente proveniente dallo stesso spazio; ad esempio

$$\hat{A}^{(1)} |a_n b_m\rangle = \hat{A}^{(1)} |a_n\rangle^{(1)} \otimes |b_m\rangle^{(2)} = (\hat{A}^{(1)} |a_n\rangle) \otimes |b_m\rangle^{(2)}$$

Di fatto, si ha $[\hat{A}^{(1)}, \hat{B}^{(2)}] = 0$.

Il generico stato ottenuto da questa base sarà:

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |a_n\rangle^{(1)} \otimes |b_m\rangle^{(2)}$$

Dato \hat{R} generico operatore, si vuole calcolare $\langle\psi|\hat{R}|\psi\rangle \equiv \text{tr} \rho \hat{R}$, con $\rho = |\psi\rangle \langle\psi|$. Rinominando con $|nm\rangle = |n\rangle \otimes |m\rangle$ un elemento di base dello spazio completo,

¹Si assume base di autovettori discreta per semplicità e si assume, inoltre, assenza di degenerazione.

si può scrivere ρ in forma matriciale come

$$\rho_{nm,n'm'} = \langle nm|\psi\rangle\langle\psi|n'm'\rangle \implies \rho = \sum_{n,m,n',m'} |nm\rangle \rho_{n,m,n',m'} \langle n'm'| = |\psi\rangle\langle\psi|$$

Allo stesso modo, si rappresenta in forma matriciale l'operatore \hat{R} :

$$R_{nm,n'm'} = \langle nm|\hat{R}|n'm'\rangle$$

A questo punto

$$\langle\psi|\hat{R}|\psi\rangle = \text{tr } \rho\hat{R} = \sum_{n,m,n',m'} \langle nm|\rho|n'm'\rangle \langle n'm'|\hat{R}|nm\rangle = \sum_{n,m,n',m'} \rho_{nm,n'm'} R_{nm,n'm'}$$

Limitando l'azione dell'operatore \hat{R} solamente allo stato 1, cioè $\hat{R} \rightarrow \hat{R}^{(1)}$, l'espressione sopra si modifica come segue:

$$\begin{aligned} \text{tr } \rho\hat{R}^{(1)} &= \sum_{n,m,n',m'} \langle nm|\rho|n'm'\rangle \langle n'm'|\hat{R}^{(1)}|nm\rangle = \sum_{n,m,n',m'} \langle nm|\rho|n'm'\rangle \langle n'|\hat{R}^{(1)}|n\rangle \overbrace{\langle m'|m\rangle}^{=\delta_{mm'}} \\ &= \sum_{n,n'} \sum_m \underbrace{\langle nm|\rho|n'm\rangle}_{\equiv \rho^{(1)}} \langle n'|\hat{R}^{(1)}|n\rangle \end{aligned}$$

visto che $\hat{R}^{(1)}$ agisce solo su 1, con $\rho^{(1)}$ matrice densità limitata allo spazio 1. Si capisce se il sistema 1 è isolato se $\text{tr } [\rho^{(1)}]^2 = 1$.

OSSERVAZIONE 4.1. Nel passaggio da ρ a $\rho^{(1)}$ o $\rho^{(2)}$ si perdono informazioni sul sistema globale: $\rho^{(i)}$ permette di studiare i sottosistemi singolarmente, ma non contiene l'informazione riguardante la comunicazione tra i vari sottosistemi contenuta, invece, in ρ .

Si immagina, ora, di mantenere attiva l'interazione fra due sistemi 1, 2 per $t < t_0$; in questa frazione di tempo, l'Hamiltoniano complessivo è dato da $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}$. Immaginando, a $t = t_0$, di rimuovere l'interazione e di continuare a studiare unicamente l'interazione del sistema 1, il nuovo Hamiltoniano è semplicemente \hat{H}_1 , quindi l'evoluzione temporale è ottenuta tramite $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1(t-t_0)}$, $t > t_0$:

$$\rho^{(1)}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1(t-t_0)} \rho^{(1)}(t=t_0) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1(t-t_0)} \quad (4.1.6)$$

dove si usa la condizione iniziale di $\rho^{(1)}(t = t_0) = \text{tr}_2 \rho(t_0)$ ¹, cioè la condizione del sistema 1 poco prima della fine dell'interazione.

4.1.5 Prodotto tensore fra matrici

Il prodotto tensore tra due matrici, rispettivamente di dimensioni $m \times n$ e $p \times q$, restituisce una matrice di dimensioni $pm \times qn$ definita come:

$$A \otimes B \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} a_{11}B & \cdots & a_{1n}B \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}B & \cdots & a_{mn}B \end{pmatrix} \quad (4.1.7)$$

dove ogni prodotto $a_{ij}B$ è blocco dato dal prodotto della matrice B per lo scalare a_{ij} .

4.2 Sistemi a due livelli

4.2.1 Generalità sui sistemi a due livelli

Le matrici di Pauli sono:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.2.1)$$

Queste soddisfano le seguenti proprietà:

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \sigma_i^\dagger & \sigma_i^2 &= \text{Id} & [\sigma_i, \sigma_j] &= 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \\ \sigma_i\sigma_j &= \delta_{ij}\text{Id} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k & \text{tr } \sigma_i &= 0 \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Le matrici Hermitiane 2×2 formano uno spazio vettoriale quadridimensionale sui reali e la forma più generale di una matrice Hermitiana si può scrivere tramite le matrici di Pauli:

$$\begin{aligned} A &= \begin{pmatrix} a & c + id \\ c - id & b \end{pmatrix}, \quad a, c, b, d \in \mathbb{R} \\ A &= a_0 \text{Id} + \sum_{i=1}^3 a_i \sigma_i, \quad a_j \in \mathbb{R}, \quad j = 0, 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

¹Si traccia via 2 dalla matrice densità completa.

Un sistema a due livelli prende stati in uno spazio di Hilbert bidimensionale a coefficienti su \mathbb{C} . Una possibile base completa è:

$$\mathcal{B} = \left\{ |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (4.2.4)$$

Lo stato più generale del sistema si scrive, tramite la base scelta, come

$$|\psi\rangle = a_+ |+\rangle + a_- |-\rangle$$

dove $|a_+|^2 + |a_-|^2 \stackrel{!}{=} 1$ per la condizione di normalizzazione.

La matrice densità associata allo stato $|\psi\rangle$ è scritta, in forma operatoriale, come $\rho_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$. La matrice densità soddisfa le seguenti proprietà:

$$\rho = \rho^\dagger \quad \text{tr } \rho = 1 \quad \rho^2 = \rho \quad (4.2.5)$$

dove l'ultima ($\rho^2 = \rho$) è verificata unicamente per stati puri. Se $|i\rangle, |j\rangle$ sono elementi di base, la matrice densità si può rappresentare anche in forma matriciale come

$$\rho_{ij} = \langle i | \rho_\psi | j \rangle \implies \rho_\psi = |i\rangle \rho_{ij} \langle j| \quad (4.2.6)$$

Si nota che l'operatore $\hat{M} = \sigma_3$ è tale per cui

$$M_{ij} = \langle i | \hat{M} | j \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_3$$

come si è scelta la base.

È possibile calcolare il valore di aspettazione di un osservabile \hat{O} su uno stato generico (anche non puro) usando la matrice densità tramite la relazione $\langle \hat{O} \rangle = \text{tr } \rho \hat{O}$.

ESERCIZIO 4.1.

Scrivere il più generale Hamiltoniano per un sistema a due livelli.

Svolgimento. Un Hamiltoniano deve essere un operatore Hermitiano, quindi si usa l'espressione della più generale matrice Hermitiana 2×2 riportata in eq.

4.2.3. ♠

ESERCIZIO 4.2.

Scrivere il più generale Hamiltoniano che ha $|+\rangle, |-\rangle$ come autostati.

Svolgimento. Partendo dall'espressione di \hat{H} in eq. 4.2.3, si impone che $|+\rangle$ e $|-\rangle$ siano autostati:

$$\begin{pmatrix} a & c+id \\ c-id & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ c-id \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \lambda_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \iff c-id=0$$

$$\begin{pmatrix} a & c+id \\ c-id & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c+id \\ b \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \lambda_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \iff c+id=0$$

Quindi si richiede $c = d = 0$. Questo significa che la più generale espressione di \hat{H} che abbia $|+\rangle$, $|-\rangle$ come autostati è:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix} = a_0 \text{Id} + a_3 \sigma_3 \quad (4.2.7)$$

dove a_0 e a_3 scelti in modo tale che sulla diagonale escano a, b . ♠

ESERCIZIO 4.3.

Calcolare la matrice densità $\rho_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ per gli stati

- $|\psi\rangle = |+\rangle$;
- $|\psi\rangle = |-\rangle$;
- $|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$.

Svolgimento. Se $|\psi\rangle = |+\rangle$, allora $\rho_+ = |+\rangle\langle+|$, il che significa che, per l'ortonormalità degli elementi di base, vale

$$\rho_+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Analogamente si trova ρ_- . Se $|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$, invece, si ha

$$\begin{aligned} \langle+| (a|+\rangle + b|-\rangle) \rangle (\langle+| a^* + \langle-| b^*) |+\rangle &= |a|^2 & \langle+|\rho_\psi|-\rangle &= ab^* \\ \langle-| (a|+\rangle + b|-\rangle) \rangle (\langle+| a^* + \langle-| b^*) |-\rangle &= |b|^2 & \langle-|\rho_\psi|+\rangle &= a^*b \\ \Rightarrow \rho_{ij} &= \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^* \\ a^*b & |b|^2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

In quest'ultimo caso, si nota che $|\psi\rangle$ è normalizzato $\Rightarrow |a|^2 + |b|^2 = 1 \Rightarrow \text{tr } \rho = 1$.

Inoltre $\rho = \rho^+$ e

$$\rho^2 = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^* \\ a^*b & |b|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^* \\ a^*b & |b|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |a|^4 + |a|^2|b|^2 & |a|^2ab^* + ab^*|b|^2 \\ a^*b(|a|^2 + |b|^2) & |a|^2|b|^2 + |b|^4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^* \\ a^*b & |b|^2 \end{pmatrix} = \rho$$

♠

ESERCIZIO 4.4.

Scrivere la più generale matrice densità. NOTA: le proprietà più generali sono quelle per stati qualsiasi, non necessariamente puri, quindi $\text{tr } \rho = 1$, $\rho = \rho^+$ e $\text{tr } \rho^2 \leq 1$.

Svolgimento. Facendo uso della più generale espressione di una matrice Hermitiana riportata in eq. 4.2.3, si ha il punto di partenza

$$\rho_{ij} = a_0 \text{Id} + \sum_{i=1}^3 a_i \sigma_i$$

Visto che deve risultare $\text{tr } \rho = 1$, si deve avere $a_0 + a_3 + a_0 - a_3 = 2a_0 \stackrel{!}{=} 1$, quindi $a_0 = 1/2$.

Infine, si calcola ρ^2 per imporre $\text{tr } \rho^2 \leq 1$, ricordando che $\sigma_i^2 = 1$. Per farlo, si nota che, ridefinendo a_i , $i = 1, 2, 3$ in modo che $\rho = \frac{1}{2} (\text{Id} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma})$, si trova¹:

$$\rho^2 = \frac{1}{4} (\text{Id} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\text{Id} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}) = \frac{1+a^2}{4} \text{Id} + \frac{1}{2} \vec{a} \cdot \vec{\sigma}$$

Si nota che ρ descrive uno stato puro $\iff a^2 = 1$, per cui si verifica $\rho = \rho^2$. In generale, visto che $\text{tr } \sigma_i = 0$, si ha $\text{tr } \rho^2 = \frac{1+a^2}{2} \leq 1 \iff a^2 \leq 1$. L'espressione più generica per la matrice densità è:

$$\rho = \frac{1}{2} (\text{Id} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma})$$

con $a^2 \leq 1$.

♠

ESERCIZIO 4.5.

Calcolare il valore di aspettazione $\hat{M} = \sigma_3$ su uno stato generico individuato da $\rho = \frac{1}{2} (\text{Id} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma})$.

¹La seconda uguaglianza è da dimostrare.

Svolgimento. Per conto diretto:

$$\text{Tr } \rho \hat{O} = \sum_i \rho_{ii} M_{ii} = \frac{1}{2} (1 + a_3) M_{11} + \frac{1}{2} (1 - a_3) M_{22} = \frac{1}{2} (1 + a_3) - \frac{1}{2} (1 + a_3) = a_3$$

Più efficientemente, si sarebbe potuto notare che, visto che $\text{Tr } \sigma_i = 0$:

$$\text{Tr} \left[\frac{1}{2} (\text{Id} + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}) \sigma_3 \right] = \text{Tr} \frac{1}{2} a_3 \sigma_3^2 = \text{Tr} \frac{1}{2} a_3 \text{Id} = a_3$$

♠

ESERCIZIO 4.6.

Scrivere la più generale ρ tale per cui $\langle \hat{M} \rangle = 0$.

Svolgimento. Dall'esercizio precedente, si ricava la condizione $a_3 = 0$; allora la ρ più generica è:

$$\rho = \frac{1}{2} (\text{Id} + a_1 \sigma_1 + a_2 \sigma_2)$$

♠

ESERCIZIO 4.7.

Trovare il più generico stato puro $|\psi\rangle$ tale per cui $\langle \psi | \hat{M} | \psi \rangle = 0$.

Svolgimento. Prendendo $|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$, con $|a|^2 + |b|^2 = 1$, si ha

$$\langle \psi | \hat{M} | \psi \rangle = \langle \psi | \sigma_3 | \psi \rangle = |a|^2 - |b|^2$$

Quindi si deve imporre $|a|^2 = |b|^2$. Dalla condizione di normalizzazione, si ottiene che deve essere $|a|^2 = 1/2$, quindi, in generale:

$$|\psi\rangle = e^{i\theta} \left(\frac{|+\rangle + e^{i\varphi} |-\rangle}{\sqrt{2}} \right)$$

ha $\langle \hat{M} \rangle = 0$.

♠

4.2.2 Sistema di qubit

Si considera un singolo sistema di due qubit. Come base si usano autovettori di σ_3 , ossia

$$\left\{ |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Si considera l'Hamiltoniano

$$\hat{H} = \text{Id} + \sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Gli autovalori di questa sono $\epsilon_1 = 0$ e $\epsilon_2 = 2$ perché ha determinante 0 ($\Rightarrow \epsilon_1 = 0$) e la traccia è conservata, quindi l'altro autovalore deve essere 2. I relativi autovettori normalizzati sono:

$$|\epsilon_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \quad |\epsilon_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle)$$

A questo punto, un generico stato si può scrivere come:

$$|\psi\rangle = a |\epsilon_1\rangle + b |\epsilon_2\rangle = \bar{a} |1\rangle + \bar{b} |2\rangle$$

Volendo studiare sua evoluzione temporale, conviene usare la base delle autoenergie perché gli autovettori di \hat{H} sono stazionari; di fatto:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} [a |\epsilon_1\rangle + b |\epsilon_2\rangle] = a e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_1 t} |\epsilon_1\rangle + b e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_2 t} |\epsilon_2\rangle \quad (4.2.8)$$

OSSERVAZIONE 4.2. Risulta più comodo usare la base degli autostati di \hat{H} perché $[\hat{H}, \sigma_3] \neq 0$ perché $[\sigma_1, \sigma_3] = -2i\sigma_2$, il che vuol dire che σ_3 e \hat{H} non hanno base comune.

Ora si assume che $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$. Volendo scrivere evoluzione temporale in termini delle autoenergie, si scrive $|1\rangle$ in termini di $|\epsilon_1\rangle$ e $|\epsilon_2\rangle$:

$$\frac{1}{2} |\epsilon_1\rangle + \frac{1}{2} |\epsilon_2\rangle = \frac{1}{2} (|1\rangle - |2\rangle) + \frac{1}{2} (|1\rangle + |2\rangle) = |1\rangle \equiv |\psi(t=0)\rangle$$

cioè $a = b = 1/\sqrt{2}$. Sostituendo questi in eq. 4.2.8, si ottiene l'evoluzione temporale per $|\psi(t)\rangle$. Considerando σ_3 come osservabile, si vuole vedere il suo valore medio a $t = 0$ nello stato $|\psi\rangle$, quindi si calcola

$$\langle \psi(0) | \sigma_3 | \psi(0) \rangle \equiv \langle 1 | \sigma_3 | 1 \rangle = 1$$

Ora, più in generale, si calcola $\langle \psi(t) | \sigma_3 | \psi(t) \rangle$. Per farlo, conviene esprimere

$|\psi(t)\rangle$ in termini di $|1\rangle, |2\rangle$:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_1 t} |\epsilon_1\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_2 t} |\epsilon_2\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_1 t} \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) + e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_2 t} \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_1 t} + e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_2 t} \right) |1\rangle + \left(e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_2 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_1 t} \right) |2\rangle \right] \equiv a(t) |1\rangle + b(t) |2\rangle \end{aligned}$$

Visto che $\sigma_3 |1\rangle = |1\rangle$, mentre $\sigma_3 |2\rangle = -|2\rangle$, si ha $\langle \psi(t) | \sigma_3 | \psi(t) \rangle = |a(t)|^2 - |b(t)|^2$, dove

$$\begin{aligned} |a(t)|^2 &= \frac{1}{4} \left[2 + e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_2 - \epsilon_1)t} \right] = \frac{1}{2} \left[1 + \cos \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\hbar} t \right] \\ |b(t)|^2 &= \frac{1}{2} \left[1 - \cos \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\hbar} t \right] \\ \Rightarrow \langle \psi(t) | \sigma_3 | \psi(t) \rangle &= |a(t)|^2 - |b(t)|^2 = \cos \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\hbar} t \end{aligned}$$

4.2.3 Sistema di due qubit interagenti

Per $a = 1, 2$ (a seconda di quale sistema di qubit si considera), si individua l'operatore

$$\hat{M}_a = \sigma_3^{(a)}, \quad \text{con } \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Questo fornisce base per il sistema a data da $|1\rangle^{(a)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|2\rangle^{(a)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Si indica con $|k\rangle$, $k = 1, 2, 3, 4$ la base completa dello spazio di Hilbert dei due sistemi di qubit, cioè:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)} ; |2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)} \\ |3\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)} ; |4\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)} \end{aligned} \tag{4.2.9}$$

Si studia il sistema sotto l'Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{4} \left(\vec{\sigma}^{(1)} + \vec{\sigma}^{(2)} \right)^2 = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}$$

con $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$, dove la seconda uguaglianza è ottenuta dal fatto che, per una generica matrice di Pauli, vale $\sigma_i^2 = \text{Id} \Rightarrow \vec{\sigma}^2 = 3 \text{Id}^1$.

Il prossimo passo è scrivere \hat{H} in forma matriciale in modo da poterne calcolare gli autovalori. Quindi se $|q\rangle, |k\rangle$ sono elementi della base dello spazio completo, si calcola $H_{qk} = \langle q|\hat{H}|k\rangle$, che sarà una matrice 4×4 . Si ha:

$$H_{qk} = \frac{3}{2} \overbrace{\langle q|\text{Id}^{(1)} \otimes \text{Id}^{(2)}|k\rangle}^{\equiv \langle q|k\rangle = \delta_{qk}} + \frac{1}{2} \langle q|\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}|k\rangle = \frac{3}{2} \delta_{qk} + \frac{1}{2} \langle q|\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}|k\rangle$$

Si nota che

$$\langle q|\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}|k\rangle = \langle i|^{(1)} \langle j|^{(2)} \vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)} |i'\rangle^{(1)} |j'\rangle^{(2)} = \langle i|\vec{\sigma}^{(1)}|i'\rangle \cdot \langle j|\vec{\sigma}^{(2)}|j'\rangle$$

dove si è sottinteso il prodotto tensore, con $i, i', j, j' = 1, 2$. Svolgendo il calcolo, si trova

$$H_{qk} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Da questa rappresentazione, si vede che gli elementi di base $|1\rangle, |4\rangle$ sono auto-stati con autovalore 2; considerando il blocco centrale e ricordando autovalori e autovettori trovati in §4.2.2, si ha:

$$\begin{aligned} \lambda = 2 : & \left\{ |\epsilon_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\epsilon_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, |\epsilon_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \right\} \\ \lambda = 0 : & |\epsilon_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

¹Il risultato $3/2$ in \hat{H} deriva dal fatto che, nonostante $[\vec{\sigma}^{(1)}]^2 = 3 \text{Id}^{(1)}$, in realtà un generico operatore $\hat{A}^{(1)}$, cioè agente solo su 1, equivale a $\hat{A}^{(1)} \otimes \text{Id}^{(2)}$. Nelle parentesi tonde di \hat{H} , si avrebbe

$$\hat{H} = \frac{1}{4} \left(3 \text{Id}^{(1)} \otimes \text{Id}^{(2)} + 3 \text{Id}^{(1)} \otimes \text{Id}^{(2)} + 2 \vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)} \right)$$

da cui il $3/2$, che è sarebbe più correttamente da moltiplicare per $\text{Id}^{(1)} \otimes \text{Id}^{(2)}$, ma si sottintende per non appesantire la notazione.

OSSERVAZIONE 4.3. In questo caso, si ha una degenerazione pari a 3; la presenza di degenerazione non permette di distinguere, dal punto di vista energetico, i vari stati perché una misura di energia restituisce lo stesso valore (autoenergia) per tre stati.

È necessario trovare un'altra base che permetta di avere autovalori dell'energia diversi, quindi bisogna trovare un altro operatore, che commuta con l'Hamiltoniano, e che non abbia degenerazione nello spettro.

Si studia l'operatore

$$\hat{S}_3 = \frac{1}{2} (\sigma_3^{(1)} + \sigma_3^{(2)}) \quad (4.2.11)$$

e si vede se riesce a distinguere gli autostati. Intanto si verifica che commuta con \hat{H} ; per farlo, si osserva che, definendo $\hat{S}_i = \frac{1}{2} (\sigma_i^{(1)} + \sigma_i^{(2)})$, si ha $\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \hat{S}_i^2$. Visto che $[\hat{S}_i, \hat{S}_3] = i\epsilon_{i3k}\hat{S}_k$ ¹, allora² $[\hat{S}_i^2, \hat{S}_3] = i\epsilon_{i3k}(\hat{S}_i\hat{S}_k + \hat{S}_k\hat{S}_i)$. Quindi:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{S}_3] &= i \sum_{i,k} \epsilon_{i3k} (\hat{S}_i\hat{S}_k + \hat{S}_k\hat{S}_i) \\ &= i \sum_{i,k} \epsilon_{k3i} (\hat{S}_i\hat{S}_k + \hat{S}_k\hat{S}_i) \implies [\hat{H}, \hat{S}_3] = 0 \\ &= -i \sum_{i,k} \epsilon_{i3k} (\hat{S}_i\hat{S}_k + \hat{S}_k\hat{S}_i) \end{aligned}$$

Andando a calcolare $\langle \epsilon_i | \hat{S}_3 | \epsilon_i \rangle$ con gli $|\epsilon_i\rangle$ definiti in eq. 4.2.10, si trova $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = 1$, $\epsilon_2 = -1$ e $\epsilon_3 = 0$, quindi ha risolto la degenerazione osservata prima.

Ora si considera in particolare lo stato fondamentale $|\epsilon_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|12\rangle - |21\rangle)$ ³. Si vuole guardare lo stato fondamentale del solo sistema 1; allora si definisce $\rho = |\epsilon_0\rangle\langle\epsilon_0|$ e si calcola $\rho^{(1)} = \text{Tr}^{(2)} \rho$ (cioè si traccia sul secondo sottosistema).

¹Qui è sufficiente usare le regole di commutazione delle matrici di Pauli che definiscono gli \hat{S}_i , ricordando che in questi è presente un fattore 1/2.

²Qui si è usata la proprietà del commutatore $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$.

³Riprendendo la notazione per gli elementi di base per singolo sistema di due qubit, si ha $|12\rangle = |1\rangle \otimes |2\rangle$.

ESERCIZIO 4.8 — (FACOLTATIVO).

Per esercizio (non sarà utile nel seguito), si calcola la forma matriciale di ρ , indicata con $\rho_{qk} = \langle q|\rho|k\rangle$.

Svolgimento. Questa matrice avrà evidentemente tutti 0 nei posti in cui $|k\rangle$ o $|q\rangle$ sono diversi da $|12\rangle$ o $|21\rangle$; allora la matrice sarà composta da tutti zeri tranne un blocco quadrato 2×2 .

Sfruttando le proprietà $\text{Tr } \rho = 1$ e $\rho = \rho^\dagger$, è sufficiente calcolare gli elementi $\langle 12|\rho|12\rangle$ e $\langle 12|\rho|21\rangle$ per dedurre conseguentemente gli altri. I vari elementi di matrice si calcolano facilmente ad occhio: i braket $\langle 12|12\rangle = \langle 21|21\rangle = 1$, mentre $\langle 12|21\rangle = \langle 21|12\rangle = -1$ perché il coefficiente di $|21\rangle$ in $|\epsilon_0\rangle$ è -1 . Ne segue che gli elementi fuori diagonale nel blocco 2×2 hanno un segno negativo, mentre quelli sulla diagonale hanno segno positivo. Tutti questi sono moltiplicati per $1/2$ derivante dal prodotto dei due $1/\sqrt{2}$ in $\rho = |\epsilon_0\rangle\langle\epsilon_0|$. Complessivamente:

$$\rho_{qk} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2.12)$$

Ad occhio si vede che soddisfa anche le proprietà $\rho = \rho^\dagger$, $\text{Tr } \rho = 1$. Ora si calcola ρ^2 per vedere se soddisfa $\text{Tr } \rho^2 = 1$.

$$\rho^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

da cui si vede subito che $\text{Tr } \rho^2 = 1$. ♠

Ora si calcola $\rho^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \rho^{(1)} &= \sum_j \langle j|^{(2)} (|\epsilon_0\rangle\langle\epsilon_0|) |j\rangle^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_j \langle j| \left(|1\rangle|2\rangle - |2\rangle|1\rangle \right) \left(\langle 1|\langle 2| - \langle 2|\langle 1| \right) |j\rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 1| \left(|1\rangle|2\rangle - |2\rangle|1\rangle \right) \left(\langle 1|\langle 2| - \langle 2|\langle 1| \right) |1\rangle + \frac{1}{2} \langle 2| \left(|1\rangle|2\rangle - |2\rangle|1\rangle \right) \left(\langle 1|\langle 2| - \langle 2|\langle 1| \right) |2\rangle \\ &= \frac{1}{2} [|2\rangle\langle 2| + |1\rangle\langle 1|] \end{aligned}$$

OSSERVAZIONE 4.4. Nel calcolo precedente, prestare attenzione a far agire $|j\rangle$ e

$\langle j|$ solamente sugli stati del sottosistema 2.

In forma matriciale, evidentemente:

$$\rho_{ij}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \text{Id}$$

Si vede facilmente che soddisfa $\text{Tr } \rho^{(1)} = 1$ e $\rho^{(1)} = (\rho^{(1)})^\dagger$, mentre

$$(\rho^{(1)})^2 = \frac{1}{4} \text{Id} \implies \text{Tr } (\rho^{(1)})^2 = \frac{1}{2} < 1$$

quindi lo stato che rappresenta non è puro.

Volendo calcolare il valore di aspettazione dell'operatore \hat{M} sul sottosistema 1, si nota ad occhio che $\langle M \rangle^{(1)} = \text{Tr } \rho^{(1)} \hat{M} = 0$.

4.2.4 Dinamica di un sistema a due livelli

Si considera $\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}$, dove $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$ e $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{S}}$ e $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ e $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ vettore delle tre matrici di Pauli, quindi:

$$\hat{H} = -\gamma \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z B_0 \quad (4.2.13)$$

Vista la forma di $\hat{\sigma}_z$, \hat{H} ha autostati $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$, con autovalori, rispettivamente, $-\gamma \frac{\hbar}{2} B_0$ e $\gamma \frac{\hbar}{2} B_0$. Conseguentemente, se $\gamma, B_0 > 0$, lo stato fondamentale è $|\uparrow\rangle$ (in quanto autostato dell'Hamiltoniano con autovalore più basso).

Si considera generico stato $|\psi\rangle$ e si vuole scrivere evoluzione temporale a partire da $|\psi_0\rangle = a_1 |\uparrow\rangle + a_2 |\downarrow\rangle$, con $|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$, $a_1, a_2 \in \mathbb{C}$. L'evoluzione è data da:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= a_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_\uparrow t} |\uparrow\rangle + a_2 e^{-\frac{i}{\hbar} E_\downarrow t} |\downarrow\rangle \rightarrow \left[a_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_\uparrow t} |\uparrow\rangle + a_2 e^{-\frac{i}{\hbar} E_\downarrow t} |\downarrow\rangle \right] e^{\frac{i}{2\hbar} (E_\uparrow + E_\downarrow) t} \\ \Rightarrow |\psi(t)\rangle &= a_1 e^{i\omega_0 t/2} |\uparrow\rangle + a_2 e^{-i\omega_0 t/2} |\downarrow\rangle, \quad \omega_0 = \frac{E_\downarrow - E_\uparrow}{\hbar} \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

dove freccia \rightarrow è per indicare la moltiplicazione per una fase.

Si calcolano valori medi delle componenti di $\hat{\boldsymbol{\mu}}$. Si nota che:

$$\langle \hat{\mu}_x \rangle = \gamma \frac{\hbar}{2} (a_1^* a_2 e^{-i\omega_0 t} + a_2^* a_1 e^{i\omega_0 t}) = \gamma \hbar \Re \{ a_2 a_1^* e^{-i\omega_0 t} \} \quad (4.2.15)$$

dove si è usato che $\hat{\mu}_x = \gamma \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x$ e come agisce $\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ su $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ (eq. ??).

Prendendo, poi, $a_1 = a_2 = 1/\sqrt{2}$, si trova $\hat{\mu}_x$ e analogamente anche gli altri:

$$\langle \hat{\mu}_x \rangle = \gamma \frac{\hbar}{2} \cos(\omega_0 t), \quad \langle \hat{\mu}_y \rangle = -\gamma \frac{\hbar}{2} \sin(\omega_0 t), \quad \langle \hat{\mu}_z \rangle = 0 \quad (4.2.16)$$

Infine:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle = -\frac{\omega_0 \hbar}{2} \gamma \begin{pmatrix} \sin \omega_0 t \\ \cos \omega_0 t \\ 0 \end{pmatrix} = \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle \times \omega_0 \hat{\mathbf{z}} \quad (4.2.17)$$

4.2.5 Dinamica di un sistema a due livelli tramite rappresentazione di Heisenberg

In questa: $\hat{H} \rightarrow \hat{H}(t)$. Dato operatore in rappresentazione di Shrödinger \hat{O}_S , in rappresentazione di Heisenberg diventa:

$$\langle \psi(t) | \hat{O}_S | \psi(t) \rangle = \left\langle \psi_0 \left| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{O}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \right| \psi_0 \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | \hat{O}_H | \psi_0 \rangle \Rightarrow \hat{O}_H = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{O}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$$

Conseguentemente:

$$\frac{d}{dt} \hat{O}_H = \frac{i}{\hbar} \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{O}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{O}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \equiv \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{O}_H] \quad (4.2.18)$$

Per gli operatori di seguito, si sottintende che sono in rappresentazione di Heisenberg. Per calcolare $\frac{d}{dt} \hat{\mu}_x$, bisogna calcolare $\frac{d}{dt} \hat{S}_x = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{S}_x]$ per la formula sopra. Essendo $\hat{H} \propto \hat{S}_z$ e $[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y$, si ottiene facilmente il risultato.

Considerando $\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z)$, invece, si ottiene il risultato più generale per cui $[\hat{H}, \hat{S}_x] = B_y [\hat{S}_y, \hat{S}_x] + B_z [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar (B_z \hat{S}_y - B_y \hat{S}_z)$. Questa si generalizza a:

$$\frac{d}{dt} \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}} \times \gamma \mathbf{B} \quad (4.2.19)$$

Metodo alternativo

Si considera solito $\hat{H} = -\gamma \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ e generico stato $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(0)\rangle$, con $|\psi(0)\rangle$ dato. Si riscrive $e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} = e^{\frac{i}{2} \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} t} = e^{i\alpha \hat{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}}$, con $\hat{n} = \frac{1}{|\mathbf{B}|} (B_x, B_y, B_z)$ e $\alpha = \frac{|\mathbf{B}| t}{2}$. Usando questa espressione:

$$e^{i\alpha \hat{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(i\alpha \hat{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^k}{k!} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(i\alpha)^k}{k!} (\hat{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^k$$

Si svolge calcolo per $k = 2$ ad esempio: $(\hat{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 = \sum_{i,j} n_i n_j \sigma_i \sigma_j$. Essendo che

$[\sigma_\alpha, \sigma_\beta] = 2i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\sigma_\gamma$ e $\{\sigma_\alpha, \sigma_\beta\} = 2\delta_{\alpha\beta} \text{Id}$, allora:

$$\sigma_\alpha\sigma_\beta = \text{Id}\delta_{\alpha\beta} + i\sum_{\gamma}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\sigma_\gamma \Rightarrow (\hat{n} \cdot \hat{\sigma})^2 = \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha n_\beta (\text{Id}\delta_{\alpha\beta} + i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{\sigma}_\gamma) \quad (4.2.20)$$

Si nota che $\sum_{\alpha,\beta} n_\alpha n_\beta (i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{\sigma}_\gamma) = 0$ perché $n_\alpha n_\beta$ è simmetrico per scambio di indici, mentre $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ è antisimmetrico, perciò la somma è nulla. Allora:

$$(\hat{n} \cdot \hat{\sigma})^2 = \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha n_\beta \text{Id}\delta_{\alpha\beta} = (\hat{n} \cdot \hat{n}) \text{Id} = \text{Id} \quad (4.2.21)$$

Quindi:

$$(\hat{n} \cdot \hat{\sigma})^k = \begin{cases} \hat{n} \cdot \hat{\sigma} & , k \text{ pari} \\ \text{Id} & , k \text{ dispari} \end{cases} \quad (4.2.22)$$

Allora:

$$e^{i\alpha\hat{n} \cdot \hat{\sigma}} = \text{Id} \cos \alpha + i\hat{n} \cdot \hat{\sigma} \sin \alpha \quad (4.2.23)$$

Ritornando all'evoluzione temporale, questa si scrive come:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\psi(0)\rangle = \left[\cos\left(\frac{|\mathbf{B}|t}{2}\right) \text{Id} + i \sin\left(\frac{|\mathbf{B}|t}{2}\right) \hat{n} \cdot \hat{\sigma} \right] |\psi(0)\rangle \quad (4.2.24)$$

Quindi per operatore di spin in rappresentazione di Heisenberg:

$$\begin{aligned} \hat{S}_x(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{S}_x(0) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\ &= \left[\cos\left(\frac{|\mathbf{B}|t}{2}\right) \text{Id} - i \sin\left(\frac{|\mathbf{B}|t}{2}\right) \hat{n} \cdot \hat{\sigma} \right] \hat{S}_x(0) \left[\cos\left(\frac{|\mathbf{B}|t}{2}\right) \text{Id} + i \sin\left(\frac{|\mathbf{B}|t}{2}\right) \hat{n} \cdot \hat{\sigma} \right] \end{aligned}$$

4.2.6 Risonanza di spin

Si prende $\mathbf{B} = B_0\hat{z} + \mathbf{B}_1(t)$, con $\mathbf{B}_1(t) = \hat{x}B_1 \cos \omega t + \hat{y}B_1 \sin \omega t$. Scegliendo come Hamiltoniano $\hat{H} = -\gamma\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, si ha:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\gamma B_0 \hat{S}_z - \gamma B_1 \hat{\mathbf{S}} \cdot (\hat{x} \cos \omega t + \hat{y} \sin \omega t) \\ &= -\gamma B_0 \hat{S}_z - \gamma B_1 e^{-\frac{i}{\hbar}\omega t \hat{S}_z} \hat{S}_x e^{\frac{i}{\hbar}\omega t \hat{S}_z} \end{aligned} \quad (4.2.25)$$

L'ultima uguaglianza si può dimostrare per calcolo diretto usando la formula di Baker-Campbell-Hausdorff, ma non si fa. Per risolvere $i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(0)\rangle$, si moltiplica per una fase $e^{\frac{i}{\hbar}\omega t \hat{S}_z}$:

$$\Rightarrow i\hbar e^{\frac{i}{\hbar}\omega t \hat{S}_z} \partial_t |\psi(t)\rangle = \left[-\gamma B_0 \hat{S}_z e^{\frac{i}{\hbar}\omega t \hat{S}_z} - \hat{S}_x e^{\frac{i}{\hbar}\omega t \hat{S}_z} \right] |\psi(0)\rangle$$

Si prende $|\phi(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\omega t \hat{S}_z} |\psi(t)\rangle$, che equivale a mettersi in SR rotante; allora:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t |\phi\rangle &= \underbrace{[-(\gamma B_0 + \omega)\hat{S}_z - \gamma B_1 \hat{S}_x]}_{\equiv \hat{H}_{\text{eff}}} |\phi\rangle \\ \Rightarrow |\phi\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\text{eff}}t} |\phi\rangle \end{aligned} \quad (4.2.26)$$

con \hat{H}_{eff} indipendente dal tempo. Si riscrive

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\hbar[(\omega_0 + \omega)\hat{\sigma}_z + \omega\hat{\sigma}_x], \quad \omega_0 = \gamma B_0 \text{ e } \omega_1 = \gamma B_1 \quad (4.2.27)$$

e si assume $|\phi(0)\rangle = |\uparrow\rangle \Rightarrow |\psi(T)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\omega T \hat{S}_z} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\text{eff}}T} |\uparrow\rangle$. Ora si deve calcolare $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\text{eff}}t}$; per farlo, si prende $\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\hbar\alpha\hat{n} \cdot \hat{\sigma}$, con $\hat{n} = \frac{1}{\alpha}(\omega_1, 0, \omega_0 + \omega)$ e $\alpha = (\omega_1^2 + (\omega_0 + \omega)^2)^{1/2}$. Allora:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\text{eff}}t} &= e^{\frac{i}{2}\alpha t \hat{n} \cdot \hat{\sigma}} = \cos\left(\frac{\alpha t}{2}\right) \text{Id} + i(\hat{n} \cdot \hat{\sigma}) \sin\left(\frac{\alpha t}{2}\right) \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha t}{2} + i \frac{\omega_0 + \omega}{\alpha} \sin \frac{\alpha t}{2} & i \omega_1 \sin \frac{\alpha t}{2} \\ i \frac{\omega_1}{\alpha} \sin \frac{\alpha t}{2} & \cos \frac{\alpha t}{2} - i \frac{\omega_0 + \omega}{\alpha} \sin \frac{\alpha t}{2} \end{pmatrix} \equiv A \end{aligned} \quad (4.2.28)$$

Da questa, si ottiene:

$$|\phi(t)\rangle = A |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha t}{2} + i \frac{\omega_0 + \omega}{\alpha} \sin \frac{\alpha t}{2} \\ i \frac{\omega_1}{\alpha} \sin \frac{\alpha t}{2} \end{pmatrix} = A_{11} |\uparrow\rangle + A_{21} |\downarrow\rangle \quad (4.2.29)$$

quindi l'espressione per $|\psi\rangle$ è:

$$|\psi(T)\rangle = e^{-\frac{i}{2}\omega T} A_{11} |\uparrow\rangle + e^{-\frac{i}{2}\omega T} |\downarrow\rangle \quad (4.2.30)$$

Se al tempo T , il campo magnetico rotante cessa:

$$|\psi(t)\rangle = e^{\frac{i}{2}\omega_0(t-T)} e^{-\frac{i}{2}\omega T} A_{11}(T) |\uparrow\rangle + e^{-\frac{i}{2}\omega_0(t-T)} e^{\frac{i}{2}\omega T} A_{12}(T) |\downarrow\rangle \quad (4.2.31)$$

ESERCIZIO 4.9 — PROBABILITÀ CHE PER $t > T$, LA PARTICELLA SIA IN $|\downarrow\rangle$.

Si ha:

$$P_{\downarrow} = |\langle \downarrow | \psi(t > T) \rangle|^2 = |A_{21}|^2 = \left| \omega_1 \frac{\sin(\alpha T/2)}{\alpha} \right|^2 \quad (4.2.32)$$

La dipendenza da T è data dal fatto che per $t > T$, il campo magnetico rotante che permette il passaggio da $|\uparrow\rangle$ a $|\downarrow\rangle$ cessa di agire. Inoltre, la probabilità ha

massimo per $T = \pi/\alpha$, con

$$\frac{\omega_1^2}{(\omega_0 + \omega)^2 + \omega_1^2} \leq 1 \quad (4.2.33)$$

L'uguaglianza vale nel caso di risonanza, cioè per $\omega = \omega_0$.

4.2.7 Effetto Landau-Zener

Su un sistema a due livelli, si studia l'effetto di un Hamiltoniano dipendente dal tempo:

$$\hat{H} = \Delta \sigma_x + \alpha t \sigma_z = \begin{pmatrix} \alpha t & \Delta \\ \Delta & -\alpha t \end{pmatrix} \quad (4.2.34)$$

Se $\Delta = 0 \Rightarrow \hat{H} \propto \sigma_z$, quindi si conoscono gli autostati, pari a $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$, con autovalori, rispettivamente, $\pm \alpha t$. Se, invece, $t = 0, \Delta \neq 0 \Rightarrow \hat{H} \propto \sigma_x$, quindi gli autostati sono della forma

$$|\rightarrow\rangle = \frac{|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad |\leftarrow\rangle = \frac{|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

mentre gli autovalori sono, rispettivamente, $\pm \Delta$.

Si assume, per il momento, che sia $\Delta = 0$; l'andamento delle energie dei singoli stati nel tempo è crescente per $|\uparrow\rangle$ e decrescente per $|\downarrow\rangle$. Le funzioni αt (autoenergia di $|\uparrow\rangle$) e $-\alpha t$ (autoenergia di $|\downarrow\rangle$) si incontrano in $t = 0$ e si scambiano.

Si vuole studiare la dinamica del sistema. Si prepara il sistema nello stato $|\uparrow\rangle$ e si parte da $t = -\infty$ per vedere cosa succede quando $t \rightarrow +\infty$.

ESERCIZIO 4.10.

Considerando $\Delta, t \neq 0$, calcolare autovalori e autovettori di \hat{H} con $\Delta = 0$ per un t generico fissato, senza usare l'equazione di Shrödinger time-dependent.

Svolgimento. Gli autovalori sono dati da:

$$\begin{vmatrix} \alpha t - \lambda & \Delta \\ \Delta & -\alpha t - \lambda \end{vmatrix} = -(\alpha t)^2 + \lambda^2 - \Delta^2 \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow E_{\pm} = \pm \sqrt{\alpha^2 t^2 + \Delta^2}$$

Gli autostati si ottengono dalla seguente relazione:

$$(\alpha t - E_{\pm})x + \Delta y = 0 \Rightarrow y = x \frac{E_{\pm} - \alpha t}{\Delta}$$

Quindi saranno della forma

$$|\psi_{\pm}\rangle = \left(1, \frac{\pm\sqrt{\alpha^2 t^2 + \Delta^2} - \alpha t}{\Delta}\right)$$

Avendo visto che, per $\Delta \neq 0$, le energie valgono $\pm\Delta$, significa che non si incontrano più come il caso $\Delta = 0$; l'andamento per $t \rightarrow \pm\infty$ è uguale perché Δ diventa trascurabile.

Va notato, comunque, che gli autostati ottenuti vanno normalizzati. ♠

ESERCIZIO 4.11.

Risolvere l'equazione di Shrödinger time-dependent per l'evoluzione temporale del sistema, assumendo che in $t \rightarrow -\infty$, il sistema stesso si trovi in $|\uparrow\rangle$.

Svolgimento. Si risolve

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

con generico $|\psi(t)\rangle = c_1(t)|\uparrow\rangle + c_2(t)|\downarrow\rangle$ e $|\psi(t = -\infty)\rangle = |\uparrow\rangle \Rightarrow |c_1(t = -\infty)|^2 = 1$ e $c_2(t) \rightarrow 0$ per $t \rightarrow -\infty$.

Inserendo \hat{H} in forma matriciale, l'equazione diventa:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t (c_1(t)|\uparrow\rangle + c_2(t)|\downarrow\rangle) &= \begin{pmatrix} \alpha t & \Delta \\ \Delta & -\alpha t \end{pmatrix} (c_1(t)|\uparrow\rangle + c_2(t)|\downarrow\rangle) = \begin{pmatrix} \alpha t & \Delta \\ \Delta & -\alpha t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} \\ \Rightarrow i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1(t) \\ \dot{c}_2(t) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \alpha t c_1(t) + \Delta c_2(t) \\ \Delta c_1(t) - \alpha t c_2(t) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

da cui si ottiene il sistema

$$\begin{cases} i\hbar\dot{c}_1(t) = \alpha t c_1(t) + \Delta c_2(t) \\ i\hbar\dot{c}_2(t) = \Delta c_1(t) - \alpha t c_2(t) \end{cases}$$

Non si risolve esattamente, ma si scrive un'equazione del secondo ordine per uno dei due coefficienti. Per farlo, si moltiplica la prima equazione per αt e la seconda per Δ , dopo averle combinate (tramite somma o sottrazione), si ottiene

$$\ddot{c}_1 + \left[\frac{\Delta^2}{\hbar^2} + \frac{i\alpha}{\hbar} + \frac{\alpha^2 t^2}{\hbar^2} \right] c_1 = 0$$

Altrimenti, quella per c_2 è simile:

$$\ddot{c}_2 + \left[\frac{\Delta^2}{\hbar^2} + \frac{\alpha^2 t^2}{\hbar^2} - \frac{i\alpha}{\hbar} \right] c_2 = 0$$

La soluzione, in questo caso riportata per c_2 , si esprime tramite funzioni speciali (funzioni cilindriche paraboliche) $D_\nu(z)$; più in particolare, si è interessati a

$$D_{-1-\frac{i\Delta}{2\alpha\hbar}} \left(\pm (-1)^{1/4} \sqrt{\frac{2\alpha}{\hbar}} t \right)$$

dove il segno \pm è dovuto al fatto che entrambe sono soluzione. Tuttavia, volendo che c_2 vada a 0 per $t \rightarrow -\infty$, si deve tenere solo la soluzione col segno meno davanti. Si indicano con v_0, z_0 gli argomenti della soluzione, cioè

$$v_0 = -1 - \frac{i\Delta}{2\alpha\hbar} \quad z_0 = -(-1)^{1/4} \sqrt{\frac{2\alpha}{\hbar}} t$$

Per cui $c_2 = BD_{v_0}(z_0)$, con B costante da determinare. Questa si determina imponendo che $|c_1|^2 = 1$; per farlo, si ricava c_1 dal sistema di equazioni:

$$c_1(t) = \frac{i\hbar\dot{c}_2 + \alpha t c_2}{\Delta} \implies |c_1(t \rightarrow -\infty)| = B \frac{\sqrt{2\alpha\hbar}}{\Delta} \exp\left(\frac{5\pi\Delta^2}{8\hbar\alpha}\right)$$

Quindi $B = \Delta e^{-5\pi\Delta^2/(8\hbar\alpha)} / \sqrt{2\alpha\hbar}$. ♠

ESERCIZIO 4.12.

Calcolare la probabilità che, per $t \rightarrow +\infty$, il sistema sia ancora in $|\uparrow\rangle$.

Svolgimento. Per assunzione $|\psi(-\infty)\rangle = |\uparrow\rangle$ e si vuole calcolare $|\psi(+\infty)\rangle$ visto che si conosce $|\psi(t)\rangle$. Per calcolare la probabilità, si nota che $P_{|\uparrow\rangle}(t \rightarrow +\infty) = |c_1(+\infty)|^2$.

Per questi calcoli, si farà uso del fatto che

$$\lim_{R \rightarrow \infty} D_{-1-n} \left(i(-1)^{3/4} R \right) = e^{\frac{3}{4}\pi(n+1)i} e^{-iR^2/4} R^{-n-1} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{\frac{1}{4}\pi ni} e^{iR^2/4} R^n$$

Usandola, si ottiene che

$$P_{|\uparrow\rangle}(t \rightarrow +\infty) = e^{-\pi\Delta^2/(\hbar\alpha)}$$

Per $\alpha \rightarrow 0 \implies P_{|\uparrow\rangle} \rightarrow 0$; questo è il limite **adiabatico**: si ha uno switch allo stato opposto. Nel limite opposto ($\alpha \rightarrow +\infty$), il sistema rimane nello stesso stato. ♠

4.3 Buca di potenziale V_0

Si considera

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , |x| > \frac{a}{2} \\ -V_0 & , |x| \leq \frac{a}{2} \end{cases}, \quad a \in \mathbb{R}^{>0}$$

L'Hamiltoniano è $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\hat{x})$ e si risolve $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$, ossia

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.3.1)$$

Svolgimento. Si assume $E > 0$. Fuori dalla buca ($|x| > a/2$) vale $V(x) = 0$, quindi:

$$\psi_{\text{out}}(x) = A \exp\left(i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) + B \exp\left(-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) \quad (4.3.2)$$

Se $|x| = a/2$, invece, si ha:

$$\psi_{\text{bound}}(x) = A' \exp\left(i\frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}x\right) + B' \exp\left(-i\frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}x\right) \quad (4.3.3)$$

Si rigetta, allora, la possibilità $E > 0$ perché si è interessati al caso di **stati legati**.

D'ora in avanti, si considererà $E < 0$. Si nota, inoltre, che $E \geq -V_0$ perché:

$$\begin{aligned} \frac{\hat{p}^2}{2m}|\psi\rangle + V(\hat{x})|\psi\rangle &= E|\psi\rangle \implies \left\langle\psi\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\right|\psi\right\rangle + \langle\psi|V(\hat{x})|\psi\rangle = E \\ \implies \left\langle\psi\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\right|\psi\right\rangle + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x)V(x)\psi(x) &\geq \left\langle\psi\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\right|\psi\right\rangle + \min_x V(x) \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 \end{aligned}$$

Per condizione di normalizzazione, si trova che:

$$E \geq \left\langle\frac{\hat{p}^2}{2m}\right\rangle + \min_x V(x) \implies E \geq \min_x V(x) \equiv -V_0 \quad (4.3.4)$$

Si è interessati al caso di una particella all'interno della buca di potenziale, la cui posizione decresce esponenzialmente al di fuori, pertanto il range di interesse è $-V_0 \leq E < 0$.

- Soluzione fuori dalla buca.

Qui $V(x) = 0$, quindi la funzione d'onda è della forma $\psi(x) = Ae^{\lambda x} + Be^{-\lambda x}$, con $\lambda = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(-E)}$ ¹. Si indicherà la soluzione per $|x| < a/2$ con 1 e con 3

¹Si nota che $-E > 0$, quindi $\lambda \in \mathbb{R}$.

quella per $|x| > a/2$.

- Soluzione nella buca.

Qui $V(x) = -V_0$, quindi per $\eta = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$, si ha $\psi(x) = A_2 e^{i\eta x} + B_2 e^{-i\eta x}$.

Visto che $E > -V_0 \Rightarrow \eta > 0$.

Si devono raccordare le soluzioni. Intanto si eliminano i termini non fisicamente pertinenti, come $B_1 e^{-\lambda x}$ e $A_3 e^{\lambda x}$ perché fanno divergere le soluzioni. Le condizioni di raccordo sono:

$$\begin{aligned}\psi_1\left(-\frac{a}{2}\right) &= \psi_2\left(-\frac{a}{2}\right) ; \quad \psi_1'\left(-\frac{a}{2}\right) = \psi_2'\left(-\frac{a}{2}\right) \\ \psi_2\left(\frac{a}{2}\right) &= \psi_3\left(\frac{a}{2}\right) ; \quad \psi_2'\left(\frac{a}{2}\right) = \psi_3'\left(\frac{a}{2}\right)\end{aligned}$$

Da quelle nella prima riga, si ha $A_1 e^{-\lambda \frac{a}{2}} = A_2 e^{i\eta \frac{a}{2}} + B_2 e^{-i\eta \frac{a}{2}}$ e $\lambda A_1 e^{\lambda \frac{a}{2}} = i\eta A_2 e^{i\eta \frac{a}{2}} - i\eta B_2 e^{-i\eta \frac{a}{2}}$. Risolvendo per A_2, B_2 :

$$A_2 = \frac{i\eta + \lambda}{2i\eta} A_1 e^{-(\lambda - i\eta)\frac{a}{2}} ; \quad B_2 = \frac{i\eta - \lambda}{2i\eta} A_1 e^{-(\lambda + i\eta)\frac{a}{2}}$$

In modo analogo, dalle altre si ottengono due espressioni per B_3 :

$$B_3 = \begin{cases} \left(e^{i\eta a} \frac{\lambda + i\eta}{2i\eta} - e^{-i\eta a} \frac{\lambda - i\eta}{2i\eta} \right) A_1 \\ \left(-e^{i\eta a} \frac{\lambda + i\eta}{2\lambda} - e^{-i\eta a} \frac{\lambda - i\eta}{2\lambda} \right) A_1 \end{cases} \Rightarrow e^{i\eta a} \frac{\lambda^2 + 2i\lambda\eta - \eta^2}{2i\lambda\eta} = e^{-i\eta a} \frac{\lambda^2 - 2i\lambda\eta - \eta^2}{2i\lambda\eta}$$

da cui

$$e^{2i\eta a} \frac{(\lambda + i\eta)^2}{(\lambda - i\eta)^2} = 1 \Rightarrow \frac{\lambda - i\eta}{\lambda + i\eta} = \pm e^{i\eta a} \quad (4.3.5)$$

Si distinguono i casi negativo (caso a) e positivo (caso b).

- Caso a.

La condizione si riscrive come:

$$\begin{aligned}\frac{\lambda/\eta - i}{\lambda/\eta + i} &= -e^{i\eta a} \Rightarrow \frac{\lambda}{\eta}(1 + e^{i\eta}) = i(1 - e^{i\eta a}) \\ \Rightarrow \frac{\lambda}{\eta} &= \tan\left(\frac{\eta a}{2}\right)\end{aligned} \quad (4.3.6)$$

In questo caso, i coefficienti verificano

$$\frac{A_1}{B_3} = -e^{i\eta a} \frac{\lambda + i\eta}{\lambda - i\eta} = 1 ; \quad \frac{A_2}{B_2} = e^{i\eta a} \frac{\lambda + i\eta}{2i\eta} = 1$$

cioè le autofunzioni sono simmetriche rispetto allo zero, quindi sono pari:
 $\psi_a(x) = \psi_a(-x)$. In definitiva:

$$\psi_a(x) = \begin{cases} A_1 e^{\lambda x} & , x < -a/2 \\ B_2(e^{i\eta x} + e^{-i\eta x}) = 2B_2 \cos(\eta x) & , |x| < a/2 \\ A_1 e^{-\lambda x} & , x > a/2 \end{cases} \quad (4.3.7)$$

- Caso b.

Analogamente, al caso precedente, si ottiene:

$$\frac{\lambda}{\eta} = -\frac{1}{\tan\left(\frac{\eta a}{2}\right)} \quad (4.3.8)$$

Questa volta si ha $\frac{A_1}{B_3} = -1$ e $\frac{A_2}{B_2} = -1$, quindi $\psi_b(x) = -\psi_b(-x)$. In definitiva:

$$\psi_b(x) = \begin{cases} A_1 e^{\lambda x} & , x < -a/2 \\ B_2(e^{i\eta x} - e^{-i\eta x}) = 2iB_2 \sin(\eta x) & , |x| < a/2 \\ -A_1 e^{-\lambda x} & , x > a/2 \end{cases} \quad (4.3.9)$$

♠

4.3.1 Buca di potenziale con parità

Si risolve problema della sezione precedente usando l'operatore parità.

Svolgimento. Invece di verificare alla fine le proprietà di parità delle autofunzioni, si poteva osservare fin da subito che, dato $\hat{\mathcal{P}}$ operatore di parità rispetto allo zero, si ha $[\hat{\mathcal{P}}, V(\hat{x})] = 0$, il che è sufficiente per dire che:

$$[\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}] = 0 \quad (4.3.10)$$

Questo implica che esiste una base comune di autovettori di $\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}$, quindi le autofunzioni cercate devono avere parità definita¹, quindi, rispetto a $\hat{\mathcal{P}}$, avere autovalore +1 o -1 a seconda se sono pari o dispari rispettivamente.

Questo si traduce in $A_1 = B_3$ e $A_2 = B_2$ per parità positiva e $A_1 = -B_3$ e $A_2 = -B_2$ per parità negativa. In questo modo, si trovano subito le equazioni 4.3.7 e 4.3.9, dalle quali si ricavano le equazioni 4.3.6 e 4.3.8. ♠

¹Con questo, si intende che devono essere o pari o dispari rispetto a 0.

4.3.2 Spettro energetico

Si cercano i livelli energetici. Per autofunzioni pari, bisogna imporre contemporaneamente:

$$\begin{aligned} \lambda &= \eta \tan\left(\eta \frac{a}{2}\right) \\ k_0 &\equiv \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} = \sqrt{\lambda^2 + \eta^2} \Rightarrow \eta \tan\left(\eta \frac{a}{2}\right) = \sqrt{k_0^2 - \eta^2} \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

Nel caso dispari, analogamente si ha:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{-\eta}{\tan\left(\eta \frac{a}{2}\right)} \Rightarrow \frac{-\eta}{\tan\left(\eta \frac{a}{2}\right)} = \sqrt{k_0^2 - \eta^2} \\ k_0 &= \sqrt{\lambda^2 + \eta^2} \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

Queste non sono facilmente risolubili analiticamente e si usa metodo grafico come mostrato di seguito: Si nota che a prescindere dai parametri del sistema,

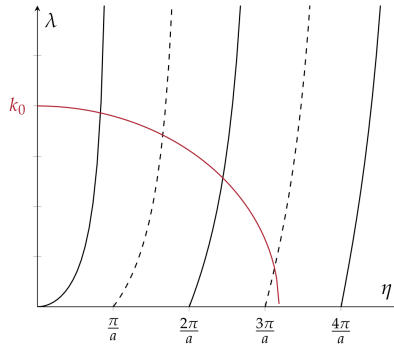


Figura 1: Rappresentazione grafica dell'intersezione delle condizioni. Soluzioni pari in linea continua, mentre soluzioni dispari in linea tratteggiata.

esisterà sempre un'energia fondamentale relativa al primo stato pari. Detti P, D numeri delle soluzioni, rispettivamente, pari e dispari, si ha $N = P + D$ numero complessivo di autofunzioni, dalla figura si nota che:

$$\begin{aligned} P &= \left\lceil \frac{k_0 a}{2\pi} \right\rceil = 1 + \max_{n \in \mathbb{N}} \left\{ n : \frac{2\pi}{a} n \leq k_0 \right\} \\ D &= \left\lfloor \frac{1}{2} \left(\frac{k_0 a}{\pi} - 1 \right) \right\rfloor = \max_{n \in \mathbb{N}} \left\{ n : \frac{(2n+1)\pi}{a} \leq k_0 \right\} \\ N &= \left\lceil \frac{k_0 a}{\pi} \right\rceil = 1 + \max_{n \in \mathbb{N}} \left\{ n : \frac{\pi}{a} n \leq k_0 \right\} \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

4.3.3 Buca di potenziale infinita

Si manda $V_0 \rightarrow \infty$, per cui $k_0 = \sqrt{2mV_0/\hbar^2} \rightarrow +\infty$. Per questo motivo, le soluzioni (sia pari che dispari) coincidono con gli asintoti:

$$\lambda'_n = \begin{cases} \frac{2n+1}{a}\pi & , \text{ caso pari} \\ \frac{2n}{a}\pi & , \text{ caso dispari} \end{cases} \quad (4.3.14)$$

A queste, corrispondono i livelli energetici $E_n = \frac{\hbar^2 \lambda'^2}{2m} - V_0$, quindi si deve risolvere il problema di $V_0 \rightarrow \infty$ in questa espressione.

Per correggere espressione, si considera il problema speculare in cui:

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & , |x| > a/2 \\ 0 & , |x| \leq a/2 \end{cases}$$

La soluzione è data da

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x), |x| \leq \frac{a}{2} \Rightarrow \psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad (4.3.15)$$

e $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$; dall'imposizione che $\psi(x) = 0, |x| > a/2$, si deve imporre $\psi(\pm a/2) = 0$. Così facendo, si trovano due famiglie di soluzioni:

- soluzioni pari date da $\cos(k_n x)$ con $k_n = 2n\pi/a$;
- soluzioni dispari date da $\sin(k_n x)$ con $k_n = (2n+1)\pi/a$.

Si unificano scrivendo $k_n = n\pi/a$, $n \in \mathbb{N}$. Allora $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}$. La normalizzazione impone che i coefficienti delle soluzioni siano $\sqrt{2/a}$.

4.4 Positronio (prova d'esame)

Il sistema consiste di un elettrone e un positrone legati insieme da potenziale di Coulomb $U(r) = -k/r$, con $k = e^2$.

(1). **Scrivere l'Hamiltoniano del sistema ed elencare le quantità conservate.**

Si ha $\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{k}{\hat{r}}$. Visto che \hat{H} non dipende dal tempo, si conserva. L'Hamiltoniano è anche invariante sotto traslazioni globali \Rightarrow si conserva l'impulso del CM ed è invariante per rotazioni, quindi si conserva il momento angolare.

- (2). **Scrivere l'Hamiltoniano in coordinate del CM e relativa, poi trovare le energie degli stati legati del sistema.**

Nel CM, l'Hamiltoniano diventa: $\hat{H} = \frac{\hat{p}_{\text{CM}}^2}{2M} + \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} - \frac{k}{\hat{r}}$, con $M = 2m$ e $\mu = m/2$. Allora il CM compie un moto libero, essendo che il potenziale dipende solo dalla coordinata relativa; si osserva meglio notando che l'Hamiltoniano si può disaccoppiare:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_{\text{CM}}^2}{2M} + \left(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} - \frac{k}{\hat{r}} \right) \Rightarrow \hat{H} = \hat{H}_{\text{CM}} + \hat{H}_r$$

dove \hat{H}_{CM} non contiene alcun potenziale, quindi il centro di massa compie moto libero. Essendo \hat{H} separabile nelle due coordinate, la funzione d'onda si può scrivere come $\psi = \psi_{\text{CM}}\psi_r$, con $\psi_{\text{CM}} = e^{i\mathbf{k}_{\text{CM}} \cdot \mathbf{x}_{\text{CM}}}$ e $\mathbf{k}_{\text{CM}} = \frac{\mathbf{p}_{\text{CM}}}{\hbar}$. Per il seguito, quindi, si studia solamente ψ_r .

Quanto ad \hat{H}_r , questo è lo stesso Hamiltoniano studiato nel caso dell'atomo di idrogeno, quindi, con l'accortezza di sostituire $m_e \rightarrow \mu$, si ha:

$$E_n = -\frac{\mu k^2}{2(\hbar n)^2} \quad (4.4.1)$$

- (3). **Ricavare funzione d'onda dello stato fondamentale e calcolare il raggio quadratico medio.**

Riprendendo trattazione dell'atomo di idrogeno, ogni autostato è della forma $|n, \ell, m\rangle$, con ℓ associato a \hat{L}^2 e m associato a \hat{L}_z , ossia $\hat{L}^2 |n, \ell, m\rangle = \ell(\ell+1) |n, \ell, m\rangle$ e $\hat{L}_z |n, \ell, m\rangle = m |n, \ell, m\rangle$. Si ricorda che $-\ell \leq m \leq +\ell$, quindi lo stato fondamentale sarà non-degenere, mentre gli altri sì e con degenerazione pari a n^2 , visto che, fissato n , si ha $\ell = 0, \dots, n-1$ e $m \in [-\ell, \ell]$:

$$\deg(|n, \ell, m\rangle) = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2$$

dove $2\ell+1$ sono i valori di m . In generale, nella rappresentazione delle coordinate, $\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$; si è interessati a $|1, 0, 0\rangle$, associato a $R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \varphi)$, dove:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad R_{10} = \frac{2}{r_B^{3/2}} e^{-r/r_B}$$

in cui $r_B = \hbar/(\mu\alpha c)$ è il raggio di Bohr.

Per il raggio quadratico medio

$$r_p = \sqrt{\langle |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^2 \rangle}$$

con $|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2| \equiv r$, si ha:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \langle 100 | r^2 | 100 \rangle = \int d^3x \psi_{100}^*(\mathbf{x}) r^2 \psi_{100}(\mathbf{x}) = \int_0^{+\infty} dr r^4 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{00}|^2 |R_{10}|^2 \\ &= \int_0^{+\infty} dr r^4 \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{00}|^2 \frac{4}{r_B^3} e^{-2r/r_B} = \frac{4}{r_B^3} \int_0^{+\infty} r^4 e^{-2r/r_B} dr \end{aligned}$$

dove si è usato che $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ è correttamente normalizzata. L'integrale rimanente si può risolvere per parti, oppure notando che per $\alpha = r/r_B$ si ha $\frac{d^4}{d\alpha^4} e^{-\alpha r} = r^4 e^{-\alpha r}$, quindi:

$$\langle r^2 \rangle = 3r_B^2 \Rightarrow r_p = \sqrt{3}r_B \quad (4.4.2)$$

- (4). **Ripetere il punto (3) per i primi stati eccitati con $n = 2$, corrispondenti a $\ell = 1$ e $\ell = 0$.** Si ha:

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}r_B^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2r_B}\right) e^{-r/(2r_B)}; \quad R_{21} = \frac{1}{\sqrt{24}r_B^{3/2}} \frac{r}{r_B} e^{-r/(2r_B)}$$

Le armoniche sferiche non sono date perché tanto sono normalizzate, quindi non rientrano nel calcolo, esattamente come nel punto precedente. Come prima:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{200} &= \int r^2 |\psi_{200}|^2 d^3x = \int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 |\psi_{200}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^{+\infty} r^4 R_{20}^2 dr = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \frac{r^4}{r_B^3} \left(1 - \frac{r}{2r_B}\right)^2 e^{-r/r_B} dr = \frac{r_B^2}{2} \int_0^{+\infty} u^4 \left(1 - \frac{u}{2}\right)^2 e^{-u} du \\ &= \frac{r_B^2}{2} \int_0^{+\infty} \left(u^4 - u^5 + \frac{u^6}{4}\right) e^{-u} du = \frac{r_B^2}{2} \left(4! - 5! + \frac{6!}{4}\right) = 42r_B^2 \end{aligned}$$

dove si è preso $u = \alpha r$.

Per gli stati $|2, 1, m\rangle$, invece, per il fatto che l'integrale del raggio quadratico medio coinvolge una grandezza indipendente da m , il risultato è analogo

per tutti gli stati al variare di $m = -1, 0, 1$. Ripetendo un calcolo analogo, si trova $\langle r^2 \rangle_{21} = 30r_B^2$.

- (5). **Scrivere funzione d'onda in SR in moto con velocità $V = v\hat{x}$ costante rispetto al CM.**

Occorre compiere una traslazione sull'impulso del centro di massa. L'operatore unitario che compie tale traslazione è $\hat{U} = e^{\frac{i}{\hbar}p\hat{X}_{\text{CM}}} = e^{\frac{i}{\hbar}MV\hat{X}_{\text{CM}}}$, quindi:

$$\psi \rightarrow e^{\frac{i}{\hbar}MV\hat{X}_{\text{CM}}}\psi \quad (4.4.3)$$

- (6). **Il positronio può decadere in due fotoni. Si assume che questo possa avvenire quando la distanza tra le due particelle è minore della lunghezza d'onda Compton $\lambda = \alpha r_B$. Valutare la probabilità dell'evento nello stato fondamentale, secondo la stima $P_{\text{decay}} \sim P(r < \lambda)$, usando $\lambda \ll r_B$.**

Si cambia variabile in $x = r/\lambda$. Allora:

$$\begin{aligned} P(r \leq \lambda) &= \int_0^\lambda dr \int d\Omega r^2 |\psi_{100}|^2 = \int_0^\lambda r^2 R_{10}^2 dr = \int_0^\lambda \frac{4r^2}{r_B^3} e^{-2r/r_B} dr = 4 \frac{\lambda^3}{r_B^3} \int_0^1 x^2 e^{-2\lambda x/r_B} dx \\ &\simeq 4 \frac{\lambda^3}{r_B^3} \int_0^1 x^2 \left(1 - 2x \frac{\lambda}{r_B}\right) dx = 4 \frac{\lambda^3}{r_B^3} \left(\frac{1}{3} - \frac{\lambda}{2r_B}\right) \simeq \frac{4}{3} \frac{\lambda^3}{r_B^3} = \frac{4}{3} \alpha^3 \end{aligned}$$

dove si è sviluppato l'esponenziale per $\lambda \ll r_B$.

- (7). **Si aggiunge all'Hamiltoniano del sistema una componente di spin $\hat{H}_{\text{spin}} = \beta \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, con 1 relativo a e^- e 2 a e^+ . Descrivere come cambiano le funzioni d'onda.**

L'aggiunta di spin comporta il passaggio ad uno spazio di Hilbert prodotto $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$, dove $\mathcal{H}_{\text{spin}}$ è lo spazio di Hilbert per gli spin di entrambe le particelle, che essendo di spin 1/2, ha dimensione 4, e \mathcal{H}_{orb} è lo spazio di Hilbert usato finora. Quindi $|\psi\rangle \in \mathcal{H} \Rightarrow |\psi\rangle = |\psi_{\text{orb}}\rangle \otimes |\psi\rangle_{\text{spin}}$.

Si potrebbe pensare di usare una base del tipo $\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$ per gli stati di $\mathcal{H}_{\text{spin}}$, ma questa non diagonalizza l'Hamiltoniano complessivo $\hat{H} = \hat{H}_{\text{orb}} + \hat{H}_{\text{spin}}$; infatti si è visto che in questa base

$$\hat{H}_{\text{spin}} \propto \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

ottenibile applicando \hat{H}_{spin} ai 4 vettori di base. Il modo più semplice per trovare altra base è utilizzare che $\hat{S}^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$, da cui:

$$\hat{H}_{\text{spin}} = \frac{\beta}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \quad (4.4.4)$$

Gli autostati di \hat{S}^2 diagonalizzano \hat{H}_{spin} perché per le proprietà delle matrici di Pauli \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2 sono banali: $\hat{S}_j^2 = \text{Id}$, quindi

$$\hat{S}_i^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 (\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2) = \frac{3}{4}\hbar^2 \text{Id}, \quad i = 1, 2$$

Sia $|S\rangle$ autostato di \hat{S}^2 , quindi (per $\hbar = 1$) $\hat{S}^2 |S\rangle = s(s+1) |S\rangle$; allora:

$$\hat{H}_{\text{spin}} |S\rangle = \frac{\beta}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) |S\rangle = \frac{\beta}{2} \left[s(s+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right] |S\rangle$$

Nota: visto che $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$, si può trovare base di autostati comune.

Ora si studia lo spettro di \hat{S}^2 . Per regola di addizione dei momenti angolari, ricordando che $s_1 = s_2 = 1/2$:

$$|s_1 - s_2| \leq s \leq s_1 + s_2 \quad (4.4.5)$$

Quindi $s = 0$ oppure $s = 1$. L'autovalore $s = 1$ ha degenerazione 3 perché ad esso possono corrispondere le proiezioni lungo z con valori $s_z = 0, 1, -1$, cioè si distinguono tre stati diversi $|s = 1, s_z = 1\rangle, |s = 1, s_z = 0\rangle, |s = 1, s_z = -1\rangle$. Per $s = 0$, si può avere solo $s_z = 0$, quindi è un singoletto.

Si dimostra che una scelta di base completa che diagonalizza \hat{H}_{spin} è:

$$\begin{aligned} |s = 1, s_z = 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle; \quad |s = 1, s_z = -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |s = 1, s_z = 0\rangle &= \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}; \quad |s = 0, s_z = 0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

Per i primi due è semplice: per due particelle di spin 1/2, le uniche combinazioni per cui $s_z = \pm 1$ si hanno quando entrambe hanno spin concordi.

Nel seguito i ket con numeri tipo $|01\rangle$ si riferiscono a spin totale, mentre quelli con le frecce tipo $|\uparrow\downarrow\rangle$ agli spin distinti. Si studiano, quindi, $|00\rangle, |10\rangle$, per i quali $\hat{S}^2 |00\rangle = 0$ e $\hat{S}^2 |10\rangle = 2 |10\rangle$.

Si cercano i coefficienti α, β tali che

$$\hat{S}^2(\alpha|\uparrow\downarrow\rangle + \beta|\downarrow\uparrow\rangle) = (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2)(\alpha|\uparrow\downarrow\rangle + \beta|\downarrow\uparrow\rangle) = \gamma(\alpha|\uparrow\downarrow\rangle + \beta|\downarrow\uparrow\rangle) \equiv \gamma|\psi\rangle$$

con $\gamma = 0, 2$. Si nota che per spin $1/2$, l'operatore \hat{S}_i^2 agisce come $\hat{S}_i^2\alpha|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{3}{4}\alpha|\uparrow\downarrow\rangle$ e $\hat{S}_i^2\beta|\downarrow\uparrow\rangle = \frac{3}{4}\beta|\downarrow\uparrow\rangle$, $i = 1, 2$, visto che moltiplicano il ket per $s(s+1) = 3/4$.

Per spin $1/2$, come già accennato, $\hat{S}_i = \hat{\sigma}_i/2$, quindi:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2|\uparrow\downarrow\rangle &= \frac{1}{4}[\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}|\uparrow\downarrow\rangle + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}|\uparrow\downarrow\rangle + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}|\uparrow\downarrow\rangle] = \frac{1}{4}[\downarrow\uparrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle - \uparrow\downarrow\rangle] \\ &= \frac{1}{2}|\downarrow\uparrow\rangle - \frac{1}{4}|\uparrow\downarrow\rangle\end{aligned}$$

Analogamente: $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2|\downarrow\uparrow\rangle = \frac{1}{2}|\uparrow\downarrow\rangle - \frac{1}{4}|\downarrow\uparrow\rangle$. Mettendo tutto insieme:

$$\hat{S}^2|\psi\rangle = \frac{3}{2}\alpha|\uparrow\downarrow\rangle + \frac{3}{2}\beta|\downarrow\uparrow\rangle + \alpha\left(\downarrow\uparrow\rangle - \frac{1}{2}|\uparrow\downarrow\rangle\right) + \beta\left(\uparrow\downarrow\rangle - \frac{1}{2}|\downarrow\uparrow\rangle\right) = (\alpha + \beta)|\uparrow\downarrow\rangle + (\alpha + \beta)|\downarrow\uparrow\rangle$$

Si dividono i due casi, a seconda del valore di γ :

- se $\gamma = 0$, le componenti della combinazione sopra devono annullarsi, quindi $\alpha = -\beta$, quindi

$$|00\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (4.4.7)$$

comprensivo di normalizzazione;

- se $\gamma = 2$, deve risultare $\alpha = \beta$, quindi

$$|10\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (4.4.8)$$

anche questo comprensivo di normalizzazione.

4.5 Teoria delle perturbazioni

4.5.1 Oscillatore armonico 2D

Si ha

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$$

- Calcolare le energie dei livelli più bassi del sistema e stabilirne la degenerazione.

(b). Si perturba il sistema con un potenziale

$$\hat{V} = \delta m \omega^2 \hat{x} \hat{y}, \quad \delta \ll 1$$

Studiare i primi 3 livelli del sistema per capire come reagiscono alla perturbazione, con uno sviluppo al primo ordine.

(c). Infine, risolvere esattamente il problema (in questo caso è possibile).

Svolgimento. Si divide lo svolgimento nei punti richiesti.

(a). Si usano operatori di creazione e annichilazione:

$$\hat{a}_x = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + i \frac{\hat{p}_x}{m\omega} \right) \quad \hat{a}_x^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - i \frac{\hat{p}_x}{m\omega} \right)$$

L'analogo si fa per y . Questi operatori soddisfano $[\hat{a}_x, \hat{a}_x^\dagger] = 1$ (lo stesso vale per \hat{a}_y) e, ovviamente $[\hat{a}_x, \hat{a}_y] = 0$.

Come fatto per l'oscillatore armonico classico, si definiscono gli operatori numero come

$$\hat{N}_x = \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_x, \quad \hat{N}_y = \hat{a}_y^\dagger \hat{a}_y \implies \hat{N} = \hat{N}_x + \hat{N}_y$$

Si riscrive l'Hamiltoniano in termini di questi operatori:

$$\hat{H}_0 = \hbar\omega(\hat{N} + 1)$$

che si ottiene notando che i termini in \hat{x} e \hat{y} sono indipendenti e che, per quello unidimensionale, si ha $\hat{H}_0^{1D} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2)$. Come per il caso 1D, si ricavano i commutatori $[\hat{N}_x, \hat{a}_x] = -\hat{a}_x$ e $[\hat{N}_x, \hat{a}_x^\dagger] = \hat{a}_x^\dagger$.

Rispetto al caso unidimensionale, gli stati saranno $|n_x n_y\rangle$, con $\hat{N}_x |n_x\rangle = n_x |n_x\rangle$, cioè $\hat{N} |n_x n_y\rangle = (n_x + n_y) |n_x n_y\rangle$. Pertanto:

$$\hat{H}_0 |n_x n_y\rangle = \hbar\omega(\hat{N} + 1) |n_x n_y\rangle = \hbar\omega(n_x + n_y + 1) |n_x n_y\rangle \equiv E^{(0)} |n_x n_y\rangle$$

Lo stato fondamentale è raggiunto per $|n_x n_y\rangle = |00\rangle$ e ha energia $E_{00}^{(0)} = \hbar\omega$; gli stati eccitati si creano, conseguentemente, con gli operatori di creazione e annichilazione:

$$\hat{a}_x^\dagger |n_x n_y\rangle = \sqrt{n_x + 1} |n_x + 1, n_y\rangle \quad \hat{a}_x |n_x n_y\rangle = \sqrt{n_x} |n_x - 1, n_y\rangle$$

Il primo stato eccitato è $E_{10}^{(0)} = E_{01}^{(0)} = 2\hbar\omega$, che, quindi, ha degenerazione 2.
 Il secondo stato eccitato è $E_{20}^{(0)} = E_{02}^{(0)} = E_{11}^{(0)}$, che ha quindi degenerazione 3.
 La degenerazione della costante è $n + 1$.

(b). Ora si considera $\hat{H} = \hat{H}_0 + \delta m\omega^2 \hat{x}\hat{y}$ e se ne studiano gli effetti sui livelli energetici.

Il primo ordine di approssimazione, per lo stato fondamentale, si ottiene da $\langle n_x n_y | \hat{V} | n_x n_y \rangle$ e si ha:

$$\begin{aligned} \langle 00 | \hat{x}\hat{y} | 00 \rangle &= \langle 00 | (\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)(\hat{a}_y + \hat{a}_y^\dagger) | 00 \rangle \\ &= \langle 00 | \hat{a}_x \hat{a}_y + \hat{a}_x \hat{a}_y^\dagger + \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y + \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y^\dagger | 00 \rangle = 0 \end{aligned}$$

È nullo perché $|n_x n_y\rangle$ è una base completa e $\hat{a}_x \hat{a}_y$ si possono far agire a sinistra prendendone il croce. Ne segue che $E_{00} \simeq E_{00}^{(0)} + E_{00}^{(1)} = E_{00}^{(0)}$ al primo ordine dello sviluppo.

Nel caso del primo livello eccitato $E_1 = 2\hbar\omega$, relativo agli stati $|\psi_1\rangle = |01\rangle$ e $|\psi_2\rangle = |10\rangle$, non si può procedere come prima in quanto vi è degenerazione. La correzione al primo ordine si ottiene risolvendo la seguente equazione agli autovalori:

$$\sum_{k=1}^2 \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \psi_\ell \rangle = E_1^{(1)} \langle \psi_m | \psi_\ell \rangle$$

Per il calcolo, si deve calcolare l'elemento di matrice $M_{ij} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle$. Per farlo, è sempre conveniente esprimere il potenziale in termini degli operatori di salita e discesa: $\hat{V} = \frac{\delta\hbar\omega}{2}(\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)(\hat{a}_y + \hat{a}_y^\dagger)$. In questo modo, sopravvivono solo gli elementi $\langle 10 | \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y | 01 \rangle$ e $\langle 01 | \hat{a}_x \hat{a}_y^\dagger | 10 \rangle$ e si trova

$$M_{ij} = \frac{\delta\hbar\omega}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Conseguentemente, gli autovalori sono $\pm \frac{\delta\hbar\omega}{2}$, con autostati $|\pm\rangle = \frac{|0,1\rangle \pm |1,0\rangle}{\sqrt{2}}$. Questo implica che il livello energetico $2\hbar\omega$, appena soggetto a perturbazione, si divide in due livelli energetici $\hbar\omega(2 \pm \delta/2)$, pertanto la degenerazione si elimina.

Per il secondo stato eccitato $E_2 = 3\hbar\omega$, si ha degenerazione pari a 3, con stati $|0,2\rangle, |2,0\rangle, |1,1\rangle$. Il procedimento è analogo al precedente, solo che questa volta $\langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle$ sarà una matrice 3×3 ed è facile convincersi che i termini sulla diagonale sono nulli e sono nulli anche tutti quei termini in

cui uno dei due stati non è $|11\rangle$. Si conclude che la matrice è la seguente:

$$M_{ij} = \frac{\delta\hbar\omega}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

dove si sono ordinati gli stati nel seguente modo: $|02\rangle, |11\rangle, |20\rangle$. Il calcolo del determinante porta, come autovalori, (sottintendendo il fattore $\delta\hbar\omega/2$) $\lambda = 0, \lambda_{\pm} = \pm\sqrt{2}$. Con qualche calcolo, si trovano anche gli autostati:

$$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|02\rangle - |20\rangle) \quad |\pm\rangle = \frac{1}{2}(|02\rangle \pm \sqrt{2}|11\rangle + |20\rangle)$$

In questo caso, il livello energetico $3\hbar\omega$ si divide in tre livelli: $E_{\pm} = \hbar\omega(3 \pm \delta)$, $E_0 = 3\hbar\omega$.

(c). Si riscrive l'Hamiltoniano totale tramite il potenziale totale

$$\begin{aligned} \hat{V}' &= m\omega^2 \left[\frac{1}{2} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2) + \delta\hat{x}\hat{y} \right] \\ &= m\omega^2 \left[\frac{1}{4} \left((\hat{x} + \hat{y})^2 + (\hat{x} - \hat{y})^2 \right) + \frac{\delta}{4} \left((\hat{x} + \hat{y})^2 - (\hat{x} - \hat{y})^2 \right) \right] \end{aligned}$$

Si fa il seguente cambio di variabili:

$$\begin{aligned} \hat{x}' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + \hat{y}) & \hat{p}'_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_x + \hat{p}_y) \\ \hat{y}' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - \hat{y}) & \hat{p}'_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_x - \hat{p}_y) \end{aligned}$$

Si può verificare che la trasformazione è canonica perché $[\hat{i}', \hat{p}'_j] = i\hbar\delta_{ij}$. In questo modo, l'Hamiltoniano totale diventa:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x'^2 + \hat{p}_y'^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} [(1 + \delta)\hat{x}'^2 + (1 - \delta)\hat{y}'^2]$$

Tramite questo cambio di variabili, ci si è ricondotti all'Hamiltoniano di un oscillatore armonico, il quale, tuttavia, risulta anisotropo rispetto a quello di partenza; di fatto, le frequenze di oscillazione lungo le due direzioni sono $\omega_x = \omega\sqrt{1 + \delta} \neq \omega_y = \omega\sqrt{1 - \delta}$.

A questo punto, i livelli energetici possono essere calcolati esplicitamente e confrontati con lo sviluppo perturbativo; per esempio, si ha $E_{10} = \hbar\omega +$

$\hbar\omega_x = \hbar\omega (1 + \sqrt{1 + \delta})$. Sviluppando per $\delta \ll 1$:

$$E_{10}^{(1)} \simeq \hbar\omega \left[1 + \left(1 + \frac{\delta}{2} \right) \right] = 2\hbar\omega + \frac{\delta\hbar\omega}{2}$$

♠

4.5.2 Effetto Stark

Atomo di idrogeno perturbato da un campo elettrico. Si considerano

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\hat{r}} \quad \hat{H}_1 = -\hat{\vec{d}} \cdot \vec{E} = e\hat{\vec{r}} \cdot \vec{E}$$

con $\hat{\vec{d}} = -e\hat{\vec{r}}$ operatore momento di dipolo elettrico¹. Approssimando $\mu \approx m_e$, cioè sostituendo μ con la massa dell'elettrone si commette un'errore di $\sim 10^{-3}$.

I livelli energetici dell'atomo di idrogeno si identificano con E_n , dipendenti dal numero quantico principale n ; il loro andamento con n è stabilito in termini della *costante di Rydberg* $R_y = 13.6$ eV:

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} \quad (4.5.1)$$

La costante di Rydberg R_H vera e propria è legata a R_y tramite $\hbar c R_H = R_y$, con $R_H = 1.09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Questi livelli energetici sono degeneri e la loro degenerazione è dovuta alla simmetria per rotazioni; il livello n -esimo ha degenerazione n^2 .

Si prendono gli assi di modo che il campo elettrico sia direzionato lungo z , per cui $\hat{H}_1 = eE\hat{z}$ (qui \hat{z} è l'operatore posizione lungo l'asse z). Si cercano le correzioni agli autostati dovute a questo termine \hat{H}_1 ; per il generico livello n , si ha:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots$$

Primo ordine del ground state. La correzione, al primo ordine dello sviluppo,

¹Il momento di dipolo per un sistema di cariche è definito come $\vec{d} = \sum_i q_i \vec{r}_i$, con q_i carica nella posizione \vec{r}_i rispetto a un'origine fissata. Prendendo come origine il protone, \vec{r} è il raggio vettore che unisce il protone con l'elettrone nel caso dell'atomo di idrogeno e si ha $\vec{d} = -e\vec{r}$ perché $-e$ è la carica in posizione \vec{r} .

per l'energia del ground state è:

$$E_1^{(1)} = eE \langle 100 | \hat{z} | 100 \rangle = eE \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{100}^*(r, \theta, \varphi) \hat{z} \psi_{100}(r, \theta, \varphi) d^3x = 0$$

Questo si annulla perché il prodotto delle funzioni d'onda è pari, mentre l'operatore posizione è dispari, quindi è l'integrale di una funzione dispari.

Per calcolare il secondo ordine dello sviluppo, essendo questo livello energetico non-degenere, si può usare l'eq. 3.1.7, da cui $E_1^{(2)} = \langle 100 | \hat{H}_1 | 100 \rangle_1$, dove si è indicato con $|100\rangle_1$ la correzione al primo ordine dell'autostato $|100\rangle$ relativo al ground state. L'obiettivo, ora, è quello di calcolare $|100\rangle_1$.

Usando il fatto che $E_1^{(1)} = 0$:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)(|100\rangle + |100\rangle_1) = E_1^{(0)}(|100\rangle + |100\rangle_1)$$

Conservando solo le correzioni al primo ordine¹, si rimane con

$$(\hat{H}_0 - E_1^{(0)})|100\rangle_1 = -\hat{H}_1|100\rangle \quad (4.5.2)$$

In rappresentazione delle coordinate: $\langle \vec{x} | \hat{H}_0 - E_1^{(0)} | 100 \rangle_1 = -\langle \vec{x} | \hat{H}_1 | 100 \rangle$. Si usa come *ansatz* il fatto che la correzione che soddisfa questa equazione si possa esprimere in funzione dell'autostato imperturbato $|100\rangle$. Si prende la seguente correzione:

$$\langle \vec{x} | 100 \rangle_1 = f(r, \theta) \langle \vec{x} | 100 \rangle \quad \text{con} \quad f(r, \theta) = (A + Br + Cr^2) \cos \theta e^{-r/r_B}$$

Inserendo questa assunzione in eq. 4.5.2, si ottiene la seguente equazione differenziale:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) - E_1^{(0)} \right] f(r, \theta) \psi_{100}^{(0)}(\vec{x}) = -eEr \cos \theta \psi_{100}^{(0)}(\vec{x}) \quad (4.5.3)$$

con $V(\vec{x})$ potenziale elettrostatico dell'atomo di idrogeno. Si passa in coordinate sferiche, usando il fatto che $\psi_{100}^{(0)}$ risolve

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) - E_1^{(0)} \right] \psi_{100}^{(0)} = 0$$

¹Cioè si elimina $E_1^{(0)} |100\rangle$ con $\hat{H}_0 |100\rangle$, mentre il rimanente è ignoto e rimane.

pertanto si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[2\nabla\psi_{100}^{(0)} \cdot \nabla f(r, \theta) + \psi_{100}^{(0)} \nabla^2 f(r, \theta) \right] = -eEr \cos \theta \psi_{100}^{(0)}$$

Però si sa che $\psi_{100}^{(0)}(r) = e^{-r/r_B} / \sqrt{\pi r_B^3}$ che è indipendente da θ e φ , quindi $\nabla\psi_{100}^{(0)} = \hat{r} \partial_r \psi_{100}^{(0)} = -\hat{r} \psi_{100}^{(0)} / r_B$ (in questo caso \hat{r} è il versore radiale dovuto al gradiente). Ne segue che il prodotto scalare tra i gradienti nell'equazione differenziale è

$$\nabla\psi_{100}^{(0)} \cdot \nabla f(r, \theta) = -\frac{1}{r_B} \psi_{100}^{(0)} \partial_r f(r, \theta)$$

Allora, semplificando i fattori $\psi_{100}^{(0)}$ (sempre diversi da 0) nell'equazione differenziale, si ha:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla^2 f(r, \theta) - \frac{2}{r_B} \partial_r f(r, \theta) \right] = eEr \cos \theta \quad (4.5.4)$$

Una volta risolta questa, si può determinare la correzione al primo ordine dell'autostato del ground state:

$$\psi_{100}^{(1)}(r, \theta, \varphi) = -\frac{meEr_B}{2\hbar^2} \sqrt{\pi} r_B^3 (r^2 + 2r_B r) e^{-r/r_B} \cos \theta \quad (4.5.5)$$

Con questo, si può calcolare $E_1^{(2)} = \langle 100 | \hat{H}_1 | 100 \rangle_1$:

$$E_1^{(2)} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^{+\infty} dr r^2 \sin \theta \psi_{100}^{(0)} a(eEr \cos \theta) \psi_{100}^{(1)} = -\frac{9me^2 E^2 r_B^4}{4\hbar^2} \quad (4.5.6)$$

Primo ordine del primo stato eccitato. La degenerazione in questo caso è 4 e la base di questo autospazio è $\mathcal{B} = \{|200\rangle, |210\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle\}$, corrispondenti ai livelli $2s, 2p_z, 2p_y, 2p_x$, e rinominati rispettivamente $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$.

Per ottenere la correzione al primo ordine, bisogna ricavare gli elementi di matrice $\langle i | \hat{H}_1 | j \rangle$, $i, j = 1, 2, 3, 4$, che è una matrice 4×4 . L'idea è di capire se questi elementi possono essere ridotti, prima di procedere al calcolo.

Tramite argomenti di parità, essendo che $\hat{H}_1 \propto \hat{z}$, gli unici elementi di matrice potenzialmente non-nulli sono quelli i cui stati hanno parità diversa. Se, infatti, avessero stessa parità, il prodotto delle loro funzioni d'onda sarebbe pari, mentre \hat{z} è dispari, portando a un integrale da $-\infty$ a $+\infty$ di una funzione complessivamente dispari, che è nullo. La parità di uno stato dell'atomo di idrogeno dipende direttamente da ℓ (perché i polinomi di Legendre sono funzione

di quest'ultimo) e si ha che:

$$\langle 2\ell'm' | -\hat{H}_1 | 2\ell m \rangle = \langle 2\ell'm' | \hat{\mathcal{P}}^\dagger \hat{H}_1 \hat{\mathcal{P}} | 2\ell m \rangle = (-1)^{\ell'+\ell} \langle 2\ell'm' | \hat{H}_1 | 2\ell m \rangle$$

Pertanto la matrice si riduce a dover calcolare solo 6 elementi:

$$\begin{pmatrix} 0 & * & * & * \\ * & 0 & 0 & 0 \\ * & 0 & 0 & 0 \\ * & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ora si usa l'invarianza per rotazioni attorno all'asse z di cui gode \hat{H}_1 , cioè $[\hat{L}_z, \hat{H}_1] = 0$. Per sfruttare questo risultato, si calcola il valore di aspettazione del commutatore con due elementi di base dell'autospazio legato a $n = 2$:

$$0 = \langle n\ell'm' | [\hat{L}_z, \hat{H}_1] | n\ell m \rangle \propto (m - m') \langle n\ell'm' | \hat{z} | n\ell m \rangle = 0$$

Pertanto si trova che $\langle n\ell'm' | \hat{z} | n\ell m \rangle \neq 0$ se $m = m'$, pertanto la matrice si riduce a:

$$\begin{pmatrix} 0 & * & 0 & 0 \\ * & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Visto che la matrice deve essere Hermitiana (perché associata all'operatore Hermitiano \hat{H}_1), i due elementi saranno uno il complesso coniugato dell'altro. Si calcola, per esempio, $\langle 200 | \hat{H}_1 | 210 \rangle$; per calcolare l'integrale associato, cioè ottenuto inserendo un proiettore delle posizioni, è necessario costruire le rispettive funzioni d'onda di ciascuno stato. Si ha:

$$\begin{aligned} R_{21}(r) &= \frac{r}{(2r_B)^{3/2}(\sqrt{3}r_B)} e^{-r/2r_B} & Y_{10}(\theta) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ R_{20}(r) &= \frac{1}{(2r_B)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{r_B} \right) e^{-r/2r_B} & Y_{00}(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \end{aligned}$$

Allora:

$$\begin{aligned}
\langle 200 | \hat{H}_1 | 210 \rangle &= eE \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \psi_{200}^*(\vec{x}) z \psi_{210}(\vec{x}) \\
&= 2\pi eE \int_0^\pi d\theta \int_0^{+\infty} dr \psi_{200}^*(r, \theta) r \cos \theta \psi_{210}(r, \theta) (r^2 \sin \theta) \\
&= 2\pi eE \int_0^\pi Y_{00}^*(\theta) Y_{10}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{+\infty} r^3 R_{20}^*(r) R_{21}(r) dr \\
&= 2\pi eE \underbrace{\int_0^\pi \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}_{=2/3} \int_0^{+\infty} \frac{r^4 e^{-r/r_B}}{\sqrt{3} r_B (2r_B)^3} \left(2 - \frac{r}{r_B}\right) dr \\
&= \frac{eE}{24 r_B^4} \int_0^{+\infty} r^4 e^{-r/r_B} \left(2 - \frac{r}{r_B}\right) dr
\end{aligned}$$

Questo si risolve prendendo $\rho = r/r_B$ e usando $\int_0^{+\infty} \rho^k e^{-\alpha\rho} d\rho = k!/\alpha^{k+1}$, da cui risulta che $\langle 200 | \hat{H}_1 | 210 \rangle = \frac{eE}{24} r_B (2 \cdot 4! - 5!) = -3eEr_B$. Essendo reale, la matrice risultante è

$$[\hat{H}_1]_{\mathcal{B}} = -3eEr_B \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Si diagonalizza, ora, \hat{H}_1 nel sottospazio $\text{Span}\{|200\rangle, |210\rangle\}$, la cui soluzione si sa già essere:

$$E_2^{(1)\pm} A = \mp 3eEr_B \quad |v_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|210\rangle \pm |200\rangle)$$

Nella base $\mathcal{B}' = \{|v_+\rangle, |v_-\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle\}$, facendo uso della definizione di $|v_{\pm}\rangle$, si conclude che:

$$[\hat{H}]_{\mathcal{B}'} = \begin{pmatrix} E_2^{(0)} - 3eEr_B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} + 3eEr_B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} \quad (4.5.7)$$