

Fisica Quantistica 2

Prof. S. Forte, a.a. 2024-25

Leonardo Cerasi¹, Lucrezia Bioni

GitHub repository: [LeonardoCerasi/notes](#)

¹leo.cerasi@pm.me

Indice

Indice	ii
Introduzione	1
I Meccanica Quantistica in più Dimensioni	2
1 Sistemi Quantistici Multidimensionali	3
1.1 Spazio prodotto diretto	3
1.2 Sistemi multidimensionali	3
1.2.1 Coordinate cartesiane	4
1.3 Separabilità	5
1.3.1 Problemi separabili in coordinate cartesiane	5
1.3.2 Hamiltoniane separabili	5
1.4 Problema dei due corpi quantistico	7
1.4.1 Trasformazioni lineari di coordinate	8
1.5 Problemi centrali	8
2 Momento Angolare	12
2.1 Momento angolare e rotazioni	12
2.2 Proprietà	13
2.2.1 Espressione esplicita	13
2.2.2 Commutatori	13
2.3 Spettro del momento angolare	14
2.3.1 Costruzione dello spettro	14
2.3.2 Autofunzioni sulla base delle coordinate	16
2.4 Spin	18
2.4.1 Spin 1	18
2.4.2 Spin $\frac{1}{2}$	20
2.5 Composizione di momenti angolari	21
2.5.1 Coefficienti di Clebsch-Gordan	22
3 Sistemi Tridimensionali	24
3.1 Equazione di Schrödinger radiale	24
3.1.1 Condizioni al contorno	25
3.2 Particella libera	26

3.3	Oscillatore armonico isotropo	26
3.3.1	Stati con $\ell = 0$	27
3.3.2	Stati con ℓ generico	27
3.3.3	Degenerazione dello spettro	29
3.3.4	Simmetria dell'oscillatore armonico isotropo	30
3.4	Potenziale coulombiano	31
3.4.1	Modello di Bohr	32
3.4.2	Simmetrie del problema di Keplero	33
3.4.3	Spettro	36
II	Metodi di Approssimazione	40
4	Limite Classico	41
4.1	Principio d'azione classico	41
4.1.1	Teoria di Hamilton-Jacobi	42
4.2	Principio d'azione quantistico	43
4.2.1	Path integral	45
4.3	WKB approximation	47
4.3.1	Sistemi invarianti per traslazioni temporali	48
5	Teoria delle Perturbazioni	51
5.1	Perturbazioni indipendenti dal tempo	51
5.1.1	Spettro non-degenere	51

Introduzione

La fisica quantistica è una teoria stocastica, non probabilistica, poiché permette di prevedere la probabilità che il sistema si trovi in un determinato stato e non le probabilità dei singoli eventi: questi avvengono con la misura, la quale fa cambiare l'informazione sul sistema in modo discontinuo. L'evoluzione temporale dello stato del sistema è data da trasformazioni unitarie che permettono di prevedere lo stato futuro del sistema.

La generalizzazione della meccanica quantistica unidimensionale a sistemi in più dimensioni e con più corpi introduce una notevole complessità nella trattazione che porta a sviluppi formali legati ai principi della fisica quantistica.

La teoria quantistica si sviluppa in direzioni diverse in base a due tipi di sistemi:

- sistemi riducibili, i quali vengono ricondotti a problemi più semplici a bassa dimensionalità (analogamente alla separazione del problema dei due corpi nel problema del baricentro e in quello del moto relativo), introducendo di conseguenza nuove osservabili associate alle trasformazioni possibili del sistema (studio dei gruppi di simmetria del sistema);
- sistemi irriducibili, che invece non possono essere semplificati per via di fenomeni come l'entanglement (*Verschränkung*) che emergono nei sistemi a più corpi.

La trattazione di sistemi complessi può essere semplificata in vari modi:

- limite classico: formulazione completamente diversa della meccanica quantistica introdotta da Feynman e basata sul concetto di integrale di cammino (path integral), permette di capire la relazione tra fisica classica e quantistica;
- metodi perturbativi: permettono di trovare soluzioni approssimate e non esatte; in particolare, si usano due classi di metodi perturbativi in base al sistema considerato:
 - indipendenti dal tempo, importanti per lo studio degli stati legati (es. atomo di elio);
 - dipendenti dal tempo, utilizzati per studiare gli stati del continuo (es. teoria d'urto).

Parte I

Meccanica Quantistica in più Dimensioni

Sistemi Quantistici Multidimensionali

1.1 Spazio prodotto diretto

Per definire formalmente i sistemi quantistici in più dimensioni, è necessario definire prima il prodotto diretto tra spazi di Hilbert.

Definizione 1.1.1. Dati due spazi di Hilbert \mathcal{H} e \mathcal{K} con basi $\{|e_i\rangle\}$ e $\{|\tilde{e}_j\rangle\}$, si definisce il loro prodotto diretto come $\mathcal{H} \otimes \mathcal{K} := \{|\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} |e_i\rangle \otimes |\tilde{e}_j\rangle\}$. In questo spazio si definisce il prodotto scalare tra due vettori $|\psi_1\rangle = |e_{i_1}\rangle \otimes |\tilde{e}_{j_1}\rangle$ e $|\psi_2\rangle = |e_{i_2}\rangle \otimes |\tilde{e}_{j_2}\rangle$ come $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle e_{i_1}|e_{i_2}\rangle \langle \tilde{e}_{j_1}|\tilde{e}_{j_2}\rangle$.

Per semplificare la scrittura, si adotta la notazione $|e_i\rangle \otimes |e_j\rangle \equiv |e_i e_j\rangle$ (o si sottintende \otimes).

Si noti che osservabili relative a spazi diversi sono sempre compatibili.

In generale, il generico $|\psi\rangle \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{K}$ non è scrivibile come prodotto diretto $|\psi\rangle = |\phi\rangle \otimes |\tilde{\phi}\rangle$, con $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ e $|\tilde{\phi}\rangle \in \mathcal{K}$, poiché in generale non è detto che c_{ij} sia fattorizzabile in α_i e $\tilde{\alpha}_j$: in questo caso si dice che lo stato è entangled.

Definizione 1.1.2. Uno stato $|\psi\rangle \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{K}$ si dice entangled se non è fattorizzabile.

Esempio 1.1.1. Dati due qubit, uno stato entangled è $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle)$, dato che il generico stato fattorizzabile è $(a|0\rangle + b|1\rangle) \otimes (c|0\rangle + d|1\rangle) = ac|00\rangle + ad|01\rangle + bc|10\rangle + bd|11\rangle$.

La probabilità $P_{ij} = |c_{ij}|^2$ è detta probabilità congiunta: in generale essa non è il prodotto delle probabilità dei singoli eventi per i fenomeni di interferenza quantistica, i quali rendono tale probabilità dipendente dallo stato dell'intero sistema.

1.2 Sistemi multidimensionali

Per generalizzare la meccanica quantistica in d dimensioni, si introduce l'operatore posizione $\hat{\mathbf{x}}$:

$$\hat{\mathbf{x}} := \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \vdots \\ \hat{x}_d \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Ciascuna componente di questo vettore è un operatore hermitiano che agisce su uno spazio di Hilbert, mentre il vettore $\hat{\mathbf{x}}$ agisce sul loro prodotto diretto $\mathcal{H} := \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_d$. Su ciascuno spazio \mathcal{H}_j viene definita la base delle posizioni da $\hat{x}_j |x_j\rangle = x_j |x_j\rangle$, dunque la base delle posizioni in \mathcal{H} sarà $|\mathbf{x}\rangle := |x_1\rangle \otimes \cdots \otimes |x_d\rangle$: data $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, la sua rappresentazione sulla base delle posizioni è

$\langle \mathbf{x} | \psi \rangle \equiv \psi(\mathbf{x})$, con $\psi : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$, il cui modulo quadro dà una densità di probabilità d -dimensionale $dP_{\mathbf{x}} = |\psi(\mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x}$.

In questo caso, l'entanglement consiste nel fatto che, in generale, $\psi(\mathbf{x}) \neq \psi_1(x_1) \dots \psi_d(x_d)$.

Tale formalismo è generalizzabile al caso di n corpi in d dimensioni, nel qual caso si ha uno spazio prodotto diretto di nd spazi di Hilbert.

Esempio 1.2.1. Nel caso di 2 corpi in 3 dimensioni, si ha:

$$\hat{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \hat{x}_{1,1} \\ \hat{x}_{1,2} \\ \hat{x}_{1,3} \\ \hat{x}_{2,1} \\ \hat{x}_{2,2} \\ \hat{x}_{2,3} \end{pmatrix}$$

In questo sistema, la funzione d'onda è $\langle \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$.

$$\langle \mathbf{x}' | \mathbf{x} \rangle = \delta^{(d)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (1.2)$$

La $\delta^{(d)}$ è il prodotto di d delte di Dirac ed è definita da $\int_{\mathbb{R}^d} d^d \mathbf{x} \delta^{(d)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}')$ come distribuzione.

1.2.1 Coordinate cartesiane

Analogamente al caso monodimensionale, per definire l'operatore impulso si considera una traslazione spaziale; le componenti del vettore operatore impulso $\hat{\mathbf{p}}$ sulla base delle posizioni sono definite da:

$$\langle \mathbf{x} | \hat{p}_j | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\mathbf{x}) \quad (1.3)$$

In forma vettoriale, è possibile scrivere:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (1.4)$$

A questo punto, è facile definire le autofunzioni dell'impulso tali per cui $\hat{\mathbf{p}} |\mathbf{k}\rangle = \hbar \mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle$:

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (1.5)$$

Il fatto che operatori su spazi diversi commutino tra loro implica che:

$$[\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad \forall j, k = 1, \dots, d \quad (1.6)$$

Dal punto di vista matematico, questo è ovvio per il lemma di Schwarz (assumendo una well-behaved ψ), mentre da quello fisico ciò esprime il fatto che traslazioni lungo assi diversi commutano tra loro: ciò non è scontato, infatti ad esempio le rotazioni rispetto ad assi diversi non commutano (dunque le componenti del momento angolare non commuteranno).

È facile vedere che $\hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$, dunque è possibile definire l'Hamiltoniana del sistema (e con essa la sua evoluzione temporale):

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \quad (1.7)$$

Ricordando che $\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, si ottiene l'equazione di Schrödinger sulla base delle coordinate:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (1.8)$$

1.3 Separabilità

Nel caso di sistemi non-entangled, è possibile separare il problema multidimensionale in d problemi monodimensionali e scrivere la soluzione come prodotto delle soluzioni dei problemi ridotti.

1.3.1 Problemi separabili in coordinate cartesiane

Proposizione 1.3.1. *In coordinate cartesiane, condizione sufficiente affinché il problema sia separabile è che:*

$$V(\mathbf{x}) = V_1(x_1) + \dots + V_d(x_d) \quad (1.9)$$

In tal caso, l'Hamiltoniana del sistema è somma di d sotto-Hamiltoniane (e di conseguenza lo è anche l'evoluzione temporale):

$$\mathcal{H}_j = \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}_j) \quad (1.10)$$

dunque la determinazione dello spettro dell'Hamiltoniana si riduce a d problemi unidimensionali.

Proposizione 1.3.2. *Data un'Hamiltoniana separabile \mathcal{H} , detti $\langle x_j|\psi_{k_j}\rangle = \psi_{k_j}(x_j)$ gli autostati della j -esima sotto-Hamiltoniana $\mathcal{H}_j|\psi_{k_j}\rangle = E_{k_j}|\psi_{k_j}\rangle$, sono autostati di \mathcal{H} gli stati prodotto:*

$$\langle \mathbf{x}|\psi_{k_1\dots k_d}\rangle = \psi_{k_1\dots k_d}(\mathbf{x}) \equiv \psi_{k_1}(x_1) \dots \psi_{k_d}(x_d) \quad (1.11)$$

Dimostrazione. Si vede facilmente che:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}|\mathcal{H}|\psi_{k_1\dots k_d}\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{k_1}(x_1)}{\partial x_1^2} \psi_{k_2}(x_2) \dots \psi_{k_d}(x_d) + V_1(x_1) \psi_{k_1}(x_1) \psi_{k_2}(x_2) \dots \psi_{k_d}(x_d) + \\ &\quad \vdots \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{k_d}(x_d)}{\partial x_d^2} \psi_{k_1}(x_1) \dots \psi_{k_{d-1}}(x_{d-1}) + V_d(x_d) \psi_{k_d}(x_d) \psi_{k_1}(x_1) \dots \psi_{k_{d-1}}(x_{d-1}) \\ &= E_{k_1} \psi_{k_1}(x_1) \dots \psi_{k_d}(x_d) + \dots + E_{k_d} \psi_{k_1}(x_1) \dots \psi_{k_d}(x_d) \\ &= E_{k_1\dots k_d} \psi_{k_1\dots k_d}(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

dove è stata definita $E_{k_1\dots k_d} \equiv E_{k_1} + \dots + E_{k_d}$. □

1.3.2 Hamiltoniane separabili

Si può vedere che, per un'Hamiltoniana separabile, le autofunzioni 1.11 sono le più generali. Innanzitutto, il commutatore canonico in d dimensioni si generalizza come:

$$[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk} \quad [\hat{x}_j, \hat{x}_k] = 0 \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad (1.12)$$

Da ciò segue che le Hamiltoniane 1.10 commutano tra loro, dunque sono diagonalizzabili simultaneamente e gli autovalori della loro somma sono la somma dei loro autovalori: di conseguenza, gli autostati di dell'Hamiltoniana del sistema sono tutti e soli quelli trovati nella Prop. 1.3.2.

Questo argomento è facilmente generalizzabile: si consideri un'Hamiltoniana generica \mathcal{H} che è possibile separare come somma di Hamiltoniane commutanti tra loro:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \cdots + \mathcal{H}_d \quad [\mathcal{H}_j, \mathcal{H}_k] = 0 \quad (1.13)$$

Le \mathcal{H}_j sono allora diagonalizzabili simultaneamente:

$$\mathcal{H}_j |k_j\rangle = E_{k_j} |k_j\rangle \quad (1.14)$$

e tali autostati formano una base per gli autostati di \mathcal{H} :

$$|k_1 \dots k_d\rangle = |k_1\rangle \otimes \cdots \otimes |k_d\rangle \quad (1.15)$$

mentre i suoi autostati sono:

$$E_{k_1 \dots k_d} = E_{k_1} + \cdots + E_{k_d} \quad (1.16)$$

Esempio 1.3.1. Un esempio tipico di problema tridimensionale separabile è la buca parallelepipedale di potenziale:

$$V_j(x_j) = \begin{cases} 0 & |x_j| < a_j \\ \infty & |x_j| \geq a_j \end{cases}$$

Ricordando la forma esplicita delle autofunzioni:

$$\langle x_j | \psi_{n_j} \rangle = \begin{cases} A_{n_j} \cos(k_{n_j} x_j) & n_j = 2n + 1 \\ B_{n_j} \sin(k_{n_j} x_j) & n_j = 2n \end{cases} \quad k_{n_j} = \frac{n_j \pi}{2a_j}$$

è facile ricavare lo spettro dell'Hamiltoniana:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{n_1}^2 + k_{n_2}^2 + k_{n_3}^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right)$$

Se i valori degli a_j sono commensurabili, è possibile che lo spettro presenti delle degenerazioni: ad esempio, se si considerano $a_1 = a_2 = a_3 \equiv a$, lo stato fondamentale E_{111} non presenta degenerazioni, ma già il primo stato eccitato è triplamente degenere: $E_{211} = E_{121} = E_{112}$.

Esempio 1.3.2. Un esempio di particolare importanza è l'oscillatore armonico tridimensionale: con lo stesso ragionamento di prima, si trova lo spettro:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \hbar \left(n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + n_3 \omega_3 + \frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \right)$$

Nel caso in cui $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 \equiv \omega$, si ha un potenziale a simmetria sferica $\hat{V}(\hat{\mathbf{x}}) = \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{\mathbf{x}}^2$ e lo spettro diventa:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \hbar \omega \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) \equiv \hbar \omega \left(N + \frac{3}{2} \right)$$

È possibile calcolare la degenerazione dell' N -esimo stato eccitato: n_1 può essere scelto in $N + 1$ modi, quindi n_2 può essere scelto in $N + 1 - n_1$ e, una volta scelti n_1 ed n_2 , n_3 è fissato, dunque la degenerazione $d(N)$ è:

$$d(N) = \sum_{n_1=0}^N (N + 1 - n_1) = (N + 1)^2 - \frac{1}{2}N(N + 1) = \frac{1}{2}(N + 1)(N + 2)$$

1.4 Problema dei due corpi quantistico

Il problema dei due corpi è un sistema in cui due corpi interagiscono tramite un potenziale che dipende solo dalla loro separazione:

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + \hat{V}(\hat{\mathbf{x}}_1 - \hat{\mathbf{x}}_2) \quad (1.17)$$

Le variabili canoniche soddisfano la relazione di commutazione:

$$[\hat{x}_{j,a}, \hat{p}_{k,b}] = i\hbar\delta_{jk}\delta_{ab} \quad [\hat{x}_{j,a}, \hat{x}_{k,b}] = 0 \quad [\hat{p}_{j,a}, \hat{p}_{k,b}] = 0 \quad (1.18)$$

dove $a, b = 1, 2$ e $j, k = 1, 2, 3$.

Il problema è separabile definendo le coordinate relative e quelle del baricentro:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} &:= \hat{\mathbf{x}}_1 - \hat{\mathbf{x}}_2 \\ \hat{\mathbf{R}} &:= \frac{m_1\hat{\mathbf{x}}_1 + m_2\hat{\mathbf{x}}_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (1.19)$$

A queste vanno associate i rispettivi impulsi congiunti:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} &:= \frac{m_2\hat{\mathbf{p}}_1 - m_1\hat{\mathbf{p}}_2}{m_1 + m_2} \\ \hat{\mathbf{P}} &:= \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 \end{aligned} \quad (1.20)$$

È pura algebra verificare che le variabili così definite soddisfino le relazioni di commutazione canoniche.

È altrettanto facile verificare che l'Hamiltoniana si può scrivere come:

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (1.21)$$

dove sono state definite la massa totale $M \equiv m_1 + m_2$ e quella ridotta $\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$. Questa Hamiltoniana è manifestamente separabile come $\mathcal{H} = \mathcal{H}_B(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}) + \mathcal{H}_r(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_B(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}) &= \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} \\ \mathcal{H}_r(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad [\mathcal{H}_B, \mathcal{H}_r] = 0 \quad (1.22)$$

Lo spettro è facilmente determinabile poiché sono due problemi unidimensionali.

È importante capire che la scelta di variabili canoniche trasformate non è casuale, ma dettata dalla separabilità del termine potenziale, che fissa $\hat{\mathbf{r}}$, dalle relazioni di commutazione, che per ogni scelta di $\hat{\mathbf{R}}$ fissano gli impulsi coniugati, e dalla separabilità del termine cinetico che va a fissare di conseguenza $\hat{\mathbf{R}}$ poiché rende univoca la scelta degli impulsi.

1.4.1 Trasformazioni lineari di coordinate

È possibile definire una generica trasformazione lineare di coordinate tramite una matrice di trasformazione $M \in \mathbb{R}^{d \times d}$:

$$\hat{\mathbf{x}}' = M\hat{\mathbf{x}} \quad (1.23)$$

ovvero in componenti $\hat{x}'_j = \sum_{k=1}^d M_{jk} \hat{x}_k$.

Proposizione 1.4.1. *Data una trasformazione lineare di coordinate M , gli impulsi coniugati trasformano secondo:*

$$\hat{\mathbf{p}}'^\top = \hat{\mathbf{p}}^\top M^{-1} \quad (1.24)$$

Dimostrazione. Considerando $\hat{\mathbf{p}}'^\top = \hat{\mathbf{p}}^\top N$, in componenti $\hat{p}'_j = \sum_{k=1}^d \hat{p}_k N_{kj}$, dalle relazioni di commutazione canoniche si ha:

$$[\hat{x}'_j, \hat{p}'_k] = \sum_{m=1}^d \sum_{n=1}^d M_{jm} N_{nk} \underbrace{[\hat{x}_m, \hat{p}_n]}_{i\hbar\delta_{mn}} = i\hbar \sum_{n=1}^d M_{jn} N_{nk} \doteq i\hbar\delta_{jk} \iff MN = I_d$$

□

È possibile ricavare la trasformazione 1.24 anche partendo dai principi, costruendo gli impulsi coniugati come generatori di traslazioni spaziali. Nella rappresentazione delle coordinate:

$$\langle \hat{\mathbf{x}} | \hat{\mathbf{p}} | \hat{\mathbf{x}}' \rangle = -i\hbar \nabla_{\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (1.25)$$

Con abuso di notazione si può scrivere $\hat{p}_j = -i\hbar\partial_j$, dunque la relazione di trasformazione è data dalla derivata composta:

$$\hat{p}'_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'_j} = -i\hbar \sum_{k=1}^d \frac{\partial x_k}{\partial x'_j} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (1.26)$$

Dall'Eq. 1.23 si ha $\frac{\partial x'_j}{\partial x_k} = M_{jk}$, dunque $\frac{\partial x_k}{\partial x'_j} = M_{kj}^{-1}$, ovvero l'Eq. 1.24.

1.5 Problemi centrali

Un generico problema centrale è quello determinato da un'Hamiltoniana del tipo:

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\|\hat{\mathbf{x}}\|) \quad (1.27)$$

Ovvero il potenziale dipende solo dal modulo dell'operatore posizione.

Analogamente al caso classico, l'obiettivo è quello di separare il moto angolare da quello radiale; per fare ciò, è preferibile lavorare in coordinate sferiche:

$$\begin{cases} x_1 = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ x_2 = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ x_3 = r \cos \vartheta \end{cases} \quad (1.28)$$

In queste coordinate, si ha $V = V(r)$.

In meccanica classica, dall'identità $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2 = \|\mathbf{a}\|^2 \|\mathbf{b}\|^2 - \|\mathbf{a} \times \mathbf{b}\|^2$ si può scomporre il termine cinetico in parte radiale e parte angolare, ottenendo $\mathbf{p}^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2$. Quantisticamente, ciò non è così immediato poiché $\hat{\mathbf{x}}$ e $\hat{\mathbf{p}}$ non commutano.

Per capire come procedere, conviene prima dimostrare l'identità vettoriale utilizzata.

Proposizione 1.5.1. *Dati $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$, si ha $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2 = \|\mathbf{a}\|^2 \|\mathbf{b}\|^2 - \|\mathbf{a} \times \mathbf{b}\|^2$.*

Dimostrazione. Ricordando che $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})_i = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} a_j b_k$, si ha:

$$\|\mathbf{a} \times \mathbf{b}\|^2 = \sum_{i,j,k,l,m=1}^3 \epsilon_{ijk} a_j b_k \epsilon_{ilm} a_l b_m = \sum_{i,j,k,l,m=0}^3 (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) a_j b_k a_l b_m = \|\mathbf{a}\|^2 \|\mathbf{b}\|^2 - \|\mathbf{a} \times \mathbf{b}\|^2$$

□

È necessario, inoltre, definire p_r ed \mathbf{L} in ambito quantistico:

$$\tilde{p}_r := \frac{1}{r} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (1.29)$$

dove il tilde sta ad indicare il fatto che \tilde{p}_r non è un operatore hermitiano, dunque non è associato ad un'osservabile fisica.

Proposizione 1.5.2. *Nella rappresentazione delle coordinate, si ha:*

$$\tilde{p}_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r} \quad (1.30)$$

Dimostrazione. Nella rappresentazione delle coordinate:

$$\begin{aligned} \tilde{p}_r &= -i\hbar \sum_{j=1}^3 \frac{x_j}{r} \partial_j = -i\hbar \sum_{j=0}^3 \frac{x_j}{r} \left(\partial_j r \frac{\partial}{\partial r} + \partial_j \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \partial_j \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= -i\hbar \sum_{j=1}^3 \frac{x_j}{r} \frac{x_j}{r} \frac{\partial}{\partial r} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r} \end{aligned}$$

dove si è usato il dato che $\sum_{j=1}^3 x_j \partial_j \vartheta = \sum_{j=1}^3 x_j \partial_j \varphi$ ($\nabla \vartheta, \nabla \varphi \perp \mathbf{x} = r \mathbf{e}_r$) e $\partial_j r = \frac{x_j}{r}$. □

Proposizione 1.5.3. $[\hat{r}, \tilde{p}_r] = i\hbar$.

Dimostrazione. $[\hat{r}, \tilde{p}_r] \psi = -i\hbar \left(r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r} r \right) \psi = i\hbar \psi$. □

Si evince quindi che \tilde{p}_r è canonicamente coniugato a \hat{r} , ovvero genera le traslazioni lungo la coordinata radiale.

A questo punto, è possibile definire l'analogo quantistico di \mathbf{L} :

$$\hat{\mathbf{L}} := \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (1.31)$$

A priori, non si può dire che questo sia l'operatore quantistico associato al momento angolare, ma si dimostrerà essere tale. Sulla base delle coordinate:

$$L_j = -i\hbar \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (1.32)$$

Proposizione 1.5.4. $[\hat{r}, \hat{L}_j] = 0$.

Dimostrazione. Basta dimostrare che $\hat{\mathbf{L}}$ non ha componenti radiali:

$$\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^3 \hat{x}_i \hat{L}_i = \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{x}_i \hat{x}_j \partial_k = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} [\hat{x}_i, \hat{x}_j] \partial_k = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \delta_{ij} \partial_k = 0$$

□

Utilizzando lo stesso procedimento usato per dimostrare la Prop. 1.5.1:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 &= \sum_{i,j,k,a,b=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{iab} \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{x}_a \hat{p}_b = \sum_{i,j,k,a,b=1}^3 (\delta_{ja} \delta_{kb} - \delta_{jb} \delta_{ka}) \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{x}_a \hat{p}_b = \sum_{j,k=1}^3 (\hat{x}_j \hat{p}_k \hat{x}_j \hat{p}_k - \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{x}_k \hat{p}_j) \\ &= \sum_{j,k=1}^3 (\hat{x}_j \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{p}_k + \hat{x}_j [\hat{p}_k, \hat{x}_j] \hat{p}_k - \hat{x}_j \hat{x}_k \hat{p}_k \hat{p}_j - \hat{x}_j [\hat{p}_k, \hat{x}_k] \hat{p}_j) \\ &= \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \sum_{j,k=1}^3 (-\hat{x}_k \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{p}_j + i\hbar \delta_{kk} \hat{x}_j \hat{p}_j) \\ &= \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \sum_{j,k=1}^3 (\hat{x}_k \hat{p}_k \hat{x}_j \hat{p}_j + \hat{x}_k [\hat{x}_j, \hat{p}_k] \hat{p}_j) + 3i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ &= \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + 2i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 - i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 + i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \end{aligned}$$

Rispetto al caso classico è presente un termine in più. Ricordando che $\hat{\mathbf{x}}^2 \equiv \hat{r}^2$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}}^2 &= \frac{1}{r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{1}{r^2} (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 - \frac{i\hbar}{r^2} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 - \frac{\hbar^2}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} \\ &= \frac{1}{r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 - \frac{\hbar^2}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} + 1 \right) - \frac{\hbar^2}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 - \frac{\hbar^2}{r^2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} \end{aligned}$$

Data la Prop. 1.5.4, è indifferente l'ordine in cui si applicano $\frac{1}{r^2}$ e $\hat{\mathbf{L}}^2$, dunque:

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2} \quad (1.33)$$

È possibile ricondurre l'Hamiltoniana in Eq. 1.27 alla sua forma separata classica hermitianizzando l'operatore \tilde{p}_r :

$$\tilde{p}_r^\dagger = \hat{\mathbf{p}}^\dagger \cdot \frac{\hat{\mathbf{x}}^\dagger}{\hat{r}^\dagger} = \hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{x}}}{\hat{r}} = -i\hbar \sum_{i=1}^3 \partial_i \frac{x_i}{r} = -i\hbar \sum_{i=1}^3 \left(\frac{x_i}{r} \partial_i + \partial_i \left(\frac{x_i}{r} \right) \right) = \tilde{p}_r - \frac{2i\hbar}{\hat{r}}$$

Ricordando che l'hermitianizzazione avviene tramite $\hat{a} = \frac{1}{2}(\tilde{a} + \tilde{a}^\dagger)$, si definisce l'impulso radiale autoaggiunto come:

$$\hat{p}_r := \tilde{p}_r - \frac{i\hbar}{\hat{r}} \quad (1.34)$$

ovvero, sulla base delle coordinate:

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (1.35)$$

Per esprimere $\hat{\mathbf{p}}^2$ in funzione di \hat{p}_r , si calcola:

$$\begin{aligned} \hat{p}_r^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \frac{1}{r^2} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^2} \right) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \end{aligned}$$

Si trova dunque un'espressione che coincide con quella classica:

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hat{r}^2} \quad (1.36)$$

L'Hamiltoniana si separa come:

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \hat{V}(\hat{r}) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m\hat{r}^2} \quad (1.37)$$

Questa Hamiltoniana non è separata in senso proprio, poiché i due termini non agiscono su spazi separati; tuttavia, si vede che $[\hat{\mathbf{L}}^2, \mathcal{H}] = 0$, dunque sono diagonalizzabili simultaneamente: una volta determinato lo spettro di $\hat{\mathbf{L}}^2$, il problema diventa unidimensionale (radiale).

In questo caso, quindi, le autofunzioni non sono esprimibili come prodotto di autofunzioni su spazi separati, ma la semplificazione del problema deriva da una simmetria: la simmetria per rotazioni.

Momento Angolare

2.1 Momento angolare e rotazioni

Caso classico Per il Th. di Noether, associate alle invarianze per rotazioni attorno ai tre assi coordinanti si hanno tre cariche di Noether conservate.

Si considerino $\mathbf{x} = (r \cos \varphi, r \sin \varphi) \equiv (x_1, x_2)$ nel piano $z = 0$ ed una rotazione attorno all'asse z di un angolo infinitesimo ε : questa causa uno spostamento $\delta \mathbf{x}$ dato da:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{x} &= (r \cos(\varphi + \varepsilon), r \sin(\varphi + \varepsilon)) - (r \cos \varphi, r \sin \varphi) \\ &= (-r \varepsilon \sin \varphi, r \varepsilon \cos \varphi) + o(\varepsilon) = \varepsilon (-x_2, x_1) + o(\varepsilon) \end{aligned}$$

Quindi, per una generica rotazione attorno ad un asse dato dal versore \mathbf{n} si ha:

$$\delta x_i = \varepsilon \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} n_j x_k \iff \delta \mathbf{x} = \varepsilon \mathbf{n} \times \mathbf{x} \quad (2.1)$$

Nel caso di una rotazione attorno al j -esimo asse coordinato $\delta x_i^{(j)} = \varepsilon \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} x_k$, quindi la carica di Noether associata è:

$$q_j := \sum_{i=1}^3 \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \delta x_i^{(j)} = \varepsilon \sum_{i,k=1}^3 \epsilon_{jki} x_k p_i = \varepsilon L_j \quad (2.2)$$

Dunque l'invarianza per rotazioni attorno ad un asse ha come quantità conservata associata la componente del momento angolare lungo tale asse.

Caso quantistico Bisogna innanzitutto verificare che $\hat{\mathbf{L}}$ definito in Eq. 1.31 sia effettivamente il momento angolare, ovvero il generatore delle rotazioni (a meno di un fattore \hbar): questo equivale a verificare che l'operatore \hat{R}_ε , definito come:

$$\hat{R}_\varepsilon = e^{i \frac{\varepsilon}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}} = \mathbf{I}_3 + i \frac{\varepsilon}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}} + o(\varepsilon) \quad (2.3)$$

realizzi una rotazione di angolo infinitesimo ε attorno all'asse \mathbf{n} , ovvero:

$$\langle \mathbf{x} | \hat{R}_\varepsilon | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x} + \delta \mathbf{n} \mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) + \delta \mathbf{n} \mathbf{x} \cdot \nabla \psi(\mathbf{x}) + o(\varepsilon) \quad (2.4)$$

dove $\delta \mathbf{n} \mathbf{x} = \varepsilon \mathbf{n} \times \mathbf{x}$. Calcolando gli elementi di matrice di \hat{R}_ε sulla base delle posizioni:

$$\langle \mathbf{x} | \hat{R}_\varepsilon | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}) + i \frac{\varepsilon}{\hbar} \cdot (-i \hbar) \sum_{i,j,k=1}^3 n_i \epsilon_{ijk} x_j \partial_k \psi(\mathbf{x}) + o(\varepsilon) \quad (2.5)$$

Confrontando le Eq. 2.4 - 2.5, si vede che sono uguali, dunque $\hat{\mathbf{L}}$ è il generatore delle rotazioni.

2.2 Proprietà

2.2.1 Espressione esplicita

Innanzitutto si noti che dalla definizione in Eq. 1.31 discende subito che $\hat{\mathbf{L}}$ è hermitiano:

$$\hat{L}_i^\dagger = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_k \hat{x}_j = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} ([\hat{p}_k, \hat{x}_j] + \hat{x}_j \hat{p}_k) = L_i + i\hbar \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \delta_{jk} = L_i \quad (2.6)$$

È anche possibile calcolare esplicitamente l'espressione di $\hat{\mathbf{L}}$ in coordinate sferiche:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (2.7)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (2.8)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.9)$$

Si ha inoltre:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \equiv \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\sin \vartheta}{\cos \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (2.10)$$

2.2.2 Commutatori

Sebbene in un sistema invariante per rotazioni il momento angolare commuti con l'Hamiltoniana, le componenti di $\hat{\mathbf{L}}$ non commutano tra loro

Lemma 2.2.1. $\hat{x}_i \hat{p}_j - \hat{x}_j \hat{p}_i = \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$.

Dimostrazione. $\sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k = \sum_{k,a,b=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{kab} \hat{x}_a \hat{p}_b = \sum_{k,a,b=1}^3 (\delta_{ia} \delta_{jb} - \delta_{ib} \delta_{ja}) \hat{x}_a \hat{p}_b = \hat{x}_i \hat{p}_j - \hat{x}_j \hat{p}_i$. \square

Proposizione 2.2.1. $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$.

Dimostrazione. Usando nell'ultima uguaglianza il Lemma 2.2.1:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{L}_j] &= \sum_{a,b,l,m=1}^3 \epsilon_{iab} \epsilon_{jlm} [\hat{x}_a \hat{p}_b, \hat{x}_l \hat{p}_m] = \sum_{a,b,l,m=1}^3 \epsilon_{iab} \epsilon_{jlm} (\hat{x}_l [\hat{x}_a, \hat{p}_m] \hat{p}_b + \hat{x}_a [\hat{p}_b, \hat{x}_l] \hat{p}_m) \\ &= i\hbar \sum_{a,b,l=1}^3 \epsilon_{bia} \epsilon_{jla} \hat{x}_l \hat{p}_b - i\hbar \sum_{a,b,m=1}^3 \epsilon_{iab} \epsilon_{mjb} \hat{x}_a \hat{p}_m \\ &= i\hbar \sum_{a,b,l=1}^3 (\delta_{bj} \delta_{il} - \delta_{bl} \delta_{ji}) \hat{x}_l \hat{p}_b - i\hbar \sum_{a,b,m=1}^3 (\delta_{im} \delta_{aj} - \delta_{ij} \delta_{am}) \hat{x}_a \hat{p}_m \\ &= i\hbar (\hat{x}_i \hat{p}_j - \delta_{ij} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \hat{x}_j \hat{p}_i + \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \delta_{ij}) = i\hbar (\hat{x}_i \hat{p}_j - \hat{x}_j \hat{p}_i) = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \end{aligned}$$

\square

Si ricordi che il commutatore tra un operatore hermitiano \hat{G} , generatore della trasformazione (anch'essa hermitiana) $\hat{T} = e^{i\varepsilon\hat{G}}$, ed un generico operatore \hat{A} può essere calcolato da:

$$\hat{A}' = \hat{T}^{-1}\hat{A}\hat{T} = \left(\mathbf{I} - i\varepsilon\hat{G}\right)\hat{A}\left(\mathbf{I} + i\varepsilon\hat{G}\right) = \hat{A} + i\varepsilon[\hat{A}, \hat{G}] \implies [\hat{A}, \hat{G}] = \frac{1}{i\varepsilon}\delta\hat{A} \quad (2.11)$$

Dunque dalla Prop. 2.2.1 è possibile vedere come trasforma \hat{L}_i sotto la rotazione data da \hat{L}_j , e confrontandola con l'Eq. 2.1 si vede che $\hat{\mathbf{L}}$ trasforma proprio come un vettore sotto rotazioni (cosa non scontata).

Ciò suggerisce naturalmente che \hat{L}^2 , essendo invariante per rotazioni, commuti con ciascuna \hat{L}_i :

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = \sum_{k=1}^3 [\hat{L}_k \hat{L}_k, \hat{L}_i] = i\hbar \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{kij} \left(\hat{L}_k \hat{L}_j + \hat{L}_j \hat{L}_k \right) = 0 \quad (2.12)$$

nullo poiché prodotto di simbolo completamente antisimmetrico con operatore simmetrico.

2.3 Spettro del momento angolare

Sebbene le componenti del momento angolare non commutano tra loro, e quindi non sono diagonalizzabili simultaneamente, è possibile trovare una terna di operatori compatibili: l'Hamiltoniana \mathcal{H} , il modulo del momento angolare \hat{L}^2 e la componente \hat{L}_z ; in realtà poteva essere scelta qualsiasi componente del momento angolare, ma convenzionalmente si sceglie \hat{L}_z , principalmente per la sua semplice espressione in coordinate sferiche (Eq. 2.9).

Si definisce lo spettro di autofunzioni comuni di \hat{L}_z ed \hat{L}^2 come l'insieme di stati $|\ell, m\rangle$ tali che:

$$\hat{L}_z |\ell, m\rangle = \hbar m |\ell, m\rangle \quad (2.13)$$

$$\hat{L}^2 |\ell, m\rangle = \lambda_\ell |\ell, m\rangle \quad (2.14)$$

È inoltre lecito supporre che tali stati siano normalizzati in senso proprio, dato che l'operatore momento angolare, visto come operatore differenziale, agisce su un dominio compatto (una superficie omeomorfa a \mathbb{S}^2), quindi:

$$\langle \ell', m' | \ell, m \rangle = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm} \quad (2.15)$$

2.3.1 Costruzione dello spettro

Per determinare lo spettro, è conveniente definire i seguenti operatori:

$$\hat{L}_\pm := \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (2.16)$$

Proposizione 2.3.1. $(\hat{L}_\pm)^\dagger = \hat{L}_\mp$.

Dimostrazione. Banale ricordando che ogni \hat{L}_i è hermitiana (Eq. 2.6). □

Proposizione 2.3.2. $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm$.

Dimostrazione. $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = [\hat{L}, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_y \pm i(-i\hbar\hat{L}_x) = \pm\hbar(\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) = \pm\hbar\hat{L}_\pm$. □

Questi sono operatori di scala.

Proposizione 2.3.3. $\hat{L}_z \hat{L}_\pm |\ell, m\rangle = \hbar(m \pm 1) \hat{L}_\pm |\ell, m\rangle$.

Dimostrazione. $\hat{L}_z \hat{L}_\pm |\ell, m\rangle = \hat{L}_\pm \hat{L}_z |\ell, m\rangle + [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] |\ell, m\rangle = \hat{L}_\pm \hat{L}_z |\ell, m\rangle \pm \hbar \hat{L}_\pm |\ell, m\rangle$. \square

Con questi operatori si dimostra che la scala degli stati si arresta in entrambe le direzioni.

Proposizione 2.3.4. Fissato $\ell \in \mathbb{R}$, la successione $\{|\ell, m\rangle\}_{m \in \mathbb{R}}$ ha cardinalità finita.

Dimostrazione. Si definisca $|\phi_\pm\rangle \equiv \hat{L}_\pm |\ell, m\rangle$; naturalmente:

$$\begin{aligned}\langle \phi_+ | \phi_+ \rangle &= \langle \ell, m | \hat{L}_- \hat{L}_+ | \ell, m \rangle \geq 0 \\ \langle \phi_- | \phi_- \rangle &= \langle \ell, m | \hat{L}_+ \hat{L}_- | \ell, m \rangle \geq 0\end{aligned}$$

Considerando che:

$$\hat{L}_\pm \hat{L}_\mp = (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)(\hat{L}_x \mp i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \mp i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \pm \hbar \hat{L}_z$$

si ha:

$$0 \leq \langle \phi_+ | \phi_+ \rangle + \langle \phi_- | \phi_- \rangle = 2 \langle \ell, m | \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 | \ell, m \rangle = \lambda_\ell^2 - \hbar^2 m^2$$

Si ha quindi:

$$-\frac{|\lambda_\ell|}{\hbar} \leq m \leq \frac{|\lambda_\ell|}{\hbar}$$

che dimostra la tesi. \square

Dunque, per ℓ fissato devono esistere degli stati limite $|\ell, m_{\min}\rangle, |\ell, m_{\max}\rangle$ tali che:

$$\begin{aligned}\hat{L}_- |\ell, m_{\min}\rangle &= 0 \\ \hat{L}_+ |\ell, m_{\max}\rangle &= 0\end{aligned} \tag{2.17}$$

Ciò determina univocamente i valori ammessi sia di λ_ℓ che di m . Infatti, applicando \hat{L}_\pm alle Eq. 2.17:

$$\begin{aligned}0 &= \hat{L}_+ \hat{L}_- |\ell, m_{\min}\rangle = (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z) |\ell, m_{\min}\rangle = (\lambda_\ell - \hbar^2 m_{\min}^2 + \hbar^2 m_{\min}) |\ell, m_{\min}\rangle \\ 0 &= \hat{L}_- \hat{L}_+ |\ell, m_{\max}\rangle = (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) |\ell, m_{\max}\rangle = (\lambda_\ell - \hbar^2 m_{\max}^2 - \hbar^2 m_{\max}) |\ell, m_{\max}\rangle\end{aligned}$$

Sottraendo le due equazioni si ottiene:

$$m_{\max}(m_{\max} + 1) - m_{\min}(m_{\min} - 1) = 0$$

le cui soluzioni sono

$$m_{\max} = \frac{-1 \pm (2m_{\min} - 1)}{2} \in \{m_{\min} - 2, -m_{\min}\}$$

L'unica soluzione sensata è $m_{\max} = -m_{\min}$. Dato che \hat{L}_\pm sono operatori di scala, si deve avere $m_{\max} = m_{\min} + N$, $N \in \mathbb{N}$, dunque

$$m_{\max} = \frac{N}{2}$$

che può essere intero o semi-intero.

Si ha inoltre che $\lambda_\ell = \hbar^2 m_{\max}(m_{\max} + 1)$, quindi, definendo $\ell \equiv \frac{N}{2}$ (fin'ora era arbitrario), si può scrivere:

$$\lambda_\ell = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$$

In definitiva:

$$\hat{L}^2 |\ell, m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle \quad \ell = \frac{N}{2}, N \in \mathbb{N} \quad (2.18)$$

$$\hat{L}_z |\ell, m\rangle = \hbar m |\ell, m\rangle \quad -\ell \leq m \leq \ell \quad (2.19)$$

La normalizzazione propria degli stati è data da:

$$\langle \ell', m' | \ell, m \rangle = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm} \quad (2.20)$$

Per normalizzare correttamente le autofunzioni, si calcola:

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- |\ell, m\rangle &= \hbar^2 (\ell(\ell + 1) - m(m - 1)) |\ell, m\rangle \\ \hat{L}_- \hat{L}_+ |\ell, m\rangle &= \hbar^2 (\ell(\ell + 1) - m(m + 1)) |\ell, m\rangle \end{aligned}$$

Ricordando la Prop. 2.3.3, si può definire pienamente la scala delle autofunzioni a ℓ fissato:

$$|\ell, m \pm 1\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)}} \hat{L}_\pm |\ell, m\rangle \quad (2.21)$$

Quantizzazione È necessario fare delle osservazioni sugli autovalori di \hat{L}_z e \hat{L}^2 trovati. Innanzitutto, si vede che L_z è quantizzato in multipli interi o semi-interi di \hbar , il che è alquanto notevole, soprattutto se comparato alla fisica classica: quantisticamente, quindi, sebbene non abbia senso parlare di traiettorie (\hat{x} e \hat{p} non commutano), si possono descrivere le orbite quantizzate dei corpi, corrispondenti a valori discreti del momento angolare.

Un'altro fatto che viene confermato è che le componenti del momento angolare non sono compatibili tra loro: se è completamente determinata L_z , L_x ed L_y sono completamente indeterminate (e quindi non avrebbe senso parlare di un vettore tridimensionale); ciò è confermato dal fatto che, quando L_z assume il suo valore massimo $\hbar\ell$, questo è comunque strettamente minore del modulo del momento angolare $\hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$ (mentre classicamente si avrebbe $L_z^{(\max)} = L$).

2.3.2 Autofunzioni sulla base delle coordinate

È possibile definire le autofunzioni del momento angolare sulla base delle coordinate come:

$$\langle \vartheta, \varphi | \ell, m \rangle := Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) \quad (2.22)$$

Ricordando l'espressione di \hat{L}_z sulla base delle coordinate (Eq. 2.9), l'Eq. 2.19 diventa un'equazione differenziale:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) \quad (2.23)$$

È possibile scrivere la soluzione generale come:

$$Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{N}_{\ell, m} e^{im\varphi} P_{\ell, m}(\cos \vartheta) \quad (2.24)$$

Queste sono dette armoniche sferiche.

Fase L'autovalore m di \hat{L}_z determina un fattore di fase nell'autofunzione. Se si impone la condizione che la funzione d'onda sia monodroma, così da avere uno spazio degli stati fisici semplicemente connesso, è necessario che $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi + 2\pi) = Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$, ovvero:

$$e^{im2\pi} = 1 \quad (2.25)$$

Questa condizione è soddisfatta solo se m , e di conseguenza ℓ , è intero: nel caso di momento angolare con autofunzioni monodrome si parla di momento angolare orbitale.

È possibile determinare esplicitamente le armoniche sferiche senza risolvere l'equazione agli autovalori per \hat{L}^2 , che è una PDF di second'ordine, utilizzando invece la condizione $\hat{L}_- |\ell, m_{\min}\rangle = 0$. Innanzitutto:

$$\begin{aligned} \hat{L}_- &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Si vede subito che il fattore di fase fa abbassare di un'unità m . Si ha quindi l'equazione:

$$\hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{\ell,-\ell}(\vartheta, \varphi) = 0 \quad (2.27)$$

Dall'Eq. 2.24:

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + \ell \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right) e^{-i\ell\varphi} P_{\ell,-\ell}(\cos \vartheta) = 0 \quad (2.28)$$

Per la chain rule $\partial_{\vartheta} = \cos \vartheta \partial_{\sin \vartheta}$, dunque:

$$\frac{\partial}{\partial \sin \vartheta} P_{\ell,-\ell}(\cos \vartheta) = \frac{\ell}{\sin \vartheta} P_{\ell,-\ell}(\cos \vartheta) \quad (2.29)$$

Questa può essere riscritta come:

$$\frac{dP_{\ell,-\ell}(\cos \vartheta)}{P_{\ell,-\ell}(\cos \vartheta)} = \ell \frac{d \sin \vartheta}{\sin \vartheta} \quad (2.30)$$

La soluzione è immediata:

$$P_{\ell,-\ell}(\cos \vartheta) = (\sin \vartheta)^\ell \quad (2.31)$$

Tutte le altre armoniche sferiche ad ℓ fissato possono essere trovate con i ladder operators:

$$Y_{\ell,-\ell+k}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{N}_{\ell,-\ell+k} \hat{L}_+^k Y_{\ell,-\ell}(\vartheta, \varphi) \quad (2.32)$$

Svolgendo i calcoli:

$$P_{\ell,k} \sim (\sin \vartheta)^k (\cos \vartheta)^{\ell-k} \quad \forall k \in [0, \ell] \quad (2.33)$$

Le armoniche sferiche sono una base ortonormale completa dello spazio delle funzioni definite su \mathbb{S}^2 , dunque vale la relazione di ortonormalità:

$$\int_{\mathbb{S}^2} d\Omega \langle \ell', m' | \vartheta, \varphi \rangle \langle \vartheta, \varphi | \ell, m \rangle = \int_{\mathbb{S}^2} d\cos \vartheta d\varphi Y_{\ell',m'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm} \quad (2.34)$$

Vale inoltre la relazione di completezza sulla sfera:

$$\sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l |\ell, m\rangle \langle \ell, m| = I \quad (2.35)$$

ovvero:

$$\sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \langle \vartheta, \varphi | \ell, m \rangle \langle \ell, m | \vartheta', \varphi' \rangle = \sum_{\ell, m} Y_{\ell, m}^*(\vartheta', \varphi') Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) = \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (2.36)$$

Ciò equivale a decomporre il sistema in termini di frequenza proprie sulla sfera: la differenza con la trasformata di Fourier, che decompone in frequenza proprie della retta, è che in quel caso le frequenze variano in $(-\infty, +\infty)$, mentre in questo caso in $[0, 2\pi]$.

Nel caso in cui $m = 0$ non si ha alcuna dipendenza da φ e si trova che i $P_{\ell, 0}(\cos \vartheta) \equiv P_{\ell}(\vartheta)$ sono polinomi di $\cos \vartheta$, detti polinomi di Legendre, formanti una base ortonormale su \mathbb{S}^1 , e dunque sul segmento $\cos \vartheta \in [-1, 1]$ (il caso di questa trattazione).

2.4 Spin

Il significato fisico dei valori di ℓ semi-intero è legato a rotazioni su un diverso spazio di Hilbert.

In meccanica classica, la rotazione di osservabili scalari $\omega(\mathbf{x})$ dipende da come tale rotazione agisce sulle coordinate \mathbf{x} : quantisticamente, questo è il caso associato all'effetto delle rotazioni sulla funzione d'onda $\langle \mathbf{x} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x})$, determinato dal momento angolare orbitale (ovvero associato alla traiettoria del sistema). Se invece si considera un'osservabile vettoriale $\mathbf{v}(\mathbf{x})$, la rotazione non agisce solo sul suo modulo (che è uno scalare), ma anche sulla sua direzione.

Dal punto di vista quantistico, questi due tipi di rotazioni sono nettamente distinti, poiché agiscono su spazi di Hilbert differenti: la rotazione delle coordinate agisce su uno spazio di Hilbert infinito-dimensionale, mentre la rotazione delle "direzioni" agisce su uno spazio di Hilbert finito-dimensionale. Nel primo caso si parla di momento angolare orbitale, nel secondo caso di momento angolare di spin.

2.4.1 Spin 1

Si consideri un sistema tripartito, la cui base dello spazio degli stati è definita come:

$$|1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |3\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Questa notazione è ambigua, poiché esprime la base rispetto ad un'altra base implicita, ma è conveniente per rappresentare le rotazioni. Il generico stato (equivalente, classicamente, alla direzione di un vettore in \mathbb{R}^3) è:

$$|v\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle + c_3 |3\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

con $c_1, c_2, c_3 \in \mathbb{C} : |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1$.

Considerando il caso particolare di $|v\rangle = \cos \varphi |1\rangle + \sin \varphi |2\rangle$ ed una rotazione attorno a $|3\rangle$, si ha:

$$|v'\rangle = \hat{R}_\varepsilon^{(3)} |v\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\varphi + \varepsilon) \\ \sin(\varphi + \varepsilon) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi - \varepsilon \sin \varphi \\ \sin \varphi + \varepsilon \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix} + o(\varepsilon) \quad (2.38)$$

Esprimendo la rotazione in funzione di un generatore $\hat{R}_\varepsilon^{(3)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{S}_3}$ si ha:

$$|v'\rangle = \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{S}_3 + o(\varepsilon) \right) |v\rangle \quad (2.39)$$

Si trova dunque:

$$\hat{S}_3 = -i\hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

Si vede inoltre che l'Eq. 2.39 è compatibile con l'Eq. 2.3: la rotazione di ψ può essere interpretata sia come $\langle \mathbf{x} | \psi' \rangle = \psi'(\mathbf{x})$ (alias) sia come $\langle \mathbf{x}' | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}')$ (alibi), e dal primo caso si ha che $|\psi'\rangle = \hat{R}_\varepsilon |\psi\rangle$, mentre dal secondo $\langle \mathbf{x}' | = \langle \mathbf{x} | \hat{R}_\varepsilon$, ovvero $|\mathbf{x}'\rangle = \hat{R}_\varepsilon^\dagger |\mathbf{x}\rangle$, che equivale all'Eq. 2.39.

Replicando il calcolo per gli altri assi di rotazione si trova:

$$\hat{S}_1 = -i\hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{S}_2 = -i\hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

ovvero, in generale:

$$[\hat{S}_k]_{ij} = -i\hbar \epsilon_{kij} \quad (2.42)$$

Questi operatori, detti operatori di spin, soddisfano la relazione di commutazione per operatori del momento angolare in Prop. 2.2.1:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_i, \hat{S}_j]_{ac} &= \sum_{b=1}^3 \left([\hat{S}_i]_{ab} [\hat{S}_j]_{bc} - [\hat{S}_j]_{ab} [\hat{S}_i]_{bc} \right) = -\hbar^2 \sum_{b=1}^3 (\epsilon_{iab} \epsilon_{jbc} - \epsilon_{jab} \epsilon_{ibc}) \\ &= -\hbar^2 (\delta_{ic} \delta_{aj} - \delta_{ij} \delta_{ac} - \delta_{jc} \delta_{ai} + \delta_{ji} \delta_{ac}) = -\hbar^2 (\delta_{ic} \delta_{aj} - \delta_{jc} \delta_{ai}) \\ &= i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} [\hat{S}_k]_{ac} = \hbar^2 \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{kac} = \hbar^2 (\delta_{ia} \delta_{jc} - \delta_{ic} \delta_{ja}) \end{aligned}$$

Gli operatori di spin forniscono dunque una rappresentazione del momento angolare. Per quanto riguarda il modulo, si vede subito che $\hat{S}^2 := \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_3^2$ è espresso come:

$$\hat{S}^2 = 2\hbar^2 I \quad (2.43)$$

ovvero tutti i vettori dello spazio sono suoi autovettori. L'autovalore associato a \hat{L}^2 è in generale $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$, quindi si vede che in questo caso si ha $\ell = 1$: per questo si parla di sistema a spin $s = 1$. La dimensione dello spazio di Hilbert è data dal numero di possibili valori di $m \equiv s_z$, ovvero in totale $2s + 1$, dato che $-s \leq s_z \leq s$: in questo caso la dimensione è giustamente 3 e si possono esplicitare gli autovettori $|v_{s_z}\rangle$ di \hat{S}_z ($\hat{S}_z |v_{s_z}\rangle = s_z \hbar |v_{s_z}\rangle$), ottenendo la cosiddetta base sferica:

$$|v_{\pm}\rangle \equiv |1, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix} \quad |v_0\rangle \equiv |1, 0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

L'analogia tra un sistema con $\ell = 1$ ed uno con spin 1 deriva dal fatto che il primo è descritto da un sottospazio finito-dimensionale di uno spazio infinito-dimensionale, e tale restrizione è equivalente allo spazio che descrive il secondo sistema. Nel caso tridimensionale considerato, il momento angolare orbitale agisce su uno spazio con base $|\mathbf{x}\rangle = |x_1\rangle \otimes |x_2\rangle \otimes |x_3\rangle$, mentre il momento angolare di spin su uno spazio con base $\{|e_i\rangle\}_{i=1,2,3}$ (qutrit).

2.4.2 Spin $\frac{1}{2}$

Per un sistema con $s = \frac{1}{2}$, i possibili valori di s_z sono 2, $s_z = \pm\frac{1}{2}$, dunque il sistema è fondamentalmente un qubit e i suoi stati possono essere indicati come $|\pm\rangle \equiv |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$.

Il più generale stato in questo spazio è $|\psi\rangle = c_+|+\rangle + c_-|-\rangle$, con $c_{\pm} \in \mathbb{C}$, dunque è possibile rappresentarlo come uno spinore (vettore a componenti complesse):

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

Dato che $\hat{S}_z|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle$, in tale rappresentazione \hat{S}_z può essere scritto (con abuso di notazione) come una matrice diagonale:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

Per calcolare \hat{S}_x ed \hat{S}_y si utilizzano i ladder operators $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$, ricordando le relazioni di scala in Eq. 2.21:

$$\hat{S}_+|-\rangle = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}+1\right)}|+\rangle = \hbar|+\rangle$$

$$\hat{S}_-|+\rangle = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)}|-\rangle = \hbar|-\rangle$$

ovvero:

$$\hat{S}_+ = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{S}_- = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

Dato che $\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$ e $\hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-)$, ricordando anche Eq. 2.46, si trova la relazione tra operatori di spin e matrici di Pauli:

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i \quad (2.48)$$

Proposizione 2.4.1. $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{S}_k$.

Dimostrazione. Ricordando che $\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij}\mathbf{I} + i\sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk}\sigma_k$:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \frac{\hbar^2}{4}(\sigma_i\sigma_j - \sigma_j\sigma_i) = \frac{\hbar^2}{2}i\sum_{k=1}^3 \sigma_k = i\hbar \sum_{k=1}^3 \hat{S}_k$$

□

Inoltre, si vede immediatamente che:

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\mathbf{I} \quad (2.49)$$

Imponendo $s(s+1) = \frac{3}{4}$ si trova, per l'appunto, $s = \frac{1}{2}$.

È possibile vedere il comportamento peculiare dei sistemi a spin $\frac{1}{2}$ sotto rotazioni ricordando l'espressione degli operatori di rotazione in Eq. 2.39: considerando una rotazione di 2π attorno l'asse z e ricordando che $|\pm\rangle$ sono autostati di σ_z :

$$\hat{R}_{2\pi}^{(z)}|\psi\rangle = e^{-i\pi\sigma_z}(c_+|+\rangle + c_-|-\rangle) = c_+e^{-i\pi}|+\rangle + c_-e^{i\pi}|-\rangle = -|\psi\rangle \quad (2.50)$$

Il calcolo è analogo lungo qualsiasi asse. Si vede dunque che ruotando il sistema di 2π uno stato di spin semi-intero acquista un segno negativo, mentre per tornare in sé stesso è necessaria una rotazione di 4π : questo impedisce di rappresentare il vettore di stato come una funzione sullo spazio delle coordinate, ma non viola alcun principio fondamentale, dando anzi luogo ad effetti sperimentalmente osservabili verificati.

2.5 Composizione di momenti angolari

Tutte le particelle che formano la materia sono portatrici di spin (ad eccezione del bosone di Higgs): è dunque necessario studiare come si comportano i sistemi quantistici dotati sia di momento angolare orbitale che di spin.

Lo stato di un sistema di spin s può essere espresso sia su autostati di $\hat{\mathbf{L}}$ che di $\hat{\mathbf{S}}$, dunque:

$$\langle \mathbf{x} | \psi \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{s_z=-s}^s \langle \mathbf{x} | \ell, m, s_z \rangle \langle \ell, m, s_z | \psi \rangle \quad (2.51)$$

Dato che $|\mathbf{x}\rangle = |r, \vartheta, \varphi\rangle \equiv |r\rangle \otimes |\vartheta, \varphi\rangle$ e $\langle \vartheta, \varphi | \ell, m \rangle = Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi)$ (base ortonormale di \mathbb{S}^2):

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{s_z=-s}^s c_{\ell, m, s_z}(r) Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) u_{s_z} \quad (2.52)$$

dov'è stata definita la base dello spin $u_{s_z} \equiv \langle \vartheta, \varphi | s_z \rangle$. Ad esempio, nel caso $s = \frac{1}{2}$ gli u_{s_z} sono i due spinori $u_+ = (1, 0)^T$ e $u_- = (0, 1)^T$, dunque $\psi(\mathbf{x})$ sarà anch'esso uno spinore, in generale non fattorizzabile.

La probabilità di rilevare il sistema in \mathbf{x} è la somma delle probabilità su tutti i valori di spin:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{s_z=-s}^s |\psi_{s_z}(\mathbf{x})|^2 \quad (2.53)$$

La probabilità che la misura dello spin lungo l'asse z risulti s_z invece è:

$$P_{s_z} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \psi_{s_z}(\mathbf{x}) \quad (2.54)$$

2.5.1 Coefficienti di Clebsch-Gordan

È utile definire il momento angolare totale:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \quad (2.55)$$

Più formalmente, dato che i due operatori agiscono su spazi diversi (quello delle posizioni e quello delle direzioni), la definizione corretta è $\hat{\mathbf{J}} := \hat{\mathbf{L}} \otimes \hat{\mathbf{I}}_s + \hat{\mathbf{I}}_x \otimes \hat{\mathbf{S}}$.

Proposizione 2.5.1. $[J_i, J_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} J_k$.

Dimostrazione. Agendo su spazi diversi, si ha $[L_i, S_j] = 0$, dunque:

$$[J_i, J_j] = [L_i, L_j] + [S_i, S_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} (L_k + S_k) = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} J_k$$

□

Dunque, $\hat{\mathbf{J}}$ è effettivamente un operatore di momento angolare: vale di conseguenza che $[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0$.

Proposizione 2.5.2. \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{L}^2 ed \hat{S}^2 commutano tra loro.

Dimostrazione. \hat{L}^2 ed \hat{S}^2 commutano poiché agiscono su spazi diversi. $[\hat{J}^2, \hat{S}^2]$ è analogo a $[\hat{J}^2, \hat{L}^2]$: $[\hat{J}^2, \hat{L}^2] = [\hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{L}^2] = 2 \sum_{k=1}^3 [\hat{L}_k \hat{S}_k, \hat{L}^2] = 0$. I commutatori di \hat{J}_z sono banali. □

Proposizione 2.5.3. \hat{J}^2 non commuta con \hat{L}_z ed \hat{S}_z .

Dimostrazione. Analoghi: $[\hat{J}^2, \hat{L}_z] = 2 \sum_{i=1}^3 [\hat{L}_i, \hat{L}_z] S_i = 2i\hbar \sum_{i,k=1}^3 \epsilon_{i3k} L_k S_i \neq 0$. □

È possibile, dunque, scegliere due diverse basi per esprimere lo stato del sistema: la *base disaccoppiata* $|\ell, m, s, s_z\rangle$, diagonalizzando \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 ed \hat{S}_z , e la *base accoppiata* $|j, j_z, \ell, s\rangle$, diagonalizzando \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{L}^2 ed \hat{S}^2 . Il passaggio tra le due basi è dato da:

$$|\ell, m, s, s_z\rangle = \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} \sum_{j_z=-j}^j |j, j_z, \ell, m\rangle \langle j, j_z, \ell, s | \ell, m, s, s_z\rangle \quad (2.56)$$

$$|j, j_z, \ell, s\rangle = \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{s_z=-s}^s |\ell, m, s, s_z\rangle \langle \ell, m, s, s_z | j, j_z, \ell, s\rangle \quad (2.57)$$

I coefficienti $\langle j, j_z, \ell, s | \ell, m, s, s_z\rangle$, $\langle \ell, m, s, s_z | j, j_z, \ell, s\rangle$ sono detti *coefficienti di Clebsch-Gordan*. È necessario esplicitare il range di j .

Proposizione 2.5.4. $\langle \ell, m, s, s_z | j, j_z, \ell, s\rangle \propto \delta_{j_z, m+s_z}$.

Dimostrazione. Dato che $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$, si ha $\hat{J}_z - \hat{L}_z - \hat{S}_z = 0$:

$$0 = \langle \ell, m, s, s_z | \hat{J}_z - \hat{L}_z - \hat{S}_z | j, j_z, \ell, s\rangle = (j_z - m - s_z) \hbar \langle \ell, m, s, s_z | j, j_z, \ell, s\rangle$$

dunque $\langle \ell, m, s, s_z | j, j_z, \ell, s\rangle \neq 0 \Rightarrow j_z = m + s_z$. □

Si vede allora che $|j, j_z, \ell, s\rangle$ è combinazione lineare solo degli stati $|\ell, m, s, s_z\rangle : m + s_z = j_z$: di conseguenza, $j_z^{\max} = m^{\max} + s_z^{\max} = \ell + s$, ma $j_z^{\max} = j_{\max}$, quindi $j_{\max} = \ell + s$: infatti, lo stato $|j = \ell + s, j_z = j, \ell, s\rangle$ può essere ottenuto solo come $|\ell, m = \ell, s, s_z = s\rangle$, mentre, ad esempio, lo stato $|j = \ell + s, j_z = j - 1, \ell, s\rangle$ è combinazione lineare dei due stati $|\ell, m = \ell - 1, s, s_z = s\rangle$ e $|\ell, m = \ell, s, s_z = s - 1\rangle$.

Affinché la base accoppiata abbia lo stesso numero di elementi della base disaccoppiata $((2\ell + 1)(2s + 1))$, è necessario che $j_{\min} = |\ell - s|$; assumendo WLOG $\ell > s$:

$$\sum_{j=\ell-s}^{\ell+s} (2j + 1) = \sum_{k=0}^{2s} (2(k + \ell - s) + 1) = 2s(2s + 1) + (2(\ell - s) + 1)(2s + 1) = (2\ell + 1)(2s + 1)$$

2.5.1.1 Composizione di due spin $\frac{1}{2}$

Nel caso di un sistema in cui si compongono due spin $\frac{1}{2}$ (doppio qubit), si può introdurre la notazione semplificata $\pm \equiv \pm\frac{1}{2}$. Dalla condizione $|s_1 - s_2| \leq s \leq s_1 + s_2$ si trova che i possibili valori di s sono 0 e 1: in particolare, si ha un tripletto di spin 1 ($|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle$) ed un singoletto di spin 0 ($|0, 0\rangle$).

Per calcolare i coefficienti di Clebsch-Gordan, si consideri innanzitutto che, per la condizione su j_z^{\max} , si ha:

$$|1, 1\rangle = |+, +\rangle \quad (2.58)$$

Definendo $\hat{S}^{\pm} := \hat{S}_1^{\pm} + \hat{S}_2^{\pm}$ gli operatori di innalzamento/abbassamento per lo spin totale, si ha, dall'Eq. 2.21:

$$\begin{aligned} \hat{S}^- |1, 1\rangle &= \hbar \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)} |1, 0\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, 0\rangle \\ &= (\hat{S}_1^- + \hat{S}_2^-) |+, +\rangle = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 1\right)} (|+, -\rangle + |-, +\rangle) \\ &= \hbar (|+, -\rangle + |-, +\rangle) \end{aligned}$$

Si vede dunque che:

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle + |-, +\rangle) \quad (2.59)$$

Dato che $j_z = s_1 + s_2$, l'unico modo per avere lo stato con $j_z = -1$ è:

$$|1, -1\rangle = |-, -\rangle \quad (2.60)$$

Dalla condizione di ortogonalità (in particolare $\langle 1, 0 | 0, 0 \rangle = 0$) si ricava infine:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle - |-, +\rangle) \quad (2.61)$$

Questo metodo è generale: si parte dallo stato più alto e si agisce tramite operatori di innalzamento/abbassamento.

I sistemi di doppio spin $\frac{1}{2}$ sono particolarmente interessanti poiché sono il più semplice sistema quantistico non-banale: i suoi stati non possono essere fattorizzati, ed in particolare gli stati con $j_z = 0$ sono massimamente entangled.

Inoltre, si nota che questo è un sistema di particelle identiche: non c'è misura in grado di distinguere le due particelle. C'è quindi simmetria finita per scambio delle particelle: gli stati del tripletto sono simmetrici, mentre il singoletto è antisimmetrico.

Sistemi Tridimensionali

3.1 Equazione di Schrödinger radiale

Si consideri una generica Hamiltoniana invariante per rotazioni, ad esempio:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \quad (3.1)$$

È evidente che questa Hamiltoniana non si possa separare in parte radiale e parte angolare a causa del termine $\frac{L^2}{r^2}$. È però possibile diagonalizzare simultaneamente \hat{H} , \hat{L}^2 e \hat{L}_z , dunque si proietta sugli autostati del momento angolare:

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \langle \mathbf{x} | \ell, m \rangle \langle \ell, m | \psi \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) \phi_{\ell,m}(r) \quad (3.2)$$

L'equazione di Schrödinger si riduce quindi in una PDE con una sola incognita:

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \phi_{\ell,m}(r) = E \phi_{\ell,m}(r) \quad (3.3)$$

Questa non dipende da m , dunque fissati ℓ ed E c'è una degenerazione di $2\ell+1$; si pone $\phi_{\ell,m}(r) \equiv \phi_{\ell}(r)$. È inoltre utile porre:

$$\phi_{\ell}(r) \equiv \frac{u_{\ell}(r)}{r} \quad (3.4)$$

Proposizione 3.1.1. $\hat{p}_r^n \phi_{\ell}(r) = (-i\hbar)^n \frac{1}{r} \frac{\partial^n}{\partial r^n} u_{\ell}(r)$.

Dimostrazione. $\hat{p}_r \phi_{\ell}(r) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \frac{u_{\ell}(r)}{r} = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} u_{\ell}(r)$. □

Una ragione “fisica” per definire $u_{\ell}(r)$ è che assorbe la misura d'integrazione nel prodotto scalare:

$$\langle \psi' | \psi \rangle = \int_0^{\infty} dr r^2 \phi_{\ell'}^*(r) \phi_{\ell}(r) \int_{\mathbb{S}^2} d\cos\vartheta d\varphi Y_{\ell',m'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \int_0^{\infty} dr u_{\ell'}^*(r) u_{\ell}(r)$$

Ciò rende \hat{p}_r un operatore hermitiano sulle u_{ℓ} , ed infatti l'equazione di Schrödinger diventa:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u_{\ell}(r) = E u_{\ell}(r) \quad (3.5)$$

3.1.1 Condizioni al contorno

È necessario che la funzione d'onda radiale $\phi_\ell(r)$ abbia densità di probabilità integrabile su $[0, +\infty)$: in particolare, si richiede che il seguente integrale non diverga:

$$\langle \phi_\ell | \phi_\ell \rangle = \int_0^\infty dr r^2 |\phi_\ell(r)|^2 = \int_0^\infty dr |u_\ell(r)|^2 \quad (3.6)$$

Nell'origine $|u_\ell(r)|^2$ deve avere al più una singolarità integrabile, dunque:

$$u_\ell(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{r^\delta} : \delta < \frac{1}{2} \quad (3.7)$$

Dato che $\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta^3(\mathbf{x})$, se $\phi_\ell(r)$ diverge nell'origine almeno come $\frac{1}{r}$ è possibile soddisfare l'equazione di Schrödinger solo se il potenziale nell'origine diverge almeno come una delta di Dirac. Per potenziali non-distribuzionali (ovvero funzioni, quindi non singolari) $\phi_\ell(r)$ deve divergere nell'origine meno di $\frac{1}{r}$, dunque:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r\phi_\ell(r) = 0 \quad \implies \quad \lim_{r \rightarrow 0} u_\ell(r) = 0 \quad (3.8)$$

Andamento nell'origine I potenziali d'interesse fisico sono quelli che per $r \rightarrow 0$ divergono meno di $\frac{1}{r^2}$: il caso in cui nell'origine $V(r)$ vada come $\frac{1}{r^k}$ con $k \geq 2$ è patologicamente attrattivo e si dimostra non avere un'energia minima, ovvero non presenta stati stabili.

Se quindi nell'origine $V(r) \sim \frac{1}{r^k}$ con $k < 2$, per $r \rightarrow 0$ a dominare è il termine centrifugo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_\ell(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} u_\ell(r) = 0 \quad \implies \quad \frac{d^2 u_\ell(r)}{dr^2} = \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u_\ell(r) \quad (3.9)$$

La soluzione generale di questa equazione è $u_\ell(r) = Ar^{\ell+1} + Br^{-\ell}$, ma il secondo termine non soddisfa la condizione in Eq. 3.8, dunque:

$$u_\ell(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\sim} Ar^{\ell+1} \quad (3.10)$$

Andamento all'infinito Se all'infinito il potenziale si annulla, per $r \rightarrow \infty$ l'andamento della funzione d'onda è quello della particella libera: se esistono stati legati, ovvero autostati di $\hat{\mathcal{H}}$ con $E < 0$, l'andamento della soluzione è:

$$u_\ell(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} Ce^{-\beta r}, \quad \beta \equiv \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (3.11)$$

Se invece $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) \neq 0$, l'andamento va studiato caso per caso.

Stati legati Per un potenziale unidimensionale esiste sempre almeno uno stato legato; inoltre, lo stato fondamentale ha una funzione d'onda pari e gli stati eccitati hanno parità alternata.

Nel caso tridimensionale, è possibile interpretare il problema come un problema unidimensionale con dominio $[0, \infty)$: la condizione in Eq. 3.8, però, impone che solo le soluzioni dispari sono accettabili, dunque in generale non è detto che esista lo stato fondamentale. Per un potenziale tridimensionale, quindi, non è detto a priori che esistano stati legati.

3.2 Particella libera

L'equazione di Schrödinger per la particella libera, quindi per $V(\mathbf{x}) = 0$, è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (3.12)$$

Questa è una PDE separabile e, in coordinate cartesiane, le soluzioni sono delle onde piane:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad E = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \quad (3.13)$$

normalizzate in senso improprio:

$$\langle\psi_{\mathbf{k}'}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (3.14)$$

Un differente approccio risolutivo è quello che sfrutta la simmetria rotazionale del problema:

$$\psi_{\ell,m}(\mathbf{x}) = Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) \frac{u_{\ell}(r)}{r} \quad (3.15)$$

Dall'Eq. 3.5:

$$\frac{\hbar^2}{2mE} \left[-\frac{d^2}{dr^2}u_{\ell}(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}u_{\ell}(r) \right] - u_{\ell}(r) = 0 \quad (3.16)$$

Ponendo $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ e $r' = kr$, si ottiene:

$$\frac{d^2}{dr'^2}u_{\ell}(r') - \frac{\ell(\ell+1)}{r'^2}u_{\ell}(r') + u_{\ell}(r') = 0 \quad (3.17)$$

Questa è una ODE di Bessel e la sua soluzione si ottiene introducendo la funzione di Bessel $j_{\ell}(r')$ (è noto che $j_{\ell}(x) \sim x^{\ell}$ per $x \rightarrow 0$):

$$u_{\ell}(r') = r'j_{\ell}(r') \quad (3.18)$$

Le autofunzioni della particella libera tridimensionale sono dunque:

$$\psi_{\ell,m}(\mathbf{x}) = Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)j_{\ell}(kr), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.19)$$

3.3 Oscillatore armonico isotropo

L'oscillatore armonico isotropo è descritto dal seguente potenziale:

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (3.20)$$

Essendo un potenziale centrale, il problema si riduce al problema radiale. L'Hamiltoniana radiale corrispondente è:

$$\mathcal{H}_{\ell} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2} + \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (3.21)$$

La sua equazione agli autovalori può essere scritta come:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\ell} |k, \ell, m\rangle = E_{k,\ell} |k, \ell, m\rangle \quad (3.22)$$

3.3.1 Stati con $\ell = 0$

Per $\ell = 0$, il problema si riduce all'oscillatore armonico unidimensionale:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \quad (3.23)$$

Per risolvere con metodo algebrico, si definisce l'operatore di distruzione come:

$$\hat{d}_0 := \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{r} + i \frac{\hat{p}_r}{m\omega} \right) \quad (3.24)$$

ed il relativo operatore di creazione \hat{d}_0^\dagger . In questo modo, si può scrivere:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hbar\omega \left(\hat{d}_0^\dagger \hat{d}_0 + \frac{1}{2} \right) \quad (3.25)$$

Dato che $[\hat{r}, \hat{p}_r] = i\hbar$, si ha $[\hat{d}_0, \hat{d}_0^\dagger] = 1$, dunque lo spettro di $\hat{\mathcal{H}}_0$ è lo stesso dell'oscillatore armonico unidimensionale:

$$u_{k,0}(r) = \mathcal{N}_k e^{-cx^2} H_k(r) \quad (3.26)$$

Dato che $u_{k,0}(-x) = (-1)^k u_{k,0}(x)$, per la condizione al contorno in Eq. 3.8 sono ammissibili solo le soluzioni dispari. Ridefinendo k così che $u_{k,0}(r)$ sia la $(2k+1)$ -esima soluzione, si trova lo spettro dell'Hamiltoniana:

$$E_{k,0} = \hbar\omega \left(2k + \frac{3}{2} \right) \quad (3.27)$$

Dato che il caso $\ell = 0$ è quello maggiormente attrattivo, per l'assenza del termine centrifugo, si trova che lo stato fondamentale è $|0, 0, 0\rangle$, con energia $E_{0,0} = \frac{3}{2}\hbar\omega$.

3.3.2 Stati con ℓ generico

Per scrivere l'Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}_\ell$ in una forma simile a Eq. 3.25 è necessario definire degli operatori di distruzione/creazione generalizzati:

$$\hat{d}_\ell := \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\left(\hat{r} + \frac{\hbar\ell}{m\omega r} \right) + i \frac{\hat{p}_r}{m\omega} \right) \quad (3.28)$$

È utile inoltre ricordare che, essendo $[\hat{p}_r, f(\hat{r})] = -i\hbar f'(\hat{r})$, si ha $[\hat{p}_r, \frac{1}{\hat{r}}] = \frac{i\hbar}{\hat{r}^2}$.

Si può generalizzare l'operatore numero come:

$$\hat{D}_\ell := \hat{d}_\ell^\dagger \hat{d}_\ell \quad (3.29)$$

La sua espressione esplicita è:

$$\begin{aligned} D_\ell &= \hat{d}_\ell^\dagger \hat{d}_\ell = \frac{m\omega}{2\hbar} \left(\left(r + \frac{\hbar\ell}{m\omega r} \right) - i \frac{p_r}{m\omega} \right) \left(\left(r + \frac{\hbar\ell}{m\omega r} \right) + i \frac{p_r}{m\omega} \right) \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(\left(r + \frac{\hbar\ell}{m\omega r} \right)^2 + \frac{p_r^2}{m^2\omega^2} + \left[\left(r + \frac{\hbar\ell}{m\omega r} \right), i \frac{p_r}{m\omega} \right] \right) \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(r^2 + \frac{\hbar^2\ell^2}{m^2\omega^2 r^2} + \frac{p_r^2}{m^2\omega^2} + \frac{2\hbar\ell}{m\omega} - \frac{i}{m\omega} \left(-i\hbar + \frac{\hbar\ell}{m\omega} \frac{i\hbar}{r^2} \right) \right) \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2} \right) + \ell - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Risulta quindi che:

$$\hat{D}_\ell = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}}_\ell + \ell - \frac{1}{2} \quad (3.30)$$

Di conseguenza, \hat{D}_ℓ e $\hat{\mathcal{H}}_\ell$ hanno gli stessi autostati $|k, \ell\rangle$:

$$\hat{D}_\ell |k, \ell\rangle = \mathcal{E}_{k,\ell} |k, \ell\rangle, \quad \mathcal{E}_{k,\ell} = \frac{1}{\hbar\omega} E_{k,\ell} + \ell - \frac{1}{2} \quad (3.31)$$

Ovviamente \hat{D}_0 è il consueto operatore numero: infatti, il suo spettro è $\mathcal{E}_{k,0} = 2k + 1$. È necessario definire un ulteriore operatore:

$$\hat{\bar{D}}_\ell := \hat{d}_\ell \hat{d}_\ell^\dagger \quad (3.32)$$

Con un calcolo analogo al precedente, si trova che:

$$\hat{\bar{D}}_\ell = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}}_{\ell-1} + \ell + \frac{1}{2} \quad (3.33)$$

Risulta evidente quindi che:

$$\hat{\bar{D}}_{\ell+1} = \hat{D}_\ell + 2 \quad (3.34)$$

Questi operatori legano gli spettri di Hamiltoniane con ℓ diversi: si supponga di avere $|k, \ell\rangle$ autostato di $\hat{\mathcal{H}}_\ell$ e \hat{D}_ℓ : $\hat{d}_{\ell+1}^\dagger |k, \ell\rangle$ è un autostato di $\hat{\mathcal{H}}_{\ell+1}$ e $\hat{D}_{\ell+1}$, dato che:

$$\hat{D}_{\ell+1} \hat{d}_{\ell+1}^\dagger |k, \ell\rangle = \hat{d}_{\ell+1}^\dagger \hat{d}_{\ell+1} \hat{d}_{\ell+1}^\dagger |k, \ell\rangle = \hat{d}_{\ell+1}^\dagger (\hat{D}_\ell + 2) |k, \ell\rangle = (\mathcal{E}_{k,\ell} + 2) \hat{d}_{\ell+1}^\dagger |k, \ell\rangle$$

Questi operatori sono simili a degli operatori di scala:

$$\hat{D}_{\ell+1} \hat{d}_{\ell+1} |k, \ell\rangle = (\mathcal{E}_{k,\ell} + 2) \hat{d}_{\ell+1} |k, \ell\rangle \quad (3.35)$$

$$\hat{D}_{\ell-1} \hat{d}_\ell |k, \ell\rangle = (\mathcal{E}_{k,\ell} - 2) \hat{d}_\ell |k, \ell\rangle \quad (3.36)$$

In questo modo, è possibile costruire l'intero spettro, ricordando che $\mathcal{E}_{k,0} = 2k + 1$:

$$\begin{aligned} \hat{D}_1 \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle &= (\mathcal{E}_{k,0} + 2) \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle = (2k + 3) \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle \\ \hat{D}_2 \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle &= (\mathcal{E}_{k,0} + 4) \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle = (2k + 5) \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle \\ &\vdots \\ \hat{D}_{\ell+1} \hat{d}_{\ell+1}^\dagger \dots \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle &= (2k + 2\ell + 1) \hat{d}_{\ell+1}^\dagger \dots \hat{d}_1^\dagger |k, 0\rangle \end{aligned}$$

Si evince che $\mathcal{E}_{k,\ell} = 2k + 2\ell + 1$, quindi dall'Eq. 3.31 si ricava lo spettro dell' ℓ -esima Hamiltoniana:

$$E_{k,\ell} = \hbar\omega \left(2k + \ell + \frac{3}{2} \right) \quad (3.37)$$

Questi sono tutti e soli i possibili autovalori di $\hat{\mathcal{H}}_\ell$: se per assurdo esistesse un suo autostato con un autovalore non presente in questa sequenza, ci si potrebbe comunque sempre ricondurre ad uno stato con $\ell = 0$ applicando ripetutamente \hat{d}_ℓ , ottenendo così un nuovo autovalore di $\hat{\mathcal{H}}_0$, il che è assurdo poiché il suo spettro completo (Eq. 3.27) è dato dall'Eq. 3.37.

Ovviamente, in maniera analoga, si può partire da uno stato $|k, \ell\rangle$ ed ottenere gli stati minori fino a $|k, 0\rangle$ applicando \hat{D}_ℓ .

3.3.3 Degenerazione dello spettro

In coordinate cartesiane, lo spettro dell'oscillatore armonico isotropo è dato da $E_n = \hbar\omega (n + \frac{3}{2})$, con degenerazione $d_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$.

Questo stesso spettro si ottiene in coordinate sferiche ponendo in Eq. 3.37 $n = 2k + \ell$, e si dimostra che la degenerazione è la stessa.

Proposizione 3.3.1. Ponendo $n = 2k + \ell$, si ha $d_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$.

Dimostrazione. Fissato n (dunque fissato il sottospazio di energia considerato), si ha che ℓ è vincolato da $0 \leq \ell \leq n$, ma si nota anche che se n è pari/dispari anche ℓ deve essere pari/dispari. Dunque, se $n = 2n'$ si ha $\ell = 2\ell'$, con $0 \leq \ell' \leq n'$, mentre se $n = 2n' + 1$ si ha $\ell = 2\ell' + 1$, con $0 \leq \ell' \leq n'$. Allora, ricordando che ogni stato ℓ ha una degenerazione $2\ell + 1$ a causa di m :

$$d_n^{(\text{pari})} = \sum_{\ell'=0}^{n'} (2(2\ell') + 1) = 2n'(n' + 1) + n' + 1 = n \left(\frac{n}{2} + 1 \right) + \frac{n}{2} + 1 = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$$

$$d_n^{(\text{dispari})} = \sum_{\ell'=0}^{n'} (2(2\ell' + 1) + 1) = 2n'(2n' + 1) + 3(n' + 1) = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$$

□

Dunque, sia che gli stati vengano scritti in coordinate cartesiane come $|n_1, n_2, n_3\rangle$, sia che vengano scritti in coordinate sferiche come $|n, \ell, m\rangle$, si ottiene giustamente lo stesso spettro. Naturalmente, è sempre possibile passare da una rappresentazione all'altra tramite una trasformazione unitaria in ciascun sottospazio di energia fissata.

3.3.3.1 Teorema di degenerazione

Questo risultato deriva dal teorema di degenerazione.

Teorema 3.3.1. Data una Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}$ e due operatori $\hat{A}, \hat{B} : [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{B}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$, allora $[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}$ ha spettro degenere.

Dimostrazione. Per assurdo sia lo spettro di $\hat{\mathcal{H}}$ non degenere, ovvero per ogni autovalore E_n ci sia un solo autostato $|n\rangle : \hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Dato che $[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$, essi sono diagonalizzabili simultaneamente, e la stessa cosa vale per \hat{B} : essi hanno la comune base di autostati $|n\rangle$, dunque commutano, il che contraddice l'ipotesi. □

Si vede dunque che in ogni sottospazio degenere di autostati diverse combinazioni di autostati associati allo stesso autovalore diagonalizzano l'uno o l'altro operatore, ma non entrambi.

Questo teorema permette di legare la degenerazione dello spettro alle simmetrie dell'Hamiltoniana: ad esempio, nel caso del momento angolare, l'Hamiltoniana invariante per rotazione commuta con ciascuno dei \hat{L}_i , ma questi non commutano tra loro; di conseguenza, l'Hamiltoniana può avere un termine proporzionale a \hat{L}^2 , ma non ai singoli \hat{L}_i , quindi si può scegliere di diagonalizzare \hat{L}^2 e uno dei \hat{L}_i , ottenendo un grado di degenerazione come visto in precedenza.

Nel caso più generale, si determinano tutti gli operatori che commutano con l'Hamiltoniana e poi tutti gli stati ottenibili l'uno dall'altro tramite trasformazioni generate dai suddetti operatori (esponenziandoli): la degenerazione è il numero di stati contenuti in ciascun insieme di stati di questo tipo, e può essere vista come la dimensione della rappresentazione irriducibile del gruppo di trasformazioni generate dagli operatori considerati.

3.3.4 Simmetria dell'oscillatore armonico isotropo

Per l'oscillatore armonico isotropo si vede che il grado di degenerazione è maggiore di quello dovuto all'invarianza per rotazioni: infatti, per ogni valore di n ci sono più valori di ℓ corrispondenti allo stesso valore di energia. Ciò significa che ci devono essere altri operatori commutanti con l'Hamiltoniana (ma non fra loro).

In coordinate cartesiane, si definiscono i 3 operatori di distruzione (e i 3 di creazione):

$$\hat{a}_i := \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x}_i + i \frac{\hat{p}_i}{m\omega} \right) \quad (3.38)$$

In questo modo, è possibile separare l'Hamiltoniana come:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^3 \hbar\omega \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.39)$$

Si definiscono dunque i 9 operatori:

$$\hat{\mathcal{O}}_{ij} := \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (3.40)$$

Proposizione 3.3.2. $[\hat{\mathcal{O}}_{ij}, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \wedge [\hat{\mathcal{O}}_{ij}, \hat{\mathcal{O}}_{ab}] \neq 0$.

Dimostrazione. Ricordando che $[\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j] = -\delta_{ij}$:

$$[\hat{\mathcal{O}}_{ij}, \hat{\mathcal{H}}] = \hbar\omega \sum_{k=1}^3 [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k] = \hbar\omega \sum_{k=1}^3 \left(\hat{a}_i^\dagger [\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k] + [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k] \hat{a}_j \right) = \hbar\omega \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \right) = 0$$

$$[\hat{\mathcal{O}}_{ij}, \hat{\mathcal{O}}_{ab}] = [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b] = \hat{a}_i^\dagger [\hat{a}_j, \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b] + [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b] \hat{a}_j = \hat{a}_i^\dagger \delta_{ja} \hat{a}_b - \delta_{ib} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_j \neq 0$$

□

L'Hamiltoniana può essere scritta come una combinazione lineare di 3 di questi operatori:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^3 \hbar\omega \left(\hat{\mathcal{O}}_{ii} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.41)$$

Rimangono dunque 8 operatori che commutano con l'Hamiltoniana ma non tra di loro e che, per il teorema di degenerazione, determinano il grado di degenerazione dello spettro. In particolare, 3 di questi sono proprio gli operatori del momento angolare:

$$\hat{L}_i = -i\hbar \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{\mathcal{O}}_{jk} \quad (3.42)$$

Ad esempio, con calcolo esplicito:

$$\hat{\mathcal{O}}_{12} - \hat{\mathcal{O}}_{21} = \frac{m\omega}{2\hbar} \left[\left(\hat{x} - i \frac{\hat{p}_x}{m\omega} \right) \left(\hat{y} + i \frac{\hat{p}_y}{m\omega} \right) - \left(\hat{y} - i \frac{\hat{p}_y}{m\omega} \right) \left(\hat{x} + i \frac{\hat{p}_x}{m\omega} \right) \right] = \frac{i}{\hbar} (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z$$

Gli operatori $\hat{\mathcal{O}}_{ij}$ sono i generatori del gruppo SU(3) (si vede dalle relazioni di commutazione): in generale, l'oscillatore armonico n -dimensionale ha simmetria SU(n). Gli operatori \hat{L}_i generano invece SU(2), che è un sottogruppo di SU(3) e corrisponde all'invarianza per rotazioni (se si restringe allo spin intero si ha solo SO(3)).

3.4 Potenziale coulombiano

Un problema di fondamentale importanza è quello della descrizione quantitativa degli atomi idrogenoidi, ovvero quelli in cui un nucleo atomico con Z protoni è circondato da un solo elettrone. Per tale sistema, l'equazione di Schrödinger radiale Eq. 3.5 diventa:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] u(r) = Eu(r) \quad (3.43)$$

Il problema può essere formulato in termini adimensionali definendo alcune quantità caratteristiche; innanzitutto, si definisce il *raggio di Bohr*:

$$a_0 := \frac{\hbar^2}{mZe^2} \quad (3.44)$$

Dall'analisi dimensionale dell'Eq. 3.43, si trova correttamente che a_0 ha le dimensioni di una lunghezza, così da poter esprimere le lunghezze rispetto ad esso: $r \mapsto ra_0$. In questo modo:

$$\begin{aligned} Eu(r) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2ma_0^2 r^2} - \frac{Ze^2}{a_0 r} \right] u(r) \\ &= \left[\frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) - \frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} \right] u(r) \\ &= \frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{1}{r} \right] u(r) \end{aligned}$$

Si può dunque definire una costante d'energia:

$$W_0 := \frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \quad (3.45)$$

Studiando gli stati legati, quindi con energie negative (si vede graficando il potenziale), dato che essi sono discreti si può scrivere $E_n = c_n W_0$, dunque la determinazione dello spettro si riduce al determinare i coefficienti c_n . L'equazione radiale adimensionale diventa quindi:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{1}{r} \right] u(r) = c_n u(r) \quad (3.46)$$

Teorema del viriale In questi termini adimensionali, è possibile vedere perché i potenziali che nell'origine hanno andamento $V(r) \sim r^{-\alpha}$ con $\alpha \geq 2$ sono patologici. Dato che $W_0 \sim a_0$, si vede che $\langle T \rangle \sim a_0^{-2}$ e $\langle V \rangle \sim a_0^{-\alpha}$, dunque per $\alpha \geq 2$ il termine potenziale può essere reso a piacere più grande di quello cinetico considerando sistemi con a_0 via via più piccolo: data una qualunque autofunzione, è possibile fabbricarne una ad energia più bassa prendendola più localizzata, ovvero non esiste uno stato di energia minima.

Risoluzione analitica Il primo metodo utilizzato per la risoluzione dell'Eq. 3.46 fu quello analitico (da Schrödinger). Innanzitutto, da stime asintotiche per $r \rightarrow \infty$ e $r \rightarrow 0$ si ottiene che:

$$u(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{-kr} \quad u(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\sim} r^{\ell+1}$$

con $k^2 = 2c_n$. L'Ansatz risolutivo è quindi:

$$u(r) = e^{-kr} r^{\ell+1} f(r), \quad f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n r^n$$

Affinché la serie si normalizzabile, è necessario che essa si arresti ad un certo n_{\max} : ciò avviene solo per particolari valori di k , ovvero $k_n = (n + \ell)^{-1}$ con $n \in \mathbb{N}$. Si trova dunque lo spettro dell'energia, ridefinendo $n \equiv n + \ell$ come il numero quantico principale:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.47)$$

La degenerazione dello spettro deriva dal fatto che diversi valori di ℓ possono essere associati allo stesso n , oltre che al fatto che ogni ℓ ha $2\ell + 1$ stati associati.

3.4.1 Modello di Bohr

È propedeutico analizzare il modello quantizzato ad hoc proposto da Bohr per spiegare i dati sperimentali sullo spettro dell'atomo d'idrogeno. In particolare, Bohr suppose che l'elettrone nell'atomo di ^1H si muovesse lungo orbite circolari e che il momento angolare fosse quantizzato in unità intere di \hbar . Sebbene dal punto di vista della meccanica quantistica moderna non abbia senso parlare di orbite ben definite, oltre al fatto che gli autovalori di \hat{L}^2 sono $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$, dunque il momento angolare non è un multiplo intero di \hbar , partendo da queste ipotesi Bohr riuscì a spiegare esattamente i dati sperimentali.

Seguendo il ragionamento di Bohr, si supponga che il sistema sia descritto dalla seguente Lagrangiana:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) + \frac{e^2}{r} \quad (3.48)$$

Se l'orbita è circolare, $\dot{r} = 0$, quindi l'equazione di Lagrange per r diventa:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r} = 0 \quad \Rightarrow \quad mr\dot{\theta}^2 = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad 2T = -V$$

Questa stessa relazione si poteva trovare col teorema del viriale, che vale anche per valori medi quantistici per il teorema di Ehrenfest, e per questo il ragionamento di Bohr porta al risultato corretto anche partendo da ipotesi non corrette. Si trova che l'energia vale quindi:

$$E = -T \quad (3.49)$$

L'equazione di Lagrange per θ è:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = mr^2 \dot{\theta} \equiv \ell \text{ const.}$$

La seconda ipotesi di Bohr diventa quindi $\ell = n\hbar$, con $n \in \mathbb{N}$; dall'equazione per r si trova:

$$mr^2 \dot{\theta}^2 = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{\ell^2}{mr^3} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad r = \frac{\ell^2}{mZe^2} = n^2 a_0$$

Rielaborando l'Eq. 3.49:

$$E = -T = -\frac{1}{2} mr^2 \dot{\theta}^2 = -\frac{1}{2} \frac{\ell^2}{mr^2} = -\frac{1}{2} \frac{m(Ze^2)^2}{\ell^2} = -\frac{1}{2} \frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

che è proprio lo spettro trovato in Eq. 3.47.

3.4.2 Simmetrie del problema di Keplero

3.4.2.1 Caso classico

In termini adimensionali, il problema di Keplero classico può essere formulato tramite la seguente Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r} \quad (3.50)$$

Le equazioni del moto sono quindi:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p} \\ \dot{\mathbf{p}} = \nabla \frac{1}{r} = -\frac{\mathbf{x}}{r^3} \end{cases} \quad (3.51)$$

È necessario indagare gli invarianti del sistema, derivanti dalle sue simmetrie per il teorema di Noether. Una prima simmetria ovvia è quella per rotazioni.

Proposizione 3.4.1. $\mathbf{L} := \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ è una costante del moto.

Dimostrazione. $\frac{d}{dt}(\mathbf{x} \times \mathbf{p}) = \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{p} + \mathbf{x} \times \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{p} \times \mathbf{p} - \frac{1}{r^3} \mathbf{x} \times \mathbf{x} = \mathbf{0}$. □

Un'altra simmetria banale è quella per traslazione temporale, che risulta nella conservazione dell'energia $E \equiv \mathcal{H}$. Un'invariante non-banale è invece il *vettore di Laplace-Runge-Lenz*.

Proposizione 3.4.2. $\mathbf{M} := \mathbf{p} \times \mathbf{L} - \frac{1}{r} \mathbf{x}$ è una costante del moto.

Dimostrazione. Basta mostrare che $\frac{d}{dt}(\mathbf{p} \times \mathbf{L}) = \frac{d}{dt} \frac{\mathbf{x}}{r}$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\mathbf{p} \times \mathbf{L})_i &= (\dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{L})_i = \left(-\frac{\mathbf{x}}{r^3} \times \mathbf{L} \right)_i = -\frac{1}{r^3} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} x_j L_k = -\frac{1}{r^3} \sum_{j,k,a,b=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{kab} x_j x_a p_b \\ &= -\frac{1}{r^3} \sum_{j,k,a,b=1}^3 (\delta_{ia} \delta_{jb} - \delta_{ib} \delta_{ja}) x_j x_a p_b = -\frac{1}{r^3} (x_i \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} - r^2 p_i) = \frac{\dot{x}_i}{r} - \frac{x_i}{r^3} \sum_{j=1}^3 x_j \dot{x}_j = \frac{d}{dt} \frac{x_i}{r} \end{aligned}$$

□

A priori si trovano quindi 7 invarianti. Tuttavia, essendo lo spazio delle fasi di dimensione 6 per il problema di Keplero, vi possono essere al massimo 6 costanti del moto indipendenti; inoltre, se ci si restringe a considerare orbite chiuse, il numero d'invarianti indipendenti scende a 5 poiché l'origine temporale diventa irrilevante.

Il corretto numero di costanti del moto indipendenti si ritrova osservando che solo una delle tre componenti del vettore LRL è indipendente.

Proposizione 3.4.3. $\mathbf{M} \cdot \mathbf{L} = 0$.

Dimostrazione. $\mathbf{M} \cdot \mathbf{L} = (\mathbf{p} \times \mathbf{L}) \cdot \mathbf{L} - \frac{1}{r} \mathbf{x} \cdot \mathbf{L} = -\frac{1}{r} \mathbf{x} \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{p}) = 0$. □

Proposizione 3.4.4. $\mathbf{M}^2 = 1 + 2\mathbf{L}^2 \mathcal{H}$.

Dimostrazione. Ricordando la Prop. 1.5.1:

$$\begin{aligned}\mathbf{M}^2 &= \|\mathbf{p} \times \mathbf{L}\|^2 + \left\| \frac{\mathbf{x}}{r} \right\|^2 - 2 \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{L}) = \mathbf{p}^2 \mathbf{L}^2 - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{L})^2 + 1 - \frac{2}{r} \sum_{i,j,k=1}^3 x_i \epsilon_{ijk} p_j L_k \\ &= \mathbf{p}^2 \mathbf{L}^2 + 1 - \frac{2}{r} \sum_{k=1}^3 L_k^2 = 1 + \mathbf{L}^2 \left(\mathbf{p}^2 - \frac{2}{r} \right) = 1 + 2\mathbf{L}^2 \mathcal{H}\end{aligned}$$

□

Inoltre, per un'orbita a sezione conica di eccentricità ε , si dimostra che $\|\mathbf{M}\| = \varepsilon$: si vede quindi che per orbite chiuse, dato che $\varepsilon \leq 1$, l'energia deve essere negativa. Inoltre, per orbite ellittiche si dimostra che \mathbf{M} è diretto lungo l'asse maggiore dell'ellisse.

Si vede dunque che l'unica informazione utile contenuta nel vettore LRL è quella relativa al suo verso, poiché il piano d'appartenenza e il modulo sono fissati dagli altri invarianti del sistema.

3.4.2.2 Caso quantistico

Si consideri la seguente Hamiltoniana idrogenoide adimensionale:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} - \frac{1}{r} \quad (3.52)$$

È evidente che, analogamente al caso classico, si conservano momento angolare (generatore delle rotazioni) ed energia.

Definizione 3.4.1. Si definisce l'*operatore di Laplace-Runge-Lenz* come:

$$\hat{\mathbf{M}} := \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} \right) - \frac{\hat{\mathbf{x}}}{r} \quad (3.53)$$

In componenti:

$$\hat{M}_i = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \{ \hat{p}_j, \hat{L}_k \} - \frac{\hat{x}_i}{r} \quad (3.54)$$

La definizione tramite l'anticommutatore è necessaria per il fatto che $\hat{\mathbf{p}}$ e $\hat{\mathbf{L}}$ non commutano: l'anticommutatore di due operatori hermitiani non commutanti è infatti hermitiano.

Anche nel caso quantistico si trova che il vettore LRL è un invariante del sistema, ovvero commuta con l'Hamiltoniana.

Proposizione 3.4.5. $[\hat{M}_i, \hat{\mathcal{H}}] = 0$.

Dimostrazione. Ricordando che $[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{x}_k$ e $[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_k$, oltre al fatto che $[\hat{L}_i, \hat{r}] = [\hat{L}_i, \hat{p}] = 0$ ($\hat{p} \equiv \|\hat{\mathbf{p}}\|$), dato che in generale $[\{\hat{A}, \hat{B}\}, \hat{C}] = \{\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]\} + \{\hat{B}, [\hat{A}, \hat{C}]\}$:

$$\begin{aligned}[\hat{M}_i, \hat{\mathcal{H}}] &= \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \{ \hat{p}_j, \hat{L}_k \}, \hat{\mathcal{H}} - \sum_{j=1}^3 \left[\frac{\hat{x}_i}{r}, \hat{p}_j \hat{p}_j \right] = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \{ \hat{L}_k, [\hat{p}_j, \hat{\mathcal{H}}] \} - \sum_{j=1}^3 \left[\frac{\hat{x}_i}{r}, \hat{p}_j \hat{p}_j \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \left\{ \hat{L}_k, \left[\hat{p}_j, -\frac{1}{r} \right] \right\} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\hat{p}_j \left[\frac{\hat{x}_i}{r}, \hat{p}_j \right] + \left[\frac{\hat{x}_i}{r}, \hat{p}_j \right] \hat{p}_j \right)\end{aligned}$$

Dato $\hat{L}_i \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} (\hat{p}_k \hat{x}_j + [\hat{x}_j, \hat{p}_k]) = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} (\hat{p}_k \hat{x}_j + i\hbar \delta_{jk}) = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_k \hat{x}_j$ ed espandendo gli ultimi due commutatori sulla base delle coordinate:

$$\begin{aligned}
[\hat{M}_i, \hat{\mathcal{H}}] &= -\frac{i\hbar}{2} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \left\{ \hat{L}_k, \frac{\hat{x}_j}{r^3} \right\} - \frac{i\hbar}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\hat{p}_j \left(\partial_j \frac{x_i}{r} \right) + \left(\partial_j \frac{x_i}{r} \right) \hat{p}_j \right) \\
&= -\frac{i\hbar}{2} \sum_{j,k,a,b=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{kab} \left(\frac{\hat{x}_j}{r^3} \hat{x}_a \hat{p}_b + \hat{p}_b \hat{x}_a \frac{\hat{x}_j}{r^3} \right) - \frac{i\hbar}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\hat{p}_j \left(\frac{\delta_{ij}}{r} - \frac{\hat{x}_i \hat{x}_j}{r^3} \right) + \left(\frac{\delta_{ij}}{r} - \frac{\hat{x}_i \hat{x}_j}{r^3} \right) \hat{p}_j \right) \\
&= -\frac{i\hbar}{2} \sum_{j,a,b=1}^3 (\delta_{ia} \delta_{jb} - \delta_{ib} \delta_{ja}) \left(\frac{\hat{x}_j}{r^3} \hat{x}_a \hat{p}_b + \hat{p}_b \hat{x}_a \frac{\hat{x}_j}{r^3} \right) - \frac{i\hbar}{2} \left(\hat{p}_i \frac{1}{r} - \frac{\hat{x}_i}{r^3} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{r} \hat{p}_i - \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{x}} \frac{\hat{x}_i}{r^3} \right) \\
&= -\frac{i\hbar}{2} \left(\frac{\hat{x}_i}{r^3} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \frac{1}{r} \hat{p}_i + \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{x}} \frac{\hat{x}_i}{r^3} - \hat{p}_i \frac{1}{r} \right) - \frac{i\hbar}{2} \left(\hat{p}_j \frac{1}{r} - \frac{\hat{x}_i}{r^3} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{r} \hat{p}_j - \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{x}} \frac{\hat{x}_i}{r^3} \right) = 0
\end{aligned}$$

□

Dato che la stessa discussione sulle costanti del moto classiche si applica al caso quantistico, ci sono due invarianti non-indipendenti, che anche in questo caso sono componenti del vettore LRL.

Proposizione 3.4.6. $\hat{\mathbf{M}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{M}} = 0$.

Dimostrazione. Date le identità $\hat{L}_k \hat{p}_j = \hat{p}_j \hat{L}_k + i\hbar \sum_{a=1}^3 \epsilon_{kja} \hat{p}_a$ e $\sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{kja} = -\sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{ajk} = -2\delta_{ia}$, si può riscrivere il vettore LRL come:

$$\hat{M}_i = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \frac{\hat{p}_j \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{p}_j}{2} - \frac{\hat{x}_j}{r} = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k + \frac{i\hbar}{2} \sum_{j,k,a=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{kja} \hat{p}_a - \frac{\hat{x}_i}{r} = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - i\hbar \hat{p}_i - \frac{\hat{x}_i}{r}$$

Di conseguenza, ricordando che il simbolo di Levi-Civita estrae la parte antisimmetrica:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{M}} \cdot \hat{\mathbf{L}} &= \sum_{i=1}^3 \hat{M}_i \hat{L}_i = \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{L}_i - i\hbar \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{L}} - \frac{1}{r} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{L}_i \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \left([\hat{L}_k, \hat{L}_i] + \{\hat{L}_k, \hat{L}_i\} \right) = \frac{i\hbar}{2} \sum_{i,j,k,a=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{kia} \hat{p}_j \hat{L}_a = \frac{i\hbar}{2} \sum_{j=1}^3 \hat{p}_j \hat{L}_j = \frac{i\hbar}{2} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0
\end{aligned}$$

□

Proposizione 3.4.7. $\hat{M}^2 = I + 2\hat{\mathcal{H}}(\hat{L}^2 + \hbar^2)$.

Si ritrovano quindi i consueti 5 integrali del moto.

Proposizione 3.4.8. $[\hat{L}_i, \hat{M}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{M}_k$.

Dimostrazione. Ricordando che $[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{A}_k$, con $\hat{A}_j = \hat{x}_j, \hat{p}_j, \hat{L}_j$

□

Proposizione 3.4.9. $[\hat{M}_i, \hat{M}_j] = -2i\hbar \hat{\mathcal{H}} \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$.

Dimostrazione. Ricordando che $[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{A}_k$, con $\hat{A}_j = \hat{x}_j, \hat{p}_j, \hat{L}_j$

□

3.4.3 Spettro

La Prop. 3.4.7 lega lo spettro di $\hat{\mathcal{H}}$ a quello di \hat{M}^2 e \hat{L}^2 , ma non è ovvio stabilire a priori se questi siano diagonalizzabili simultaneamente per le Prop. 3.4.8-3.4.9.

Si supponga l'esistenza di autostati dell'energia tali che:

$$\hat{\mathcal{H}} |E\rangle = E |E\rangle \quad (3.55)$$

Per questi si ha che $[\hat{M}_i, \hat{M}_j] |E\rangle = -2Ei\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$; dato che si cercano stati legati, dunque con $E < 0$, ciò suggerisce di definire dei nuovi operatori "normalizzati":

$$\hat{N}_i := \frac{1}{\sqrt{-2E}} \hat{M}_i \quad (3.56)$$

Proposizione 3.4.10. $[\hat{L}_i, \hat{N}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{N}_k$.

Dimostrazione. Dalla Prop. 3.4.8. □

Proposizione 3.4.11. $[\hat{N}_i, \hat{N}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$.

Dimostrazione. Dalla Prop. 3.4.9. □

Le relazioni di commutazione degli operatori \hat{L}_i e \hat{N}_i ricordano quelle dei generatori del gruppo di Lorentz ¹, con i primi identificati con i generatori delle rotazioni e i secondi con quelli dei boost.

Proposizione 3.4.12. $-\mathbf{I} = 2E(\hat{N}^2 + \hat{L}^2 + \hbar^2)$.

Dimostrazione. Dalla Prop. 3.4.7. □

È possibile riscrivere in forma nota le relazioni di commutazione definendo i 6 operatori:

$$\hat{F}_{\pm}^i := \frac{1}{2}(\hat{L}_i \pm \hat{N}_i) \quad (3.57)$$

Proposizione 3.4.13. $[\hat{F}_{\pm}^i, \hat{F}_{\pm}^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{F}_{\pm}^k$.

Dimostrazione. $[\hat{F}_{\pm}^i, \hat{F}_{\pm}^j] = \frac{1}{4}[\hat{L}_i \pm \hat{N}_i, \hat{L}_j \pm \hat{N}_j] = \frac{i\hbar}{4} \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} (\hat{L}_k + \hat{L}_k \pm \hat{N}_k \pm \hat{N}_k)$. □

Proposizione 3.4.14. $[\hat{F}_{\pm}^i, \hat{F}_{\mp}^i] = 0$.

Dimostrazione. $[\hat{F}_{\pm}^i, \hat{F}_{\mp}^j] = \frac{1}{4}[\hat{L}_i \pm \hat{N}_i, \hat{L}_j \mp \hat{N}_j] = \frac{i\hbar}{4} \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} (\hat{L}_k - \hat{L}_k \pm \hat{N}_k \mp \hat{N}_k) = 0$. □

Si riconoscono le relazioni di commutazione tra due operatori di momento angolare indipendenti: i 6 operatori \hat{F}_{\pm}^i possono essere presi come invarianti del sistema, dunque le simmetrie del problema portano ad avere due operatori compatibili $\hat{\mathbf{F}}_{\pm}$ le cui componenti commutano con l'Hamiltoniana. Un insieme completo di operatori diagonalizzabili simultaneamente all'Hamiltoniana è quindi \hat{F}_{+}^2 , \hat{F}_{-}^2 , \hat{F}_{+}^z ed \hat{F}_{-}^z .

Dato che $\hat{\mathbf{F}}_{\pm}$ si comportano come operatori di momento angolare, si può affermare che la simmetria dell'Hamiltoniana 3.52 è data dal gruppo $O(3) \times O(3) \cong O(4)$, e da qui si capisce la somiglianza coi generatori del gruppo di Lorentz: $O(4)$ è il gruppo di tutte le isometrie di \mathbb{R}^4 , ovvero quelle trasformazioni che lasciano invariata la forma quadratica $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2$, mentre $SO(3, 1)$ è il gruppo di tutte le isometrie di $\mathbb{R}^{3,1}$, che lasciano invariata $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - x_0^2$.

¹ $SO(3, 1)$, sottogruppo del gruppo di Poincaré composto da tutte le isometrie dello spaziotempo di Minkowski che lasciano fissa l'origine.

Proposizione 3.4.15. $\hat{F}_+^2 = \hat{F}_-^2 = \frac{1}{4}(\hat{L}^2 + \hat{N}^2)$.

Dimostrazione. Banale ricordando che $\hat{\mathbf{M}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0$, dunque $\hat{\mathbf{N}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0$. \square

Questo conferma che soltanto 5 delle 6 costanti del moto trovate sono indipendenti.

Proposizione 3.4.16. $-I = 2E(4\hat{F}_\pm^2 + \hbar^2)$.

Dimostrazione. Dalle Prop. 3.4.12-3.4.15. \square

La determinazione dello spettro d'energia è così ridotto alla determinazione dello spettro (identico) di due operatori momento angolare. Indicati con $|f, f_+^z, f_-^z\rangle$ i loro comuni autostati:

$$\hat{F}_\pm^2 |f, f_+^z, f_-^z\rangle = \hbar^2 f(f+1) |f, f_+^z, f_-^z\rangle \quad (3.58)$$

$$\hat{F}_\pm^z |f, f_+^z, f_-^z\rangle = \hbar f_\pm^z |f, f_+^z, f_-^z\rangle \quad (3.59)$$

con la condizione $-f \leq f_\pm^z \leq f$. Questi sono anche autostati dell'Hamiltoniana, data la simultanea diagonalizzabilità, e l'autovalore corrispondente a $|f, f_+^z, f_-^z\rangle$ è dato dalla Prop. 3.4.16:

$$E_f = -\frac{1}{2\hbar^2} \frac{1}{(1+2f)^2} \quad (3.60)$$

È possibile definire il *numero quantico principale* $n \equiv 2f + 1 \in \mathbb{N}$, così da poter completamente determinare gli autostati con gli autovalori di $\hat{\mathcal{H}}$, \hat{F}_+^z e \hat{F}_-^z :

$$\hat{\mathcal{H}} |n, f_+^z, f_-^z\rangle = E_n |n, f_+^z, f_-^z\rangle \quad (3.61)$$

Dall'Eq. 3.45 si può ripristinare la giusta dimensionalità dell'autovalore dell'energia:

$$E_n = -\frac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.62)$$

3.4.3.1 Degenerazione

Dato che tutti gli autostati $|n, f_+, f_- \rangle$ a fisso n sono associati allo stesso autovalore di energia, la degenerazione è determinata dai valori possibili di f_+ ed f_- (si ricordi $-f \leq f_{pm} \leq f$):

$$d(n) = (2f+1)(2f+1) = n^2 \quad (3.63)$$

È preferibile esprimere gli autostati su una base che diagonalizzi operatori con un'interpretazione fisica immediata. Dato che $\hat{\mathbf{F}}_+ + \hat{\mathbf{F}}_- = \hat{\mathbf{L}}$, è possibile scrivere gli autostati di \hat{F}_\pm , \hat{F}_+^z ed \hat{F}_-^z sulla base di \hat{F}_\pm , \hat{L}^2 ed \hat{L}_z grazie ai coefficienti di Clebsch-Gordan:

$$|n, f_+^z, f_-^z\rangle = \sum_{\ell \geq 1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} |n, \ell, m\rangle \langle n, \ell, m | n, f_+^z, f_-^z\rangle \quad (3.64)$$

Dato che la condizione sulla somma di momenti angolari $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2$ è $|\ell_1 - \ell_2| \leq j \leq \ell_1 + \ell_2$, poiché in questo caso f_+^z ed f_-^z variano entrambi tra $-f$ ed f si ha che, fissato n , ℓ può variare tra 0 e $2f$:

$$0 \leq \ell \leq n-1 \quad (3.65)$$

Si trova dunque la corretta degenerazione, data ora dai valori di m :

$$d(n) = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = (n-1)n + n = n^2$$

3.4.3.2 Autofunzioni sulla base delle coordinate

Le autofunzioni espresse sulla base delle coordinate possono essere scritte come:

$$\langle r, \vartheta, \varphi | n, \ell, m \rangle = Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) \phi_{n, \ell}(r) \quad (3.66)$$

Queste possono essere costruite anche come autofunzioni di $\hat{\mathbf{F}}_{\pm}$. Lo stato fondamentale $|1, 0, 0\rangle$ è caratterizzato da $f = 0$, dunque ha autovalore nullo per qualsiasi \hat{F}_{\pm}^i ; in particolare:

$$(\hat{F}_+^i \pm \hat{F}_-^i) |1, 0, 0\rangle = 0 \quad (3.67)$$

Per facilitare l'espressione sulla base delle coordinate:

$$\hat{L}_i |1, 0, 0\rangle = 0 \quad (3.68)$$

$$\hat{N}_i |1, 0, 0\rangle = 0 \quad (3.69)$$

La prima è banale notando che $\ell = 0$, mentre la seconda può essere riscritta ricordando che \hat{N}_i è proporzionale a \hat{M}_i :

$$\left[\sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - i\hbar \hat{p}_i - \frac{\hat{x}_i}{r} \right] |1, 0, 0\rangle = 0$$

Dall'Eq. 3.68 si annulla il primo termine, dunque moltiplicando per $\frac{1}{r} \hat{x}_i$ e sommando su $i = 1, 2, 3$ si ottiene:

$$\left[i\hbar \frac{\hat{\mathbf{x}}}{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} + 1 \right] |1, 0, 0\rangle = 0$$

Dalle Eq. 1.29-1.30 si ottiene quindi una ODE di primo grado:

$$\left[\hbar^2 \frac{d}{dr} + 1 \right] \phi_{1,0}(r) = 0$$

La risoluzione è banale:

$$\phi_{1,0}(r) = \mathcal{N} e^{-r/\hbar^2}$$

Ricordando la misura d'integrazione $r^2 dr$ per $r \in [0, \infty)$, si ottiene la normalizzazione usando il fatto che $\int_0^\infty dx x^n e^{-\sigma x} = n! \sigma^{-(n+1)}$:

$$\phi_{1,0}(r) = \frac{2}{\hbar^3} e^{-r/\hbar^2}$$

L'armonica sferica è costante e determinata solo dalla normalizzazione su \mathbb{S}^2 , ovvero $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, dunque l'autofunzione dello stato fondamentale risulta essere:

$$\psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \hbar^3} e^{-r/\hbar^2} \quad (3.70)$$

Al netto del fattore \hbar^{-2} , la dimensionalità dell'espressione si ritrova ricordando che il raggio è espresso in unità del raggio di Bohr, dunque bisogna porre $r \mapsto (mZe^2)r$, così da ottenere:

$$\psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{(mZe^2)^{2/3}}{\hbar^3} e^{-\frac{mZe^2}{\hbar^2} r} \quad (3.71)$$

Per costruire gli stati eccitati sono possibili due metodi. Il primo consiste nel costruirli come autostati di \hat{F}_\pm^2 e \hat{F}_\pm^z , passando poi alla base di \hat{L}^2 e \hat{L}_z tramite i coefficienti di Clebsch-Gordan. Il secondo invece richiede di definire degli opportuni operatori di creazione e distruzione generalizzati; in questo caso, l'operatore di distruzione risulta essere:

$$\hat{d}_\ell := i\hat{p}_r + \frac{\hbar\ell}{r} - \frac{1}{\hbar\ell} \quad (3.72)$$

e \hat{d}_ℓ^\dagger l'operatore di creazione. Si dimostra infatti che:

$$\hat{d}_{\ell+1}^\dagger |n, \ell, m\rangle = \mathcal{N} |n, \ell + 1, m\rangle \quad (3.73)$$

$$\hat{d}_\ell |n, \ell, m\rangle = \mathcal{N} |n, \ell - 1, m\rangle \quad (3.74)$$

Per ogni n , si ha $\hat{d}_n^\dagger |n, n - 1, m\rangle = 0$ (mentre \hat{d}_0 non è proprio definito), dunque:

$$\left[-\hbar \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) + \frac{\hbar n}{r} - \frac{1}{\hbar n} \right] \phi_{n,n-1}(r) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\phi_{n,n-1}}{\phi_{n,n-1}} = (n-1) \frac{dr}{r} - \frac{dr}{n\hbar^2}$$

La soluzione è, a meno della normalizzazione:

$$\phi_{n,n-1}(r) = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\frac{r}{n\hbar^2}}$$

Le altre autofunzioni si trovano applicando \hat{d}_n , \hat{d}_{n-1} e così via, ed in generale si ha:

$$\phi_{n,\ell}(r) = \mathcal{N} L_{n,\ell}(r) e^{-kr} \quad (3.75)$$

dove $L_{n,\ell}(r)$ è un polinomio di grado $n-1$ (poiché \hat{d}_ℓ non cambia il grado del polinomio), legato alla famiglia dei polinomi di Laguerre.

Parte II

Metodi di Approssimazione

Limite Classico

È possibile mostrare rigorosamente come le leggi della fisica classica emergano da quelle quantistiche. La principale difficoltà è determinata dal fatto che in fisica classica la meccanica consiste nel calcolare la traiettoria di un sistema date le sue condizioni iniziali: in particolare, nella formulazione hamiltoniana la traiettoria è determinata a partire da q_0 e p_0 , mentre nella formulazione lagrangiana da q_0 e \dot{q}_0 . Ciò in ambito quantistico non è possibile, a causa del principio d'indeterminazione. È però possibile formulare la fisica classica in maniera compatibile col principio d'indeterminazione tramite il principio d'azione, il quale determina la traiettoria a partire da q_0 e q_1 (posizioni iniziale e finale). È inoltre possibile trovare un analogo classico della funzione d'onda nella teoria di Hamilton-Jacobi.

4.1 Principio d'azione classico

Definizione 4.1.1. Dato un sistema classico descritto da una lagrangiana $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ che si muove lungo una traiettoria $q(t)$, detti $q_0 \equiv q(t_0)$ e $q_1 \equiv q(t_1)$, si definisce la sua *azione* lungo tale traiettoria come:

$$\mathcal{S}(q_0, t_0; q_1, t_1) := \int_{t_0}^{t_1} dt \mathcal{L}(q(t), \dot{q}(t), t) \quad (4.1)$$

Il *principio di minima azione* (o principio di Hamilton) afferma che, fissati (q_0, t_0) e (q_1, t_1) , la traiettoria percorsa dal sistema è quella che estremizza l'azione, vista come un funzionale di $q(t)$:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{S} &= 0 \\ &= \int_{t_0}^{t_1} dt \delta \mathcal{L}(q(t), \dot{q}(t), t) = \int_{t_0}^{t_1} dt \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} \delta q + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) \\ &= \int_{t_0}^{t_1} dt \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} \delta q + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \frac{d}{dt} \delta q \right) = \int_{t_0}^{t_1} dt \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right) \delta q + \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \delta q \right]_{t_0}^{t_1} \end{aligned}$$

Essendo gli estremi della traiettoria fissati, si ha $\delta q(t_0) = \delta q(t_1) = 0$, dunque dall'arbitrarietà di δq si ottengono le *equazioni di Eulero-Lagrange*:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} = 0 \quad (4.2)$$

Una volta trovata la traiettoria e fissati (q_0, t_0) , si vede immediatamente che una variazione $\delta q(t)$ della traiettoria (tale che $\delta q(t_0) = 0$) determina una variazione dell'azione data da:

$$\delta \mathcal{S}(t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \delta q(t) \quad (4.3)$$

Ricordando che $p := \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$, si trova:

$$p(t) = \frac{\partial \mathcal{S}(q, t)}{\partial q} \quad (4.4)$$

Definizione 4.1.2. Dato un sistema classico che si muove lungo una traiettoria $q(t)$, si definisce la *funzione principale di Hamilton* come l'azione valutata lungo la traiettoria, ovvero:

$$\mathcal{S}(q, t) = \mathcal{S}(q_0, t_0, q(t), t) \quad (4.5)$$

Dato che l'impulso del sistema è il gradiente della funzione principale lungo la traiettoria, è naturale l'associazione di $\mathcal{S}(q, t)$ con la funzione d'onda quantistica.

4.1.1 Teoria di Hamilton-Jacobi

Il collegamento tra la fisica classica e quella quantistica è fornito dalla teoria di Hamilton-Jacobi.

Teorema 4.1.1 (Hamilton-Jacobi). *Dato un sistema classico unidimensionale descritto da un'hamiltoniana $\mathcal{H}(q, p, t)$ che si muove lungo una traiettoria $q(t)$, la funzione principale di Hamilton soddisfa l'equazione di Hamilton-Jacobi:*

$$\frac{\partial \mathcal{S}(q, t)}{\partial t} + \mathcal{H}\left(q, \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q}, t\right) = 0 \quad (4.6)$$

Dimostrazione. Si consideri la derivata totale nel tempo della funzione principale lungo la traiettoria:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{S}(q, t)}{dt} &= \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) = p\dot{q} - \mathcal{H}(q, p, t) \\ &= \frac{\partial \mathcal{S}(q, t)}{\partial t} + \frac{\partial \mathcal{S}(q, t)}{\partial q} \dot{q} = \frac{\partial \mathcal{S}(q, t)}{\partial t} + p\dot{q} \end{aligned} \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{S}(q, t)}{\partial t} = -\mathcal{H}\left(q, \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q}, t\right)$$

□

Esempio 4.1.1. Si consideri un oscillatore armonico unidimensionale, descritto dall'hamiltoniana $\mathcal{H}(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$; l'equazione di Hamilton-Jacobi in questo caso è:

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q} \right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = 0$$

Essendo il potenziale indipendente dal tempo, il sistema è invariante per traslazioni temporali, dunque lungo la traiettoria l'energia si conserva: fissata la traiettoria $q(t)$, si ha $\mathcal{H}(q, p) = E$. Di conseguenza:

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = -E \Rightarrow \mathcal{S}(q, t) = -Et + W(q)$$

dove $W(q)$ è detta *funzione caratteristica di Hamilton*. Per determinare quest'ultima, si risolve $\mathcal{H}(q, p) = E$, che ora è una ODE:

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{dW(q)}{dq} \right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = E \Rightarrow W(q) = \pm \sqrt{2mE} \int_{q_0}^q d\xi \sqrt{1 - \frac{m\omega^2}{2E} \xi^2}$$

Questo procedimento ha carattere generale.

Proposizione 4.1.1. *Dato un sistema classico unidimensionale descritto da un'hamiltoniana indipendente dal tempo $\mathcal{H}(q, p) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$ che si muove lungo una traiettoria $q(t)$ di energia E , la funzione principale di Hamilton è data da $\mathcal{S}(q, t) = -Et + W(q)$, dove la funzione caratteristica di Hamilton è determinata come:*

$$W(q) = \pm \sqrt{2m} \int_{q_0}^q d\xi \sqrt{E - V(\xi)} \quad (4.7)$$

Una volta determinata la funzione principale sono noti anche i momenti canonici del sistema, dunque la traiettoria.

Il caso multidimensionale ($q \equiv (q_1, \dots, q_f)$) è più complicato da trattare; in generale, l'equazione da risolvere per la funzione caratteristica avrà la forma:

$$(\nabla W)^2 = 2m(E - V(q)) \quad (4.8)$$

Dato che $p \equiv (p_1, \dots, p_f) = \nabla W(q)$ e che la traiettoria è determinata da $v_i = \frac{1}{m}p_i$, si può vedere la traiettoria percorsa dal sistema come quella determinata da un'onda che spinge un oggetto, poiché essa segue il cammino di minima pendenza e la sua velocità è data dalla pendenza stessa.

Interpretando la velocità del sistema come la velocità di gruppo, si può vedere che essa è diversa dalla velocità di fase, ovvero quella a cui si muovono i fronti d'onda, ovvero le superfici con $\mathcal{S}(q, t)$ costante. Assumendo che il sistema (unidimensionale) sia invariante per traslazioni temporali, dato che $\mathcal{S}(q, t) = -Et + W(q)$, il fronte d'onda $q_0(t)$ è determinato da:

$$\frac{d\mathcal{S}(q_0(t), t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{dW(q)}{dq} \right|_{q_0} \dot{q}_0 - E = 0$$

Essendo la velocità di fase $v_f \equiv \dot{q}_0$, si trova:

$$v_f(t) = \pm \frac{E}{\sqrt{2m[E - V(q_0(t))]} \quad (4.9)$$

La velocità di gruppo è invece data dall'Eq. 4.4 come $v_g = \frac{1}{m} \frac{\partial W}{\partial q}$:

$$v_g(t) = \pm \sqrt{\frac{2}{m} [E - V(q_0(t))]} \quad (4.10)$$

4.2 Principio d'azione quantistico

In ambito quantistico, parlando di traiettoria si intende solo fissare (ovvero misurare) $q_0 \equiv q(t_0)$ e $q_1 \equiv q(t_1)$. Si ricordi l'operatore di evoluzione temporale:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{S}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (4.11)$$

La funzione d'onda in un generico punto $q(t)$ è dunque:

$$\psi(q, t) = \langle q | \hat{S}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (4.12)$$

Definizione 4.2.1. Dato un sistema quantistico con operatore di evoluzione temporale $\hat{S}(t, t_0)$, si definisce il suo *propagatore* come l'autofunzione della posizione evoluta nel tempo:

$$K(q, t; q_0, t_0) := \langle q | \hat{S}(t, t_0) | q_0 \rangle \quad (4.13)$$

Il propagatore non è altro che l'elemento di matrice dell'operatore di evoluzione temporale tra auto-stati della posizione. Si noti che non necessariamente $t > t_0$, è ammesso anche $t < t_0$: l'evoluzione temporale quantistica è deterministica ed unitaria, dunque reversibile.

Proposizione 4.2.1. Dato un sistema quantistico con propagatore $K(q, t; q_0, t_0)$, si ha:

$$\psi(q, t) = \int dq' K(q, t; q', t_0) \psi(q', t_0) \quad (4.14)$$

Dimostrazione. Essendo $\int dq |q\rangle \langle q| = I$, si vede banalmente dall'Eq. 4.12. \square

Dato che le autofunzioni della posizione sono $\langle q | q_0 \rangle = \delta(q - q_0)$, si ha la conferma che $K(q, t; q_0, t_0)$ è proprio la funzione d'onda dell'evoluto temporale dello stato iniziale $|q_0\rangle$: da qui l'analogia con la funzione principale di Hamilton. Il propagatore contiene tutta la dinamica del sistema.

Proposizione 4.2.2. Il propagatore è associativo sotto convoluzione:

$$K(q, t; q_0, t_0) = \int dq_1 K(q, t; q_1, t_1) K(q_1, t_1; q_0, t_0) \quad (4.15)$$

Dimostrazione. Ricordando l'associatività dell'evoluzione temporale $\hat{S}(t, t_0) = \hat{S}(t, t_1) \hat{S}(t_1, t_0)$:

$$K(q, t; q_0, t_0) = \langle q | \hat{S}(t, t_0) | q_0 \rangle = \int dq_1 \langle q | \hat{S}(t, t_1) | q_1 \rangle \langle q_1 | \hat{S}(t_1, t_0) | q_0 \rangle$$

\square

Proposizione 4.2.3. Dato un sistema quantistico descritto da un'hamiltoniana indipendente dal tempo $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{q})$, considerando una traslazione temporale infinitesima $dt \equiv \varepsilon$ si ha il propagatore:

$$K(q', t + \varepsilon; q, t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \varepsilon \hbar}} e^{i \frac{dS(t)}{\hbar}} \quad (4.16)$$

dove $dS(t)$ è l'elemento infinitesimo d'azione lungo l'evoluzione temporale del sistema.

Dimostrazione. Per un'Hamiltoniana indipendente dal tempo l'operatore di evoluzione temporale è:

$$\hat{S}(t, t_0) = e^{\frac{1}{i\hbar}(t-t_0)\hat{\mathcal{H}}}$$

Per calcolare esplicitamente il propagatore si sfrutta la risoluzione dell'identità sugli impulsi, il che permette di sostituire gli operatori con i rispettivi autovalori (si può mostrare formalmente):

$$\begin{aligned} K(q', t + \varepsilon; q, t) &= \langle q' | \hat{S}(t + \varepsilon, t) | q \rangle = \langle q' | e^{\frac{\varepsilon}{i\hbar} \hat{\mathcal{H}}} | q \rangle = \langle q' | \left[1 + \frac{\varepsilon}{i\hbar} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{q}) \right) + o(\varepsilon) \right] | q \rangle \\ &= \int dp \langle q' | p \rangle \langle p | \left[1 + \frac{\varepsilon}{i\hbar} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{q}) \right) + o(\varepsilon) \right] | q \rangle \\ &= \int dp \langle q' | p \rangle \left[1 + \frac{\varepsilon}{i\hbar} \left(\frac{p^2}{2m} + V(q) \right) + o(\varepsilon) \right] \langle p | q \rangle \\ &= \int dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p q'} e^{-\frac{i}{\hbar} (\frac{p^2}{2m} + V(q)) \varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} p q} = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} p (q' - q)} e^{-\frac{i}{\hbar} (\frac{p^2}{2m} + V(q)) \varepsilon} \end{aligned}$$

Questo integrale non contiene operatori ed è riconducibile ad un integrale gaussiano notando che $t \mapsto t + \varepsilon \Rightarrow q \mapsto q + \varepsilon \dot{q} \equiv q'$:

$$\begin{aligned} K(q', t + \varepsilon; q, t) &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}(p\dot{q} - \frac{p^2}{2m} - V(q))\varepsilon} = e^{-\frac{i}{\hbar}V(q)\varepsilon} \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2m}(p^2 - 2m\hbar p\dot{q})\varepsilon} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}V(q)\varepsilon} \int dp e^{-\frac{i\varepsilon}{2m\hbar}(p - m\dot{q})^2} e^{\frac{im\varepsilon}{2\hbar}\dot{q}^2} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{1}{2}m\dot{q}^2 - V(q))\varepsilon} \sqrt{\frac{2m\hbar}{i\varepsilon}} \int d\lambda e^{-\lambda^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\varepsilon\hbar}} e^{\frac{i\varepsilon}{\hbar}(\frac{1}{2}m\dot{q}^2 - V(q))} \end{aligned}$$

La dimostrazione è completa notando che, fissata l'evoluzione temporale (la “traiettoria”):

$$\varepsilon \left(\frac{1}{2}m\dot{q}^2 - V(q) \right) = dt \mathcal{L}(q, \dot{q}) = d\mathcal{S}(q, t) \equiv d\mathcal{S}(t)$$

□

Il propagatore è quindi dato da una fase pari alla variazione d'azione in unità di \hbar . Il fattore di normalizzazione è fissato dal fatto che:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} K(q', t + \varepsilon; q, t) = \langle q', t | q, t \rangle = \delta(q' - q) \quad (4.17)$$

Infatti:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sqrt{\frac{m}{2\pi i\varepsilon\hbar}} e^{\frac{i\varepsilon}{\hbar}(\frac{1}{2}m\dot{q}^2 - V(q))} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sqrt{\frac{m}{2\pi i\varepsilon\hbar}} e^{-\frac{m}{2i\hbar} \frac{(q' - q)^2}{\varepsilon}} = \delta(q' - q)$$

che è proprio la rappresentazione della delta di Dirac come limite di gaussiane.

4.2.1 Path integral

Dalla Prop. 4.2.2 si sviluppa l'idea di Feynman che porta ad una riformulazione della fisica quantistica: si può pensare l'evoluzione temporale di un sistema come una successione di evoluzioni temporali infinitesime. Dato un sistema quantistico con propagatore $K(q, t; q_0, t_0)$ e definito $t_k := t_0 + k\varepsilon$, con $t = t_0 + \Delta t = t_0 + n\varepsilon$, si ha:

$$\begin{aligned} K(q, t; q_0, t_0) &= \int dq_1 \dots dq_{n-1} K(q, t; q_{n-1}, t_{n-1}) \dots K(q_1, t_1; q_0, t_0) \\ &= \int dq_1 \dots dq_{n-1} \left(\frac{m}{2\pi i\varepsilon\hbar} \right)^n e^{\frac{i}{\hbar}(d\mathcal{S}(t_{n-1}) + \dots + d\mathcal{S}(t_0))} \end{aligned}$$

Questo è un modo compatto di esprimere il principio quantistico di sovrapposizione, che detta come si compongono le ampiezze di transizione (il cui modulo quadro dà la probabilità di transizione): l'ampiezza di transizione da un certo stato iniziale ad un certo stato finale si calcola considerando tutti i possibili stati intermedi e sommando su tutte le traiettorie (i “cammini” di Feynman). A differenza di un sistema classico, che percorre solo un insieme discreto di traiettorie (quelle che estremizzano l'azione), è come se il sistema quantistico percorresse tutte le traiettorie possibili.

Prendendo il limite per $n \rightarrow \infty$ si ottiene un integrale funzionale, o integrale di Kac, il quale associa un numero ad un funzionale (in questo caso l'azione): dato che quest'ultimo è una mappa da uno spazio di funzioni a \mathbb{R} (o anche \mathbb{C}), la misura d'integrazione di un integrale di Kac è il differenziale di una funzione.

Proposizione 4.2.4. Dato un sistema quantistico con azione $\mathcal{S}[q(t)]$ e definito l'insieme di possibili traiettorie da q_0 a q come $\mathcal{P} := \{q(t) : q(t_0) = q_0 \wedge q(t) = q\}$, il propagatore $K(q, t; q_0, t_0)$ si può esprimere come un integrale di Kac, detto *path integral*:

$$K(q, t; q_0, t_0) = \int_{\mathcal{P}} \mathcal{D}q(t) e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{S}[q(t)]} \quad (4.18)$$

dove la misura $\mathcal{D}q(t)$ è definita in modo da rispettare la condizione di normalizzazione Eq. 4.17.

Quella del path integral è una formulazione alternativa della fisica quantistica che, con l'aggiunta della regola di Born (probabilità è modulo quadro della funzione d'onda), è completamente analoga a quella di Schrödinger: infatti, sia il principio di sovrapposizione che quello di ortonormalità degli stati fisici sono naturalmente soddisfatti dal path integral. Per quanto riguarda l'evoluzione temporale, si può mostrare che il path integral soddisfa l'equazione di Schrödinger.

Proposizione 4.2.5. Una funzione d'onda del tipo in Eq. 4.14, con propagatore dato dall'Eq. 4.18, soddisfa l'equazione di Schrödinger.

Dimostrazione. L'evoluzione temporale della funzione d'onda è data dal path integral:

$$\psi(q, t) = \int dq_0 \int_{\mathcal{P}} \mathcal{D}q(t) e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{S}[q(t)]} \psi(q_0, t_0)$$

Si consideri un'evoluzione temporale infinitesima, con $t = t_0 + \varepsilon$ e $q = q_0 + \delta$ (Eq. 4.16):

$$\begin{aligned} \psi(q, t) &= \int d\delta \sqrt{\frac{m}{2\pi i \varepsilon \hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} (\frac{1}{2} m \frac{\delta^2}{\varepsilon^2} - V(q)) \varepsilon} \psi(q_0, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} V(q) \varepsilon} \sqrt{\frac{m}{2\pi i \varepsilon \hbar}} \int d\delta e^{\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} m \frac{\delta^2}{\varepsilon}} \psi(q_0, t_0) \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} V(q) \varepsilon} \sqrt{\frac{m}{2\pi i \varepsilon \hbar}} \int d\delta e^{\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} m \frac{\delta^2}{\varepsilon}} \left[\psi(q, t_0) - \delta \frac{\partial}{\partial q} \psi(q, t_0) + \frac{1}{2} \delta^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi(q, t_0) + o(\delta^2) \right] \end{aligned}$$

Si noti ora che l'integrale ha misura $d\delta$, dunque il primo termine risulta in un integrale gaussiano, il secondo si annulla per parità dell'integranda (dispari su intervallo simmetrico) ed il terzo è calcolato usando $\int_{\mathbb{R}} dx x^2 \exp(-\alpha x^2) = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$:

$$\begin{aligned} \psi(q, t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} V(q) \varepsilon} \sqrt{\frac{m}{2\pi i \varepsilon \hbar}} \left[\sqrt{-\frac{2\pi \hbar \varepsilon}{im}} \psi(q, t_0) + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{2\hbar \varepsilon}{im} \right) \sqrt{-\frac{2\pi \hbar \varepsilon}{im}} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi(q, t_0) \right] \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} V(q) \varepsilon} \left[\psi(q, t_0) + \frac{i\varepsilon \hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi(q, t_0) \right] = \left[1 - \frac{i}{\hbar} V(q) \varepsilon + o(\varepsilon) \right] \left[\psi(q, t_0) + \frac{i\varepsilon \hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi(q, t_0) \right] \\ &= \left[1 - \frac{i}{\hbar} V(q) \varepsilon + o(\varepsilon) \right] \left[\psi(q, t) - \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \psi(q, t) + \frac{i\varepsilon \hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi(q, t) + o(\varepsilon) \right] \\ &= \psi(q, t) + \varepsilon \left[-\frac{i}{\hbar} V(q) \psi(q, t) - \frac{\partial}{\partial t} \psi(q, t) + \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi(q, t) \right] + o(\varepsilon) \end{aligned}$$

Perché valga l'equazione, si deve avere proprio l'equazione di Schrödinger:

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

□

È particolarmente agevole trovare il limite semiclassico per $\hbar \rightarrow 0$. Si noti che per un tempo complesso $t \mapsto it$ si ha $\mathcal{S} \mapsto i\mathcal{S}$, quindi in tal caso il peso di ciascun cammino è $\exp(-\frac{1}{\hbar}\mathcal{S}[q(t)])$: la probabilità è esponenzialmente smorzata dall'azione, dunque l'unico cammino ad avere effettiva rilevanza fisica è quello di minima azione, ovvero la traiettoria classica. Per continuazione analitica si estende il risultato ai tempi reali: si ritrova il principio di corrispondenza.

Anche senza invocare la continuazione analitica, si vede che la dipendenza del propagatore dall'azione è data da una fase: per \mathcal{S} grande rispetto ad \hbar , si integra su una fase che oscilla in maniera estremamente veloce, risultando quindi in media nulla (questo è il fenomeno della decoerenza); d'altro canto, se \mathcal{S} è comparabile ad \hbar , molti cammini contribuiscono al path integral e si hanno effetti di interferenza quantistica. Si vede dunque che, in generale, la fisica quantistica descrive sistemi con un basso numero di gradi di libertà: infatti, gli effetti quantistici si manifestano quando il valore numerico dell'azione, associato al volume occupato dal sistema nello spazio delle fasi e quindi al numero dei suoi gradi di libertà, è piccolo in unità di \hbar .

4.3 WKB approximation

Dalla formulazione del path integral si ha che nel limite semiclassico la funzione d'onda è determinata da un solo cammino, ed inoltre essa è esprimibile come una pura fase $\psi \sim \exp(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{S})$, dove l'azione è valutata lungo tale cammino. Ciò suggerisce di scrivere la funzione d'onda nel limite semiclassico come:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\Theta(\mathbf{x}, t)} \quad (4.19)$$

dove $\Theta(\mathbf{x}, t)$ è un'opportuna funzione esprimibile come serie di potenze di \hbar . Questa è nota come *approssimazione WKB* (Wentzel, Kramers, Brillouin).

Proposizione 4.3.1. *Per un sistema quantistico descritto dall'hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{\mathbf{x}}, t)$, la funzione $\Theta(\hat{x}, t)$ deve soddisfare:*

$$-\frac{\partial}{\partial t}\Theta(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2m}(\nabla\Theta(\mathbf{x}, t))^2 + V(\mathbf{x}, t) - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\Theta(\mathbf{x}, t) \quad (4.20)$$

Dimostrazione. Inserendo l'Ansatz Eq. 4.19 nell'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar e^{\frac{i}{\hbar}\Theta(\mathbf{x}, t)} \frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \Theta(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \left[e^{\frac{i}{\hbar}\Theta(\mathbf{x}, t)} \frac{i}{\hbar} \nabla \Theta(\mathbf{x}, t) \right] + V(\mathbf{x}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\Theta(\mathbf{x}, t)}$$

Svolgendo il gradiente e semplificando $e^{\frac{i}{\hbar}\Theta(\mathbf{x}, t)}$ si ottiene la tesi. □

L'approssimazione semiclassica di $\Theta(\mathbf{x}, t)$ si ottiene espandendo in serie di potenze di \hbar :

$$\Theta(\mathbf{x}, t) = \mathcal{S}(\mathbf{x}, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i}\right)^n S_n(\mathbf{x}, t) \quad (4.21)$$

Il termine di ordine zero è fissato dal principio di corrispondenza. Infatti, per ordine zero l'Eq. 4.20 diventa:

$$-\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{S}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2m}(\nabla\mathcal{S}(\mathbf{x}, t))^2 + V(\mathbf{x}, t) \quad (4.22)$$

il che conferma l'identificazione di $\mathcal{S}(\mathbf{x}, t)$ con la funzione principale di Hamilton.

4.3.1 Sistemi invarianti per traslazioni temporali

Per potenziali invarianti per traslazioni temporali è noto dalla teoria classica di Hamilton-Jacobi che per un sistema di energia E :

$$\mathcal{S}(\mathbf{x}, t) = -Et + \sigma_0(\mathbf{x}) \quad (4.23)$$

dove $\sigma_0(\mathbf{x})$ è la funzione caratteristica di Hamilton. Questa soddisfa l'equazione:

$$E = \frac{1}{2m} (\nabla \sigma_0(\mathbf{x}))^2 + V(\mathbf{x}) \quad \Rightarrow \quad \nabla \sigma_0(\mathbf{x}) = \pm \sqrt{2m[E - V(\mathbf{x})]} \quad (4.24)$$

Nel caso unidimensionale la soluzione è data dall'Eq. 4.7. Per quanto riguarda gli ordini superiori, si ricordi che, per un'hamiltoniana indipendente dal tempo, gli autostati sono stati stazionari:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\mathbf{x}) \quad (4.25)$$

Ne segue immediatamente che la funzione $\Theta(\mathbf{x}, t)$ può essere espansa come:

$$\Theta(\mathbf{x}, t) = -Et + \sigma_0(\mathbf{x}) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^n \sigma_n(\mathbf{x}) \quad (4.26)$$

Tutti i contributi di ordine superiore sono indipendenti dal tempo. Al prim'ordine, l'Eq. 4.20 diventa:

$$2\nabla \sigma_0(\mathbf{x}) \cdot \nabla \sigma_1(\mathbf{x}) + \nabla^2 \sigma_0(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.27)$$

Al second'ordine, invece:

$$2\nabla \sigma_0(\mathbf{x}) \cdot \sigma_2(\mathbf{x}) + (\nabla \sigma_1(\mathbf{x}))^2 + \nabla^2 \sigma_1(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.28)$$

In generale, σ_k può essere determinato a partire da ogni σ_j con $j < k$, ai quali è legato da una equazione differenziale del prim'ordine.

4.3.1.1 Sistema unidimensionale

Nel caso unidimensionale indipendente dal tempo è possibile determinare esplicitamente la soluzione. Definendo l'*impulso semiclassico* $p(x) := \frac{d}{dx} \sigma_0(x)$ (vedere Eq. 4.4), l'Eq. 4.27 ha come soluzione:

$$\sigma_1(x) = -\frac{1}{2} \ln |p(x)| + c_1$$

La soluzione semiclassica al prim'ordine può quindi essere scritta come:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(-Et \pm \int_{x_0}^x d\xi p(\xi) - \frac{1}{2} \frac{\hbar}{i} \ln |p(x)| + c_1 \right) \right] \\ &= \frac{\mathcal{N}}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{1}{i\hbar}Et} \exp \left[\pm \int_{x_0}^x d\xi p(\xi) \right] \end{aligned}$$

dove \mathcal{N} è un fattore di normalizzazione. Si vede che ci sono due soluzioni linearmente indipendenti, corrispondenti a due stati di impulso semiclassico definito $\pm p(x)$. La soluzione generale è quindi una sovrapposizione:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{1}{i\hbar}Et} \left[\mathcal{A} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x d\xi p(\xi) \right) + \mathcal{B} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x d\xi p(\xi) \right) \right] \quad (4.29)$$

Questa viene di solito chiamata *soluzione approssimata WKB*. Tale soluzione ha un andamento diverso a seconda del valore dell'energia rispetto al potenziale. Infatti, dall'Eq. 4.24 si ha che:

$$p(x) = \pm \sqrt{2m[E - V(x)]}$$

Di conseguenza, se $E > V(x)$ l'impulso semiclassico è reale, dunque la soluzione è di tipo sinusoidale:

$$\psi(x, t) = \frac{\mathcal{N}}{\sqrt{|p(x)|}} e^{iEt/\hbar} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x d\xi \sqrt{2m[E - V(\xi)]} + \delta\right)$$

D'altro canto, se $E < V(x)$ l'impulso semiclassico è immaginario, dunque la soluzione è data da due esponenziali.

Validità dell'approssimazione Dall'Eq. 4.20 è chiaro che le correzioni quantistiche all'equazione del moto classica sono date dal termine proporzionale ad \hbar . L'approssimazione semiclassica richiede dunque che quest'ultimo sia piccolo rispetto al termine cinetico:

$$|\hbar \nabla^2 \Theta(\mathbf{x}, t)| \ll |(\nabla \Theta(\mathbf{x}, t))^2| \quad (4.30)$$

Nel caso unidimensionale, ciò si riduce, ricordando la lunghezza d'onda di de Broglie ($\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$):

$$\left| \hbar \frac{dp}{dx} \right| \ll |p^2| \quad \Rightarrow \quad \left| \frac{d(\lambda/2\pi)}{dx} \right| \ll 1$$

L'approssimazione è dunque valida quando la scala di variazione della lunghezza d'onda delle oscillazioni di $\psi(x, t)$ è piccola rispetto alla lunghezza d'onda stessa in unità di 2π , ovvero quando la lunghezza d'onda varia poco nel corso di un periodo d'oscillazione.

Dalla forma esplicita di $p(x)$ si ricava una condizione sull'energia:

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2m[E - V(x)]}} \ll \frac{2|E - V(x)|}{V'(x)}$$

L'approssimazione è buona quando l'energia è molto maggiore o molto minore del potenziale nel punto, ovvero per stati molto legati o molto eccitati, mentre fallisce in prossimità dei punti d'inversione, quando $E \approx V(x)$.

Esempio 4.3.1. Si consideri una generica buca di potenziale unidimensionale (es: buca infinita di potenziale, oscillatore armonico, etc.): per un dato valore dell'energia $E > V_{\min}$ sono presenti due punti d'inversione, detti a e b , soluzioni dell'equazione $E - V(x) = 0$. L'approssimazione semiclassica è valida nelle tre regioni che escludono gli intorno di a e b : in questi ultimi, la soluzione può essere trovata considerando il potenziale lineare, dato che:

$$V(x) = V(a) + V'(a)(x - a) + o(x - a)$$

ed idem con b . La soluzione del problema del potenziale lineare è nota ed esattamente esprimibile in termini di funzioni di Airy: infatti, sulla base degli impulsi l'equazione di Schrödinger diventa:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + i\lambda \frac{d}{dp} \right] \psi(p) = E\psi(p)$$

La risoluzione è banale e dalla conseguente trasformata di Fourier (per passare alla base delle coordinate) si ottengono appunto le funzioni di Airy.

Con l'approssimazione semiclassica, invece, nelle regioni esterne della buca ($x \ll b$ e $x \gg a$, assumendo WLOG $a > b$) si hanno soluzioni di tipo esponenziale, mentre in quella interna ($b \ll x \ll a$) la soluzione è di tipo sinusoidale. Le relazioni tra le normalizzazioni e la fase della sinusoidale sono date dalle condizioni di raccordo (continuità e differenziabilità); per un potenziale prima decrescente e poi crescente si trovano:

$$\psi_b(x) = \begin{cases} \frac{\mathcal{N}}{\sqrt{\beta(x)}} \exp\left(-\int_x^b d\xi \frac{\beta(\xi)}{\hbar}\right) & x \ll b \\ \frac{2\mathcal{N}}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\int_b^x d\xi \frac{p(\xi)}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\right) & x \gg b \end{cases}$$

$$\psi_a(x) = \begin{cases} \frac{2\mathcal{N}'}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\int_x^a d\xi \frac{p(\xi)}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\right) & x \ll a \\ \frac{\mathcal{N}'}{\sqrt{\beta(x)}} \exp\left(\int_x^a d\xi \frac{\beta(\xi)}{\hbar}\right) & x \gg a \end{cases}$$

dove $p(x) = i\beta(x)$ nelle regioni in cui $E < V(x)$. Le soluzioni per $x \gg b$ ed $x \ll a$ devono essere uguali, poiché sono nella stessa regione, dunque si ha un'equazione del tipo $\sin \alpha = \sin \beta$: questa ha come soluzioni $\alpha = \beta$ o $\alpha = \pi - \beta$, ma la prima non è possibile da soddisfare per ogni x nell'intervallo, dunque si deve avere che la somma degli argomenti delle sinusoidi sia π . Inoltre, si nota che se la somma fosse 2π si avrebbe un segno di differenza tra le sinusoidi, il quale è assorbibile dalla normalizzazione. In generale, si ha:

$$\mathcal{N}' = (-1)^{n+1} \mathcal{N} \quad \left(\int_b^x d\xi \frac{p(x)}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\right) + \left(\int_x^a d\xi \frac{p(x)}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\right) = n\pi$$

con $n \in \mathbb{N}$. La condizione sugli integrali è una condizione di quantizzazione:

$$\int_b^a d\xi p(\xi) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\pi$$

Questa condizione di quantizzazione era stata già postulata da Bohr e Sommerfeld con considerazioni analoghe a quelle del modello di Bohr per l'atomo d'idrogeno (vedere Sec. 3.4.1), supponendo che ogni sistema hamiltoniano debba soddisfare la *condizione di Bohr-Sommerfeld*:

$$\oint p dq = 2\hbar\pi n \quad (4.31)$$

Per $n \gg 1$ questa coincide con la condizione trovata nell'approssimazione semiclassica (si ha un fattore 2 poiché l'integrale è lungo un loop chiuso, dunque percorre l'intervallo due volte).

Si vede inoltre il comportamento qualitativo dello spettro di una buca di potenziale generica: nella regione interna alla buca si ha $\psi(x) \sim \sin(f(x) + \delta)$, con $f(b) + \delta = \frac{\pi}{4}$ e $f(a) + \delta = \frac{\pi}{4} + n\pi$. Ne segue che nello stato fondamentale il seno compie un semiperiodo, nel primo stato eccitato un periodo, nel secondo un periodo e mezzo, e così via: il numero di nodi della funzione d'onda cresce al crescere dell'energia e ad ogni stato eccitato si aggiunge un semiperiodo d'oscillazione aggiuntivo.

Teoria delle Perturbazioni

5.1 Perturbazioni indipendenti dal tempo

I metodi perturbativi indipendenti dal tempo vengono usati in tutti i casi in cui si cerca di determinare lo spettro di un operatore, ed in particolare un'hamiltoniana, che si può scrivere come la somma di un operatore, il cui spettro è noto, ed un termine di correzione indipendente dal tempo.

Si consideri un'hamiltoniana del tipo:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \varepsilon \hat{\mathcal{H}}' \quad (5.1)$$

Si supponga che lo spettro di $\hat{\mathcal{H}}_0$ sia ortonormale e noto:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |n_0\rangle = E_n^{(0)} |n_0\rangle \quad \langle m_0 | n_0 \rangle = \delta_{mn} \quad (5.2)$$

Lo spettro dell'hamiltoniana completa è invece:

$$\hat{\mathcal{H}} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (5.3)$$

L'idea del metodo perturbativo è determinare autofunzioni ed autovalori dell'hamiltoniana completa come serie di potenze di ε :

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{k \geq 1} \varepsilon^k E_n^{(k)} \quad (5.4)$$

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \sum_{k \geq 1} \varepsilon^k |n_k\rangle \quad (5.5)$$

È importante osservare che, in generale, ε non è necessariamente piccolo e le due serie perturbative non è garantito che convergano.

5.1.1 Spettro non-degenere

Si consideri lo spettro dell'hamiltoniana non-perturbata in Eq. 5.2 non-degenere, dunque $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$ per $n \neq k$. Sostituendo gli sviluppi perturbativi nell'Eq. 5.3:

$$\left(\hat{\mathcal{H}}_0 + \varepsilon \hat{\mathcal{H}}' \right) (|n_0\rangle + \varepsilon |n_1\rangle + \dots) = \left(E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \dots \right) (|n_0\rangle + \varepsilon |n_1\rangle + \dots)$$

Identificando i termini dello stesso ordine in ε si trova una sequenza di equazioni:

$$\begin{aligned}\varepsilon^0 : (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_0\rangle &= 0 \\ \varepsilon^1 : (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_1\rangle &= (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') |n_0\rangle \\ \varepsilon^2 : (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_2\rangle &= (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}) |n_1\rangle + E_n^{(2)} |n_0\rangle \\ &\vdots\end{aligned}$$

In generale:

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_k\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') |n_{k-1}\rangle + \sum_{j=2}^k E_n^{(j)} |n_{k-j}\rangle \quad (5.6)$$

Proposizione 5.1.1. *È possibile scegliere tutte le correzioni dell'autostato ortogonali all'autostato non-perturbato: $\langle n_0 | n_k \rangle = 0 \forall k \in \mathbb{N}$.*

Dimostrazione. Dato $|n_k\rangle$, si consideri $|\tilde{n}_k\rangle \equiv |n_k\rangle + \lambda |n_0\rangle$:

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |\tilde{n}_k\rangle = (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_k\rangle + \lambda (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_0\rangle = (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_k\rangle$$

Dunque l'Eq. 5.6 rimane inalterata per $|n_k\rangle \mapsto |n_k\rangle + \lambda |n_0\rangle$. Pertanto, data la soluzione $|n_k\rangle$: $\langle n_0 | n_k \rangle \neq 0$, è sempre possibile trovarne una $|\tilde{n}_k\rangle$: $\langle n_0 | \tilde{n}_k \rangle = 0$ scegliendo $\lambda_k = -\langle n_0 | n_k \rangle$. \square

Data la Prop. 5.1.1, si può estrarre la correzione al k -esimo ordine dell'autovalore $E_n^{(k)}$ dall'Eq. 5.6 semplicemente proiettando su $|n_0\rangle$: così facendo, tutti i termini nel lato destro si annullano, eccetto quello con $|n_0\rangle$, lasciando solo il lato sinistro. Si trova quindi:

$$E_n^{(k)} = \langle n_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_{k-1} \rangle \quad (5.7)$$

Si vede che la correzione all'ordine k è determinata da quella all'ordine $k-1$. Per trovare la correzione al k -esimo ordine dell'autostato, invece, è necessario applicare all'Eq. 5.6 l'inverso dell'operatore $\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}$; questo operatore, però, non è invertibile nello spazio degli autostati fisici, poiché $|n_0\rangle$ ha autovalore nullo, essendo $(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |n_0\rangle = 0$. Il problema è risolto dalla Prop. 5.1.1: tutte le correzioni $|n_k\rangle$ appartengono al sottospazio ortogonale ad $|n_0\rangle$, dunque l'operatore è invertibile in tale sottospazio. In generale si ha:

$$|n_j\rangle = \sum_{k \neq n} |k_0\rangle \langle k_0 | n_j \rangle \quad (5.8)$$

Nel sottospazio ortogonale ad $|n_0\rangle$, dunque, l'operatore $\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}$ si scrive in serie come:

$$\frac{1}{\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |k_0\rangle \langle k_0| \quad (5.9)$$

È possibile applicare questo operatore all'Eq. 5.6 per trovare la correzione dell'autostato a qualsiasi ordine. Per il prim'ordine:

$$|n_1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |k_0\rangle \langle k_0 | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') |n_0\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |k_0\rangle \left[\delta_{kn} E_n^{(1)} - \langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle \right]$$

La correzione al prim'ordine dell'autostato è dunque:

$$|n_1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k_0\rangle \quad (5.10)$$

La correzione al prim'ordine dell'autovalore, invece, si trova banalmente dall'Eq. 5.7:

$$E_n^{(1)} = \langle n_0 | \hat{\mathcal{H}} | n_0 \rangle \quad (5.11)$$

Per trovare la correzione al second'ordine dell'autovalore dall'Eq. 5.7:

$$E_n^{(2)} = \langle n_0 | \hat{\mathcal{H}}' \sum_{k \neq n} \frac{\langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k_0\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle n_0 | \hat{\mathcal{H}}' | k_0 \rangle \langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

da cui:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.12)$$

Si nota che la correzione al second'ordine per lo stato fondamentale, ossia quello di minima energia, è sempre negativa, proprio come ci si aspetterebbe. La correzione $|n_2\rangle$ si trova invece come:

$$\begin{aligned} |n_2\rangle &= \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |k_0\rangle \langle k_0 | \left[(E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') |n_1\rangle + E_n^{(2)} |n_0\rangle \right] \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |k_0\rangle \left[E_n^{(1)} \langle k_0 | n_1 \rangle - \langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_1 \rangle + \delta_{kn} E_n^{(2)} \right] \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k_0\rangle \left[\sum_{m \neq n} \frac{\langle m_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | m_0 \rangle - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{\langle m_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \underbrace{\langle k_0 | m_0 \rangle}_{\delta_{km}} \right] \end{aligned}$$

La correzione al second'ordine dell'autostato è quindi:

$$|n_2\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left[\sum_{m \neq n} \frac{\langle m_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle \langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | m_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{\langle k_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle \langle n_0 | \hat{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right] |k_0\rangle \quad (5.13)$$