



# **Appunti di Meccanica Quantistica**

**Appunti dell'anno accademico 2022-2023**

**Luca Morelli**

Copyright © 2023 Luca Morelli

APPUNTI DI FISICA

LUCAMORELLI.NETLIFY.APP

*Prima versione, Maggio 2023*

# Indice

<b>1</b>	<b>Principi della Meccanica Quantistica</b>	<b>5</b>
<b>1.1</b>	<b>Sistemi Quantomeccanici</b>	<b>5</b>
1.1.1	Polarizzazione di fotoni	5
1.1.2	Interferenza di un fotone	7
1.1.3	Principio di Sovrapposizione	8
<b>1.2</b>	<b>Osservabili di un sistema</b>	<b>9</b>
1.2.1	Osservabili e operatori lineari	9
1.2.2	Operatori autoaggiunti	9
1.2.3	Commutatori	10
1.2.4	Basi ortonormali	11
<b>1.3</b>	<b>Rappresentazioni</b>	<b>11</b>
1.3.1	La funzione d'onda quantistica	11
<b>2</b>	<b>Evoluzione temporale di un sistema</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Equazione di Schrödinger</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>L'operatore di evoluzione temporale</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Sistemi a due stati</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Fondamenti matematici dei sistemi a due stati</b>	<b>15</b>
3.1.1	Formalismo di Pauli	15
3.1.2	Problema agli autovalori	16
3.1.3	Basi ortonormali per rappresentare operatori	17
3.1.4	Matrici di Pauli	17
3.1.5	Esponenziale di Pauli	18
3.1.6	Rotazioni degli autospazi	19

<b>3.2</b>	<b>Modellizzare un sistema a due livelli</b>	<b>21</b>
3.2.1	Hamiltoniano a due livelli	21
3.2.2	Perturbazioni di un sistema a due livelli	22
<b>4</b>	<b>Teoria dei momenti angolari</b>	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Operatori dei momenti angolari e le loro proprietà</b>	<b>25</b>
4.1.1	Gli operatori momento angolare e spin	25
4.1.2	L'operatore momento angolare totale	26
4.1.3	Sistemi di più particelle	27
<b>4.2</b>	<b>Spettro degli operatori momento angolare</b>	<b>27</b>
<b>4.3</b>	<b>Operatori scalari</b>	<b>28</b>
<b>4.4</b>	<b>Il momento angolare orbitale nella rappresentazione di Schrödinger</b>	<b>29</b>
<b>4.5</b>	<b>Momento angolare di spin</b>	<b>30</b>
<b>4.6</b>	<b>Fattorizzazione spin orbita</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>Operatori di creazione e distruzione</b>	<b>31</b>
<b>5.1</b>	<b>Fondamenti matematici degli operatori di creazione e distruzione</b>	<b>31</b>
5.1.1	Definizioni degli operatori	31
5.1.2	Spettro dell'operatore numero	32
5.1.3	Creazione e distruzione di un autoket	34
5.1.4	Sistemi di più operatori di creazione e distruzione	34
<b>5.2</b>	<b>L'oscillatore armonico con operatori di distruzione e creazione</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>Teoria delle perturbazioni</b>	<b>37</b>
<b>6.1</b>	<b>Perturbazioni indipendenti dal tempo</b>	<b>37</b>
6.1.1	Calcolo degli stati perturbati	39
6.1.2	Sistemi perturbati non degeneri	41
	<b>Bibliografia</b>	<b>43</b>
	<b>Libri</b>	<b>43</b>
	<b>Articoli</b>	<b>43</b>

# 1. Principi della Meccanica Quantistica

## 1.1 Sistemi Quantomeccanici

Gli studi dei modelli atomici, portati avanti nei primi decenni del novecento, mostrarono l'inadeguatezza della meccanica classica nella descrizione di tutti i fenomeni che avvengono alle scale atomiche. Inoltre già in precedenza alcuni fenomeni di carattere elettromagnetico erano già stati spiegati teoricamente introducendo alcune ipotesi in contrasto con la descrizione dell'elettromagnetismo di Maxwell. Nella fattispecie Einstein mostrò che l'effetto *fotoelettrico* è spiegabile teoricamente supponendo che la luce sia formata da pacchetti discreti ognuno di energia fissata e dipendente dalla frequenza dell'onda luminosa a cui appartengono secondo la relazione:

$$E = h\nu \quad h = \text{costante di Plank.} \quad (1.1)$$

Questi pacchetti discreti o quanti di luce furono in seguito chiamati *fotoni* e non vi è modo di dedurre teoricamente l'ipotesi della loro esistenza dalla teoria di Maxwell. È possibile conciliare questa interpretazione con l'elettromagnetismo classico supponendo che la natura indipendente dalla frequenza dell'energia di un'onda elettromagnetica sia dovuta al fatto che: dati due fasci di luce monocromatica di eguale frequenza ma con intensità differenti il numero di fotoni che compone ogni fascio è differente ed è direttamente proporzionale all'intensità. Questa ipotesi è sperimentalmente confermata dall'effetto fotoelettrico stesso nel quale si osserva una maggior numero di fotoelettroni emessi tanto maggiore è l'intensità del fascio di luce incidente sul metallo.

### 1.1.1 Polarizzazione di fotoni

Una volta constatata la necessità di formulare un nuovo formalismo capace di descrivere i sistemi in cui la meccanica classica fallisce è necessario capire quali caratteristiche deve possedere questo formalismo, per farlo si consideri un sistema di fotoni che compongono un fascio di luce.

Per procedere è necessario avere ben presente che quanto è fisicamente possibile descrivere di un sistema è tale solamente se è possibile misurare, direttamente o indirettamente, tale proprietà e siccome senza un teoria ben sviluppata a disposizione non è ricavare grandezze non misurabili direttamente da queste sarà necessario iniziare descrivendo solamente proprietà direttamente misurabili. In questo modo non ci si domanderà come descrivere la posizione o la velocità di un fotone

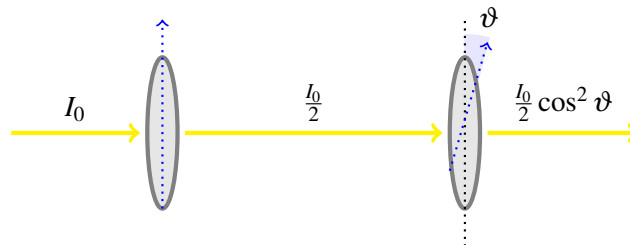
fin tanto non si introdurrà un sistema in grado di misurare queste.

Come si è già osservato nella discussione della relazione (1.1) l'intensità di un fascio di luce è strettamente legata a fenomeni quantistici poiché è legata alla quantità di fotoni del fascio stesso, per questo si considererà un apparato sperimentale che consente di interagire con questa grandezza. Gli studi ottocenteschi mostrarono che un fascio di luce cambia di intensità in seguito al passaggio attraverso alcuni filtri polarizzatori, questo secondo fatto suggerisce che può essere opportuno considerare la polarizzazione come una quantità intrinseca di ogni fotone.



Infatti, per quanto si è detto fin'ora, una diminuzione dell'intensità luminosa del fascio deve essere dovuta ad una diminuzione di fotoni nel fascio stesso, per cui l'interazione tra filtro e fascio è da intendersi in primo luogo come interazione tra filtro e singolo fotone che dovrà quindi essere caratterizzato anch'esso da una polarizzazione che ne determina il suo passaggio o il suo assorbimento dal filtro. Così facendo un fascio di luce polarizzato in una direzione sarà composto da soli fotoni polarizzati in tale direzione.

Si consideri ora un sistema di due filtri polarizzanti posti uno di seguito all'altro e tali da avere gli assi di polarizzazione reciprocamente inclinati di un angolo  $\vartheta$ . Un fascio di luce non polarizzata passa attraverso il primo filtro e l'elettromagnetismo classico dice che in questo passaggio la sua intensità è dimezzata, successivamente giunge al secondo filtro un fascio polarizzato totalmente nella direzione del primo filtro, questo interagendo con il secondo diminuisce di intensità secondo la *legge di Malus* che da un'intensità finale pari a  $(I_0 \cos^2 \vartheta)/2$ , dove  $I_0$  è l'intensità iniziale.



Studiando il sistema dal punto di vista di un fotone quello che avviene è che il primo filtro lascia passare solamente i fotoni polarizzati nella sua direzione così che il fascio che giunge al secondo filtro sia polarizzato linearmente in una direzione. Per quanto detto fino ad ora il secondo filtro non dovrebbe far passare alcun fotone poiché tutti hanno una polarizzazione differente da quella di questo filtro ma ne l'elettromagnetismo classico ne l'esperienza concordano con questa interpretazione.

Si consideri ora un fascio con intensità tale da far passare nel sistema di filtri un solo fotone alla volta<sup>1</sup>: osservazioni sperimentali mostrarono che anche in questo caso la frazione di fotoni che passano attraverso ad entrambi i filtri non è nulla ma è proporzionale all'intensità prevista dalla legge di Malus. Inoltre i fotoni che hanno attraversato entrambi i filtri hanno una polarizzazione finale differente da quella che possedevano inizialmente e dopo il passaggio attraverso il primo filtro. Tutte queste osservazioni suggeriscono che non sia possibile interpretare in maniera deterministica questo

<sup>1</sup> Affinché sia soddisfatta questa condizione l'intensità del fascio deve essere dell'ordine di grandezza dell'energia di un solo fotone.

fenomeno ma è concesso solamente avere risultati teorici di natura probabilistica; l'interazione tra fotone e filtro modifica stocasticamente lo stato del fotone.

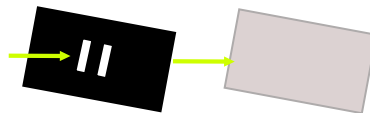
Così facendo inizialmente il fotone non ha una polarizzazione ben definita e interagendo con il primo filtro è forzato ad assumere una polarizzazione precisa, per le proprietà intrinseche dell'interazione, o quella del filtro o quella perpendicolare a questa. Siccome la polarizzazione iniziale non è definita è verosimile assumere che in media metà dei fotoni assumerà la polarizzazione del filtro, passandoci attraverso, e l'altra metà quella perpendicolare, venendo così assorbita. Questo approccio non spiega comunque l'interazione con il secondo filtro che può essere spiegata solamente dal *principio di sovrapposizione*. Questo principio afferma che lo stato di un sistema quantistico può essere dato dalla sovrapposizione di più stati che può assumere il sistema, in questo modo si ha:

- se  $\vartheta = 0$  il fotone uscente dal primo filtro è polarizzato in maniera da attraversare il secondo,
- se  $\vartheta = 90^\circ$  il fotone uscente nel primo filtro è polarizzato ortogonalmente all'asse del secondo filtro che quindi lo assorbe senza che esso possa passare,
- infine se  $\vartheta \neq 0$  e  $\vartheta \neq 90^\circ$  il fotone uscente dal primo filtro è in uno stato di sovrapposizione dei due stati precedenti e interagendo con il secondo filtro può stocasticamente essere assorbito o trasmesso con probabilità date dalla legge di Malus.

### 1.1.2 Interferenza di un fotone

Si studierà ora un secondo esperimento che consente di studiare come proprietà dello stato del fotone la sua posizione, è quindi necessario costruire un apparato che consenta di misurare tale grandezza, tale sistema è costituito da una lastra fotografica che in seguito all'impatto di un fotone su di essa si impressiona nel punto in cui esso ha impattato determinandone la posizione. Questo apparato costringe quindi i fotoni ad assumere uno stato di posizione ben definita se questa non lo fosse in precedenza.

L'ottica classica già aveva scoperto che, interpretando la luce come un'onda, se posto uno schermo con due fenditure piccole e vicine tra una sorgente monocromatica e la lastra fotosensibile, su quest'ultima si osserva un'immagine nota come pattern di interferenza.



Questo fatto, confermato sperimentalmente, è di difficile interpretazione con l'approccio di Einstein che considera la luce formata da fotoni. In prima istanza si potrebbe considerare che i vari fotoni passando attraverso una fenditura interferisca con quelli passanti per l'altra generando il pattern. In realtà però se si compie il medesimo esperimento facendo passare un solo fotone alla volta osservando la figura che si produce dopo aver fatto passare molti fotoni si osserva nuovamente il pattern, per cui in realtà il fenomeno osservato non è dato dall'interferenza tra fotoni ma è un fenomeno intrinseco del singolo fotone.

Il principio di sovrapposizione in questo caso consente di affermare che il fotone, dopo aver attraversato le due fenditure, è in una sovrapposizione di due stati: uno nel quale è passato attraverso una fenditura e uno nel quale è passato nell'altra. In questo modo sono questi due stati contemporaneamente esistenti che interferiscono tra di loro.

Questo esperimento mette in luce un altro aspetto fondamentale di questi fenomeni: infatti classicamente è la funzione d'onda del campo elettromagnetico che descrive il fascio di luce e il pattern di interferenza è descritto dall'intensità dell'onda che è proporzionale al modulo quadrato della funzione d'onda del fascio. Secondo l'interpretazione quantistica che si sta costruendo invece

il pattern di interferenza descrive le natura probabilistica del sistema, essendo questa data però dalla funzione d'onda del fascio è naturale porre questa come stato del sistema il cui modulo quadro stima la probabilità di misurare un fotone in un punto.

### 1.1.3 Principio di Sovrapposizione

Terminate le osservazioni di carattere sperimentale è necessario costruire un formalismo matematico che tenga conto di quanto precedentemente osservato.

Lo stato di un sistema, come si è visto, ha proprietà vettoriali, ossia può essere combinato linearmente con altri stati per ottenere ulteriori stati, questo di fatto già racchiude il principio di sovrapposizione.

**Definizione 1.1.1 — Stato di un sistema.** Lo stato di un sistema caratterizzato da grandezze  $\alpha_1 \dots \alpha_n$  è rappresentato da un vettore  $ket |\alpha_1 \dots \alpha_n\rangle$ .  
L'insieme di questi stati forma uno spazio vettoriale.

È fondamentale osservare che la somma di due stati identici non genera un nuovo stato del sistema, infatti se la somma di due funzioni d'onda classiche varierebbero l'intensità del fascio di luce essendo questa legata solamente al numero di fotoni non variando lo stato del singolo fotone. Questo significa che eventuali fattori moltiplicativi di un singolo stato non influiscono su questo. La questione è differente se si considera la sovrapposizione di più stati  $c_1 |\alpha\rangle + c_2 |\beta\rangle$ : in questo caso vale ancora che multipli dello stato risultante rappresentano il medesimo stato di partenza ma questo non vale se si cambiano i singoli valori di  $c_1$  e  $c_2$ . Lo stato risultante è quindi determinato dal rapporto  $c_1/c_2$ : si osservi che però lo stato di un fotone non in generale è determinato da un solo parametro, infatti si è visto che lo stato di un fotone è descritto dalla sua funzione d'onda del campo elettromagnetico ma la combinazione di due di queste è in ogni istante determinata sia dal rapporto dei moduli delle loro ampiezze d'onda sia da un fattore di fase. Questa osservazione mostra che i fattori  $c_1$  e  $c_2$  debbano essere numeri complessi e non reali, così che il loro rapporto goda di due gradi di libertà. La polarizzazione di un fotone è un chiaro esempio fisico di questa necessità infatti polarizzazioni ellittiche sono determinate sia dal rapporto delle ampiezze delle funzioni d'onda scalari di due componenti ortogonali di campo elettrico o magnetico sia dalla loro differenza di fase.

Poiché le costanti delle combinazioni lineari di stati, come si è appena osservato, sono parte integrante della descrizione dello stato risultante da tale combinazione è naturale dotare di un prodotto scalare lo spazio vettoriale degli stati, in modo tale da poter interagire con queste costanti.

**Definizione 1.1.2 — Prodotto scalare.** Sia  $\langle\alpha|\beta\rangle$  un'applicazione che associa a due vettori  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$  un numero complesso. Si dirà tale applicazione prodotto scalare se:

- è lineare rispetto a  $|\beta\rangle$  e antilineare rispetto a  $|\alpha\rangle$ ,
- $\langle\alpha|\beta\rangle = \overline{\langle\beta|\alpha\rangle}$ , dove con  $\bar{z}$  si intende il complesso coniugato di  $z$ ,
- $\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0$  per ogni  $|\alpha\rangle$  a meno che  $|\alpha\rangle = 0$  per cui  $\langle\alpha|\alpha\rangle = 0$ .

Il teorema di rappresentazione di Riesz consente, una volta definito un prodotto scalare e fissato un vettore  $ket |\alpha\rangle$ , di identificare univocamente un'applicazione lineare tale che  $\varphi_\alpha(|\beta\rangle) = \langle\alpha|\beta\rangle$ . Questa applicazione appartiene allo spazio duale dello spazio degli stati: in virtù di questo del fatto che il duale di uno spazio vettoriale è a sua volta uno spazio vettoriale si chiamano i duali degli stati vettori *bra*  $\langle\alpha| = \varphi_\alpha$ .

Il prodotto scalare così introdotto consente di calcolare la norma di uno stato così da operare l'operazione di *normalizzazione*, questa poiché, come si è osservato, lo stato del sistema è defi-



nito a meno di fattori moltiplicativi e in seguito si rivelerà utile fare uso di questi vettori normalizzati. Infine è importante definire, in analogia geometrica, cosa siano due vettore ortogonali.

**Definizione 1.1.3** Si diranno  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$  ortogonali se e solo se  $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$ .

Se ora si considerando due vettori normalizzati e ortogonali  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$ , la cui combinazione lineare da luogo allo stato  $|\gamma\rangle$ , si ha che  $\langle\alpha|\gamma\rangle$  è proprio il coefficiente di  $|\alpha\rangle$  nella combinazione lineare.

## 1.2 Osservabili di un sistema

Ora che si è definito il formalismo con cui descrivere uno stato è necessario descrivere matematicamente come da tale stato sia possibile ottenere le quantità misurabili sperimentalmente, ossia gli osservabili. Inoltre si vuole poter definire questi osservabili in analogia con quelli classici e in maniera tale che si comportino similmente a questi.

### 1.2.1 Osservabili e operatori lineari

Per poter capire come ottenere gli osservabili è necessario fare un'ipotesi generale ma anche di buon senso: come si è visto tramite prodotti scalari, ossia particolari operatori lineari, è possibile ottenere le informazioni determinanti sullo stato di sovrapposizione del sistema, ossia i coefficienti delle sovrapposizioni, è quindi sensato supporre che siano sempre altri operatori lineari, o più in generale combinazioni di questi, a permettere di ottenere gli osservabili caratteristici dello stato.

Si consideri l'esperimento di polarizzazione della luce, all'interazione tra filtro e fotone si associa un operatore  $\hat{Q}$  e allo stato del fotone il vettore  $|\alpha\rangle$ : si consideri in primo luogo il fotone polarizzato come il filtro, si osserva quindi che questi due interagiscono e il fotone finale è ancora nel suo stato iniziale, si può dire che  $\hat{Q}|\alpha\rangle = |\alpha\rangle$ , viceversa se la polarizzazione del fotone è perpendicolare a quella del filtro si ha  $\hat{Q}|\alpha\rangle = 0$  per indicare che il fotone è stato assorbito. Questa considerazione suggerisce che il valore dell'osservabile è rappresentato dagli autovalori dell'operatore: in questo caso le due relazioni descritte esprimono due autovalori 0 e 1, corrispondenti agli osservabili di polarizzazione rispettivamente coincidente e normale al filtro.

A ognuno di questi autovalori è associato uno o più autovettori (o autoket)  $\hat{Q}$ .

Considerando ora un fotone con polarizzazione qualsiasi si può considerare lo stato come un sovrapposizione degli stati di polarizzazione parallela e normale a quella del filtro, si indicheranno questi due fissando i valori di  $\alpha$  pari agli autovalori di  $\hat{Q}$ , così che si abbia:

$$|\alpha\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle.$$

Se si applica a questo l'operatore  $\hat{Q}$  si ottiene:

$$\hat{Q}|\alpha\rangle = c_0\hat{Q}|0\rangle + c_1\hat{Q}|1\rangle = c_1|1\rangle,$$

che corrisponde a quanto osservato sperimentalmente: ossia che i fotoni, successivamente al passaggio attraverso il filtro, sono in uno stato di polarizzazione parallela al filtro.

### 1.2.2 Operatori autoaggiunti

In generale gli autovalori di un operatore, siccome si sta considerando uno spazio vettoriale su campo complesso come spazio degli stati, sono numeri complessi, se però questi devono rappresentare le possibili misure di un osservabile devono necessariamente essere numeri reali puri. Per questo motivo gli operatori di osservabili vengono sempre assunti essere autoaggiunti.

Per definire cosa significhi operatore autoaggiunto è necessario definire in primo luogo l'aggiunto di un operatore.

**Definizione 1.2.1 — Aggiunto di un operatore.** Sia  $\hat{A}$  un operatore lineare allora si dirà *aggiunto di  $\hat{A}$*  l'operatore  $\hat{A}^*$  tale che:

$$\langle \alpha | (\hat{A} | \beta \rangle) = (\hat{A}^* \langle \alpha |) | \beta \rangle. \quad (1.2)$$

L'esistenza di questo operatore è data dal teorema di rappresentazione di Riesz che garantisce che esista, fissato  $|\alpha\rangle$ , un unico operatore lineare tale che  $\varphi_\alpha(|\beta\rangle) = \langle \alpha | (\hat{A} | \beta \rangle)$ , in questo modo di  $\hat{A}^*$  è costruito come l'operatore che associa a  $|\alpha\rangle$  l'operatore  $\varphi_\alpha$ .

**Definizione 1.2.2 — Operatore autoaggiunto.** Sia  $\hat{A}$  un operatore lineare, se vale  $\hat{A} = \hat{A}^*$  allora è detto autoaggiunto.

**Notazione 1.1.** Si indica il prodotto scalare  $\langle \alpha | (\hat{A} | \beta \rangle)$  con  $\langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle$ .

Direttamente dalla definizione di operatore autoaggiunto si hanno alcune proprietà importanti di questi operatori.

**Proposizione 1.2.1** Sia  $\hat{A}$  un operatore lineare autoaggiunto, allora la quantità  $\langle \lambda | \hat{A} | \lambda \rangle \in \mathbb{R}$ . Inoltre se  $|\lambda\rangle$  è un suo autoket di autovalore  $\lambda$  si ha che  $\lambda \in \mathbb{R}$ . Infine se  $|\xi\rangle$  è un altro autoket di autovalore  $\xi \neq \lambda$  allora  $\langle \xi | \lambda \rangle = 0$

*Dimostrazione.* Si osservi che essendo  $\hat{A}$  autoaggiunto vale  $\forall |\lambda\rangle$ :

$$\langle \lambda | \hat{A} | \lambda \rangle = \overline{\langle \lambda | \hat{A}^* | \lambda \rangle} = \overline{\langle \lambda | \hat{A} | \lambda \rangle},$$

questa relazione mostra che  $\langle \lambda | \hat{A} | \lambda \rangle$  è pari al suo coniugato complesso per cui deve essere reale. Se ora  $|\lambda\rangle$  è un suo autoket di autovalore  $\lambda$  si ha:

$$\langle \lambda | \hat{A} | \lambda \rangle = \langle \lambda | \lambda \rangle \lambda = \overline{\langle \lambda | \hat{A} | \lambda \rangle} = \overline{\langle \lambda | \lambda \rangle} \bar{\lambda} = \langle \lambda | \lambda \rangle \bar{\lambda},$$

da questa si deduce che  $\lambda = \bar{\lambda}$  che deve quindi essere reale.

Infine se  $|\xi\rangle$  è un altro autoket di autovalore  $\xi \neq \lambda$  e considerando  $\langle \lambda | \hat{A} | \xi \rangle$  si ha:

$$\langle \lambda | \hat{A} | \xi \rangle = \langle \lambda | \xi \rangle \xi = \overline{\langle \xi | \hat{A} | \lambda \rangle} = \overline{\langle \xi | \lambda \rangle} \lambda = \langle \lambda | \hat{A} | \xi \rangle \lambda,$$

segue che

$$\langle \lambda | \hat{A} | \xi \rangle \lambda - \langle \lambda | \xi \rangle \xi = \langle \lambda | \xi \rangle (\lambda - \xi) = 0$$

ma poiché per ipotesi  $\xi \neq \lambda$  allora necessariamente  $\langle \lambda | \xi \rangle = 0$ . ■

### 1.2.3 Commutatori

Ora che si sono introdotti gli operatori e il loro ruolo nella meccanica quantistica è opportuno osservare che questi ubbidiscono ad una particolare algebra. Non è garantito in alcun modo, infatti, che il prodotto di due operatori sia commutativo. Per descrivere quando tale proprietà è rispettata si introduce un oggetto ad hoc.

**Definizione 1.2.3 — Commutatori.** Siano  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  due operatori lineari, si definisce il loro commutatore:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$

In generale il commutatore di due operatori è un nuovo operatore. Nel caso particolare in cui questo sia l'operatore nullo allora si ha che il prodotto dei due operatori è commutativo.

**Proposizione 1.2.2**  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \iff \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ .

*Dimostrazione.* Si supponga che  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , questo implica che:

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$$

che è quanto si desidera dimostrare.

L'implicazione opposta è direttamente dimostrata siccome se  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$  necessariamente il commutatore deve essere nullo. ■

Si osservi che il commutatore è bilineare e gode di alcune proprietà notevoli.

**Proposizione 1.2.3** Il commutatore gode delle seguenti proprietà:

- $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$ ,
- $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$ ,
- $[\hat{A}\hat{C}, \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{A}[\hat{C}, \hat{B}]$ ,
- $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ .

*Dimostrazione.* Le proprietà si dimostrano facilmente dalla definizione di commutatore. ■

In meccanica quantistica l'uso dei commutatori è reso analogo alle parentesi di Poisson della meccanica Hamiltoniana.

**Principio 1.2.4 — di quantizzazione.** Un sistema quantomeccanico in regime semiclassico<sup>a</sup> deve soddisfare per ogni coppia di operatori  $\hat{Q}_1, \hat{Q}_2$ :

$$[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] = i\hbar\{Q_1, Q_2\} + O(\hbar^2),$$

dove  $Q_1, Q_2$  sono le versioni classiche degli operatori.

<sup>a</sup>Ovvero considerando  $\hbar$  piccolo.

## 1.2.4 Basi ortonormali

## 1.3 Rappresentazioni

### 1.3.1 La funzione d'onda quantistica

Si consideri ora l'esperimento di interferenza della luce: inizialmente si fissi un punto  $x$  sulla lastra fotosensibile, l'osservabile desiderato è "il moto del fotone termina in  $x$ ?" e a questo si associ  $\hat{Q}_x$  con autoket  $|1\rangle$ , se il fotone termina in  $x$ , e  $|0\rangle$  altrimenti. Lo stato di un fotone sarà quindi dato dalla sovrapposizione di tutti gli stati caratterizzati dal punto terminale della traiettoria: applicando  $\hat{Q}_x$  a questo stato si otterrà quindi solamente lo stato in cui il fotone termina il moto in  $x$  moltiplicato per il suo coefficiente che si chiamerà  $\psi$ . Facendo ora variare  $x$  su tutta la lastra si ottiene una funzione di autovalori  $\psi(x)$ , inoltre non si potrà più parlare di autoket  $|1\rangle$  ma si parlerà di autoket  $|x\rangle$ .

Chiaramente  $\psi(x)$  è una funzione caratteristica dello stato dei fotoni, per questo indicheremo tale stato con  $|\psi\rangle$ ; inoltre per costruzione, siccome questa funzione determina i coefficienti di sovrapposizione dello stato rispetto agli autoket  $|x\rangle$  ed essendo tutti questi autoket ortogonali in quanto autoket di un operatore autoaggiunto, a patto di aver normalizzato tutti i  $|x\rangle$ , vale la seguente relazione:

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x). \quad (1.3)$$

È plausibile supporre che la funzione  $\psi(x)$  stimi la probabilità di osservare il moto terminale del fotone in  $x$ : infatti, alla luce delle osservazioni sulla relazione tra intensità luminosa e quantità di

fotoni già fatte nelle sezioni precedenti, il pattern di interferenza che emerge dalla sovrapposizione degli stati del un fotone è da interpretare come distribuzione di probabilità della posizione finale di questo. La sovrapposizione è infatti determinata per costruzione da  $\psi(x)$ . Questa funzione è però a valori complessi, siccome è data dai coefficienti di sovrapposizione che sono numeri complessi, e quindi per poter essere ricondotta ad una stima della probabilità deve essere ridotta ad una funzione a valori reali. Per far ciò si può supporre che tale probabilità sia stimata dal modulo quadro di  $\psi(x)$ . Inoltre è necessario che questa funzione sia normalizzata ad 1, il che può sempre essere fatto siccome ogni stato può, nel suo complesso, esser moltiplicato per uno scalare senza che questo modifichi lo stato fisico che descrive. In questo modo la probabilità di osservare un fotone in una regione dello schermo  $\mathcal{D}$  è data da

$$P(\mathcal{D}) = \int_{\mathcal{D}} |\langle x|\psi\rangle|^2 dx. \quad (1.4)$$

Analogamente, siccome si è identificata la distribuzione di probabilità della posizione del fotone con  $|\langle x|\psi\rangle|^2$ , è possibile calcolare i momenti di questa, ossia il valor medio della posizione e la sua deviazione standard:

$$\langle x \rangle = \int_{\mathcal{D}} x |\langle x|\psi\rangle|^2 dx, \quad (1.5)$$

$$\Delta x = \sqrt{\int_{\mathcal{D}} (x - \langle x \rangle)^2 |\langle x|\psi\rangle|^2 dx}. \quad (1.6)$$

In questi integrali  $x$  è da intendere come un vettore di  $\mathbb{R}^2$ , ossia un punto del piano.

Infine si vuole esprimere  $|\psi\rangle$  rispetto agli autoket  $|x\rangle$ , come si è detto questo è possibile tramite una sovrapposizione di questi, bisogna notare che però in questo caso gli autoket sono una quantità non numerabile, uno per ogni punto della lastra fotografica, per questo invece di un classica combinazione lineare è necessario utilizzare un'integrale:

$$|\psi\rangle = \int |x\rangle \psi(x) dx = \int |x\rangle \langle x|\psi\rangle dx. \quad (1.7)$$

## 2. Evoluzione temporale di un sistema

### 2.1 Equazione di Schrödinger

Come si è visto, uno stato quantomeccanico consente di ottenere gli osservabili del sistema a cui appartiene attraverso l'uso di operatori autoaggiunti. Inoltre si è sempre fatto riferimento ad uno stato definito in un istante e di cui si vogliono misurare alcuni osservabili. Si vuole ora descrivere l'evoluzione temporale di tale stato.

Sia  $|\psi_0\rangle$  lo stato del sistema ad un istante iniziale  $t = 0$ , si indicherà con  $|\psi(t)\rangle$  il suo stato ad un istante successivo  $t$ . L'evidenza sperimentale mostra che gli stati  $|\psi(t)\rangle$  sono soluzione della nota *equazione di Schrödinger*:

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \quad (2.1)$$

dove  $\hat{H}(t)$  è l'operatore hamiltoniano, ovvero l'operatore associato all'energia del sistema in un istante  $t$ . Imponendo  $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$  si ottiene il problema di Cauchy che ha come soluzione l'evoluzione temporale dello stato.

### 2.2 L'operatore di evoluzione temporale

Si osservi che l'equazione di Schrödinger (2.1) è un'equazione lineare, questo ha due dirette conseguenze:

- se così non fosse non varrebbe il Principio di sovrapposizione,
- si può esprimere ogni stato come combinazione lineare di altri stati precedenti (quindi esiste un operatore lineare che fa questa operazione).

Si desidera costruire un operatore che descriva l'evoluzione del sistema associando ad uno stato iniziale il suo evoluto.

**Definizione 2.2.1** Si definisce  $\hat{U}(t,0)$  *operatore di evoluzione temporale* se dato uno stato

$|\psi(t)\rangle$ :

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,s) |\psi(s)\rangle.$$

## 3. Sistemi a due stati

### 3.1 Fondamenti matematici dei sistemi a due stati

Il modello del sistema a due stati è un approccio allo studio di un sistema estremamente utile: da un lato è di facile analisi e dall'altro è molto versatile.

Un sistema di questo tipo (come particelle con spin  $\frac{1}{2}$  o un qubit) è caratterizzato dalla proprietà di poter assumere due soli stati differenti. Questa proprietà si traduce matematicamente nella richiesta di avere uno spazio degli stati a due dimensioni. Sulla base di questa sola richiesta si può costruire un formalismo operatoriale noto come *formalismo di Pauli*.

#### 3.1.1 Formalismo di Pauli

Come si è detto inizialmente, lo spazio degli stati è uno spazio  $2 - D$  complesso. Questa struttura comporta che su di essi potranno agire una serie di operatori lineari che formano uno spazio vettoriale di dimensione 4 su campo complesso. Infatti in uno spazio finito dimensionale  $2D$  questi operatori sono matrici di 4 elementi complessi.

Sia  $\hat{A}$  un qualsivoglia operatore, allora sarà scomponibile nella combinazione lineare di 4 operatori:

$$\hat{A} = a_m \hat{I} + a_1 \hat{\sigma}_1 + a_2 \hat{\sigma}_2 + a_3 \hat{\sigma}_3 = a_m \hat{I} + \underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}},$$

dove  $\underline{a} = (a_1, a_2, a_3)$  e  $\underline{\hat{\sigma}} = (\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)$ .

La scelta di  $\underline{\hat{\sigma}}$  è arbitraria ma può essere fatta in maniera tale da garantire alcune proprietà particolari. In primo luogo si richiede che tutte le sue componenti siano autoaggiunte ( $\hat{\sigma}^* = \hat{\sigma}$ ), così facendo  $\hat{A}$  è autoaggiunto se tutti i coefficienti numerici sono reali.

In secondo luogo si richiede che valga:

$$(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})(\underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}}) = \underline{a} \cdot \underline{b} \hat{I} + i \underline{a} \times \underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}}.$$

Questa richiesta è impartita da tre ragioni:

- il prodotto  $(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})(\underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}})$  è a sua volta un operatore e quindi deve essere espresso come combinazione lineare dei 4 operatori utilizzati per  $\hat{A}$ ,
- l'uso di prodotti scalari e vettoriali garantisce la linearità rispetto ai due fattori,
- l'unità immaginaria è necessaria affinché valga  $[(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})(\underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}})]^* = (\underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}})(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})$ .

**Definizione 3.1.1 — Operatore di Pauli.** Sia  $\underline{\hat{\sigma}} = (\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)$ , tale che  $\underline{\hat{\sigma}}^* = \underline{\hat{\sigma}}$ , allora se valgono

$$\begin{aligned} [\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}, \underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}}] &= 2i \underline{a} \times \underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}}, \\ (\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})(\underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}}) + (\underline{b} \cdot \underline{\hat{\sigma}})(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}) &= 2 \underline{a} \cdot \underline{b} \hat{I}, \end{aligned}$$

questo è un *operatore di Pauli*.



Si osservi che queste due richieste sono del tutto analoghe a quella precedente (infatti esplicitando il commutatore e sommando queste due si ottiene la condizione iniziale).

### 3.1.2 Problema agli autovalori

Si vuole studiare il problema agli autovalori dell'operatore autoaggiunto  $\hat{A}$ :

$$\hat{A} = a_m \hat{I} + \underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}},$$

dove  $\underline{a}$  è un versore di componenti reali tale che  $\underline{a} \cdot \underline{a} = 1$ .

Siccome ogni ket è autoket dell'identità il problema considerato si riduce a quello di trovare lo spettro di  $\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$ . Gli operatori di Pauli garantiscono la seguente proprietà.

**Proposizione 3.1.1** Lo spettro di  $\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$  è  $\{-1, +1\}$ .

*Dimostrazione.* Gli autoket di  $\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$  formano una base ortonormale  $\{|\underline{a}, +1\rangle, |\underline{a}, -1\rangle\}$  (poiché questo è autoaggiunto). Il problema agli autovalori è quindi:

$$\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}} |\underline{a}, \pm 1\rangle = |\underline{a}, \pm 1\rangle \lambda_{\pm}.$$

Il Teorema spettrale invece garantisce la seguente rappresentazione di  $(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})^2$ :

$$(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})^2 = |\underline{a}, +1\rangle \lambda_+^2 \langle \underline{a}, +1| + |\underline{a}, -1\rangle \lambda_-^2 \langle \underline{a}, -1|,$$

questa quantità può essere anche calcolata dalle proprietà richieste per un operatore di Pauli:

$$(\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}})^2 = (\underline{a} \cdot \underline{a}) \hat{I} + i(\underline{a} \times \underline{a}) \cdot \underline{\hat{\sigma}} = \hat{I}.$$

Da quest'ultima si ha che  $\lambda_{\pm}^2 = 1$ . Si osservi che non è possibile che  $\lambda_+ = \lambda_-$ , altrimenti l'operatore  $\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$ , dal Teorema spettrale, sarebbe un multiplo dell'identità. Se questo fosse vero allora questo operatore di Pauli commuterebbe con tutti gli altri operatori, cosa non consentita dalla sua definizione.

Si conclude che il suo spettro è  $\{-1, +1\}$  (convenzionalmente si fanno coincidere i segni degli autovalori con quelli degli autoket). ■

Se ora si applica uno degli autoket di  $\underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$  all'operatore  $\hat{A}$  si ottiene:

$$\hat{A} |\underline{a}, \pm 1\rangle = [a_m \hat{I} + \underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}] |\underline{a}, \pm 1\rangle = |\underline{a}, \pm 1\rangle (a_m \pm a),$$

per cui vale la seguente proposizione.

**Proposizione 3.1.2** Lo spettro di  $\hat{A} = a_m \hat{I} + \underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$  è  $\{a_m + a, a_m - a\}$ .



### 3.1.3 Basi ortonormali per rappresentare operatori

Si è precedentemente discusso di come sia possibile rappresentare un operatore autoaggiunto tramite la combinazione lineare:

$$\hat{A} = a_m \hat{I} + \underline{a} \cdot \underline{\hat{\sigma}}.$$

Il vettore  $\underline{a} = a \underline{n}$  è un vettore di  $\mathbb{R}^3$  (affinché sia autoaggiunto  $\hat{A}$ ) e per questo deve poter essere proiettato sulla base canonica.

**Definizione 3.1.2 — Base ortonormale orientata.** Si dice *base ortonormale orientata* l'insieme dei versori  $\{\underline{e}_1, \underline{e}_3, \underline{e}_3\}$  tali che  $\underline{e}_i = \underline{e}_1$  e che siano soddisfatte:

$$\begin{aligned} \underline{e}_i \cdot \underline{e}_j &= \delta_{ij} \\ \underline{e}_i \times \underline{e}_j &= \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} \underline{e}_k. \end{aligned}$$

( $\varepsilon_{ijk}$  è il simbolo di Levi-Civita.)

Analogamente si può definire una seconda base che risulta molto utile per svariati conti.

**Definizione 3.1.3 — Base sferica orientata.** Si dice *base sferica orientata* l'insieme dei vettori  $\{\underline{e}_{-1}, \underline{e}_0, \underline{e}_1\}$  tali che  $\underline{e}_{-\alpha} = \underline{e}_{-\alpha}$  e che siano soddisfatte:

$$\begin{aligned} \underline{e}_{\alpha} \cdot \underline{e}_{\beta} &= 2^{|\alpha|} \delta_{-\alpha\beta} \\ \underline{e}_{\alpha} \times \underline{e}_{\beta} &= -i\delta_{\alpha 0} \beta \underline{e}_{\beta} + i\delta_{\beta 0} \alpha \underline{e}_{\alpha} - i\delta_{-\alpha\beta} (\alpha - \beta) \underline{e}_0. \end{aligned}$$

Queste due basi sono strettamente collegate, nella fattispecie esiste una corrispondenza uno ad uno data dalle seguenti relazioni (per i vettori delle basi e le componenti di un vettore  $\underline{a}$ ):

$$\begin{aligned} \underline{e}_0 &= \underline{e}_3, & \underline{e}_{\pm 1} &= \underline{e}_1 \pm i\underline{e}_2, & \underline{e}_1 &= \frac{\underline{e}_{+1} + \underline{e}_{-1}}{2}, & \underline{e}_2 &= \frac{\underline{e}_{+1} - \underline{e}_{-1}}{2i}, \\ a_0 &= a_3, & a_{\pm 1} &= a_1 \pm ia_2, & a_1 &= \frac{a_{+1} + a_{-1}}{2}, & a_2 &= \frac{a_{+1} - a_{-1}}{2i}. \end{aligned}$$

Le medesime relazioni si applicano agli operatori di Pauli:

$$\hat{\sigma}_0 = \hat{\sigma}_3, \quad \hat{\sigma}_{\pm 1} = \hat{\sigma}_1 \pm i\hat{\sigma}_2, \quad \hat{\sigma}_1 = \frac{\hat{\sigma}_{+1} + \hat{\sigma}_{-1}}{2}, \quad \hat{\sigma}_2 = \frac{\hat{\sigma}_{+1} - \hat{\sigma}_{-1}}{2i}.$$

### 3.1.4 Matrici di Pauli

Si vuole ora esplicitare la forma degli operatori di Pauli come matrici. Si comincerà dalla base ortogonale, le relazioni tra una base e l'altra consentiranno di determinare tali matrici anche per quella sferica. Si seguirà un argomento non del tutto rigoroso ma efficace.

Nella base ortonormale orientata è possibile scegliere una base ortonormale di autoket dell'operatore  $\hat{\sigma}_3$ . Per quanto dimostrato lo spettro questo operatore è  $\{-1, +1\}$ , per cui:

$$\hat{\sigma}_3 |\underline{e}_3, \pm 1\rangle = |\underline{e}_3, \pm 1\rangle (\pm 1).$$

Il teorema spettrale consente di ottenere la rappresentazione matriciale di questo operatore:

$$\hat{\sigma}_3 = |\underline{e}_3, +1\rangle \langle \underline{e}_3, +1| - |\underline{e}_3, -1\rangle \langle \underline{e}_3, -1| \Rightarrow \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Si consideri ora una matrice  $M$  autoaggiunta, la si vuole decomporre nelle matrici di Pauli. Studiando l'aggiunta  $M^*$  (nel caso delle matrici queste devono essere anche trasposte):

$$\begin{pmatrix} m_1 & m_2 \\ m_3 & m_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_1^* & m_3^* \\ m_2^* & m_4^* \end{pmatrix} \implies m_1, m_4 \in \mathbb{R}, m_3 = m_2^*$$

La base su cui si scomporrà  $M$  è formata dalla matrice identità e le tre matrici di Pauli. Per far questo si ridefiniscano i termini della matrice in maniera tale da ottenere un termine dato da  $\hat{I}$  e un termine dato da  $\hat{\sigma}_3$ :

$$m_1 = a + b, \quad m_4 = a - b, \quad m_3 = c + id, \quad m_2 = c - id.$$

La matrice  $M$  si scompone nei quattro termini desiderati:

$$M = \begin{pmatrix} a+b & c+id \\ c-id & a-b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + c \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + d \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$

In coordinate ortonormali orientate si ha quindi:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Facendo uso delle trasformazioni degli operatori di Pauli, in coordinate sferiche si ha:

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{+1} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}.$$

### 3.1.5 Esponenziale di Pauli

**Teorema 3.1.3** Sia  $\underline{n}$  un versore, allora vale la seguente uguaglianza

$$\exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) = \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\hat{I} + i\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}.$$

*Dimostrazione.* Si consideri gli operatori  $|\underline{n}, \pm 1\rangle \langle \underline{n}, \pm 1|$  sommando e sottraendo opportuni termini (così che si stia sommando una quantità nulla) si ottiene:

$$|\underline{n}, \pm 1\rangle \langle \underline{n}, \pm 1| = \frac{1}{2}[|\underline{n}, +1\rangle \langle \underline{n}, +1| + |\underline{n}, -1\rangle \langle \underline{n}, -1| \pm (|\underline{n}, +1\rangle \langle \underline{n}, +1| - |\underline{n}, -1\rangle \langle \underline{n}, -1|)].$$

Riconoscendo che, per il Teorema spettrale,  $|\underline{n}, +1\rangle \langle \underline{n}, +1| + |\underline{n}, -1\rangle \langle \underline{n}, -1| = \hat{I}$  e  $|\underline{n}, +1\rangle \langle \underline{n}, +1| - |\underline{n}, -1\rangle \langle \underline{n}, -1| = \underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$ , si ottiene:

$$|\underline{n}, \pm 1\rangle \langle \underline{n}, \pm 1| = \frac{\hat{I} \pm \underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}}{2}.$$

Utilizzando il Teorema spettrale per l'operatore  $\exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right)$  si ha:

$$\begin{aligned} \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) &= |\underline{n}, +1\rangle \exp\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \langle \underline{n}, +1| + |\underline{n}, -1\rangle \exp\left(-\frac{\vartheta}{2}\right) \langle \underline{n}, -1| \\ &= \exp\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \frac{\hat{I} + \underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}}{2} + \exp\left(-\frac{\vartheta}{2}\right) \frac{\hat{I} - \underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}}{2} = \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\hat{I} + i\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}. \end{aligned}$$

■

### 3.1.6 Rotazioni degli autospazi

Si considerino due operatori  $\underline{u} \cdot \hat{\sigma}$  e  $\underline{v} \cdot \hat{\sigma}$  ( $\underline{u}$ ,  $\underline{v}$  versori), ognuno con autoket, rispettivamente,  $|\underline{u}, \pm 1\rangle$  e  $|\underline{v}, \pm 1\rangle$ . Si desidera trovare una relazione tra gli autoket di un operatore e l'altro.

Si osservi che i due operatori in questione possono essere interpretati come sempre il medesimo operatore ruotato prima nella direzione del primo versore e poi in quella del secondo. In virtù di questa analogia si procede nel seguente modo.

**Definizione 3.1.4** Dati gli operatori  $\underline{u} \cdot \hat{\sigma}$  e  $\underline{v} \cdot \hat{\sigma}$  ( $\underline{u}$ ,  $\underline{v}$  versori) si definiscono l'angolo di rotazione  $\vartheta$  e il versore  $\underline{k}$  dalle:

$$\cos(\vartheta) = \underline{v} \cdot \underline{u}, \quad \underline{k} = \frac{\underline{v} \times \underline{u}}{|\underline{v} \times \underline{u}|}.$$

Il formalismo di Pauli fornisce il seguente risultato per tale rotazione:

**Teorema 3.1.4** Dati gli operatori  $\underline{u} \cdot \hat{\sigma}$  e  $\underline{v} \cdot \hat{\sigma}$  ( $\underline{u}$ ,  $\underline{v}$  versori), l'angolo di rotazione  $\vartheta$  e il versore  $\underline{k}$ , tra questi operatori vale la seguente relazione:

$$\exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \hat{\sigma}\right)\underline{u} \cdot \hat{\sigma}\exp\left(-i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \hat{\sigma}\right) = \underline{v} \cdot \hat{\sigma}.$$

Mentre, tra i loro autoket vale:

$$|\underline{v}, \pm 1\rangle = \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \hat{\sigma}\right)|\underline{u}, \pm 1\rangle.$$

*Dimostrazione.* Utilizzando l'esponenziale di Pauli si ottiene:

$$\begin{aligned} & \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \hat{\sigma}\right)\underline{u} \cdot \hat{\sigma}\exp\left(-i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \hat{\sigma}\right) \\ &= \left[\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\hat{I} + i\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\underline{k} \cdot \hat{\sigma}\right]\underline{u} \cdot \hat{\sigma}\left[\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\hat{I} - i\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\underline{k} \cdot \hat{\sigma}\right] \\ &= \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\underline{u} \cdot \hat{\sigma} + \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right)(\underline{k} \cdot \hat{\sigma})(\underline{u} \cdot \hat{\sigma})(\underline{k} \cdot \hat{\sigma}) + \\ & \quad + i\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)[(\underline{k} \cdot \hat{\sigma})(\underline{u} \cdot \hat{\sigma}) - (\underline{u} \cdot \hat{\sigma})(\underline{k} \cdot \hat{\sigma})]. \end{aligned}$$

Usando le richieste fatte per definire gli operatori di Pauli

$$(\underline{a} \cdot \hat{\sigma})(\underline{b} \cdot \hat{\sigma}) = \underline{a} \cdot \underline{b}\hat{I} + i\underline{a} \times \underline{b} \cdot \hat{\sigma}, \quad [\underline{a} \cdot \hat{\sigma}, \underline{b} \cdot \hat{\sigma}] = 2i\underline{a} \times \underline{b} \cdot \hat{\sigma},$$

e che  $\underline{k} \perp \underline{u}, \underline{v}$ , si ottiene:

$$\begin{aligned} (\underline{k} \cdot \hat{\sigma})(\underline{u} \cdot \hat{\sigma})(\underline{k} \cdot \hat{\sigma}) &= [\underline{k} \cdot \underline{u}\hat{I} + i\underline{k} \times \underline{u} \cdot \hat{\sigma}](\underline{k} \cdot \hat{\sigma}) = (i\underline{k} \times \underline{u} \cdot \hat{\sigma})(\underline{k} \cdot \hat{\sigma}) \\ &= i\underline{k} \times \underline{u} \cdot \underline{k}\hat{I} + i(i\underline{k} \times \underline{u} \times \underline{k}) \cdot \hat{\sigma} = -(\underline{k} \times \underline{u} \times \underline{k}) \cdot \hat{\sigma} \\ &= -[\underline{u}(\underline{k} \cdot \underline{k}) + \underline{k}(\underline{u} \cdot \underline{k})] \cdot \hat{\sigma} = -\underline{u} \cdot \hat{\sigma}, \end{aligned}$$

e usando che  $\underline{k} = \underline{v} \times \underline{u}$  e  $\sin \vartheta = |\underline{v} \times \underline{u}|$  si ha:

$$\begin{aligned} (\underline{k} \cdot \hat{\sigma})(\underline{u} \cdot \hat{\sigma}) - (\underline{u} \cdot \hat{\sigma})(\underline{k} \cdot \hat{\sigma}) &= [\underline{k} \cdot \hat{\sigma}, \underline{u} \cdot \hat{\sigma}] = 2i\underline{k} \times \underline{u} \cdot \hat{\sigma} = 2i\frac{\underline{v} \times \underline{u} \times \underline{u}}{|\underline{v} \times \underline{u}|} \cdot \hat{\sigma} \\ &= \frac{2i}{\sin \vartheta}[(\underline{u} \cdot \underline{v})\underline{u} - \underline{v}] \cdot \hat{\sigma}. \end{aligned}$$

Infine ricordando le formule trigonometriche

$$\cos(2x) = \cos^2(x) - \sin^2(x), \quad \sin(2x) = 2 \sin(x) \cos(x),$$

e inserendo gli ultimi due risultati nella prima equazione, si ottiene:

$$\begin{aligned} & \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} \exp\left(-i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) \\ &= \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} - \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} - 2 \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \frac{1}{\sin \vartheta} [(\underline{u} \cdot \underline{v}) \underline{u} - \underline{v}] \cdot \underline{\hat{\sigma}} \\ &= \cos(\vartheta) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} - \sin(\vartheta) \frac{1}{\sin \vartheta} [(\underline{u} \cdot \underline{v}) \underline{u} - \underline{v}] \cdot \underline{\hat{\sigma}} = (\underline{u} \cdot \underline{v}) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} - [(\underline{u} \cdot \underline{v}) \underline{u} - \underline{v}] \cdot \underline{\hat{\sigma}} = \underline{v} \cdot \underline{\hat{\sigma}}. \end{aligned}$$

La relazione per gli autoket è verificata da un conto diretto:

$$\begin{aligned} \underline{v} \cdot \underline{\hat{\sigma}} |\underline{v}, \pm 1\rangle &= \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} \exp\left(-i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) |\underline{v}, \pm 1\rangle \\ &= \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} \exp\left(-i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) |\underline{u}, \pm 1\rangle \\ &= \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) \underline{u} \cdot \underline{\hat{\sigma}} |\underline{u}, \pm 1\rangle = \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{k} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) |\underline{u}, \pm 1\rangle (\pm 1) = |\underline{v}, \pm 1\rangle (\pm 1). \end{aligned}$$

■

■ **Esempio 3.1** Si vuole esprimere l'autoket  $|\underline{n}, \pm 1\rangle$ , dell'operatore  $\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}$ , in funzione degli autoket  $|\underline{e}_3, \pm 1\rangle$ , dell'operatore  $\hat{\sigma}_3$ .

In primo luogo si determinano:

$$\cos \vartheta = \underline{n} \cdot \underline{e}_3 = n_3, \quad \underline{k} = \frac{\underline{n} \times \underline{e}_3}{|\underline{n} \times \underline{e}_3|} = \frac{n_2 \underline{e}_1 - n_1 \underline{e}_2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}.$$

L'operatore che consente di passare da un autospazio all'altro è quindi dato dall'esponenziale di Pauli:

$$\exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) = \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \hat{I} + i \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}} = \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \hat{I} + i \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \frac{n_2 \hat{\sigma}_1 - n_1 \hat{\sigma}_2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}$$

A questo punto è utile passare alle coordinate sferiche orientate (queste semplificano i conti):

$$\begin{aligned} \underline{e}_0 = \underline{e}_3 &\Rightarrow \cos \vartheta = n_0, \\ n_1^2 + n_2^2 &= \left(\frac{n_{+1} + n_{-1}}{2}\right)^2 + \left(\frac{n_{+1} - n_{-1}}{2i}\right)^2 = n_{+1} n_{-1}, \\ n_2 \hat{\sigma}_1 - n_1 \hat{\sigma}_2 &= \frac{n_{+1} - n_{-1}}{2i} \frac{\sigma_{+1} + \sigma_{-1}}{2} - \frac{n_{+1} + n_{-1}}{2} \frac{\sigma_{+1} - \sigma_{-1}}{2i} = \frac{i}{2} [n_{-1} \sigma_{+1} - n_{+1} \sigma_{-1}], \\ \Rightarrow \underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}} &= i \frac{n_{-1} \sigma_{+1} - n_{+1} \sigma_{-1}}{2 \sqrt{n_{+1} n_{-1}}}. \end{aligned}$$

Si definisca  $\exp(\pm i\varphi) = \sqrt{\frac{n_{\pm 1}}{n_{\mp 1}}}$ , così facendo l'esponenziale di Pauli diviene:

$$\exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right) = \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\hat{I} - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)[\exp(-i\varphi)\hat{\sigma}_{+1} - \exp(i\varphi)\hat{\sigma}_{-1}].$$

Dovendo applicare questo operatore ai ket  $|n_3, \pm\rangle = |n_0, \pm\rangle$  è opportuno calcolare  $\hat{\sigma}_{\pm}$  applicato a questi (siccome appaiono nella sua espressione esplicita). Dalla rappresentazione in coordinate sferiche degli operatori di Pauli si ha:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{\pm 1}|n_0, \pm 1\rangle &= 2|n_0, \pm 1\rangle\langle n_0, \mp 1|n_0, \pm\rangle = 0, \\ \hat{\sigma}_{\pm 1}|n_0, \mp 1\rangle &= 2|n_0, \pm 1\rangle\langle n_0, \mp 1|n_0, \mp 1\rangle = 2|n_0, \pm 1\rangle.\end{aligned}$$

Si può quindi procedere esplicitando la relazione:

$$\begin{aligned}|\underline{n}, +1\rangle &= \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right)|e_0, +1\rangle \\ &= \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\hat{I} - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)[\exp(-i\varphi)\hat{\sigma}_{+1} - \exp(i\varphi)\hat{\sigma}_{-1}]|e_0, +1\rangle \\ \Rightarrow |\underline{n}, +1\rangle &= |e_0, +1\rangle \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) + |e_0, -1\rangle \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\exp(i\varphi), \\ |\underline{n}, -1\rangle &= \exp\left(i\frac{\vartheta}{2}\underline{n} \cdot \underline{\hat{\sigma}}\right)|e_0, -1\rangle \\ &= \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\hat{I} - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)[\exp(-i\varphi)\hat{\sigma}_{+1} - \exp(i\varphi)\hat{\sigma}_{-1}]|e_0, -1\rangle \\ \Rightarrow |\underline{n}, -1\rangle &= |e_0, +1\rangle \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) - |e_0, -1\rangle \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\exp(-i\varphi).\end{aligned}$$

Dove si ricorda  $\cos \vartheta = n_0 = n_3$  e  $\exp(\pm i\varphi) = \sqrt{\frac{n_{\pm 1}}{n_{\mp 1}}} = \sqrt{\frac{n_1 \pm in_2}{n_1 \mp in_2}}$ . ■



Si osservi che così facendo lo stato  $|\underline{n}, \pm 1\rangle$  è parametrizzato su una sfera. Infatti al variare di  $\underline{n}$  varieranno i parametri angolari  $\vartheta, \varphi$  muovendosi su di una superficie sferica chiamata *sfera di Bloch*.

## 3.2 Modellizzare un sistema a due livelli

Si desidera ora applicare ad un sistema fisico la struttura algebrica descritta nella precedente sezione. Un sistema a soli due stati raramente corrisponde alla realtà fisica ma spesso rappresenta una prima approssimazione del sistema (per esempio supponendo che solo i primi due livelli energetici possano essere occupati).

### 3.2.1 Hamiltoniano a due livelli

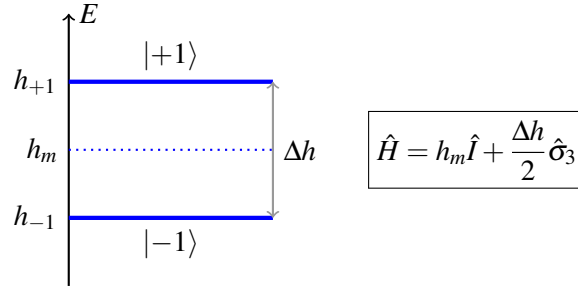
Un sistema a due livelli energetici è quindi caratterizzato da due stati con due energie differenti, rispettivamente  $|\pm 1\rangle$  e  $h_{\pm 1}$  ( $h_{+1} > h_{-1}$ ). Si può costruire l'hamiltoniano del sistema sfruttando questa osservazione e il Teorema spettrale:

$$\hat{H} = | +1 \rangle h_{+1} \langle +1 | + | -1 \rangle h_{-1} \langle -1 |.$$

Definendo i parametri  $h_m = \frac{h_{+1}+h_{-1}}{2}$  (energia media) e  $\Delta h = h_{+1} - h_{-1}$  (separazione dei livelli) l'hamiltoniano può essere riscritta come:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= | +1 \rangle \left( h_m + \frac{\Delta h}{2} \right) \langle +1 | + | -1 \rangle \left( h_m - \frac{\Delta h}{2} \right) \langle -1 | \\ &= h_m \left[ | +1 \rangle \langle +1 | + | -1 \rangle \langle -1 | \right] + \frac{\Delta h}{2} \left[ | +1 \rangle \langle +1 | - | -1 \rangle \langle -1 | \right] = h_m \hat{I} + \frac{\Delta h}{2} \hat{\sigma}_3.\end{aligned}$$

Si è così mostrato come costruire una corrispondenza diretta tra sistema a due livelli energetici e formalismo di Pauli.



### 3.2.2 Perturbazioni di un sistema a due livelli

Spesso è volentieri identificare lo stato di un sistema, seppur a due soli livelli, può essere complesso. In questi casi si può considerare un sistema più semplice, per il quale è facile identificare gli stati del sistema, per esprimere lo stato del sistema reale in funzione di quello più semplice.

Si considera quindi un hamiltoniano imperturbato  $\hat{H}_0 = h_{0,m} \hat{I} + \frac{\Delta h_0}{2} \hat{\sigma}_0^1$ , che da origine a due autostati  $|0, \pm 1\rangle$ . Una perturbazione del sistema è rappresentata da un operatore autoaggiunto che può quindi essere espresso in funzione degli operatori di Pauli:

$$\hat{W} = w_m \hat{I} + \underline{w} \cdot \underline{\hat{\sigma}} \quad \Rightarrow \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} = (h_{0,m} + w_m) \hat{I} + \left( \frac{\Delta h_0}{2} \underline{e}_0 + \underline{w} \right) \cdot \underline{\hat{\sigma}}.$$

Si avranno quindi due autoket di  $\hat{H}$  con i loro rispettivi autovalori (determinati dalla teoria degli operatori di Pauli):

$$\hat{H} |\pm 1\rangle = |\pm 1\rangle h_{\pm 1}, \quad h_{\pm 1} = h_{0,m} + w_m \pm \left| \frac{\Delta h_0}{2} \underline{e}_0 + \underline{w} \right|.$$

Come si è visto è possibile esprimere questi autoket (e i loro autovalori) in funzione di quelli dell'operatore  $\hat{H}$ :

$$|\pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \pm |0, \pm 1\rangle \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \exp(\pm i\varphi).$$

Per determinare  $\vartheta$  e  $\varphi$  è necessario identificare prima il versore  $\underline{n}$  dell'operatore di Pauli perturbato (in questo modo si possono usare le formule ottenute nell'Esempio 3.1):

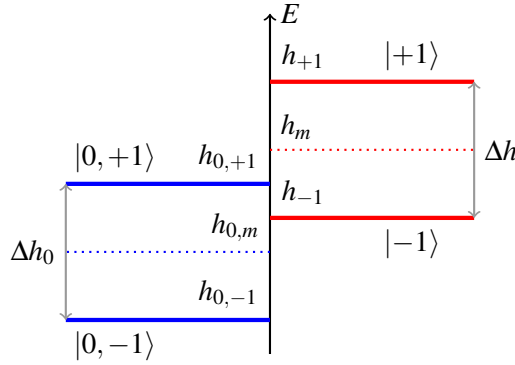
$$\underline{n} = \frac{\frac{\Delta h_0}{2} \underline{e}_0 + \underline{w}}{\left| \frac{\Delta h_0}{2} \underline{e}_0 + \underline{w} \right|} \quad \Rightarrow \quad \cos \vartheta = \underline{n} \cdot \underline{e}_0 = \frac{\frac{\Delta h_0}{2} + w_0}{\left| \frac{\Delta h_0}{2} \underline{e}_0 + \underline{w} \right|}, \quad \exp(\pm i\varphi) = \sqrt{\frac{n_{\pm 1}}{n_{\mp 1}}} = \sqrt{\frac{w_{\pm 1}}{w_{\mp 1}}}.$$

<sup>1</sup> Si stanno usando le coordinate sferiche orientate.

Infine definendo  $h_m = \frac{h_{+1} + h_{-1}}{2}$  (energia media) e  $\Delta h = h_{+1} - h_{-1}$  (separazione dei livelli) si ha:

$$h_m = h_{0,m} + w_m, \quad \Delta h = |\Delta h_0 e_0 + 2w|.$$

Si osservi che, seppure queste quantità possano sembrare facilmente ricavabili, in particolar modo l'autovalore energetico può essere alquanto complesso da calcolare (per via della presenza del modulo vettoriale).



Le espressioni ottenute possono essere approssimate nel caso in cui la perturbazione sia piccola, ossia se vale la seguente condizione:

$$|w| \ll h_{0,m}, \Delta h_0.$$

In questo caso valgono le seguenti approssimazioni<sup>2</sup>:

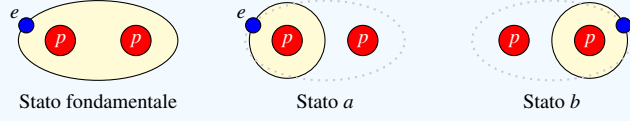
$$\begin{aligned} \left| \frac{\Delta h_0}{2} e_0 + w \right| &= \sqrt{\left( \frac{\Delta h_0}{2} \right)^2 + \Delta h_0 w_0 + |w|^2} = \frac{\Delta h_0}{2} \sqrt{1 + \left[ \frac{4w_0}{\Delta h_0} + \left( \frac{2|w|}{\Delta h_0} \right)^2 \right]} \\ &= \frac{\Delta h_0}{2} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left[ \frac{4w_0}{\Delta h_0} + \left( \frac{2|w|}{\Delta h_0} \right)^2 \right] - \frac{1}{8} \left[ \frac{4w_0}{\Delta h_0} + \left( \frac{2|w|}{\Delta h_0} \right)^2 \right]^2 + O\left( \frac{|w|}{\Delta h_0} \right)^3 \right] \\ &= \frac{\Delta h_0}{2} \left[ 1 + \frac{2w_0}{\Delta h_0} + 2 \left( \frac{|w|}{\Delta h_0} \right)^2 - 2 \left( \frac{w_0}{\Delta h_0} \right)^2 + O\left( \frac{|w|}{\Delta h_0} \right)^3 \right] \\ &= \frac{\Delta h_0}{2} + w_0 + \frac{|w|^2 - w_0^2}{\Delta h_0} + O\left( \frac{|w|^3}{\Delta h_0^2} \right) \\ &= \frac{\Delta h_0}{2} + w_0 + \frac{w_{+1}w_{-1}}{\Delta h_0} + O\left( \frac{|w|^3}{\Delta h_0^2} \right), \\ \Rightarrow \quad &\boxed{h_{\pm 1} = h_{0,m} + w_m \pm \left[ \frac{\Delta h_0}{2} + w_0 + \frac{w_{+1}w_{-1}}{\Delta h_0} \right] + O\left( \frac{|w|^3}{\Delta h_0^2} \right)}. \end{aligned}$$

Con conti analoghi si ottiene: l'approssimazione degli autostati e della differenza di energia:

$$\boxed{|\pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle \pm |0, \pm 1\rangle \frac{w_{\pm 1}}{\Delta h_0} + O\left( \frac{|w|^2}{\Delta h_0^2} \right)} \quad \boxed{\Delta h = \Delta h_0 + 2w_0 + 2 \frac{w_{+1}w_{-1}}{\Delta h_0} + O\left( \frac{|w|^3}{\Delta h_0^2} \right)}.$$

<sup>2</sup>Si ricorda l'approssimazione in serie di Taylor  $\sqrt{1+x} = 1 + x/2 - x^2/8 + O(x^3)$ .

■ **Esempio 3.2 — Molecola di  $H_2^+$ .** Si vuole studiare un sistema formato da due nuclei di idrogeno legati ad un unico elettrone a formare la molecola  $H_2^+$ .



Il sistema in questione non rappresenta un problema di facile risoluzione: infatti nello stato fondamentale l'elettrone interagisce con entrambi i nuclei. Per semplificare lo studio di questo sistema è possibile considerare due particolari stati del sistema nei quali l'elettrone è legato ad uno solo dei due protoni (Stati  $a$  e  $b$ ). Questi due stati sono ortogonali (siccome uno esclude l'altro) e formano una base di stati (non autostati energetici però). In questo modo si può utilizzare la teoria di Pauli per descrivere gli autostati energetici in funzione di questi altri due stati più elementari.

In questo modo l'hamiltoniano del sistema  $\hat{H}$  può essere scomposto in due parti:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{I}\hat{H}\hat{I} = [|a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|]\hat{H}[|a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|] \\ &= |a\rangle\langle a|\hat{H}|a\rangle\langle a| + |a\rangle\langle a|\hat{H}|b\rangle\langle b| + |b\rangle\langle b|\hat{H}|a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|\hat{H}|b\rangle\langle b|.\end{aligned}$$

Definendo

$$\langle a|\hat{H}|a\rangle = \langle b|\hat{H}|b\rangle = h_0, \quad \langle a|\hat{H}|b\rangle = w, \quad \langle b|\hat{H}|a\rangle = \bar{w}$$

dove  $\langle a|\hat{H}|a\rangle = \langle b|\hat{H}|b\rangle$  per simmetria del sistema, si ottiene:

$$\hat{H} = h_0[|a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|] + w[|a\rangle\langle b|] + \bar{w}[|b\rangle\langle a|].$$

Infine, ricordando che in coordinate sferiche  $\hat{\sigma}_{\pm 1} = 2|\pm 1\rangle\langle \mp 1|$ , si riconduce l'hamiltoniano a combinazioni di operatori di Pauli:

$$\hat{H} = h_0\hat{I} + \frac{1}{2}[w\hat{\sigma}_{+1} + \bar{w}\hat{\sigma}_{-1}] = \hat{H}_0 + \hat{W}.$$

Dai risultati dell'ultima sezione si ottiene quindi

$$\begin{aligned}\cos \vartheta &= e_0 \cdot \frac{we_{+1} + \bar{w}e_{-1}}{2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vartheta = \frac{\pi}{2}, \\ \exp(+i\varphi) &= \sqrt{\frac{w_{+1}}{w_{-1}}} = \frac{w}{|w|}, \quad \exp(-i\varphi) = \sqrt{\frac{w_{-1}}{w_{+1}}} = \frac{\bar{w}}{|w|}\end{aligned}$$

e lo stato fondamentale (quello a energia più bassa) è quindi:

$$\begin{aligned}|-1\rangle &= |a\rangle \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) - |b\rangle \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \exp(-i\varphi) = \frac{|a\rangle - |b\rangle \bar{w}/|w|}{\sqrt{2}}, \\ h_{-1} &= h_0 - |we_{+1} + \bar{w}e_{-1}| = h_0 - w.\end{aligned}$$

Lo stato fondamentale rappresenta la configurazione in cui i due nuclei sono legati dall'elettrone che quindi occupa l'orbitale di legame ( $\sigma$ ). Lo stato eccitato invece presenta un'orbitale elettronico detto di antilegame ( $\sigma^*$ ). ■



## 4. Teoria dei momenti angolari

### 4.1 Operatori dei momenti angolari e le loro proprietà

Come si è visto ad ogni osservabile classico la meccanica quantistica fa corrispondere un operatore che ubbidisce al principio di quantizzazione. Tra questi operatori quelli dei momenti angolari costituiscono una famiglia la cui importanza è notevole. Da questi nasce un'intera teoria per la loro trattazione.

#### 4.1.1 Gli operatori momento angolare e spin

Si definiscono gli *operatori momento angolare*  $\{\hat{l}_i\}$  in analogia con la meccanica classica.

**Definizione 4.1.1** Si definisce operatore momento angolare (orbitale):

$$\hat{l}_k = \hat{q}_i \hat{p}_j \varepsilon_{ijk},$$

dove  $\varepsilon_{ijk}$  è il simbolo di Levi-Civita.

Essendo  $\hat{l}_i$  un osservabile va da se che deve essere anche autoaggiunto.

Il principio di quantizzazione impone quindi delle precise regole di commutazione, impartite dalle parentesi di Poisson:

$$[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \hat{l}_k \varepsilon_{ijk}.$$

In meccanica quantistica è però necessario (a suggerirlo è l'esperimento di Stern e Gerlach) introdurre anche un momento angolare intrinseco di ogni sistema detto *spin*  $\{\hat{s}_i\}$ . Si osserva sperimentalmente che questo si comporta come un momento angolare. Per cui, anche in questo caso, questo operatore deve essere autoaggiunto e secondo il principio di quantizzazione:

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \hat{s}_k \varepsilon_{ijk}.$$

Infine va detto che sperimentalmente si osserva che questi due osservabili sono indipendenti tra di loro. Si traduce matematicamente questa proprietà richiedendo:

$$[\hat{l}_i, \hat{s}_j] = 0.$$

#### 4.1.2 L'operatore momento angolare totale

In analogia con la meccanica classica si vuole costruire il momento angolare totale del sistema.

**Definizione 4.1.2** Si definisce l'operatore *momento angolare totale*:

$$\hat{j}_i = \hat{j}_i + \hat{s}_i.$$

Questo operatore eredita (per la sua definizione) tutte le proprietà di commutazione del momento angolare e dello spin.

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

Queste relazioni di non commutatività rendono opportuno introdurre un ulteriore operatore  $\hat{j}^2$  definito come l'analogo classico del modulo quadro del vettore  $\underline{j}$ .

**Definizione 4.1.3** Si definisce l'operatore  $\hat{j}^2 = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2$ .

Si osservi che  $\hat{j}^2$  commuta con tutte le sue componenti:

$$\begin{aligned} [\hat{j}^2, \hat{j}_i] &= \hat{j}^2 \hat{j}_i - \hat{j}_i \hat{j}^2 = (\hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2) \hat{j}_i - \hat{j}_i (\hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2) \\ &= \sum_{k=1}^3 \hat{j}_k^2 \hat{j}_i - \hat{j}_i \hat{j}_k^2 = \sum_{k=1}^3 [\hat{j}_k^2, \hat{j}_i] = \sum_{k=1}^3 j_k [\hat{j}_k, \hat{j}_i] + [\hat{j}_k, \hat{j}_i] j_k \\ &= \sum_{k=1}^3 j_k i\hbar \sum_{j=1}^3 \hat{j}_j \epsilon_{kij} + \sum_{k=1}^3 i\hbar \sum_{j=1}^3 \hat{j}_j \epsilon_{kij} j_k \\ &= i\hbar \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \epsilon_{kij} [\hat{j}_k \hat{j}_j + \hat{j}_j \hat{j}_k] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \epsilon_{kij} [\hat{j}_k \hat{j}_j - \hat{j}_k \hat{j}_j] = 0. \end{aligned}$$

Inoltre è anche un operatore autoaggiunto infatti essendo autoaggiunto  $\hat{j}_i$ :

$$(\hat{j}_i \hat{j}_i)^* = \hat{j}_i \hat{j}_i \Rightarrow (\hat{j}^2)^* = (\hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2)^* = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2 = \hat{j}^2.$$

Definendo le coordinate sferiche orientate si può semplificare l'utilizzo di questi operatori.

**Definizione 4.1.4 — Base sferica orientata.** Si dice *base sferica orientata* l'insieme dei vettori  $\{\underline{e}_{-1}, \underline{e}_0, \underline{e}_1\}$  tali che  $\underline{e}_{-\alpha} = \underline{e}_{-\alpha}$  e che siano soddisfatte:

$$\begin{aligned} \underline{e}_{\alpha} \cdot \underline{e}_{\beta} &= 2^{|\alpha|} \delta_{-\alpha\beta} \\ \underline{e}_{\alpha} \times \underline{e}_{\beta} &= -i\delta_{\alpha 0} \beta \underline{e}_{\beta} + i\delta_{\beta 0} \alpha \underline{e}_{\alpha} - i\delta_{-\alpha\beta} (\alpha - \beta) \underline{e}_0. \end{aligned}$$

Queste due basi sono strettamente collegate, nella fattispecie esiste una corrispondenza uno ad uno data dalle seguenti relazioni (per i vettori delle basi e le componenti di un vettore  $\underline{a}$ ):

$$\begin{aligned} \underline{e}_0 &= \underline{e}_3, & \underline{e}_{\pm 1} &= \underline{e}_1 \pm i\underline{e}_2, & \underline{e}_1 &= \frac{\underline{e}_{+1} + \underline{e}_{-1}}{2}, & \underline{e}_2 &= \frac{\underline{e}_{+1} - \underline{e}_{-1}}{2i}, \\ a_0 &= a_3, & a_{\pm 1} &= a_1 \pm ia_2, & a_1 &= \frac{a_{+1} + a_{-1}}{2}, & a_2 &= \frac{a_{+1} - a_{-1}}{2i}. \end{aligned}$$

Le medesime relazioni si applicano agli operatori momento angolare:

$$\hat{j}_0 = \hat{j}_3, \quad \hat{j}_{\pm 1} = \hat{j}_1 \pm i\hat{j}_2, \quad \hat{j}_1 = \frac{\hat{j}_{+1} + \hat{j}_{-1}}{2}, \quad \hat{j}_2 = \frac{\hat{j}_{+1} - \hat{j}_{-1}}{2i}.$$

Così facendo le relazioni di commutazione si semplificano divenendo:

$$[\hat{j}_0, \hat{j}_{\pm 1}] = \pm \hbar \hat{j}_{\pm 1}, \quad [\hat{j}_{\pm 1}, \hat{j}_{\mp 1}] = \pm 2\hbar \hat{j}_0.$$

L'operatore  $\hat{j}^2$  in componenti sferiche diviene:

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_{\pm 1}\hat{j}_{\mp 1} + \hat{j}_0^2 \mp \hbar \hat{j}_0.$$

### 4.1.3 Sistemi di più particelle

Quando si ha a che fare con più momenti angolari e più momenti di spin è naturale definirne la somma.

**Definizione 4.1.5** Dati più  $\hat{l}_{\alpha,i}$ ,  $\hat{s}_{\alpha,i}$ , con  $\hat{j}_{\alpha,i} = \hat{l}_{\alpha,i} + \hat{s}_{\alpha,i}$ , si definiscono:

$$\hat{L}_i = \sum_{\alpha} \hat{l}_{\alpha,i}, \quad \hat{S}_i = \sum_{\alpha} \hat{s}_{\alpha,i}, \quad \hat{J}_i = \hat{L}_i + \hat{S}_i.$$

## 4.2 Spettro degli operatori momento angolare

Si vuole studiare il problema agli autovalori per l'operatore  $\hat{j}_i$  momento angolare totale. Siccome questi operatori non commutano tra loro non formano un insieme completo di operatori commutanti e quindi non è possibile identificare una base di autoket comune a tutti questi operatori.

È quindi necessario costruire questo insieme a partire da  $\hat{j}_i$ . Si è già visto che ogni  $\hat{j}_i$  commuta con l'operatore  $\hat{j}^2$ . Per questo motivo si utilizzano questi due operatori per determinare una base di autoket.

**Teorema 4.2.1** Gli autoket simultanei di  $\hat{j}^2$  e  $\hat{j}_0$  sono:

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 |j, m\rangle &= |j, m\rangle \hbar^2 j(j+1), \\ \hat{j}_0 |j, m\rangle &= |j, m\rangle \hbar m, \\ \hat{j}_{\pm 1} |j, m\rangle &= |j, m \pm 1\rangle \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}. \end{aligned}$$

L'autovalore  $j$  forma uno spettro semiintero non negativo  $j = \{0, \frac{1}{2}, 1, \dots\}$ . Per ogni valore di  $j$  lo spettro presenta una degenerazione in  $2j+1$  autoket indicati da  $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j+1$ .

Da questo si ottengono le seguenti relazioni di ortogonalità:

$$\begin{aligned} \langle j, m' | \hat{j}^2 | j, m \rangle &= \delta_{m,m'} \hbar^2 j(j+1), \\ \langle j, m' | \hat{j}_0 | j, m \rangle &= \delta_{m,m'} \hbar m, \\ \langle j, m' | \hat{j}_{\pm 1} | j, m \rangle &= \delta_{m \pm 1, m'} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}. \end{aligned}$$

Ritornando alla base ortogonale cartesiana si ottiene:

$$\begin{aligned} \hat{j}_1 |j, m\rangle &= \frac{|j, m+1\rangle}{2} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} + \frac{|j, m-1\rangle}{2} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \\ \hat{j}_2 |j, m\rangle &= \frac{|j, m+1\rangle}{2i} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} - \frac{|j, m-1\rangle}{2i} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \\ \hat{j}_3 |j, m\rangle &= |j, m\rangle \hbar m. \end{aligned}$$

Analogamente si ottengono le relazioni di ortogonalità:

$$\begin{aligned}\langle j, m' | \hat{j}_1 | j, m \rangle &= \frac{\delta_{m+1, m'}}{2} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} + \frac{\delta_{m-1, m'}}{2} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \\ \langle j, m' | \hat{j}_2 | j, m \rangle &= \frac{\delta_{m+1, m'}}{2i} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} - \frac{\delta_{m-1, m'}}{2i} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \\ \langle j, m' | \hat{j}_3 | j, m \rangle &= \delta_{m, m'} \hbar m.\end{aligned}$$

■ **Esempio 4.1** Gli operatori momento angolare per  $j = 0$  e quindi  $m = 0$  danno:

$$\begin{aligned}\hat{j}^2 |0, 0\rangle &= 0, \\ \hat{j}_0 |0, 0\rangle &= 0, \\ \hat{j}_{\pm 1} |0, 0\rangle &= 0.\end{aligned}$$

Per  $j = \frac{1}{2}$  si ha un doppietto poiché in tal caso  $m = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Agendo gli operatori danno:

$$\begin{aligned}\hat{j}^2 |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle &= \hbar^2 \frac{3}{4}, \\ \hat{j}_0 |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle &= \pm \frac{1}{2} \hbar, \\ \hat{j}_{\pm 1} |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle &= 0, \\ \hat{j}_{\pm 1} |\frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2}\rangle &= |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle \hbar.\end{aligned}$$

Questo particolare caso è un sistema a due livelli. Si vedrà che questo caso può essere trattato con il formalismo di Pauli. ■

### 4.3 Operatori scalari

Non sempre  $\hat{j}_0, \hat{j}^2$  formano un insieme completo di operatori. Per questo è utile introdurre degli operatori che possano essere utilizzati per completare tale insieme.

**Definizione 4.3.1** Si dice  $\hat{A}$  *scalare* se:

$$[\hat{j}_i, \hat{A}] = 0 \quad i = 1, 2, 3.$$

■ **Esempio 4.2** L'operatore  $\hat{j}^2$  è uno scalare. ■

Si osservi che, commutando con tutte le componenti dell'operatore momento angolare totale, un operatore scalare commuta anche con  $\hat{j}^2$ .

Inoltre, in generale, vale un risultato di ortogonalità per autoket simultanei di  $\{\hat{j}_0, \hat{j}^2, \hat{A}\}$ .

**Proposizione 4.3.1** Sia  $\hat{A}$  scalare, allora

$$\langle a', j', m' | \hat{A} | a, j, m \rangle = \frac{\langle a', j', m' | \hat{A} | a, j, m \rangle}{\sqrt{2j+1}} \delta_{j', j} \delta_{m', m}.$$



Si possono utilizzare  $\{\hat{j}_0, \hat{j}^2, \hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots\}$  (con  $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots$  operatori scalari) per costruire un insieme completo di operatori commutanti. Questo garantisce di poter trovare un'unica base ortonormale di autoket simultanei di tutti questi operatori  $|a, j, m\rangle$ . Varranno allora:

$$\begin{aligned}\hat{A}_i |a, j, m\rangle &= |a, j, m\rangle x(a, j), \\ \hat{j}^2 |a, j, m\rangle &= |a, j, m\rangle j\hbar^2(j+1), \\ \hat{j}_{\pm 1} |a, j, m\rangle &= |a, j, m \pm 1\rangle j\hbar\sqrt{(j+1)-m(m \pm 1)}, \\ \hat{j}_i |a, j, m\rangle &= |a, j, m\rangle \hbar m.\end{aligned}$$

■ **Esempio 4.3 — Atomo di idrogeno.** Nell'atomo di idrogeno  $\hat{l}^2$  e  $\hat{l}_0$  non sono sufficienti per trovare una base ortonormale completa di autoket simultanei. In questo caso l'operatore scalare che si può aggiungere è l'hamiltoniano dell'atomo di idrogeno:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{q}|}, \quad [\hat{H}, \hat{l}_i] = 0.$$

Gli autoket simultanei in questo caso sono dati da  $|n, k, m_l\rangle$ , dove  $n$  è il numero quantico dell'hamiltoniano che determina l'autovalore energetico  $E_n$ . ■

#### 4.4 Il momento angolare orbitale nella rappresentazione di Schrödinger

Si vuole ora determinare la forma dell'operatore momento angolare orbitale nella rappresentazione di Schrödinger. Per farlo è necessario applicare tali operatori al bra  $\langle \underline{x}|$ :

$$\langle \underline{x}|\hat{l} = \langle \underline{x}|\hat{q} \times \hat{p} = i\hbar \underline{x} \times \nabla \langle \underline{x}|.$$

Introducendo la base ortogonale in coordinate sferiche polari  $\{\underline{e}_r, \underline{e}_\varphi, \underline{e}_\theta\}$  l'operatore  $\underline{x}, \nabla$  assumono la forma:

$$\begin{aligned}\underline{x} &= r\underline{e}_r, \quad \nabla = \underline{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \underline{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \underline{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \underline{x} \times \nabla &= r\underline{e}_r \times \left( \underline{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \underline{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \underline{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \underline{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \underline{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \Rightarrow \langle \underline{x}|\hat{l} &= -i\hbar \left( \underline{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \underline{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \langle \underline{x}|.\end{aligned}$$

Le componenti e il modulo quadro sono quindi dati da:

$$\begin{aligned}\langle \underline{x}|\hat{l}_i &= -i\hbar \left( \underline{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \underline{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot \underline{e}_i \langle \underline{x}|, \\ \langle \underline{x}|\hat{l}^2 &= -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \langle \underline{x}|.\end{aligned}$$

In queste coordinate (sferiche polari)  $\langle \underline{x}| = \langle r, \theta, \varphi| = \langle r| \langle \theta, \varphi|$ . Inoltre per l'operatore  $\hat{l}_i$  valgono le stesse relazioni agli autovalori dell'operatore  $\hat{j}_i$ :

$$\begin{aligned}\hat{l}_0 |l, m_l\rangle &= \hbar m_l, \\ \hat{l}^2 |l, m_l\rangle &= \hbar^2 l(l+1).\end{aligned}$$

## 4.5 Momento angolare di spin

Quando è stato precedentemente introdotto lo spin non è stato esplicitamente definito come il momento angolare orbitale.

**Definizione 4.5.1** Si definisce l'operatore momento angolare di spin tramite gli operatori di Pauli:

$$\underline{\hat{s}} = \frac{\hbar}{2} \underline{\hat{\sigma}}.$$

Questa definizione è consistente con le proprietà dei momenti angolari, infatti dalle definizioni degli operatori di Pauli:

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2$$

L'operatore  $\hat{s}^2$  è facilmente calcolabile ricordando che  $\hat{\sigma}_k^2 = \hat{I}$ :

$$\hat{s}^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \sum_{k=1}^3 3\sigma_k^2 = 3\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \hat{I}.$$

### Spettro dell'operatore momento angolare di spin

La teoria di Pauli porta automaticamente lo spin ad essere un operatore con spettro a due stati.

Infatti la forma esplicita di  $\hat{j}^2$  suggerisce che l'autovalore di questo debba essere  $s = \frac{1}{2}$ .

Questo richiede che gli autoket siano  $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ , tali che:

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 |\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{1}{2}\rangle &= |\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{1}{2}\rangle \frac{3\hbar^2}{4}, \\ \hat{s}_0 |\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{1}{2}\rangle &= |\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{1}{2}\rangle (\pm\tfrac{\hbar}{2}). \end{aligned}$$

## 4.6 Fattorizzazione spin orbita

## 5. Operatori di creazione e distruzione

### 5.1 Fondamenti matematici degli operatori di creazione e distruzione

Un approccio estremamente versatile per la trattazione di sistemi quantomeccanici è quello degli operatori di creazione e distruzione (o annichilazione).

#### 5.1.1 Definizioni degli operatori

**Definizione 5.1.1 — Operatori di creazione/distruzione.** Sia  $\hat{a}$  un operatore autoaggiunto, si dice che questo è un operatore di distruzione ( $\hat{a}^*$  è detto operatore di creazione) se:

$$[\hat{a}, \hat{a}^*] = \hat{a}\hat{a}^* - \hat{a}^*\hat{a} = \hat{I}.$$

Oltre a questi due operatori è necessario definirne un terzo che opera assieme ai primi due.

**Definizione 5.1.2 — Operatore numero.** Sia  $\hat{a}$  un operatore di distruzione, allora si definisce operatore numero  $\hat{N}$  il prodotto:

$$\hat{N} = \hat{a}^*\hat{a}.$$

Questo operatore, così definito, presenta alcune proprietà utili.

**Proposizione 5.1.1** L'operatore numero  $\hat{N}$  ha le seguenti proprietà:

- è autoaggiunto,
- $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$ ,
- $[\hat{N}, \hat{a}^*] = \hat{a}^*$ .

*Dimostrazione.* Dalle definizioni si ha:

$$\begin{aligned}\hat{N}^* &= (\hat{a}^*\hat{a})^* = \hat{a}^*\hat{a} = \hat{N}, \\ [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^*\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^*, \hat{a}]\hat{a} + \hat{a}^*[\hat{a}, \hat{a}] = -\hat{I}\hat{a}, \\ [\hat{N}, \hat{a}^*] &= [\hat{a}^*\hat{a}, \hat{a}^*] = [\hat{a}^*, \hat{a}^*]\hat{a} + \hat{a}^*[\hat{a}, \hat{a}^*] = \hat{I}\hat{a}^*.\end{aligned}$$



### 5.1.2 Spettro dell'operatore numero

La proprietà più importante dell'operatore numero è legata al suo spettro e a come esso è strutturato.

**Teorema 5.1.2** Sia  $\hat{N}$  un operatore numero, allora il suo spettro è formato dai soli autovalori interi non negativi  $\{0, 1, 2, 3, \dots\}$ .

La dimostrazione di questo teorema è alquanto articolata e per questo è opportuno dividerla in differenti lemmi.

**Lemma 5.1.3** Sia  $\hat{N}$  un operatore numero,  $|n\rangle$  un suo autoket di autovalore  $n$ . Allora  $n \geq 0$ .

*Dimostrazione.* Per ipotesi, preso un autovalore qualsiasi  $n$  con autoket  $|n\rangle \neq 0$ , vale

$$\hat{N}|n\rangle = |n\rangle n,$$

allora, poiché  $\hat{N} = \hat{a}^* \hat{a}$ , si ha:

$$\langle n|n\rangle n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^* \hat{a}|n\rangle = |\langle n|\hat{a}|n\rangle|^2 \geq 0.$$

Siccome  $|n\rangle \neq 0$  e  $\langle n|n\rangle > 0$  deve valere anche  $n \geq 0$ .



**Lemma 5.1.4** Sia  $\hat{N}$  un operatore numero, allora il suo più piccolo autovalore è pari a 0.

*Dimostrazione.* Sia  $n_0$  il più piccolo autovalore di  $\hat{N}$  (autoket  $|n_0\rangle$ ), vale

$$\begin{aligned} \hat{N}\hat{a}|n_0\rangle &= (\hat{N}\hat{a} + \hat{a}\hat{N} - \hat{a}\hat{N})|n_0\rangle = ([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{N})|n_0\rangle \\ &= (-\hat{a} + \hat{a}\hat{N})|n_0\rangle = \hat{a}(\hat{N} - \hat{I})|n_0\rangle = \hat{a}|n_0\rangle (n_0 - 1). \end{aligned}$$

Se  $\hat{a}|n_0\rangle \neq 0$  allora questo è un autoket dell'operatore numero con autovalore  $n_0 - 1 < n_0$ . Per ipotesi però  $n_0$  è minore di ogni altro autovalore, per cui necessariamente  $\hat{a}|n_0\rangle = 0$ . Siccome

$$\hat{N}|n_0\rangle = \hat{a}^* \hat{a}|n_0\rangle = \hat{a}^* 0 = |n_0\rangle n_0$$

e per ipotesi  $|n_0\rangle \neq 0$  (poiché è un autovalore) allora deve essere  $n_0 = 0$ .



**Lemma 5.1.5** Tutti gli interi positivi sono autovalori.

Inoltre, sia  $|n\rangle$  un autoket di autovalore  $n$  di  $\hat{N}$  e  $|0\rangle$  un autoket di autovalore 0, allora:

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

*Dimostrazione.* Sia  $n$  un intero positivo fissato, allora:

$$\hat{N}(\hat{a}^*)^n |0\rangle = \hat{N}(\hat{a}^*)^n |0\rangle - |0\rangle 0 = (\hat{N}(\hat{a}^*)^n - (\hat{a}^*)^n \hat{N})|0\rangle = [\hat{N}, (\hat{a}^*)^n] |0\rangle.$$



Ricordando che, dati tre operatori  $\hat{O}, \hat{P}, \hat{Q}$ , vale  $[\hat{O}, \hat{P}\hat{Q}] = [\hat{O}, \hat{P}]\hat{Q} + \hat{P}[\hat{O}, \hat{Q}]$  si ha:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, (\hat{a}^*)^n] &= \hat{a}^*[\hat{N}, (\hat{a}^*)^{n-1}] + [\hat{N}, \hat{a}^*](\hat{a}^*)^{n-1} \\ &= (\hat{a}^*)^2[\hat{N}, (\hat{a}^*)^{n-2}] + \hat{a}^*[\hat{N}, \hat{a}^*](\hat{a}^*)^{n-2} + [\hat{N}, \hat{a}^*](\hat{a}^*)^{n-1} = \dots \\ &= \sum_{k=0}^{n-1} (\hat{a}^*)^k [\hat{N}, \hat{a}^*](\hat{a}^*)^{n-k-1} = \sum_{k=0}^{n-1} (\hat{a}^*)^k \hat{a}^* (\hat{a}^*)^{n-k-1} \\ &= \sum_{k=0}^{n-1} (\hat{a}^*)^n = n(\hat{a}^*)^n. \end{aligned}$$

L'equazione iniziale diventa quindi:

$$\hat{N}(\hat{a}^*)^n |0\rangle = (\hat{a}^*)^n |0\rangle n$$

da questa segue che  $(\hat{a}^*)^n |0\rangle$  è una autoket di autovalore  $n$ . Per cui tutti gli interi positivi sono autovalori dell'operatore numero. Volendo normalizzare questo autoket (supponendo che  $|0\rangle$  lo sia) si ha:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{a}^n (\hat{a}^*)^n |0\rangle &= \langle 0 | \hat{a}^{n-1} (\hat{a} \hat{a}^*) (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle = \langle 0 | \hat{a}^{n-1} [\hat{a} \hat{a}^* + \hat{a}^* \hat{a} - \hat{a}^* \hat{a}] (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle \\ &= \langle 0 | \hat{a}^{n-1} [[\hat{a}, \hat{a}^*] + \hat{N}] (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle = \langle 0 | \hat{a}^{n-1} [\hat{I} + \hat{N}] (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle \\ &= \langle 0 | \hat{a}^{n-1} (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle + \langle 0 | \hat{a}^{n-1} \hat{N} (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle \\ &= \langle 0 | \hat{a}^{n-1} (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle + \langle 0 | \hat{a}^{n-1} (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle (n-1) \\ &= \langle 0 | \hat{a}^{n-1} (\hat{a}^*)^{n-1} |0\rangle n = \dots = \langle 0 | 0 \rangle n!, \\ \implies |n\rangle &= \frac{(\hat{a}^*)^n |0\rangle}{\sqrt{n!}}. \end{aligned}$$

■

**Lemma 5.1.6** L'operatore numero  $\hat{N}$  non ha autovalori non interi.

*Dimostrazione.* Si supponga che  $x \neq 0, 1, 2, \dots$  sia un autovalore di  $\hat{N}$ , con autoket  $|x\rangle$ . Preso  $n$  intero non negativo, ricordando il risultato già noto si ha:

$$\begin{aligned} \hat{N} \hat{a}^n |x\rangle &= (\hat{N} \hat{a}^n + \hat{a}^n \hat{N} - \hat{a}^n \hat{N}) |x\rangle = ([\hat{N}, \hat{a}^n] + \hat{a}^n \hat{N}) |x\rangle \\ &= [\hat{N}, \hat{a}^n] |x\rangle + \hat{a}^n |x\rangle x. \end{aligned}$$

Come si è già fatto nella dimostrazione del precedente lemma, vale:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, (\hat{a})^n] &= \hat{a}[\hat{N}, (\hat{a})^{n-1}] + [\hat{N}, \hat{a}](\hat{a})^{n-1} \\ &= (\hat{a})^2[\hat{N}, (\hat{a})^{n-2}] + \hat{a}[\hat{N}, \hat{a}](\hat{a})^{n-2} + [\hat{N}, \hat{a}](\hat{a})^{n-1} = \dots \\ &= \sum_{k=0}^{n-1} (\hat{a})^k [\hat{N}, \hat{a}](\hat{a})^{n-k-1} = \sum_{k=0}^{n-1} (\hat{a})^k (-\hat{a})(\hat{a})^{n-k-1} \\ &= -\sum_{k=0}^{n-1} (\hat{a})^n = -n(\hat{a})^n. \end{aligned}$$

L'equazione precedente diventa:

$$\hat{N} \hat{a}^n |x\rangle = (x - n) \hat{a}^n |x\rangle,$$

ne segue che  $\hat{a}^n |x\rangle$  è un autoket di autovalore minore di  $x$ . Se ora si prende  $n > x$ , si ha che  $\hat{a}^n |x\rangle$  ha ora autovalore negativo. Questo è un assurdo (per i lemmi precedenti) e quindi deve essere  $\hat{a}^n |x\rangle = 0$ . Si osservi, da questo risultato e ricordando  $\hat{N}\hat{a}^n |x\rangle = (x-n)|x\rangle$ , che:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x | (\hat{a}^*)^n \hat{a}^n |x\rangle = \langle x | (\hat{a}^*)^{n-1} (\hat{a}^* \hat{a}) \hat{a}^{n-1} |x\rangle = \langle x | (\hat{a}^*)^{n-1} \hat{N} \hat{a}^{n-1} |x\rangle \\ &= \langle x | (\hat{a}^*)^{n-1} \hat{a}^{n-1} |x\rangle (x-n+1) = \dots \\ &= \langle x | x(x-1) \dots (x-n+1), \end{aligned}$$

poiché  $x(x-1) \dots (x-n+1) \neq 0$  allora deve essere  $\langle x | x \rangle = 0$  (poiché inizialmente si è supposto che  $|x\rangle$  sia un autoket di  $\hat{N}$ ). Ne segue che non vi possono essere autovalori non interi. ■

### 5.1.3 Creazione e distruzione di un autoket

Si osservi che dal lemma 5.1.5 si ha che l'autoket di autovalore  $n$  è legato all'autoket di autovalore  $n+1$  nel seguente modo:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= (\hat{a}^*)^n \frac{|0\rangle}{\sqrt{n!}}, & |n+1\rangle &= (\hat{a}^*)^{n+1} \frac{|0\rangle}{\sqrt{(n+1)!}}, \\ \implies \hat{a}^* |n\rangle &= (\hat{a}^*)^{n+1} \frac{|0\rangle}{\sqrt{(n)!}} = (\hat{a}^*)^{n+1} \frac{|0\rangle}{\sqrt{(n+1)!}} \sqrt{n+1}, \\ \implies \boxed{\hat{a}^* |n\rangle} &= |n+1\rangle \sqrt{n+1}. \end{aligned}$$

Analogamente l'autoket di autovalore  $n$  è legato all'autoket di autovalore  $n-1$  nel seguente modo:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= (\hat{a}^*)^n \frac{|0\rangle}{\sqrt{(n)!}}, & |n-1\rangle &= (\hat{a}^*)^{n-1} \frac{|0\rangle}{\sqrt{(n-1)!}}, \\ \implies \hat{a} |n\rangle &= \hat{a} \hat{a}^* (\hat{a}^*)^{n-1} \frac{|0\rangle}{\sqrt{(n)!}} = (\hat{a} \hat{a}^* + \hat{a}^* \hat{a} - \hat{a}^* \hat{a}) \frac{|n-1\rangle}{\sqrt{n}} = (\hat{I} + \hat{N}) \frac{|n-1\rangle}{\sqrt{n}}, \\ &= \frac{|n-1\rangle}{\sqrt{n}} + (n-1) \frac{|n-1\rangle}{\sqrt{n}} = n \frac{|n-1\rangle}{\sqrt{n}}, \\ \implies \boxed{\hat{a} |n\rangle} &= |n-1\rangle \sqrt{n}. \end{aligned}$$

Inoltre si ha che  $\hat{a} |0\rangle = 0$  poiché:

$$\langle 0 | \hat{N} |0\rangle = \langle 0 | \hat{a}^* \hat{a} |0\rangle = |\hat{a} |0\rangle|^2 = 0.$$

Infine si ha che questi autoket sono una base ortonormale (siccome sono normalizzati e autoket di un operatore autoaggiunto).

### 5.1.4 Sistemi di più operatori di creazione e distruzione

In alcuni casi può essere utile considerare più operatori di creazione e distruzione  $\hat{a}_i$ .

Se valgono le seguenti regole di commutazione

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^*] = \hat{I} \delta_{ij}$$

gli operatori numero  $\hat{N}_i = \hat{a}_i^* \hat{a}_i$  commutano tra loro. In questo modo questi formano una un insieme di operatori commutanti con spettro discreto intero e positivo. Tutta la trattazione per un solo operatore numero può quindi essere generalizzata a questo caso.

## 5.2 L'oscillatore armonico con operatori di distruzione e creazione

Come è noto un oscillatore armonico quantistico è descritto da un'hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{q}^2 \quad (5.1)$$

e ha uno spettro energetico discreto

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n \in \mathbb{N}_0.$$

Questa sua natura lo rende facilmente descrivibile dal formalismo che si è appena introdotto.

Per prima cosa, utilizzando gli operatori posizione  $\hat{q}$  e impulso  $\hat{p}$ , si possono costruire i seguenti operatori di distruzione/creazione:

$$\hat{a} = \frac{\hat{p} - im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \quad \hat{a}^* = \frac{\hat{p} + im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}. \quad (5.2)$$

Si dimostra che questi rispettano la definizione di operatori di distruzione/creazione<sup>1</sup>:

$$[\hat{a}, \hat{a}^*] = \left[ \frac{\hat{p} - im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \frac{\hat{p} + im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \right] = \frac{[\hat{p}, \hat{p}] + m\omega[\hat{q}, \hat{q}] - 2im\omega[\hat{q}, \hat{p}]}{2m\hbar\omega} = -\frac{2i^2\hbar m\omega}{2m\hbar\omega}\hat{1} = \hat{1}.$$

L'operatore numero è quindi:

$$\hat{N} = \frac{\hat{p} - im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \frac{\hat{p} + im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} = \frac{\hat{p}^2 + m^2\omega^2\hat{q}^2 + im\omega[\hat{q}, \hat{p}]}{2m\hbar\omega} = \frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} - \frac{\hat{1}}{2}. \quad (5.3)$$

Così facendo l'hamiltoniano può essere scritto in funzione dell'operatore numero:

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{\hat{1}}{2}\right), \quad (5.4)$$

da cui segue subito che gli autoket dell'operatore numero lo sono anche per l'hamiltoniano e hanno autovalore pari a quello energetico  $E_n$ .

A questo punto si vogliono trovare le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico. Per farlo si definiscono:

$$\phi_n(x) = \langle x|n\rangle, \quad \text{tali che } \langle x|\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}, \quad \langle x|\hat{q} = x \quad \text{e } |n\rangle \text{ autoket di } \hat{N}. \quad (5.5)$$

In questo modo si ha la seguente equazione differenziale per lo stato fondamentale:

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{a}|0\rangle &= \langle x|\frac{\hat{p} - im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}|0\rangle = \frac{-i\hbar\frac{d}{dx} - im\omega x}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\langle x|0\rangle \\ \implies \frac{d\phi_0}{dx}(x) + \frac{m\omega}{\hbar}x\phi_0(x) &= 0. \end{aligned}$$

La soluzione (normalizzata) di questa equazione differenziale a variabili separabili è data da:

$$\langle x|0\rangle = \phi_0(x) = \sqrt[4]{\frac{2m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}\frac{x^2}{2}\right). \quad (5.6)$$

---

<sup>1</sup> Si ricorda che  $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$ .

Noto lo stato fondamentale gli operatori di creazione consentono di determinare gli stati successivi. Infatti, dai risultati della sezione precedente:

$$\begin{aligned}
 |n\rangle &= \frac{(\hat{a}^*)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle, \\
 \Rightarrow \phi_n(x) &= \langle x|n\rangle = \langle x| \frac{(\hat{a}^*)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \left( \frac{-i\hbar \frac{d}{dx} - im\omega x}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \right)^n \frac{\langle x|n\rangle}{\sqrt{n!}} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sqrt[4]{\frac{2m\omega}{\pi\hbar}} \left( \frac{-i\hbar \frac{d}{dx} - im\omega x}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \right)^n \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{\hbar 2}\right).
 \end{aligned}$$

La formula ottenuta consente di calcolare tutte le autofunzioni energetiche dell'oscillatore armonico semplicemente con delle derivate.

Si osservi infine che nella formula trovata, se calcolata esplicitamente, compaiono i polinomi di Hermite ( $H_n(x)$ ), per cui:

$$\phi_n(x) = -\frac{i^n \hbar^n}{\sqrt{n!(2m\hbar\omega)^n}} \sqrt[4]{\frac{2m\omega}{\pi\hbar}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{\hbar 2}\right).$$

## 6. Teoria delle perturbazioni

### 6.1 Perturbazioni indipendenti dal tempo

In questo capitolo si discuterà la *teoria delle perturbazioni*, incominciando da quelle indipendenti dal tempo. Questo approccio allo studio di un sistema è estremamente utile in quanto consente di studiare anche sistemi non riconducibili direttamente ai problemi analiticamente più semplici da risolvere. Un classico esempio è quello dell'atomo di idrogeno: in prima istanza l'equazione di Schrödinger idrogenoide ben approssima tale sistema ma studi più approfonditi mettono in mostra la necessità di una teoria più precisa. In questo caso alcune correzioni perturbative si rivelano sufficienti a descrivere fenomeni relativistici o di carattere spin-orbita.

Nello studio di questi sistemi è comune suddividere l'hamiltoniano  $\hat{H}$  che descrive il sistema in due termini:

- $\hat{H}_0$  *hamiltoniano imperturbato*, di cui è nota la soluzione del problema agli autovalori,
- $\hat{W}$  *perturbazione*, ossia il termine che perturba il sistema.

Nel complesso l'hamiltoniano diventa:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}. \quad (6.1)$$

SI supporrà inizialmente che  $\hat{H}_0$  abbia spettro discreto.

Per poter utilizzare la teoria perturbata è necessario che il termine  $\hat{W}$  descriva un'interazione di piccola entità rispetto all'hamiltoniano imperturbato. Per questo si definiscono tre quantità che stimano l'ordine di grandezza dei contributi energetici:

- $\overline{H}_0$  che stima l'ordine di grandezza dei livelli energetici imperturbati,
- $\overline{\Delta H_0}$  che stima l'ordine di grandezza della separazione di due livelli imperturbati successivi,
- $\overline{W}$  che stima il contributo energetico dovuto alla perturbazione  $\hat{W}$ .

L'approccio perturbativo è adoperabile solamente se sono valide:

$$\overline{H}_0 \gg \overline{W}, \quad \overline{\Delta H_0} \gg \overline{W}. \quad (6.2)$$

Queste condizioni garantiscono che anche l'hamiltoniano perturbato abbia spettro discreto come quello imperturbato. Infatti eventuali ulteriori livelli energetici, la cui degenerazione è rimossa

dalla perturbazione, per le condizioni richieste si separeranno per energie piccole rispetto a quelle del sistema imperturbato.

Lo stato imperturbato, come si è già detto, è di soluzione nota, fornita dall'equazione:

$$\hat{H}_0 |n\rangle = |n\rangle h(n), \quad (6.3)$$

dove  $|n\rangle$  è un autoket di autovalore  $h(n)$ . Siccome  $\hat{H}_0$  è autoaggiunto e ha spettro discreto tutti i  $|n\rangle$  sono ortogonali e per il principio di completezza si assume che formino una base.

Lo stato del sistema perturbato è determinato dalla soluzione del problema agli autovalori dell'operatore (6.1):

$$\hat{H} |n_p, p\rangle = |n_p, p\rangle h(n_p, p), \quad (6.4)$$

dove  $|n_p, p\rangle$  è un autoket di autovalore  $h(n_p, p)$ ,  $n_p$  rappresenta un indice che caratterizza l'autoket perturbato e  $p$  indica che risolve l'equazione di Schrödinger perturbata.

Siccome è richiesto che la perturbazione sia piccola si suppone che autoket e autovalori perturbati siano esprimibili come una serie di potenze dell'energia di perturbazione

$$|n_p, p\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |n_p, k\rangle = |n_p, 0\rangle + |n_p, 1\rangle + |n_p, 2\rangle \dots, \quad (6.5)$$

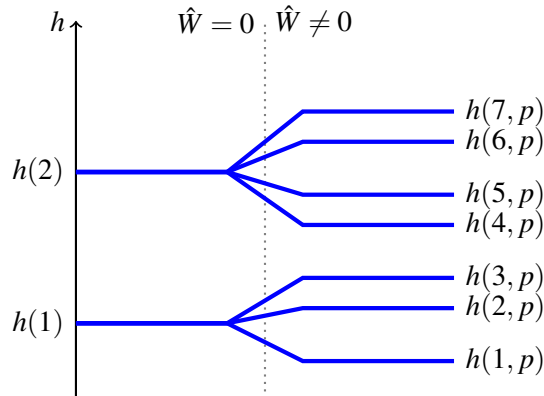
$$h(n_p, p) = \sum_{k=0}^{\infty} h(n_p, k) = h(n_p, 0) + h(n_p, 1) + h(n_p, 2) + \dots, \quad (6.6)$$

dove  $|n_p, k\rangle$ ,  $h(n_p, k)$  sono di ordine  $O(\bar{W}^k)$ .

Va ora osservato che se si considera il limite fittizio<sup>1</sup> in cui la perturbazione viene eliminata dal sistema allora gli autoket perturbati (6.5) e gli autovalori perturbati (6.6) si riducono a quelli imperturbati. Inoltre in questo caso le serie di potenze si riducono al solo termine di ordine zero:

$$\begin{aligned} |n_p, p\rangle &= |n_p, 0\rangle \longrightarrow |i\rangle, \\ h(n_p, p) &= h(n_p, 0) \longrightarrow h(i). \end{aligned}$$

Si osservi che più autoket e autovalori perturbati differenti (potendo avere identici termini di ordine 0) possono degenerare, in assenza di perturbazione, in un unico autoket e autovalore imperturbato.



<sup>1</sup>Fittizio poiché non sempre fisicamente realizzabile.

### 6.1.1 Calcolo degli stati perturbati

Si vuole ottenere ora un metodo operativo per determinare i termini delle serie che esprimono gli autoket e gli autovalori perturbati.

Per procedere nell'analisi del problema perturbato è opportuno introdurre due nuovi operatori. Infatti in generale il problema imperturbato può essere degenere: sia  $A_i$  l'insieme degli autoket imperturbati  $|n\rangle$  che hanno autovalore  $h(i)$ .

**Definizione 6.1.1** Si definisce autoproiettore di  $h(i)$  l'operatore:

$$\hat{P}(i) = \sum_{n \in A_i} |n\rangle \langle n|. \quad (6.7)$$

Questo non è altro che il proiettore ortogonale sull'autospazio di  $h(i)$ .

**Definizione 6.1.2** Si definisce risolvente di  $h(i)$  l'operatore:

$$\hat{D}(i) = \sum_{n \notin A_i} \frac{|n\rangle \langle n|}{h(i) - h(n)}. \quad (6.8)$$

Questi due operatori saranno utili nella risoluzione del problema di Schrödinger perturbato. Per prima cosa è necessario dimostrare una serie di proprietà di questi due operatori.

**Proposizione 6.1.1** Valgono le seguenti proprietà:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \hat{P}(i) &= \hat{P}(i) \hat{H}_0 = h(i) \hat{P}(i), \\ \hat{D}(i) \hat{P}(i) &= \hat{P}(i) \hat{D}(i) = 0, \\ (h(i) \hat{I} - \hat{H}_0) \hat{D}(i) &= \hat{D}(i) (h(i) \hat{I} - \hat{H}_0) = \hat{I} - \hat{P}(i). \end{aligned}$$

*Dimostrazione.* Si osservi che dalle definizioni segue:

$$\hat{H}_0 \hat{P}(i) = \sum_{n \in A_i} \hat{H}_0 |n\rangle \langle n| = \sum_{n \in A_i} |n\rangle h(n) \langle n| = h(i) \sum_{n \in A_i} |n\rangle \langle n| = h(i) \hat{P}(i).$$

Da questa segue il resto della relazione poiché entrambi sono operatori autoaggiunti.

Per dimostrare la seconda relazione è sufficiente far uso delle definizioni:

$$\hat{D}(i) \hat{P}(i) = \sum_{m \notin A_i} \sum_{n \in A_i} |m\rangle \frac{\langle m|n\rangle}{h(i) - h(n)} \langle n| = \sum_{m \notin A_i} \sum_{n \in A_i} |m\rangle \frac{\delta_{m,n}}{h(i) - h(n)} \langle n| = 0.$$

Analogamente si procede per  $\hat{P}(i) \hat{D}(i)$ , dimostrando la seconda relazione.

Per la terza relazione dalle definizioni si ha:

$$\begin{aligned} (h(i) \hat{I} - \hat{H}_0) \hat{D}(i) &= \sum_{n \notin A_i} (h(i) \hat{I} - \hat{H}_0) \frac{|n\rangle \langle n|}{h(i) - h(n)} = \sum_{n \notin A_i} |n\rangle \frac{h(i) - h(n)}{h(i) - h(n)} \langle n| \\ &= \sum_{n \notin A_i} |n\rangle \langle n| = \sum_n |n\rangle \langle n| - \sum_{n \in A_i} |n\rangle \langle n| = \hat{I} - \hat{P}(i). \end{aligned}$$

Da questa, usando il fatto che  $\hat{H}_0$  e  $\hat{D}(i)$  sono autoaggiunti, si dimostra il resto della terza relazione. ■

Note queste proprietà si può ottenere la formula generale che consente di risolvere il problema agli autovalori perturbati. Da adesso in poi si fissa  $n_p$  e  $i$  in maniera tale che  $h(n_p, 0) = h(i)$  e si ometteranno questi nella notazione degli operatori. Inoltre si definisce  $w(n_p, p) = h(n_p, p) - h(n_p, 0) = h(n_p, 1) + h(n_p, 2) + \dots$ .

**Teorema 6.1.2** Il problema di Schrödinger perturbato è riconducibile alla risoluzione delle seguenti equazioni operatoriali:

$$\hat{P}(\hat{W} + \hat{W} \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{D}(\hat{W} - \hat{I}w)]^n \hat{D}\hat{W})\hat{P}|n_p, p\rangle = \hat{P}|n_p, p\rangle w, \quad (6.9)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} [\hat{D}(\hat{W} - \hat{I}w)]^n \hat{D}\hat{W})\hat{P}|n_p, p\rangle = (\hat{I} - \hat{P})|n_p, p\rangle \quad (6.10)$$

Il vantaggio di queste due equazioni è quello di poter essere facilmente adoperate assieme allo sviluppo in serie degli autoket e degli autovalori. Volendo ottenere il problema di Schrödinger approssimato al prim'ordine si inseriscono nelle relazioni del Teorema 6.1.2 i termini perturbativi di ordine 1 e si eliminano tutti i termini dove appaiono termini di ordine superiore:

$$\boxed{\hat{P}(i)\hat{W}\hat{P}(i)|n_p, 0\rangle = |n_p, 0\rangle h(n_p, 1)}. \quad (6.11)$$

Al secondo ordine invece si ottengono le due seguenti equazioni:

$$\boxed{\hat{P}(i)(\hat{W} + \hat{W}\hat{D}(i)\hat{W})\hat{P}(i)(|n_p, 0\rangle + \hat{P}(i)|n_p, 1\rangle) = (|n_p, 0\rangle + \hat{P}(i)|n_p, 1\rangle)(h(n_p, 1) + h(n_p, 2))}, \quad (6.12)$$

$$\boxed{(\hat{I} - \hat{P}(i))|n_p, 1\rangle = \hat{D}(i)\hat{W}|n_p, 0\rangle}. \quad (6.13)$$

*Dimostrazione Teorema 6.1.2.* Si vogliono ricavare le relazioni del Teorema 6.1.2 dall'equazione di Schrödinger:

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0 + \hat{W}]|n_p, p\rangle &= |n_p, p\rangle h(n_p, p) = |n_p, p\rangle (h(i) - w(n_p, p)) \\ \implies [\hat{H}_0 + \hat{W} - \hat{I}(h(i) - w(n_p, p))]|n_p, p\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Utilizzando le proprietà dell'operatore  $\hat{D}$  (per cui  $\hat{D}(\hat{H}_0 + \hat{I}h(i)) = \hat{P} - \hat{I}$ ) e moltiplicando a sinistra l'equazione di Schrödinger per  $\hat{D}$  si ha:

$$[\hat{I} - \hat{P}]|n_p, p\rangle = \hat{D}[\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I}]|n_p, p\rangle. \quad (6.14)$$

Si osservi che, scomponendo  $|n_p, p\rangle$  nell'autospazio di  $h(i)$

$$|n_p, p\rangle = (\hat{P} + \hat{I} - \hat{P})|n_p, p\rangle$$

e inserendo questa nell'equazione precedente, si ottiene:

$$[\hat{I} - \hat{P}]|n_p, p\rangle = \hat{D}[\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I}](\hat{P} + \hat{I} - \hat{P})|n_p, p\rangle.$$

Questa equazione presenta due volte il termine  $\hat{I} - \hat{P}$ , se si sfrutta ricorsivamente questa uguaglianza si ottiene:

$$[\hat{I} - \hat{P}]|n_p, p\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} [\hat{D}(\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I})]^n \hat{P}|n_p, p\rangle.$$



Ricordando la proprietà per cui  $\hat{D}\hat{P} = 0$  si ha l'uguaglianza:  $\hat{D}(\hat{W} - w\hat{I})\hat{P} = \hat{D}\hat{W}\hat{P}$ . Facendo uso di questa, nell'ultima equazione ottenuta, si ha la seconda relazione del Teorema:

$$\begin{aligned} [\hat{I} - \hat{P}] |n_p, p\rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} [\hat{D}(\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I})]^{n-1} \hat{D}\hat{W}\hat{P} |n_p, p\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{D}(\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I})]^n \hat{D}\hat{W}\hat{P} |n_p, p\rangle \end{aligned}$$

A questo punto si moltiplichi l'equazione di Schrödinger per  $\hat{P}$  a sinistra, utilizzando le proprietà di questo operatore (per cui  $\hat{P}(\hat{H}_0 - h(i)) = 0$ ) si ottiene:

$$\hat{P}[\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I}] |n_p, p\rangle = 0.$$

Scomponendo  $|n_p, p\rangle$  nell'autospazio di  $h(i)$  questa diventa:

$$\hat{P}[\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I}](\hat{P} + \hat{I} - \hat{P}) |n_p, p\rangle = 0.$$

Si sostituisca in quest'ultima equazione il termine  $[\hat{I} - \hat{P}] |n_p, p\rangle$  con la sua espressione data dalla serie precedentemente ottenuta:

$$[\hat{P}\hat{W}\hat{P} - w(n_p, p)\hat{P}] |n_p, p\rangle + \hat{P}[\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I}] \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{D}(\hat{W} - w(n_p, p)\hat{I})]^n \hat{D}\hat{W}\hat{P} |n_p, p\rangle = 0$$

Per concludere si osservi che per la proprietà  $\hat{D}\hat{P} = 0$  si ha che  $\hat{D}\hat{P}\hat{W} = \hat{D}\hat{P}(\hat{W} - w\hat{I}) = 0$ , che consente di annullare l'ultimo addendo dell'equazione sopra, così da ottenere la prima relazione:

$$\hat{P}(\hat{W} + \hat{W} \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{D}(\hat{W} - \hat{I}w)]^n \hat{D}\hat{W})\hat{P} |n_p, p\rangle = \hat{P} |n_p, p\rangle w.$$

■

### 6.1.2 Sistemi perturbati non degeneri

I risultati ottenuti dal Teorema 6.1.2 sono di facile utilizzo nel caso in cui gli stati perturbati non degenerano, ossia quando si rimuove la perturbazione. In questo caso l'auto spazio  $h(i)$  contiene un solo autoket perturbato e quindi gli operatori autoproiettore e risolvante si riducono a:

$$\hat{P}(i) = |i\rangle \langle i|, \quad \hat{D}(i) = \sum_{n \neq i} \frac{|n\rangle \langle n|}{h(i) - h(n)}.$$

I termini di ordine 0, degli autoket e autovalori perturbati, sono autovalori e autoket imperturbati. Prendendo  $|i\rangle = |n_p, 0\rangle$  ed esplicitando gli operatori nell'equazione utilizzata per calcolare le perturbazioni al prim'ordine:

$$\begin{aligned} \hat{P}(i)\hat{W}\hat{P}(i) |n_p, 0\rangle &= |i\rangle \langle i| \hat{W} |i\rangle \langle i| |n_p, 0\rangle = |n_p, 0\rangle \langle n_p, 0| \hat{W} |n_p, 0\rangle = |n_p, 0\rangle h(n_p, 1) \\ \implies \boxed{h(n_p, 1) = \langle n_p, 0| \hat{W} |n_p, 0\rangle}. \end{aligned}$$

Al second'ordine è più complessa la trattazione e necessita di più passaggi. Per prima cosa si consideri la prima relazione ottenuta al second'ordine e si diagonalizzi l'operatore a sinistra dell'uguale:

$$\begin{aligned} \hat{P}(i)(\hat{W} + \hat{W}\hat{D}(i)\hat{W})\hat{P}(i)(|n_p, 0\rangle + \hat{P}(i)|n_p, 1\rangle) &= (|n_p, 0\rangle + \hat{P}(i)|n_p, 1\rangle)(h(n_p, 1) + h(n_p, 2)) \\ &= \left[ |i\rangle \langle i| \hat{W} (1 + \sum_{n \neq i} \frac{|n\rangle \langle n|}{h(i) - h(n)} \hat{W}) |i\rangle \langle i| \right] (|n_p, 0\rangle + \hat{P}(i)|n_p, 1\rangle) \\ &= |i\rangle \left[ \langle i| \hat{W} |i\rangle + \sum_{n \neq i} \frac{|\langle i| \hat{W} |n\rangle|^2}{h(i) - h(n)} \right] \langle i| (|n_p, 0\rangle + \hat{P}(i)|n_p, 1\rangle). \end{aligned}$$

Questa scomposizione (ricordando  $|i\rangle = |n_p, 0\rangle$ ) implica che l'autovalore:

$$h(n_p, 1) + h(n_p, 2) = \langle i | \hat{W} | i \rangle + \sum_{n \neq i} \frac{|\langle i | \hat{W} | n \rangle|^2}{h(i) - h(n)} = h(n_p, 1) + \sum_{n \neq i} \frac{|\langle n_p, 0 | \hat{W} | n \rangle|^2}{h(i) - h(n)}$$

$$\Rightarrow h(n_p, 2) = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle n_p, 0 | \hat{W} | n \rangle|^2}{h(i) - h(n)}$$

La diagonalizzazione dell'operatore implica anche che  $|i\rangle = |n_p, 0\rangle + \hat{P}(i) |n_p, 1\rangle$ , come si è già detto però  $|i\rangle = |n_p, 0\rangle$ , per cui  $\hat{P}(i) |n_p, 1\rangle = 0$ . Usando questo fatto nella seconda relazione al second'ordine si ottiene:

$$(\hat{I} - \hat{P}(i)) |n_p, 1\rangle = \hat{D}(i) \hat{W} |n_p, 0\rangle = \sum_{n \neq i} |n\rangle \frac{\langle n | \hat{W} | n_p, 0 \rangle}{h(i) - h(n)}$$

$$\Rightarrow |n_p, 1\rangle = \sum_{n \neq i} |n\rangle \frac{\langle n | \hat{W} | n_p, 0 \rangle}{h(i) - h(n)}.$$

**Proposizione 6.1.3** Il problema di Schrödinger, per perturbazioni di  $\hat{H}_0$  non degenere, è approssimato al secondo ordine da:

$$\begin{aligned} |n_p, 0\rangle &= |i\rangle, \\ h(n_p, 0) &= h(i), \\ |n_p, 1\rangle &= \sum_{n \neq i} |n\rangle \frac{\langle n | \hat{W} | n_p, 0 \rangle}{h(i) - h(n)}, \\ h(n_p, 1) &= \langle n_p, 0 | \hat{W} | n_p, 0 \rangle, \\ h(n_p, 2) &= \sum_{n \neq i} \frac{|\langle n_p, 0 | \hat{W} | n \rangle|^2}{h(i) - h(n)}. \end{aligned}$$

Dove si sono indicati  $|i\rangle$ ,  $h(i)$  rispettivamente autoket e autovalore imperturbati e  $|n_p, k\rangle$ ,  $h(n_p, k)$  rispettivamente autoket e autovalore perturbati di ordine  $k$ .



## Bibliografia

Libri

Articoli