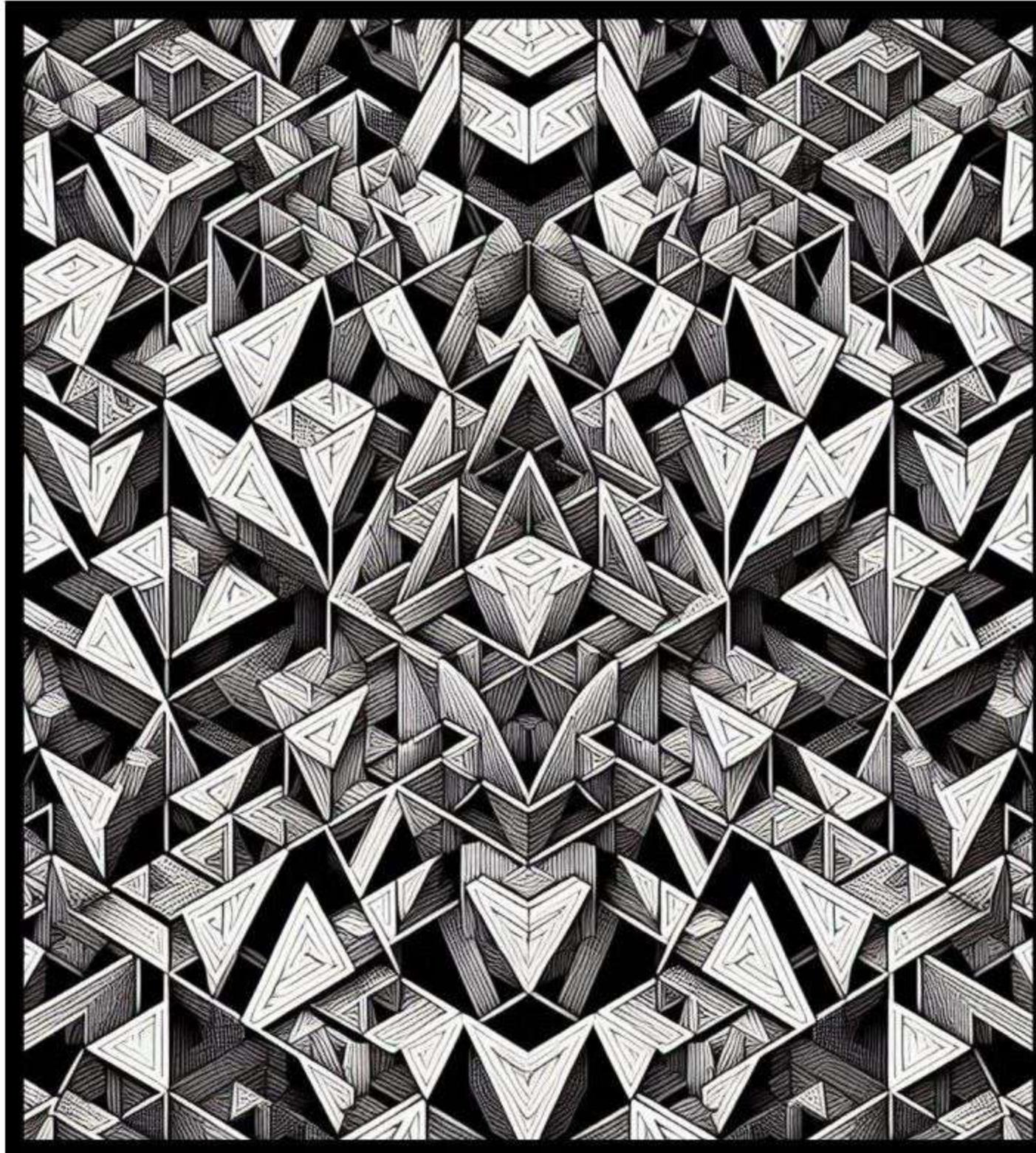


INTRODUZIONE ALLA MECCANICA QUANTISTICA



DI LERNAIA GIULIO

Indice

1 Meccanica Ondulatoria	9
1.1 La duale natura della materia	9
1.1.1 Esperimento della doppia fenditura	9
1.1.2 Dualità Onda - particella	11
1.1.3 La funzione d'onda	12
1.1.4 Principio di Sovrapposizione	13
1.2 Particelle e Onde di Materia	13
1.2.1 Onde di Materia	13
1.2.2 L'equazione di Schrödinger	14
1.2.3 Princípio della decomposizione spettrale per una funzione d'onda	15
1.2.4 Equazione di Schrödinger Indipendente dal Tempo	16
1.2.5 Particella Libera	16
1.3 Pacchetti d'onda	18
1.3.1 Forma di un Pacchetto d'Onda ad un tempo fissato	18
1.3.2 Princípio d'Indeterminazione di Heisenberg	20
1.3.3 Evoluzione di un Pacchetto d'Onda	21
1.4 Comportamento Di un Pacchetto d'Onda In Presenza Di Un Potenziale	22
1.4.1 Conservazione della probabilità	22
1.4.2 Regioni a potenziale costante	24
1.4.3 Potenziale a Gradino	26
1.4.4 Barriera di Potenziale (Effetto Tunnel)	29
1.4.5 Buca di Potenziale dalle Pareti Infinitamente Grandi	30
1.4.6 Buca di Potenziale Limitata	32
1.4.7 Potenziale a Funzione Delta	35
1.4.8 Comportamento di un Pacchetto d'Onda in un Potenziale a Gradini	37
2 Formulazione Generale Della Meccanica Quantistica	41
2.1 Introduzione	41
2.2 Spazio degli stati. Notazione di Dirac	41
2.2.1 Stati di un sistema	41
2.2.2 Prodotto Interno	41
2.2.3 Vettori "Bra" e "Ket"	42
2.3 Base dello spazio degli stati	43

2.3.1	Prodotto Scalare in termini delle componenti	44
2.3.2	Base di uno spazio di Hilbert per elementi che non appartengono allo spazio stesso	44
2.4	Operatori Lineari e Osservabili	47
2.4.1	Operazioni sugli operatori lineari	48
2.5	Autofunzioni e Autovalori	49
2.6	Operatori Auto-aggiunti	50
2.6.1	Proprietà delle Matrici Auto-aggiunte	50
2.6.2	Proprietà degli Operatori Auto-aggiunti	51
2.6.3	Esempi di Operatore Auto-aggiunto	52
2.6.4	Operatore Posizione	52
2.6.5	Operatore Momento	53
2.6.6	Operatore di Energia	54
2.7	Misurazioni	56
2.7.1	Valore di Aspettazione	57
2.8	Relazioni di Commutazione	59
2.8.1	Principio d'indeterminazione di Heisenberg	60
2.9	Proprietà dell'equazione di Schrödinger	61
2.9.1	Evoluzione degli stati nel tempo	61
2.9.2	Conservazione della probabilità	62
2.9.3	Evoluzione del valore medio di un osservabile	62
2.9.4	Teorema di Ehrenfest	63
2.10	Sistemi Conservativi	64
2.10.1	Stati Stazionari	66
2.10.2	Costanti del Moto	66
2.11	Notazione di Heisenberg per l'evoluzione degli stati	67
2.12	Esempi ed Esercizi	68
2.12.1	Esercizio 1	68
2.12.2	Esercizio 2: Expanding Box	71
2.12.3	Esercizio 3: Rotatore piano	72
2.12.4	Esercizio 4: Buca infinita in 3D	73
2.12.5	Esercizio 5: Buca infinita in 2D	74
2.12.6	Esercizio 6	76
2.12.7	Esercizio 7	78
2.12.8	Esercizio 8: Notazione di Heisenberg	80
3	Sistemi Semplici	83
3.1	Momento Angolare Orbitale	83
3.1.1	Momento Angolare Totale	85
3.1.2	Funzioni armoniche sferiche	86
3.2	Momento angolare in un potenziale centrale	89

3.2.1	Le armoniche sferiche come autofunzioni per il problema del potenziale centrale	90
3.2.2	Interazioni di due punti materiali in un potenziale centrale	93
3.3	L'atomo di Idrogeno	94
3.3.1	Il modello di Bohr	95
3.3.2	Descrizione Quantistica dell'atomo d'idrogeno	95
3.4	Oscillatore Armonico in 1D	103
3.4.1	Teoria pre-quantistica Bohr-Sommerfeld	103
3.4.2	Trattazione quantistica dell'oscillatore armonico	104
3.5	Oscillatore armonico accoppiato	111
3.5.1	Oscillatore armonico in un campo elettrico costante	113
3.6	Moto di una particella carica in un campo elettromagnetico	115
3.6.1	Descrizione classica di una particella in un campo	115
3.6.2	Descrizione quantistica di una particella in un campo	116
3.6.3	Particella in campo magnetico costante	117
3.6.4	Effetto Zeemann	119
3.6.5	Livelli di Landau	120
3.7	Esempi ed Esercizi	123
3.7.1	Esercizio 1: Rotatore rigido	123
3.7.2	Esercizio 2	123
3.7.3	Esercizio 3	123
3.7.4	Esercizio 4: Effetto Kasimir	124
3.7.5	Esercizio 5	126
3.7.6	Esercizio 6	127
3.7.7	Esecizio 7	128
4	Spin, Momento Angolare e Particelle Identiche	131
4.1	Teoria generale del momento angolare	131
4.1.1	Operatori J_+ e J_-	132
4.1.2	Spettro di \mathbf{J}^2 e J_z	133
4.1.3	La base degli stati	135
4.1.4	Rappresentazione matriciale degli operatori di momento angolare	137
4.2	Spin 1/2 di una particella	139
4.2.1	Scoperta dello spin: esperimento di Stern-Gerlach	139
4.2.2	Spinori, operatori di spin e matrici di Pauli	141
4.2.3	Relazione tra uno spinore e la direzione dello spin	143
4.2.4	Precessione dello spin in un campo magnetico: Precessore di Larmor	144
4.3	Esempi ed Esercizi per lo spin di una particella	146
4.3.1	Esercizio 1	146
4.3.2	Esercizio 2	148
4.3.3	Esercizio 3	148
4.3.4	Esercizio 4: Particelle con spin 1	150

4.3.5 Esercizio 5	151
4.4 Sistemi a due livelli	153
4.4.1 Hamiltoniana in due stati	153
4.4.2 Soluzioni stazionarie	154
4.4.3 Oscillazione del sistema tra due stati imperturbati: Formula di Rabi	157
4.4.4 Perturbazione per un potenziale dipendente dal tempo	159
4.4.5 Esempio di Sistema a due Livelli	159
4.4.6 La molecola di ammoniaca NH_3 come sistema a due stati	161
4.4.7 Ione di idrogeno H_2^+ come sistema a due livelli	165
4.5 Composizione dei momenti angolari	167
4.5.1 Prodotto tensoriale tra ket e spazi di Hilbert	167
4.5.2 Prodotto tensoriale di operatori	168
4.5.3 Somma di momenti angolari arbitrari	169
4.5.4 Riduzione del problema	169
4.5.5 Base in $\tilde{\mathcal{E}}$	170
4.5.6 Valori permessi di j e m	170
4.5.7 Accenno sui Coefficienti di Clebsch-Gordan	172
4.5.8 Esempio: particelle di spin 1/2	173
4.6 Particelle identiche	174
4.6.1 Particelle identiche in meccanica classica	174
4.6.2 Particelle identiche in meccanica quantistica	175
4.6.3 Postulato d'indistinguibilità	175
4.6.4 Atomo di Elio	176
4.6.5 Princípio di esclusione di Pauli	179
4.6.6 Esempio: Problema dello scattering	179
4.7 Esercizi ed Esempi	181
4.7.1 Esercizio 1	181
4.7.2 Esercizio 2	184
4.7.3 Esercizio 3	185
4.7.4 Esercizio 4	186
4.7.5 Esercizio 5	186
4.7.6 Esercizio 6	187
4.7.7 Esercizio 7	188
5 Teoria delle Perturbazioni	191
5.1 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo	191
5.1.1 Correzioni al primo ordine $\mathcal{O}(\lambda)$	193
5.1.2 Correzioni al secondo ordine $\mathcal{O}(\lambda^2)$	194
5.1.3 Il coefficiente C_{nn}^1	195
5.2 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo degeneri	196
5.2.1 Correzioni al primo ordine $\mathcal{O}(\lambda)$	198

5.3	Effetto Stark - Atomo d'idrogeno in un campo elettrico costante	198
5.3.1	Sistema imperturbato	199
5.3.2	Potenziale	199
5.3.3	Effetto Stark nello stato fondamentale	199
5.3.4	Effetto Stark negli stati eccitati dell'idrogeno	200
5.4	Forze di Van der Waals per due atomi d'idrogeno	201
5.4.1	Hamiltoniana delle interazione elettrostatiche	202
5.4.2	Correzioni al primo ordine $\mathcal{O}(E)$ per lo stato fondamentale	203
5.4.3	Correzioni al secondo ordine $\mathcal{O}(E)$ per lo stato fondamentale	203
5.5	Struttura fine dell'atomo d'idrogeno	203
5.5.1	Ripasso sull'atomo d'idrogeno	203
5.5.2	L'equazione di Pauli	206
5.5.3	L'equazione di Dirac	209
5.5.4	Calcolo delle correzioni delle energie	211
5.6	Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo	215
5.6.1	Potenziali dipendenti dal tempo: Formalismo generale	215
5.6.2	Soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger	216
5.6.3	Equazioni della perturbazione	217
5.6.4	Soluzioni al primo ordine $\mathcal{O}(\lambda)$	217
5.6.5	La probabilità di transizione $\mathcal{P}_{if}(t)$	218
5.7	Perturbazioni costanti (o sinusoidali)	219
5.7.1	Natura della risonanza per la probabilità di transizione	220
5.7.2	Indeterminazione tempo-energia	221
5.7.3	Limiti dell'approssimazione di risonanza	221
5.7.4	Interazione di un atomo con un'onda elettromagnetica	222
5.7.5	Transizioni di stato nello spettro continuo: densità di stati	226
5.8	Stati Metastabili - Perturbazioni Casuali	229
5.8.1	Decadimenti effetto tunnel	229
5.8.2	Descrizione del processo per un atomo	229
5.8.3	Spessore delle righe spettrali nel continuo	233
5.9	Teoria quantistica della radiazione	234
5.9.1	Campo elettromagnetico classico	234
5.9.2	Quantizzazione della radiazione degli oscillatori armonici	236
5.9.3	Energia degli stati	237
5.9.4	Emissione Spontanea	238
5.10	Simmetria e leggi di conservazione	243
5.10.1	Simmetrie in meccanica quantistica	243
5.10.2	Leggi di conservazione	245
5.10.3	Rotazioni	247
5.11	Esempi ed Esercizi	249

INDICE

CAPITOLO 1

Meccanica Ondulatoria

1.1 La duale natura della materia

1.1.1 Esperimento della doppia fenditura

Immaginiamo di condurre un esperimento in cui abbiamo uno spara palline posto difronte ad una parete e tra la parere e il macchinario è posto un separatore con due fessure. Lo spara palline mantiene un certo rateo di fuoco e ruotando su un asse sparge le pallottole su un area angolare molto ampia. Ci aspettiamo che alcune di queste palline passino attraverso le fessure, dunque posto un rilevatore sulla parete opposta al macchinario ed identificata una regione in cui le palline collidono contro il muro, possiamo domandarci quali sia la probabilità che una pallina colpisca una certa area della superficie complessiva che possiamo indicare come Δx . Per rispondere a tale domanda costruiamo una distribuzione di probabilità misurando le frequenze relative in un determinato arco di tempo rispetto all'area d'impatto. Ora ipotizziamo che le palline siano indistruttibili e che costituiscano un blocco indivisibile; ovvero se il ritmo con cui spara la macchina diminuisce di molto avremo che in ogni istante di tempo o il muro non viene colpito oppure arriva un solo proiettile. Inoltre la dimensione dei blocchi non dipendono dal rateo di fuoco della spara palline. Dunque possiamo dire che in ogni istante di tempo la dimensione dei blocchi è costante e questi sono distinti tra loro. Ripetendo l'esperimento costruiamo una distribuzione di probabilità P_{12} il cui valore è dato rispetto alla posizione lungo x . Tale probabilità racchiude sia l'informazione che un proiettile possa passare dal foro 1 che dal foro 2.

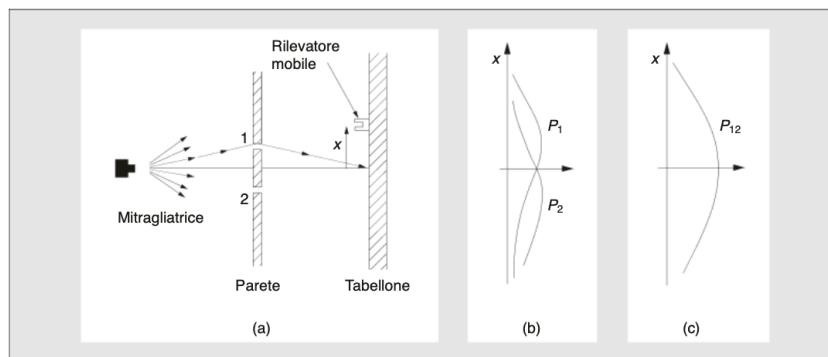


Figura 1.1

Avremo che la probabilità P_{12} aumenta avvicinandosi a $x = 0$ e diminuisce al suo aumentare. Il fatto che la probabilità sia massima nel centro è dovuto al fatto che se chiudiamo per esempio il foro 2 e costruiamo la distribuzione di probabilità P_1 ripetendo l'esperimento, avremo che questa è massima nel punto in cui lo spara pallina mira nel centro della fenditura. Analogamente possiamo definire nello stesso modo chiudendo il foro 1 la probabilità P_2 . Confrontando le figure 1.1.b e 1.1.c si conclude che

$$P_{12} = P_1 + P_2 \quad (1.1)$$

Possiamo affermare che la probabilità osservata con entrambe le fenditure è data dalla somma delle singole probabilità quando una delle due è chiusa. Quando osserviamo una condizione di questo tipo diciamo che **non è presente interferenza**.

Esperimento con Onde

Ipotizziamo ora di fare lo stesso esperimento, ma anzichè utilizzare delle palline usiamo un conteggio d'acqua separato da una parete con due fenditure. A una delle due estremità della scatola in posizione opposta al separatore è posto un motore che produce onde circolari. Per semplificare l'esperimento concettuale ipotizziamo che la parete della scatola, opposta la generatrice di onde sia un perfetto assorbitore; solidarmente alla parete poniamo un rilevatore che misura l'intensità del moto ondoso.

Il rilevatore registra una grandezza che è proporzionale all'energia dell'onda o piuttosto all'energia che giunge al rilevatore.

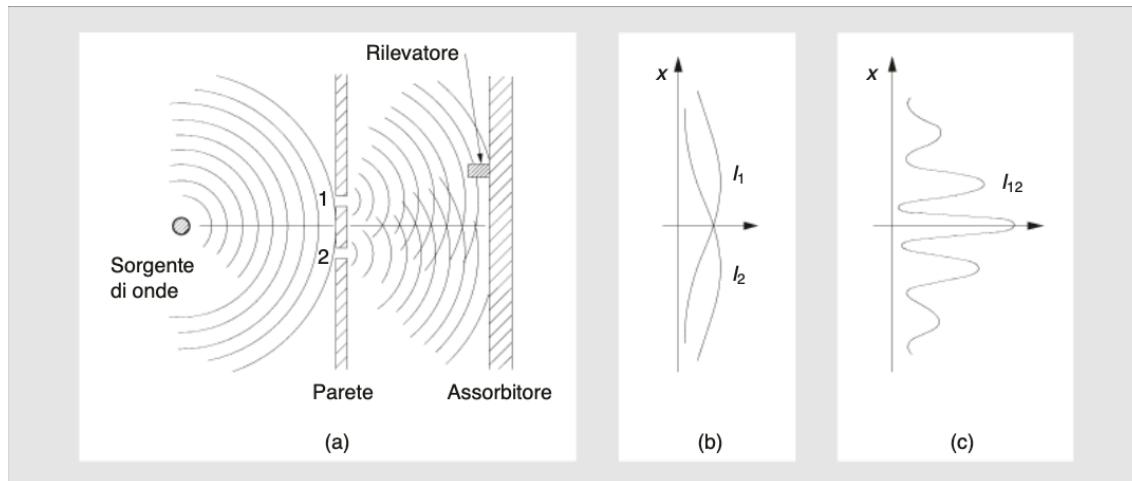


Figura 1.2

Misurando l'intensità dell'onda per diversi valori di x (mantenedo costante il moto della sorgente delle onde), si ottiene una curva come quella in figura 1.2.c che identifichiamo come I_{12} . L'onda originale prodotta dalla sorgente, viene difratta attraverso i fori della parete di mezzo e dunque vengono generate nuove onde circolari con punto di diffusione coincidente con quello dei fori. Chiudendo un foro alla volta come fatto nell'esperimento delle palline si ottengono le singole distribuzioni d'intensità rispetto a x date da I_1 e I_2 e rappresentante in figura 1.2.b. L'intensità

osservata quando i due fori sono aperti non coincide con la somma delle singole intensità date da uno dei due fori chiusi. In questo caso diciamo che c'è **interferenza** tra le due onde. Dove la curva I_{12} ha i suoi massimi diremo che le due onde sono in fase e i picchi delle onde si sommano, dando luogo a una grande intensità. In tali punti l'interferenza è di tipo costruttivo tra le due onde. Un interferenza di questo tipo è possibile in tutti i punti dove la differenza delle distanza del rilevatore dai due fori è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda.

Nei punti in cui le onde arrivano al rilevatore con una differenza di fase di π , queste si dicono fuori fase e hanno un interferenza di tipo distruttivo, e l'intensità dell'onda ne risulta diminuita. I valori più bassi in figura 1.2.c di I_{12} avvengono in quei punti dove c'è interferenza distruttiva tra le onde. Si può dimostrare che i luoghi in cui I_{12} è minima è nei punti in cui la distanza del rilevatore dal foro 1 differisce dalla distanza dal foro 2 di un numero dispari di lunghezze d'onda.

L'intensità registrata dal rilevatore per le onde provenienti da un singolo foro sono proporzionali a

$$I_i \simeq |h_i|^2 \quad (1.2)$$

dove

$$h_i = h_i e^{i\omega t} \quad (1.3)$$

dove il termine $h_i \in \mathbb{C}$. L'intensità rilevata a fenditure entrambe aperte sarà proporzionale a

$$I_{12} \simeq |h_1 + h_2|^2 \quad (1.4)$$

sviluppando il termine si avrà che

$$I_{12} \simeq |h_1|^2 + |h_2|^2 + 2\operatorname{Re}(h_1 \overline{h_2}) \quad (1.5)$$

L'equazione I_{12} ci dice che $I_{12} \neq I_1 + I_2$ in quanto compare un termine aggiuntivo che descrive il fenomeno d'interferenza.

1.1.2 Dualità Onda - particella

Quanto discusso nei punti precedenti anche se rappresentato da esperimenti concettuali descrive quella che è la duale natura della luce. Come sappiamo dalla fisica classica la luce è un'onda elettromagnetica e come tale viene descritta dall'equazione dell'onda monocromatica

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} \quad (1.6)$$

e la sua intensità è data da

$$I \simeq |\psi(x, t)|^2 \quad (1.7)$$

ma si comporta anche come una particella priva di massa, ovvero i fotoni. I medesimi risultati valgono anche nel caso di particelle con massa come gli elettroni.

DESCRIVERE ESPERIMENTO CON ELETTRONI (AGGIUNGERE)

1.1.3 La funzione d'onda

La meccanica quantistica è una teoria probabilistica, ovvero si rinuncia all'assunzione della meccanica classica in cui l'evoluzione di un sistema è determinata a priori nel momento in cui si conoscono le leggi del moto e le condizioni iniziali di posizione e velocità. Invece si assume che la natura del comportamento di un sistema sia del tutto probabilistica. La meccanica quantistica può determinare solo probabilisticamente la posizione di una particella nello spazio, ma non può assicurarlo in modo deterministicamente come nel caso della meccanica classica. Infatti si ha una natura indeterministica dei risultati dovuta alla natura intrinsecamente probabilistica della teoria su cui la meccanica quantistica è costruita.

Per un onda di materia la densità di probabilità è associata all'intensità con cui si misura l'energia trasportata dall'onda in un punto dello spazio in un tempo fissato t_0 , ovvero

$$P(x) = I(x) = |\psi(x, t_0)|^2 \quad (1.8)$$

Il termine a destra dell'equazione (1.8) prende il nome di **ampiezza di probabilità**. Dalla densità di probabilità, è possibile calcolare la probabilità effettiva moltiplicandola per il volume: la probabilità che una particella si trova in un volume infinitesimo dV con centro in un punto \mathbf{x} è data da $P(\mathbf{x}, t)dV$.

Nel caso in cui consideriamo il volume esteso la probabilità sarà espressa dall'integrale

$$P(\mathbf{x}) = \int_V |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 dV \quad (1.9)$$

Poichè la funzione deve stare in un qualche posto è necessario che

$$\int_V |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 dV = 1 \quad (1.10)$$

dunque la funzione d'onda $\psi(\mathbf{x}, t)$ non può essere una funzione qualsiasi, ma deve appartenere all'insieme $L^2(\mathbb{R}^3)$ che è uno spazio di Hilbert. La condizione posta dall'equazione (1.10) ci dice che la probabilità è **normalizzata**. Nel caso in cui si abbia una funzione d'onda per cui

$$\int_{\mathbb{R}^3} dV |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = N < +\infty$$

la funzione d'onda è normalizzabile costruendo una funzione d'onda

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi(\mathbf{x}, t)$$

Notare che una funzione d'onda è normalizzabile solo se $\psi(\mathbf{x}, t) \rightarrow 0$ abbastanza rapidamente per $\mathbf{x} \rightarrow \infty$.

Una proprietà utile delle funzioni d'onda è data dal risultato che se due funzioni differiscono tra loro per una costante, la fase complessa che li lega fa sì che descrivano lo stesso stato

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{i\alpha} \psi(\mathbf{x}, t)$$

per una qualsiasi costante $\alpha \in \mathbb{R}$. In particolare la distribuzione di probabilità rimane invariata. Combinando la condizione di normalizzazione e la non unicità della fase, possiamo pensare agli stati di un sistema come un insieme quoziente formato da funzioni complesse normalizzabili che soddisfano la relazione di equivalenza

$$\varphi(\mathbf{x}, t) \sim \psi(\mathbf{x}, t) \iff \psi(\mathbf{x}, t) = \lambda\varphi(\mathbf{x}, t) = \varphi(\mathbf{x}, t) \quad (1.11)$$

dove $\lambda \in \mathbb{C}$ e $\lambda \neq 0$. Dove le funzioni $\lambda\psi(\mathbf{x}, t)$ e $\psi(\mathbf{x}, t)$ descrivono lo stesso stato fisico.

1.1.4 Principio di Sovrapposizione

L'insieme delle funzioni d'onda dato da $L^2(\mathbb{R}^3)$ è uno spazio di Hilbert e dunque uno spazio vettoriale dotato di prodotto interno. Dunque dati due elementi $\psi_1(\mathbf{x}, t), \psi_2(\mathbf{x}, t) \in L^2(\mathbb{R}^3)$ che rappresentano due stati del sistema deve esiste anche lo stato

$$\psi_3(\mathbf{x}, t) = \alpha\psi_1(\mathbf{x}, t) + \beta\psi_2(\mathbf{x}, t) \quad (1.12)$$

per ogni $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$. Tale proprietà prende il nome di **principio di sovrapposizione**.

Il principio di sovrapposizione ha importanti conseguenze fisiche. Supponiamo che a un tempo t_0 si ha una particella localizzata in prossimità di un punto \mathbf{X} . In accordo con quanto discusso fin'ora la sua posizione sarà descritta dalla funzione d'onda Gaussiana

$$\psi(\mathbf{x}, t_0) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-a(\mathbf{x}-\mathbf{X})^2}$$

Se applichiamo il principio di sovrapposizione (1.12) avremo che

$$\psi(\mathbf{x}, t_0) = \frac{1}{\sqrt{N'}} \left(e^{-a(\mathbf{x}-\mathbf{X}_1)^2} + e^{-a(\mathbf{x}-\mathbf{X}_2)^2} \right)$$

per due posizioni arbitrarie \mathbf{X}_1 e \mathbf{X}_2 . L'interpretazione di tale equazione ci dice che in qualche modo la particella si è divisa in due e si trova contemporaneamente nei dintorni di \mathbf{X}_1 e \mathbf{X}_2 . Dato che una particella è indivisibile tale risultato è più interpretabile nel dire che percorre due cammini o più differenti tra loro simultaneamente.

1.2 Particelle e Onde di Materia

1.2.1 Onde di Materia

Nel 1923 De Broglie formula l'ipotesi che le particelle di materia, come i fotoni, possono avere l'aspetto delle onde. Tale ipotesi viene concepita dallo studio di come gli atomi emettono o assorbono energia (radiazione EM), osservando sperimentale che lo spettro atomico è discreto, ovvero è costituito da righe spaziate tra loro. Un atomo assorbe o emette fotoni solo a determinate frequenze. Tale risultato è facilmente interpretabile nel momento in cui si ipotizza che l'energia degli atomi è quantizzata, ovvero l'informazione viene ricevuta in pacchetti di energia che possono assumere

solo valori discreti. L'assorbimento o emissione di fotoni fa sì che l'energia compia un salto da E_i a E_j tra i livelli di energia permessi. La conservazione dell'energia implica che la frequenza ν_{ij} di un fotone che genera un salto deve soddisfare la relazione

$$h\nu_{ij} = |E_i - E_j| \quad (1.13)$$

dove il termine "h" prende il nome di **costante di Planck**.

Per una particelle di materia di energia E e quantità di moto \mathbf{p} , un'onda che possiede una frequenza angolare $\nu = 2\pi\omega$ e un vettore d'onda \mathbf{k} valgono le seguenti relazioni

$$\begin{cases} E = h\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{cases} \quad (1.14)$$

e la lunghezza d'onda è data dall'equazione

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{h}{|\mathbf{p}|} \quad (1.15)$$

1.2.2 L'equazione di Schrödinger

La funzione d'onda $\psi(\mathbf{x}, t)$ ci fornisce l'informazione sullo stato del sistema. Vogliamo ora capire come questo stato evolva nel tempo. Per studiarne il comportamento introduciamo l'equazione di Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (1.16)$$

dove la costante \hbar prende il nome di **costante di Planck ridotta**. Il suo valore è

$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

In meccanica quantistica l'unità di energia che si utilizza è l'elettronvolt (eV), che è definito dall'energia cinetica che un elettrone assume quando accelerato da una differenza di potenziale di 1 Volt. Abbiamo che $1 \text{ eV} \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ e dunque

$$\hbar = 6,58 \times 10^{-16} \text{ eVs}$$

In meccanica quantistica l'equazione di Schrödinger assume il significato che $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ha nella meccanica classica.

La Hamiltoniana

Il termine \hat{H} prende il nome di Hamiltoniana e diverse sue scelte descrivono diversi sistemi fisici. Il cappuccio sulla H , sta ad indicare che nel contesto della meccanica quantistica viene inteso come un operatore che agisce sullo spazio delle funzioni $L^2(\mathbb{R}^3)$. Dato un potenziale $V(\mathbf{x})$ e assumendo che

le particelle non si muovano a velocità relativistiche nello spazio la Hamiltoniana assume la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \quad (1.17)$$

che è un operatore differenziale. Ovvero prende in pasto una funzione $\psi(\mathbf{x}, t)$ e restituisce un'altra funzione dopo averla differenziata utilizzando l'operatore ∇^2 .

Nel nostro caso la Hamiltonina del sistema coincide con l'energia totale del sistema, ovvero

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

L'equazione ottenuta in (1.17) è data dal fatto che possiamo pensare alla quantità di moto come ad un operatore differenziale

$$p \rightarrow -i\hbar\nabla$$

1.2.3 Principio della decomposizione spettrale per una funzione d'onda

Ipotizziamo di misurare di effettuare una misura al tempo t_0 allora la funzione d'onda $\psi(\mathbf{x}, t_0)$ è soluzione dell'equazione (1.16) e vale

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t_0) = V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t_0)$$

essendo \hat{H} un operatore differenziale autoaggiunto definito sullo spazio di Hilbert $L^2(\mathbb{R}^3)$ possiamo applicare il teorema della decomposizione spettrale. Per un operatore di questo tipo si hanno un numero discreto (e numerabile) di autovalori, il cui insieme corrisponde alla regione classica in cui il moto è limitato (nei punti in cui l'energia cinetica è minima si ha inversione), insieme ad uno spettro continuo che contiene tutti quegli autovalori in cui la regione del moto classico non è limitata. Di conseguenza la misura $\psi(\mathbf{x}, t_0)$ può essere scritta come

$$\psi(\mathbf{x}, t_0) = \sum_a c_a \psi_a + \int_{\sigma(a)} dEa(e) \varphi_a \quad (1.18)$$

dove $\sigma(a)$ è l'insieme dello spettro continuo.

Nel caso in cui si ha solo uno spettro discreto si ha che per ogni $\psi(\mathbf{x}, t)$, la probabilità $P(a)$ di trovare un autovalore "a" per la misura al tempo t_0 è data dalla decomposizione di $\psi(\mathbf{x}, t)$ in termini della funzione $\psi_a(\mathbf{x})$

$$\psi(\mathbf{x}, t_0) = \sum_a c_a \psi_a \quad (1.19)$$

Inoltre per una misurazione $\psi(\mathbf{x}, t_0)$ gli unici valori che può assumere devono appartenere all'insieme degli autovalori dello spettro discreto dell'operatore H. Notare che la probabilità deve essere normalizzata e dunque

$$P(a) = \frac{|c_a|^2}{\sum_a |c_a|^2}$$

1.2.4 Equazione di Schrödinger Indipendente dal Tempo

L'equazione di Schrödinger (1.16) è un'equazione alle derivate parziali. Per risolverla consideriamo un assunto in cui la soluzione è esprimibile come due componenti di spazio e tempo separate tra loro.

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{-\omega t} \psi(\mathbf{x}) \quad (1.20)$$

andando a sostituire nell'equazione (1.16), abbiamo che questa assume la forma

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad \text{dove } E = \hbar\omega \quad (1.21)$$

tale equazione prende il nome di *equazione di Schrödinger indipendente dal tempo*. Nelle sezioni successive vedremo che tale equazione ammette autovalori o autostati E , solo per determinati valori. Tali grandezze verranno interpretate come i livelli di energia del sistema.

Soluzioni della forma (1.20) vengono definiti *stati stazionari*. Come visto nel paragrafo precedente (principio di sovrapposizione) tali stati stazionari possono essere scritti come combinazione lineare di diversi stati stazionari e costituiscono una soluzione generale dell'equazione (1.21).

1.2.5 Particella Libera

Consideriamo una particella nello spazio, non soggetta a forze, allora avremo che il potenziale è

$$V(\mathbf{x}, t) = 0$$

dunque l'equazione di Schrödinger può essere espressa come

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (1.22)$$

tale equazione differenziale ha come soluzione la funzione

$$\psi(\mathbf{x}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (1.23)$$

dove A è una costante, \mathbf{k} il numero d'onda. Sostituendo nell'equazione (1.22) questa diventa

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (1.24)$$

dove gli autostati sono delle forme

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

dove applicando la condizione di De Broglie si deve avere che

$$\omega = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} \quad (1.25)$$

che lega momento angolare e numero d'onda tra loro. La soluzione (1.23) rappresenta un'onda piana. Se calcoliamo la distribuzione di probabilità associata avremo che

$$P(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |A|^2$$

e dato che A è una costante, si ha che dato un volume dV con centro in \mathbf{x} , la probabilità di misurare la posizione della particella in tale volume è uguale in tutto lo spazio considerato.

Il principio di sovrapposizione ci dice che una soluzione generale dell'equazione (1.24) è combinazione lineare di funzioni d'onda piane che soddisfano la condizione (1.25). Tale soluzione è data dalla funzione

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d^3 k \quad (1.26)$$

dove $g(\mathbf{k})$ può essere una funzione complessa, a patto che sia sufficientemente regolare affinché la funzione integranda sia integrabile.

L'equazione (1.26) è interpretabile come un **pacchetto d'onda**, dove il contributo di ciascuna onda monocromatica e piana è pesato dalla funzione $g(\mathbf{k})$. Per $t = 0$ la funzione d'onda assume la forma

$$\psi(\mathbf{x}, 0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^3 k \quad (1.27)$$

Si dimostra che la funzione $g(\mathbf{k})$ non è altro che la trasformata di Fourier della funzione $\psi(\mathbf{x}, t)$:

$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{x}, 0) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^3 x \quad (1.28)$$

Significato fisico della funzione $g(\mathbf{k})$

Utilizzando le equazioni di De Broglie abbiamo che $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ dunque è possibile riscrivere la funzione (1.26) rispetto alla quantità di moto come

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - Et)} d^3 p$$

dove

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

di conseguenza la funzione $g(\mathbf{k})$ diventa in funzione di \mathbf{p} e si scrive come

$$g(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{x}, 0) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} d^3 x$$

il cui modulo quadrato esprime la densità di probabilità di misurare un certo momento \mathbf{p} .

Se la distribuzione di probabilità è correttamente normalizzata avremo che

$$\int |g(\mathbf{p})|^2 d^3 p = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, 0)|^2 d^3 x = 1$$

per le proprietà della trasformata di Fourier.

1.3 Pacchetti d'onda

1.3.1 Forma di un Pacchetto d'Onda ad un tempo fissato

Consideriamo una particella libera che si muove in una sola dimensione, ovvero la sua posizione è data $x \in \mathbb{R}$. La forma del pacchetto d'onda è determinata dalla funzione $\psi(\mathbf{x}, 0)$, ovvero dalla misura che effettuiamo in un certo tempo $t = 0$ fissato. Consideriamo che la funzione $|g(k)|$ abbia la forma di una distribuzione Gaussiana.

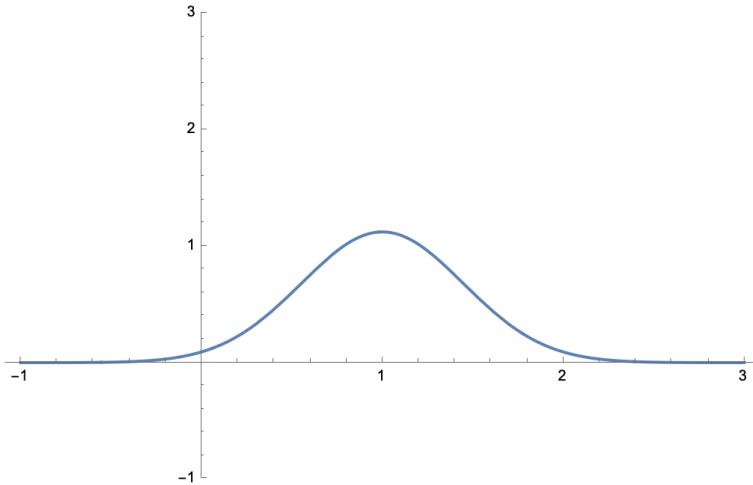


Figura 1.3: Grafico della funzione $g(k)$

dove $g(k)$ ha un punto di massimo per $k = k_0$ che in figura 1.3 coincide con $k_0 = 1$ e inoltre la funzione ha ampiezza Δk (che per esempio coincide con metà della sua ampiezza massima). Per studiare il comportamento del pacchetto d'onda, consideriamo una caso particolare in cui

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{ik_0 x} + \frac{1}{2} e^{i(k_0 - \frac{\Delta k}{2})x} + \frac{1}{2} e^{i(k_0 + \frac{\Delta k}{2})x} \right] \\ &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_0 x} \left[1 + \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x\right) \right] \end{aligned} \quad (1.29)$$

ovvero la funzione d'onda $\psi(x, 0)$ è sovrapposizione di un numero finto di funzioni d'onda con ampiezze 1, $1/2$ e $1/2$, dove la funzione d'onda è stata perturbata in un intorno di k_0 . Osserviamo che la funzione (1.29) è massima per nel punto $x=0$, tale risultato è dato dal fatto che le onde in tale posizione formano un intervento costruttivo. Spostandosi dal punto di massimo la funzione decresce fino a quando non raggiunge un punto di minimo dove l'interferenza distruttiva è massima; tale punto lo si raggiunge quando le onde hanno una differenza di fase di $\pm\pi$. Siccome la funzione (1.29) è una funzione continua, nel passaggio da massimo a minimo esiste sicuramente un punto sull'asse delle ascisse per cui la funzione si annulla, tale punto è dato da $x = \pm\frac{\Delta x}{2}$, dove

$$\Delta x \Delta k = 4\pi \quad (1.30)$$

L'equazione (1.30) ci dimostra che più piccola è l'ampiezza della funzione $g(k)$ e maggiore è Δx

della funzione $\psi(x)$.

Consideriamo la funzione $g(k)$ della forma

$$g(k) = |g(k)| e^{i\alpha(k)}$$

assumiamo che $\alpha(k)$ ammetta derivata prima nell'intervallo $[k_0 - \frac{\Delta k}{2}, k_0 + \frac{\Delta k}{2}]$ allora possiamo sviluppare con Taylor in un intorno di k_0 la funzione $\alpha(k)$

$$\alpha(k) \simeq \alpha(k_0) + \frac{d\alpha}{dk} \Big|_{k=k_0} (k - k_0)$$

sostituendo nell'equazione (1.27) in una sola dimensione si ha

$$\psi(x, 0) \simeq \frac{e^{i[k_0 x + \alpha(k_0)]}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} |g(k)| e^{i(k-k_0)(x-x_0)} dk \quad (1.31)$$

dove il termine $x_0 = -\frac{d\alpha}{dk} \Big|_{k=k_0}$.

Quando $|x - x_0|$ è grande per x fissato, le fasi delle varie funzioni d'onda che formano $\psi(x, 0)$ variano rapidamente nel dominio Δk , e tali onde ti distruggono a vicenda per il fenomeno d'interferenza. Se $x \simeq x_0$, la funzione integrata rispetto a k quasi non ha oscillazione e $|\psi(x, 0)|$ è massima. La posizione $x_M(0) = x_0$ coincide con il centro del pacchetto d'onda. L'integrale (1.27) assume valore massimo (in termini assoluti) quando le onde hanno l'ampiezza massima ($k \simeq k_0$) e hanno interferenza costruttiva.

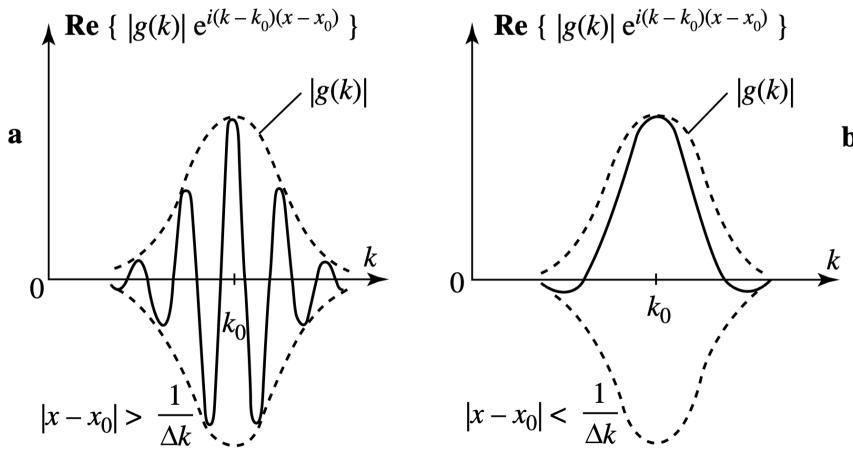


Figura 1.4

Quando x si allontana da x_0 , la funzione $\psi(x, 0)$ decresce. La diminuzione diventa significativa nel momento in cui $e^{i(k-k_0)(x-x_0)}$ compie almeno un'oscillazione per k nel dominio Δk , questo accade quando

$$\Delta k \Delta x \gtrsim 1 \quad (1.32)$$

Tale risultato ci dice che il prodotto $\Delta k \Delta x$ ha un estremo inferiore; il cui valore preciso dipende dalla definizione di Δx e Δk . Una pacchetto d'onda come quello dato dalla funzione (1.27) rappresenta una probabilità, al tempo $t=0$, pressoché nulla per una posizione x , al di fuori dell'intervallo Δx centrato su x_0 .

1.3.2 Principio d'Indeterminazione di Heisenberg

Si è visto che per un'onda piana $e^{i(k_0x - \omega_0 t)}$ si ha che la densità di probabilità è costante in ogni punto dello spazio e in ogni tempo. Tale risultato può essere interpretato con il fatto che Δx assume valore infinito e Δk assume valore nullo. Per k_0 e ω_0 fissati si ha che energia $E_0 = \hbar\omega_0$ e momento $p_0 = \hbar k_0$ sono ben definite. Per un onda piana di questo tipo, la definizione espressa in (1.27) può essere riscritta interpretando $g(k)$ come una funzione delta

$$g(k) = \delta(k - k_0) = \begin{cases} 0 & k \neq k_0 \\ +\infty & k = k_0 \end{cases}$$

dunque possiamo esprimere la funzione (1.27) come

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \delta(k - k_0) e^{i\frac{p}{\hbar}x} dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

e dunque $|\psi(x)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}$ costante; di conseguenza la posizione è completamente indeterminata e la quantità di moto è conosciuta con certezza assoluta.

In termini probabilistici sappiamo che la probabilità di misurare una certa quantità di moto e una certa posizione sono definite dalle grandezze

$$P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx \quad \text{e} \quad P(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} |g(p)|^2 dp$$

dove le grandezze $\psi(x, 0)$ e $g(p)$ sono legate tra loro dalla trasformazione di Fourier. Per tale legame vale il teorema di Plancherel

$$P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |g(p)|^2 dp = P(p)$$

di conseguenza ipotizzando che il valore degli integrali sia C, avremo che al tempo $t = 0$, misureremo una probabilità $dP(x) = \frac{1}{C} |\psi(x, 0)|^2 dx$ che la posizione della particella sia nell'intervallo $[x, x + \Delta x]$ e nello stesso modo per la quantità di moto che p sia nell'intervallo $[p, p + \Delta p]$.

Utilizzando le relazioni di De Broglie sappiamo che $\Delta p = \hbar \Delta k$, dunque possiamo riscrivere (1.32) come

$$\Delta x \Delta p \gtrsim \hbar \quad (1.33)$$

Per una particella il cui stato è definito dal pacchetto d'onda (1.27), sappiamo che la probabilità della sua posizione al tempo $t=0$ è definito solo in una regione Δx con centro x_0 ; la sua posizione è conosciuta con una precisione Δx . Se si misura la quantità di moto allo stesso tempo, il valore $p \in [p_0 - \frac{\Delta p}{2}, p_0 + \frac{\Delta p}{2}]$, dato che $|g(p)|^2$ è nullo al di fuori di questo intervallo, la quantità Δp definisce la precisione con cui conosciamo p.

La relazione (1.33) ci dice che fissato un istante di tempo è impossibile conoscere con precisione arbitraria la misura della posizione e quantità di moto. Quando si raggiunge il limite inferiore dato da (1.33) aumentare la precisione con cui si conosce la posizione (Δx diventa più piccolo) fa sì che la precisione con cui si conosce la quantità di moto diminuisca (Δp diventa grande); e viceversa. La relazione (1.33) prende il nome di **Principio d'indeterminazione di Heisenberg**.

1.3.3 Evoluzione di un Pacchetto d'Onda

Data un'onda piana $e^{i(kx-\omega t)}$ che propaga lungo l'asse Ox con velocità di fase:

$$v_f(k) = \frac{\omega}{k}$$

Nel caso un'onda elettromagnetica che si propaga nel vuoto la sua velocità di fase è costante d è data da $v_f = c$ dove c è la velocità della luce. Per un'onda di questo tipo tutte le onde che costituiscono il pacchetto d'onda si muovono alla stessa velocità, e dunque il pacchetto si muove con la stessa velocità, senza cambiare la sua forma. Nel caso in cui l'onda attraversi mezzi dispersivi, tale risultato non è più vero e la sua velocità di fase è data da

$$v_f(k) = \frac{\hbar k}{2m}$$

Tale equazione ci dice la velocità con cui si propaga la singola onda del pacchetto, ma non la velocità nel pacchetto nel suo complesso, per determinare tale grandezza consideriamo la funzione (1.26)

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk$$

e consideriamo dei coefficienti della forma $g(k) = |g(k)|e^{-i\alpha(k)}$ e riscriviamo la funzione del pacchetto d'onda per un generico periodo t come

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk |g(k)| e^{i(kx - \omega(k)t - \alpha(k))}$$

Vogliamo determinare in quali regioni l'integrale ha un valore diverso da zero, ovvero non si ha interferenza distruttiva per $(x, y) \neq (0, 0)$, e per farlo imponiamo la condizione per cui

$$\frac{d}{dk} [kx - \omega t - \alpha] \approx 0 \tag{1.34}$$

risolvendo otteniamo che

$$x = \frac{d\omega}{dk} t + \frac{d\alpha}{dk} \tag{1.35}$$

dove la grandezza

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

prende il nome di **velocità di gruppo** ed esprime la velocità con cui si propaga il pacchetto d'onda. Per un'onda di materia si ha che

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

dunque la velocità di gruppo del pacchetto è data da

$$v_g = \frac{p}{m}$$

Esempio - Evoluzione di un pacchetto Gaussiano

Consideriamo la funzione d'onda rispetto ai momenti

$$\psi(p) = g(p) = Ce^{-\frac{\alpha(p-p_0)^2}{\hbar^2}} = Ce^{-\alpha k^2} = g(k)$$

La densità di probabilità dell'evoluto temporale della funzione sarà data da

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{C}{\sqrt{\frac{\alpha^2}{\hbar^2} + \frac{t^2}{4m^2}}} \exp \left[\frac{-\alpha}{4\alpha^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2}} \left(x - \frac{p_0}{m} t \right)^2 \right]$$

dove il centro del pacchetto d'onda si muove di moto rettilineo uniforme con

$$v_g = p_0/m$$

e nel tempo la Gaussiana di allarga di un fattore

$$\sigma(t) \sim \sqrt{4\alpha^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2}}$$

1.4 Comportamento Di un Pacchetto d'Onda In Presenza Di Un Potenziale

1.4.1 Conservazione della probabilità

Consideriamo una particella soggetta ad un potenziale che $V(x, t)$ che dipende dal tempo, l'equazione di Schrödinger avrà la forma

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, t)\psi \quad (1.36)$$

tale equazione definisce l'evoluzione nel tempo di funzione d'onda. Le funzioni soluzione risultano essere normalizzate in modo tale che abbiano un'interpretazione probabilistica. Vogliamo assicurarci che partendo da una funzione d'onda al tempo t_0 il suo evoluto ad un tempo $t > t_0$ ottenuto mediante la funzione (1.36) abbia ancora una descrizione probabilistica. Per dimostrare tale tesi,

consideriamo l'evoluzione di $P(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ e studiamone l'evoluzione nel tempo

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \quad (1.37)$$

dove ψ^* è il complesso coniugato della funzione ψ . Consideriamo l'equazione di Schrödinger e il suo complesso coniugato

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right) \quad \text{e} \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V \psi^* \right)$$

sostituendo nell'equazione (1.37) tali risultati si ha che l'evoluto temporale della densità di probabilità nel tempo è dato da

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \end{aligned}$$

che riscriviamo nella forma

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1.38)$$

dove il termine \mathbf{J} prende il nome di *corrente di probabilità* ed è dato da

$$\mathbf{J} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (1.39)$$

Le equazioni della forma (1.38) sono conosciute come *equazioni d'continuità* e compaiono quando sono presenti delle grandezze conservative.

Si consideri un'area di spazio $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$ i cui contorno S . Determiniamo la probabilità che una particella sia trovi in un qualche punto nella regione Ω dello spazio, risolvendo l'integrale

$$P_\Omega(t) = \int_{\Omega} d^3x P(\mathbf{x}, t)$$

L'equazione di continuità ci dice che tale probabilità cambia nel tempo come

$$\frac{\partial P_\Omega}{\partial t} = - \int_{\Omega} d^3x \nabla \cdot \mathbf{J} = - \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \quad (1.40)$$

dove nell'ultima equazione si è usato il teorema di divergenza. Dall'equazione (1.40) sappiamo che la probabilità che la particella si trovi in un qualche punto della regione di spazio Ω cambia solo se è presente un flusso di probabilità attraverso il suo contorno S . Se Sappiamo che $\mathbf{J} = 0$ ovunque sulla superficie S , allora la probabilità che la particella sia nella regione Ω non cambia e dunque la probabilità è costante nel tempo, ovvero

$$\frac{\partial P_\Omega}{\partial t} = 0$$

Particella in un potenziale indipendente dal tempo

Per un potenziale indipendente dal tempo si è visto nei paragrafi precedenti che l'equazione di Schrödinger (1.21) è indipendente dal tempo e che per una soluzione della forma (1.20) si hanno degli stati stazionari, ovvero degli stati dove l'energia del sistema è ben definita dato che $E = \hbar\omega$ ed ω è una valore fissato nel tempo per un'onda monocromatica. Essendo l'energia coincidente con la Hamiltoniana e dunque indipendente dal tempo si ha che in meccanica classica questa è una grandezza conservata, mentre in meccanica quantistica si hanno stati di energia ben definiti. Data la forma della soluzione (1.20) la densità di probabilità è data da

$$|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{x})|^2$$

ovvero è indipendente dal tempo.

Di conseguenza se consideriamo la l'equazione di continuità in (1.38), sapendo che la densità di probabilità è indipendente dal tempo l'equazione diventa

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

dove per una dimensione si ha che

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} = 0$$

ovvero la corrente di probabilità è costante.

Esempio

Nel caso di un'onda piana $\psi(x) = Ae^{\frac{i}{\hbar}px}$ si ha che $|\psi(x)|^2 = |A|^2$, ovvero la distribuzione di probabilità è costante per posizione e tempo. La corrente di probabilità è data da

$$J = \frac{p}{m}|A|^2 = v|A|^2$$

tale risultato è interpretabile come il flusso medio di particelle in una certa regione di spazio.

1.4.2 Regioni a potenziale costante

Consideriamo l'equazione di Schrödinger per un potenziale $V(x)$ indipendente dal tempo e per semplicità in una sola dimensione. L'equazione assume la forma

$$\frac{d}{dx^2}\varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\varphi(x) = 0 \quad (1.41)$$

Inoltre ipotizziamo che il potenziale sia costante $V(x) = V_0$ in alcune regione di spazio su cui è definito. Le soluzioni dell'equazione (1.41) cambiano in funzione di come cambia la grandezza $E-V$, dunque dobbiamo fare distinzione tra diverse casistiche:

1. Per $E > V_0$ introduciamo la costante k data dalla relazione

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

la soluzione per l'equazione (1.41) è della forma

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}$$

dove $A, A' \in \mathbb{C}$.

2. Per $E < V_0$, si ha una condizione che corrisponde ad una regione di spazio che per una particella che segue le leggi della meccanica classica non sarebbe accessibile. In tal caso introduciamo la costante positiva ρ definita da

$$V_0 - E = \frac{\hbar^2 \rho^2}{2m}$$

la soluzione per (1.41) è data da

$$\varphi(x) = Be^{\rho x} + B'e^{-\rho x}$$

dove $B, B' \in \mathbb{C}$.

3. Per $E = V_0$ si ha che $\varphi(x)$ è una funzione lineare rispetto x.

Comportamento della funzione $\varphi(x)$ in punti in cui potenziale è discontinuo

In casi in cui il potenziale è una funzione limitata, ma che possiede delle discontinuità con salto, è necessario studiare il punto di singolarità e determinare delle condizioni su come collegare i coefficienti delle varie regioni su cui si sono risolte le equazioni. In questi casi si impone che $\varphi(x)$ e $\varphi'(x)$ siano continue nel punto di discontinuità e dunque le soluzioni debbano coincidere in tale punto.

Riscriviamo l'equazione (1.41) come

$$\varphi'' = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E) \varphi \quad (1.42)$$

Dato x_0 punto di discontinuità per $V(x)$, consideriamo un suo intorno $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$, ed integriamo (1.42) su tale intervallo.

$$\int_{x_0 - \varepsilon}^{x_0 + \varepsilon} dx \varphi'' = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0 - \varepsilon}^{x_0 + \varepsilon} dx (V - E) \varphi \rightarrow 0 \quad \text{per } \varepsilon \rightarrow 0$$

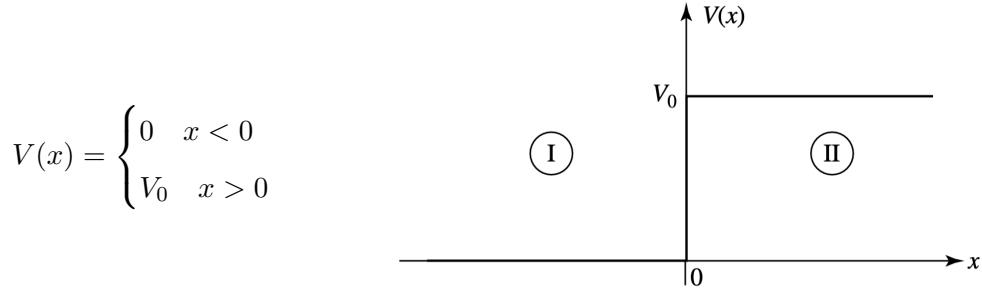
tale equazione è equivalente ad imporre

$$\varphi'(x_0 + \varepsilon) - \varphi'(x_0 - \varepsilon) = \varphi'(x_0^+) - \varphi'(x_0^-) \rightarrow 0 \quad \text{per } \varepsilon \rightarrow 0$$

di conseguenza $\varphi'(x_0)$ è continua e quindi anche $\varphi(x_0)$ è continua.

1.4.3 Potenziale a Gradino

Definiamo un potenziale come una funzione a gradini



Immaginiamo di sparare un fascio di particelle da sinistra e osservare che cosa succede. Quello che ci aspettiamo è che il fascio rimbalzi indietro se l'energia del fascio è minore del potenziale V_0 , mentre se $E \gg V_0$ non ci dovrebbero essere problemi nell'attraversare il gradino e la velocità diminuisce. Per energie leggermente più grandi V_0 , si hanno risultati interessanti.

Per la regione (I) dove $x < 0$ consideriamo una soluzione di (1.41) della forma

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x}$$

dove $k > 0$ ed è dato da

$$E = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$$

tale soluzione include una parte della funzione d'onda che rimbalza contro il gradino e continua verso $x \rightarrow -\infty$, ma con momento opposto rispetto all'onda iniziale. L'onda entrante e^{ikx} e quella di rimbalzo e^{-ikx} hanno la stessa energia dato che risolvono l'equazione di Schrödinger per lo stesso stato, solo che la densità di particelle del differisce, in generale ci aspettiamo che $A' < A$ e dunque parte dell'onda è stata assorbita e dunque non tutte le particelle del fascio tornano indietro.

Nella regione (II) dove $x > 0$ e il potenziale vale $V(x) = V_0$, dato che il potenziale è costante la soluzione dell'equazione di Schrödinger associata è data da

$$\psi_2(x) = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} \quad (1.43)$$

dove il numero d'onda è dato da

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$$

Si osserva che se l'energia del fascio di particelle è maggiore del salto del potenziale, $E > V_0$, il termine k_2 è reale. Se invece si ha che $E < V_0$, allora k_2 è un numero immaginario.

Da un punto di vista fisico, per $E > V_0$ e dunque $k_2 \in \mathbb{R}$, interpretiamo la componente Be^{ik_2x} della soluzione (1.43) come un onda che si propaga verso destra, mentre il secondo termine $B'e^{-ik_2x}$ è un onda che si propaga verso sinistra e che arriva $x \rightarrow +\infty$. Il problema è che il fascio i particelle

arrivare da $x \rightarrow -\infty$ e dunque dobbiamo considerare solo soluzioni per cui $B' = 0$.

Si sarebbe giunti ad una conclusione uguale anche considerando un fascio di energia per cui $E < V_0$, in tal caso $k_2 = i\eta$ dove $\eta > 0$. In questo caso il secondo termine di (1.43) diventa $B'e^{-ik_2x} = B'e^{\eta x}$ che non è una funzione normalizzabile per $x \rightarrow +\infty$ e dunque soluzioni di questo tipo vengono scartate.

Dai risultati ottenuti nei punti precedenti possiamo concludere che la soluzione dell'equazione di Schrödinger è della forma

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} & x < 0 \\ Be^{ik_2x} & x > 0 \end{cases} \quad (1.44)$$

Per $x = 0$ la funzione del potenziale $V(x)$ ha un punto di discontinuità con salto, nel paragrafo precedente abbiamo visto che le soluzioni date in (1.44) devono raccordarsi in tale punto e per farlo è necessario imporre delle condizioni al centro tali per cui $\psi(x)$ e $\psi'(x)$ siano funzioni continue.

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \psi'_1(0) = \psi'_2(0) \end{cases} \iff \begin{cases} A + B = C \\ ik_1(A - B) = ik_2C \end{cases} \quad (1.45)$$

Per le analogie della fisica ottica espresse dalle componenti delle soluzioni (1.44), identifichiamo con A la densità di particelle per il raggio di emissione iniziale, con B quella del raggio riflesso e con C quella del fascio trasmesso.

Risolvendo il sistema (1.45) si ottengono i seguenti risultati

$$B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}A \quad \text{e} \quad C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}A \quad (1.46)$$

Tali risultati possiamo interpretarli in termini di corrente di probabilità o da un punto di vista fisico come flusso di particelle. Per il flusso originario si ha che

$$J_{inc} = |A|^2 \frac{\hbar k_1}{m}$$

La corrente del raggio riflesso è dato da

$$J_{rif} = |B|^2 \frac{\hbar k_1}{m} = |A|^2 \frac{\hbar k_1}{m} \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2$$

dove per convenzione il flusso riflesso è considerato positivo. Infine il flusso trasmesso è

$$J_{trasm} = |C|^2 \frac{\hbar k_2}{m} = |A|^2 \frac{\hbar k_2}{m} \frac{4k_1^2}{(k_1 + k_2)^2}$$

Ora ragioniamo su come interpretare questi risultati. Consideriamo il caso in cui $E > V_0$, in modo tale che $k_2 \in \mathbb{R}$. In questo caso le particelle riescono ad attraversare il gradino del potenziale. La domanda è come si comportano?

Per rispondere a tale domanda consideriamo il rapporto tra i flussi. Definiamo

$$R = \frac{J_{rif}}{J_{inc}} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2$$

e

$$T = \frac{J_{trasm}}{J_{inc}} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}$$

tali rapporti prendono rispettivamente il nome di *coefficiente di riflessione* e *coefficiente di trasmissione*. Queste grandezze ci dicono quale frazione del flusso di particelle vengono riflesse e quali vengono trasmesse. In realtà dato che stiamo parlando di meccanica quantistica, quello che rappresentano è la probabilità che una particella sia trasmessa o riflessa.

In particolare per tali coefficienti deve valere l'identità

$$R + T = 1$$

che è definita per ogni potenziale e ci dice che nessun raggio di particelle viene disperso nell'interazione con il gradino di potenziale.

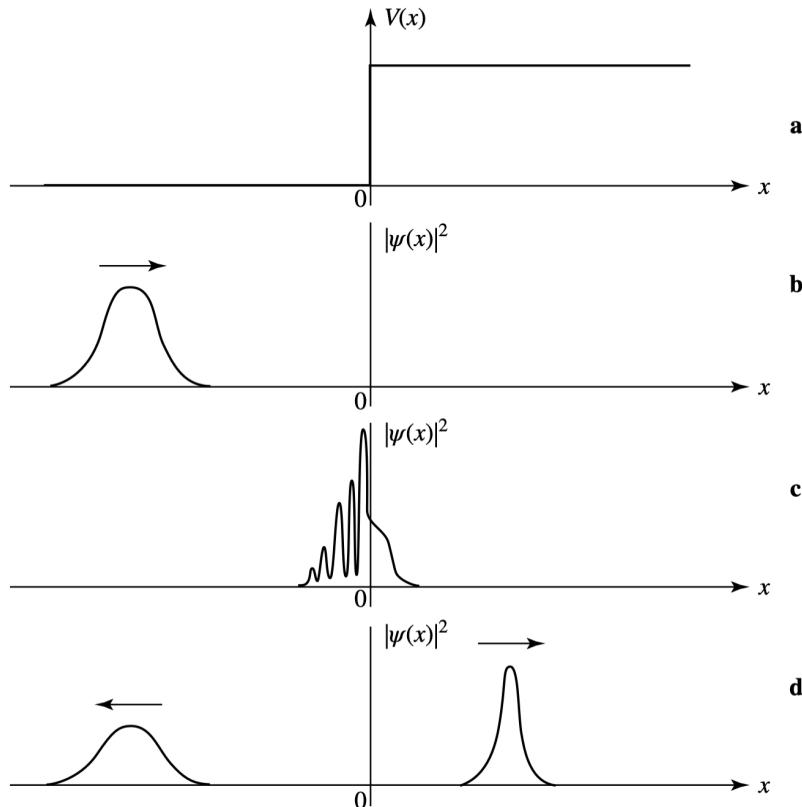


Figura 1.5: Si rappresenta il comportamento per un pacchetto d'onda che viene riflesso e trasmesso interagendo un potenziale a gradini per un energia $E > V_0$. Si osserva che il pacchetto riflesso ritorna con meno energia e una forma più schiacciata, ma con la stessa ampiezza del pacchetto originale. Mentre il pacchetto trasmesso ha una forma più piccata rispetto a quello di origine e una larghezza minore. Rispettivamente uno si propaga verso sinistra e l'altro verso destra.

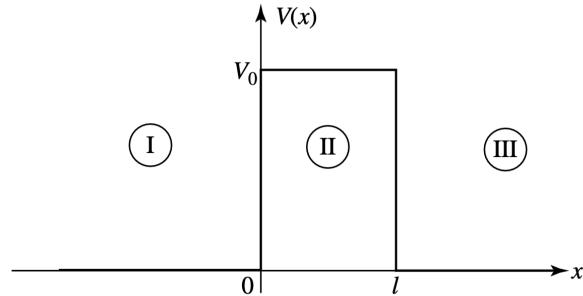
Resta da discutere il comportamento del raggio di particelle nel caso in cui $0 < E < V_0$. In questo caso si ha che $k_2 \in \mathbb{C}$ e possiamo esprimere come $k_2 = i\eta$. Dunque la soluzione dell'equazione di Schrödinger per la regione del piano dove $x > 0$ diventa $\psi(x) = Be^{-\eta x}$, onde di questo tipo prendono il nome di onde evanescenti. Ripetendo quanto fatto per $E > V_0$ si ha che il coefficiente di trasmissione $T = 0$ e si ha $R = 1$. Ovvero il fascio viene solo riflesso.

In realtà esistendo una soluzione reale nella regione del piano per $x > 0$ esiste una piccola probabilità che il pacchetto d'onda possa attraversare un minimo la barriera per poi venire riflesso.

1.4.4 Barriera di Potenziale (Effetto Tunnel)

Dato il seguente potenziale limitato

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < l \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$



dove $V_0 > 0$. Il procedimento per risolvere l'equazione di Schrödinger è analogo a quello usato per il gradino del potenziale. L'unica differenza è che si ragione su 3 partizioni del piano e si determinano le soluzioni su di esse, per poi raccordarle nei punti di discontinuità $x_1 = 0$ e $x_2 = l$ imponendo la condizione di continuità per $\psi(x)$ e $\psi'(x)$.

Consideriamo l'energia per $E > V_0$, le soluzioni sono della forma

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} & x < 0 \\ A_2 e^{ik_2 x} + A'_2 e^{-ik_2 x} & 0 < x < l \\ A_3 e^{ik_1 x} & x > l \end{cases} \quad (1.47)$$

osserviamo che nella terza regione $k_1 = k_3$, dato che rispettivamente

$$k_1 = k_3 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{e} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$$

applicando le condizioni al contorno nei punti di discontinuità del potenziale, dopo alcuni passaggi algebrici otteniamo i coefficienti di riflessione e trasmissione

$$R = \left| \frac{A'_1}{A_1} \right|^2 = \frac{(k_1^2 - k_2^2) \sin^2(k_2 l)}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2) \sin^2(k_2 l)}$$

e

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2) \sin^2(k_2 l)}$$

La probabilità di riflessione oscilla al variare di k_2 (ovvero dell'energia) e per $\sin(k_2 l) = 0$ si ha $T = 1$.

Nel caso in cui l'energia $0 < E < V_0$ si ha che $k_2 = i\eta$ dove $\eta \in \mathbb{R}^+$ e dunque possiamo riscrivere il coefficiente di trasmissione come

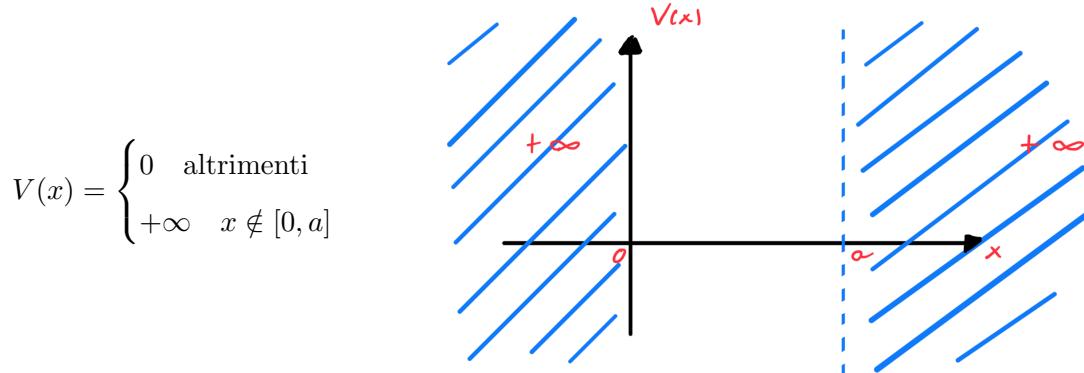
$$T = \frac{4k_1^2 \eta^2}{4k_1^2 \eta^2 + (k_1^2 + \eta^2) \sinh^2(\eta l)}$$

Osserviamo che la probabilità che la particella attraversi la barriera di potenziale non svanisce, tale risultato è in contrasto con la visione classica in cui il fascio di particelle dovrebbe essere solo riflesso. Tale fenomeno prende il nome di *effetto tunnel*.

Per valori di $V_0 \gg E$ o l molto grande si ha che $T \rightarrow 0$. L'effetto tunnel è importante per la descrizione dei fenomeni di decadimento radioattivo.

1.4.5 Buca di Potenziale dalle Pareti Infinitamente Grandi

Prendiamo in esame un potenziale della forma



e prendiamo in esame una particella trappola all'interno della buca di potenziale di larghezza "a" e pareti infinite. L'equazione di Schrödinger assume la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E\psi$$

Se vogliamo considerare solo stati di energia finiti, necessariamente avremo che per le regioni del piano in cui $V(x) = +\infty$ la funzione d'onda deve essere della forma $\psi(x) = 0$. Nella regione di spazio in cui il potenziale è nullo ritroviamo l'equazione che descrive l'evoluzione di una particella libera.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad (1.48)$$

Come fatto per la discussione dei potenziali precedenti dovremmo imporre la condizione che per $x = 0$ e $x = a$ la funzione d'onda $\psi(x) = 0$. Di conseguenza le funzioni d'onda saranno una restrizione della classe delle generiche funzione d'onda e^{ikx} . Consideriamo come ansatz di (1.48) la funzione

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

con $k > 0$. Imponendo la condizione $\psi(0) = 0$ sul bordo della buca del potenziale otteniamo le condizioni $B = -A$, dunque l'equazione precedente assume la forma

$$\psi(x) = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA \sin(kx)$$

Il termine $2iA$ è una costante di normalizzazione e non influisce sulla descrizione della fisica del sistema. Imponendo la seconda condizione in cui $\psi(a) = 0$, abbiamo che

$$\sin(ka) = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{per } n \in \mathbb{Z}^+$$

Per normalizzare la funzione calcoliamo

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow \int_0^a dx \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{a}{2} \Rightarrow A = \frac{-i}{2} \sqrt{\frac{2}{a}}$$

e dunque la soluzione normalizzata diventa

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (1.49)$$

sostituendo all'interno dell'equazione (1.48) si ha che l'energia è quantizzata, ovvero può assumere valori solo su uno spettro di stati discreti.

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (n\pi)^2}{2ma^2} \quad (1.50)$$

Quando una particella è vincolata a muoversi in regioni di spazio limitate, i livelli di energia si quantizzano perché si formano delle onde stazionarie.

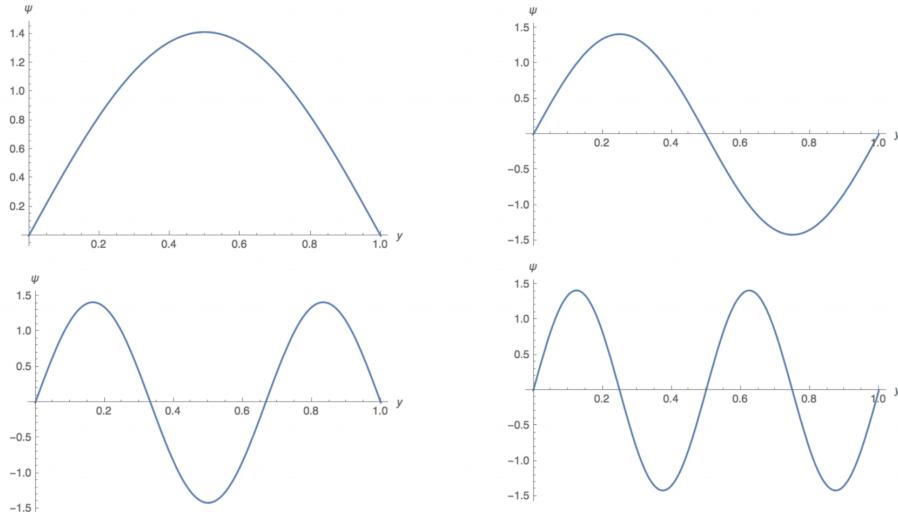


Figura 1.6: funzioni d'onda stazionarie per $n = 1, 2, 3, 4$.

Proprietà di superposizione per gli stati stazionari

Abbiamo che gli E_n definiti dalla relazione (1.50) sono numeri reali e costituiscono gli autovalori dell'operatore Hamiltoniano H , di conseguenza le funzione d'onda $\psi_n(x)$ sono i corrispettivi autostati. Dunque $\{\psi_n(x)\}_{n \in \mathbb{N}}$ è una base ortonormale dello spazio $L^2([0, a])$, quindi una qualsiasi funzione $\psi(x)$ può essere scritta come combinazione lineare degli elementi della base

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n \psi_n(x) \quad (1.51)$$

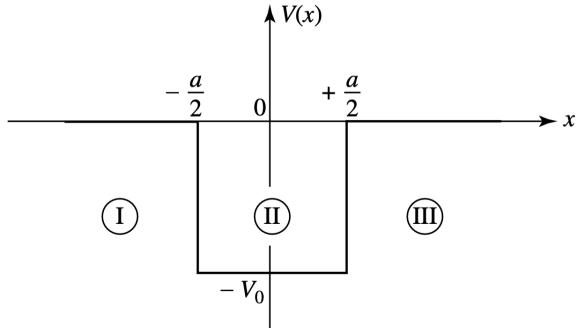
dove i c_n sono i coefficienti normalizzati. Essendo H un operatore lineare la funzione $\psi(x)$ espressa come nell'equazione (1.51) è soluzione dell'equazione di Schrödinger.

Come intuibile la particella rimane vincolata all'interno del pozzo, dunque possiamo pensare che le onde stazionarie che la rappresentano si muovano avanti e indietro all'interno delle pareti; di conseguenza la quantità di moto non è ben definita in quanto $\psi(x) = e^{ikx} - e^{-ikx}$ e dunque è sovrapposizione di due stati che rappresentano rispettivamente due quantità di moto distinte $p = \hbar k$ e l'altra $p = -\hbar k$.

1.4.6 Buca di Potenziale Limitata

Dato il potenziale

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & x \in [-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}] \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$



dove $V_0 > 0$. Prima di proseguire con la ricerca della soluzione per l'equazione di Schrödinger associata, osserviamo che il potenziale è una funzione pari, ovvero $V(-x) = V(x)$, questo vuol dire che tutte le soluzioni o sono funzioni pari o funzioni dispari. Osserviamo che se $\psi(x)$ è soluzione dell'equazione, allora anche $\psi(-x)$ deve esserlo, e dato che le soluzioni sono univoche e non possono esserci livelli di energia degeneri (ovvero un medesimo livello di energia associato a due funzioni distinte) dobbiamo avere che

$$\psi(x) = \alpha \psi(-x)$$

per $\alpha \in \mathbb{C}$. Abbiamo che

$$\psi(x) = \psi(-(-x)) = \alpha \psi(-x) = \alpha^2 \psi(x)$$

dunque $\alpha = \pm 1$, di conseguenza la funzione può essere solo pari o dispari.

Funzioni D'onda Pari

Cerchiamo soluzioni per gli stati legati, per cui al di fuori del pozzo di potenziale abbiano la forma:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-i\eta x} & x > \frac{a}{2} \\ Ae^{i\eta x} & x < -\frac{a}{2} \end{cases}$$

dove $\eta \in \mathbb{R}^+$, sceglieremo tali soluzioni in quanto vogliamo che la funzione d'onda sia una funzione $\psi \in L^2((-\infty, -\frac{a}{2}] \cup [\frac{a}{2}, +\infty))$. Ci interessa sapere quali valori possa avere η dato che questo determina l'energia degli stati legati, $E = -\frac{\hbar^2\eta^2}{2m}$.

All'interno dell'intervallo in cui il potenziale è non nullo, l'equazione di Schrödinger assume la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E + V_0) \psi \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}$$

In base al valore dell'energia abbiamo due diversi tipi di soluzione

- Se $E < -V_0$ si hanno funzioni d'onda della forma $e^{\pm\rho x}$
- Se $E > -V_0$ si hanno funzioni d'onda della forma $e^{\pm ikx}$

Le soluzioni che ci interessano sono quelle per cui abbiamo gli stati legati e dunque ci limitiamo a studiare il comportamento del sistema per $-V_0 < E < 0$.

Dato che stiamo cercando soluzioni pari la funzione d'onda è data dalla combinazione lineare $\psi(x) = e^{ikx} + e^{-ikx}$ e dunque

$$\psi(x) = B \cos(kx) \quad |x| < \frac{a}{2}$$

Non ci resta che applicare le condizioni al contorno per determinare le costanti di normalizzazione A e B. Dato che le funzioni dentro e fuori dalla buca sono pari è sufficiente applicare solo le condizioni per $\psi(-\frac{a}{2})$ e $\psi'(-\frac{a}{2})$, ottenendo

$$\begin{cases} Ae^{-\eta\frac{a}{2}} = B \cos\left(\frac{a}{2}k\right) \\ kB \sin\left(\frac{a}{2}k\right) = A\eta e^{-\eta\frac{a}{2}} \end{cases}$$

facendo il rapporto tra le funzioni abbiamo che

$$\eta = k \tan\left(k\frac{a}{2}\right) \iff \tan\left(k\frac{a}{2}\right) = \frac{\eta}{k}$$

vogliamo determinare l'esistenza delle soluzioni al variare di k . Riscriviamo il termine di destra osservando che $k_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ e dunque un generico stato k , possiamo scriverlo come $k^2 = k_0^2 - \eta^2$ e quindi

$$\tan\left(\frac{a}{2}k\right) = \sqrt{\frac{k_0^2 - k^2}{k^2}} = \sqrt{\left(\frac{k_0}{k}\right)^2 - 1} \tag{1.52}$$

essendo (1.52) un'equazione trascendentale questa non ammette soluzioni esplicite, dunque si ricorre al metodo grafico per verificare l'esistenza di almeno una soluzione.

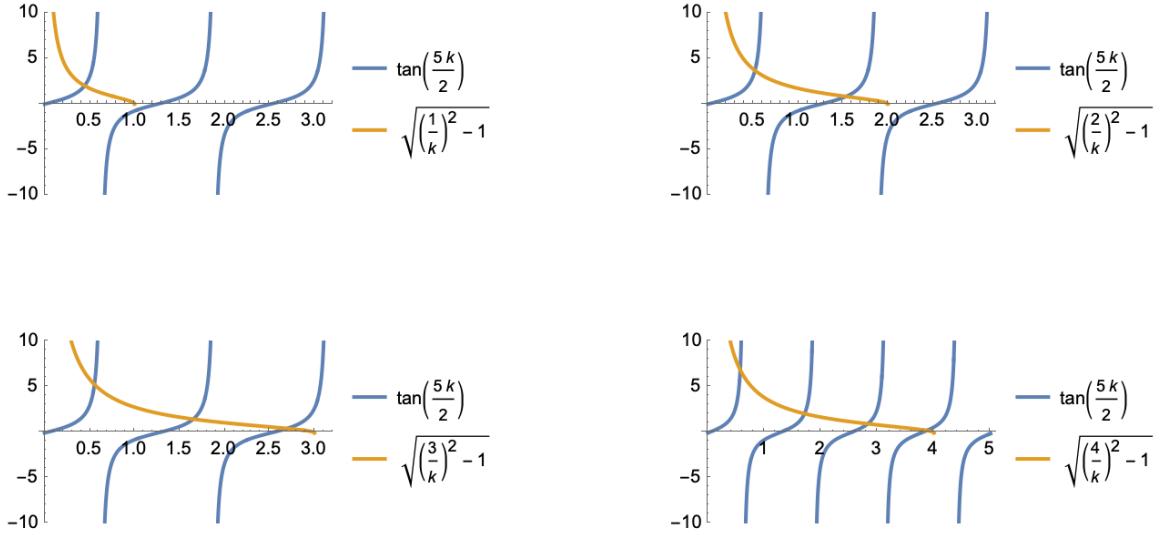


Figura 1.7: Esistenza delle soluzioni al variare di $k_0 = 1, 2, 3, 4$ e per una buca di ampiezza 5.

Come si osserva in figura 1.7 all'aumentare di k_0 e dunque del potenziale, il numero di soluzioni cresce. Per $V_0 \rightarrow +\infty$ si hanno un'infinità di soluzioni. Inoltre il numero di soluzioni dipende anche dalla costante "a" in quanto i punti in cui la tangente diverge ad infinito sono dati da $k = \frac{n\pi}{a}$ per $n \in \mathbb{N}$. Infatti aumentando il valore di "a" abbiamo che le curve dipendenti da k_0 restano fisse, ma intersecano in più punti la funzione.

Il numero di stati legati è dato dalla relazione

$$\frac{n\pi}{a} \leq k_0 \leq \frac{(n+1)\pi}{a}$$

tale condizione è esprimibile rispetto al potenziale come

$$\frac{(n\pi)^2 \hbar^2}{2ma^2} \leq V_0 \leq \frac{(n+1)^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

Abbiamo visto che per livelli di energia $-V_0 < E < 0$ si hanno degli stati legati, e questo è quello che ci aspettiamo da un punto di vista classico per una particella confinata di una buca di potenziale. La parte interessante è che al di fuori della buca sono presenti delle funzioni d'onda decrescenti e questo vuol dire che per regioni che classicamente sarebbero inaccessibili si ha una probabilità finita di trovare la particella al di fuori della buca.

Funzioni d'onda dispari

Analogamente a quanto fatto per le funzioni pari, al di fuori della buca di potenziale ricerchiamo delle funzioni della forma

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-\eta x} & x > \frac{a}{2} \\ -Ae^{\eta x} & x < -\frac{a}{2} \end{cases}$$

mentre all'interno della buca si ha una funzione della forma

$$\psi(x) = B \sin(kx) \quad |a| < \frac{a}{2}$$

raccordando le soluzioni in $x = \frac{a}{2}$ si ottengono le condizioni al contorno

$$\begin{cases} B \sin\left(k \frac{a}{2}\right) = Ae^{-\eta \frac{a}{2}} \\ kB \cos\left(k \frac{a}{2}\right) = -\eta A e^{-\eta \frac{a}{2}} \end{cases}$$

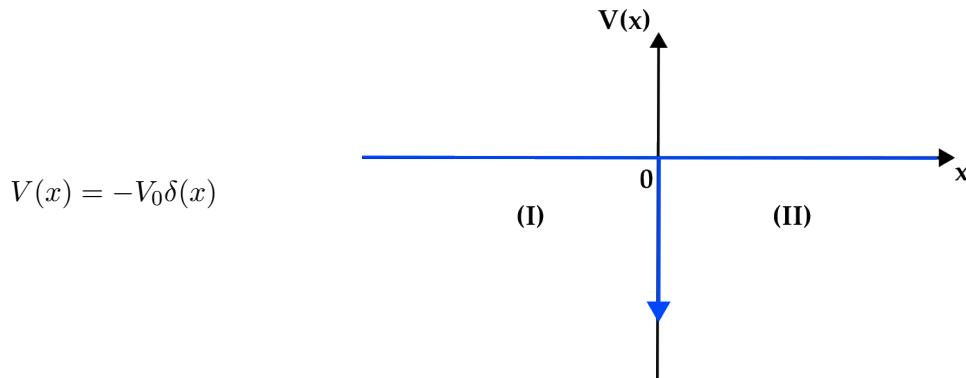
facendone il rapporto otteniamo

$$\cot\left(k \frac{a}{2}\right) = -\frac{\eta}{k} = -\sqrt{\left(\frac{k_0}{k}\right)^2 - 1}$$

In questo caso non c'è garanzia dell'esistenza della soluzione. Essa esiste solo se il potenziale è profondo abbastanza o la buca larga a sufficienza.

1.4.7 Potenziale a Funzione Delta

Definiamo potenziale a funzione delta la seguente espressione



dove $V_0 > 0$. La funzione delta anche se definita in questo modo non è realmente una funzione, ma è una distribuzione che soddisfa le condizioni

$$\delta(x) = \begin{cases} +\infty & x = 0 \\ 0 & x \neq 0 \end{cases} \quad \text{e} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) = 1$$

La discontinuità data dalla funzione delta è molto più significativa di quella che si è vista per i potenziali con salto. Come fatto nei paragrafi precedenti per studiare il comportamento delle

soluzioni in un intorno della discontinuità integriamo la funzione di Schrödinger in un suo intorno.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx \frac{d^2\psi}{dx^2} = \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx (E + V_0 \delta(x)) \psi$$

abbiamo che per $\epsilon \rightarrow 0$ l'equazione assume la forma

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon)) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx \delta(x) \psi(x) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \psi(0) \quad (1.53)$$

dunque a differenza dei casi studiati nei precedenti paragrafi si ha una discontinuità della derivata prima. La funzione d'onda comunque deve essere una funzione continua.

Consideriamo un livello di energia $V(x) < E < 0$, rispettivamente avremo che la funzione d'onda per le due regioni di piano considerato deve assumere la forma

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-\eta x} & x < 0 \\ Ae^{\eta x} & x > 0 \end{cases} \quad (1.54)$$

per $\eta > 0$. Imponendo la condizione di continuità della funzione d'onda abbiamo che

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \psi(x) = \lim_{x \rightarrow 0^-} \psi(x) = A$$

e utilizzando la condizione di raccordo in (1.53) si ha che

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \psi'(x) - \lim_{x \rightarrow 0^-} \psi'(x) = -A\eta \left(\lim_{x \rightarrow 0^+} e^{-\eta x} + \lim_{x \rightarrow 0^-} e^{+\eta x} \right) = -2A\eta$$

e quindi

$$\eta = \frac{mV_0}{\hbar^2}$$

In questo modo si è fissata l'energia del sistema trovando un solo stato legato possibile dato da

$$E = -\frac{\hbar^2 \eta^2}{2m} = -\frac{V_0^2 m}{2\hbar^2}$$

Tale risultato è caratteristico dei potenziali con funzione delta.

Consideriamo ora il livello di energia per $E > 0$, in questo caso la soluzione dell'equazione di Schrödinger assume la forma

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x} & x < 0 \\ Ce^{ik_2 x} & x > 0 \end{cases} \quad (1.55)$$

Il coefficiente A, rappresenta l'intensità del fascio di particelle emesse in partenza, per comodità consideriamo $A = 1$, inoltre $k_1 = k_2 = k$. Utilizzando le stesse condizioni discusse in precedenza si ha che

$$\begin{cases} 1 + B = C \\ ikC - ik(1 - B) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2}C \end{cases}$$

svolgendo gli opportuni conti algebrici si trovano i corrispettivi valori della densità di riflessione B e trasmissione C

$$\begin{cases} B = -\frac{mV_0}{mV_0 + ik\hbar^2} \\ C = \frac{k\hbar^2}{mV_0 + ik\hbar^2} \end{cases}$$

Utilizzando tali risultati definiamo i coefficiente di riflessione e trasmissione

$$R = |B|^2 = \frac{m^2 V_0^2}{m^2 V_0^2 + k^2 \hbar^4} \quad \text{e} \quad T = |C|^2 = \frac{k^2 \hbar^4}{m^2 V_0^2 + k^2 \hbar^4} \quad (1.56)$$

Dallo studio delle soluzioni per $E < 0$ sappiamo che l'energia dello stato legato è data da

$$E_L = -\frac{mV_0^2}{2\hbar^2}$$

mentre l'energia della particella per $E > 0$ è data

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

possiamo quindi pensare di riscrivere i coefficienti di trasmissione e riflessione in funzione dell'energia, nel seguente modo:

$$T = \frac{E}{E + E_L} \quad \text{e} \quad R = \frac{E_L}{E + E_L} \quad (1.57)$$

Un caso degenere è dato quando $E = -E_L$ dove i coefficienti tendono all'infinito. Fisicamente vuol dire che se prendiamo l'energia della particella che è positiva se la continuiamo analiticamente per valori negativi, avremo che l'ampiezza ha dei punti di polo per quei valori in cui si hanno gli stati legati. Dunque i coefficienti T ed R tengono conto dell'esistenza degli stati legati, mediante la loro relazione all'ampiezza di scattering.

1.4.8 Comportamento di un Pacchetto d'Onda in un Potenziale a Gradini

Consideriamo i risultati ottenuti nella sezione del potenziale a gradini a pagina 20 e partendo dalla soluzione stazionaria (1.44), posto il coefficiente $A = 1$ consideriamo il suo evoluto temporale dato da:

$$\varphi(x, t) = \begin{cases} e^{i(k_1 x - \frac{\hbar k_1^2}{2m} t)} + A'(k_1) e^{-i(k_1 x + \frac{\hbar k_1^2}{2m} t)} & x < 0 \\ C(k_1) e^{i(k_2 x - \frac{\hbar k_2^2}{2m} t)} & x > 0 \end{cases} \quad (1.58)$$

dove i numeri d'onda k_1 e k_2 sono legati dalla relazione

$$E_1 = E_2 \iff k_2^2 = k_1^2 - \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

Il risultato (1.58) definisce il comportamento per una sola onda, se vogliamo considerare un pacchetto d'onde dobbiamo applicare il principio di sovrapposizione e dunque definiamo

$$\psi(x, t) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\int dk_1 g(k_1) e^{i(k_1 x - \frac{\hbar k_1^2}{2m} t)} + \int dk_1 g(k_1) A'(k_1) e^{-i(k_1 x + \frac{\hbar k_1^2}{2m} t)} \right] & x < 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk_1 g(k_1) C(k_1) e^{i(k_2 x - \frac{\hbar k_2^2}{2m} t)} & x > 0 \end{cases} \quad (1.59)$$

dove $g(k)$ è una distribuzione il cui centro e media coincidono per un certo valore $k = k_0$. Per determinare come evolve il pacchetto d'onda nel tempo utilizziamo il metodo di fase stazionario dato dalla condizione (1.34) (pagina 15).

Posto $g(k_1) = |g(k_1)|e^{-i\alpha(k_1)}$ i singoli termini del pacchetto d'onda assumono la generica forma

$$\int dk_1 |g(k_1)| F(k_1) e^{i(kx - Et - \alpha)}$$

Per determinare per quali valori di k_1 l'integrale è non nullo andiamo a cercare i punti in cui avviene interferenza costruttiva e dunque imponiamo la condizione

$$\frac{d}{dk_1} [kx - Et - \alpha] = 0 \iff x - \frac{dE}{dk_1} t - \frac{d\alpha}{dk_1} \Big|_{k_1=k_0} = 0$$

Per valori dell'energia $E > V_0$ e per $g(k)$ funzione reale. Abbiamo le condizioni sulle rispettive componenti sono date da:

- per l'onda incidente

$$x - \frac{\hbar k_0}{m} t \sim 0 \iff x_{inc} = \frac{p_0}{m} t$$

- per l'onda riflessa

$$x + \frac{\hbar k_0}{m} t \sim 0 \iff x_{rif} = -\frac{p_0}{m} t$$

- per l'onda trasmessa

$$\frac{k_0 x}{\sqrt{k_0^2 - \frac{2mV_0}{\hbar^2}}} - \frac{\hbar k_0}{2m} t \sim 0 \iff x_{tra} = \frac{p_2}{m} t$$

dunque il pacchetto d'onda si muove con tre moti rettilinei diversi. Per tempi $t < 0$ abbiamo che esiste solo il pacchetto d'onda incidente, dato che $x_{rif} > 0$ e l'onda riflessa in quella regione di piano non è definita, e analogamente $x_{tra} < 0$ e dunque non esiste. Se consideriamo $t > 0$ avremo che esiste l'onda trasmessa $x_{trasm} > 0$ e l'onda riflessa $x_{rifl} < 0$ che rispettivamente si propagano l'una in direzione opposta all'altra.

Se consideriamo livelli di energia in cui $0 < E < V_0$, abbiamo che nella seconda regione del piano il numero d'onda $k_2 = i\eta$ e dunque i termini di distribuzione di riflessione e trasmissione diventano termini complessi

$$A' = \frac{k_1 - i\eta}{k_1 + i\eta} \quad \text{e} \quad C = \frac{2k_1}{k_1 + i\eta}$$

osserviamo che il coefficiente di riflessione $R = |A'|^2 = 1$ di conseguenza dalla relazione $R + T = 1$ dobbiamo avere che $T = |C|^2 = 0$, se poniamo

$$\eta^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - k_1^2$$

sostituendo in C,abbiamo che

$$T = \frac{4k_1^2\hbar^2}{2mV_0} = \frac{4E}{V_0} \approx 0 \iff E \ll V_0 \quad (1.60)$$

Procedendo analogamente a quanto fatto per il caso $E > V_0$,abbiamo che le condizioni per la parte di piano $x < 0$ sono

$$\begin{cases} x_{inc} = \frac{p_0}{m}t \\ x_{rifl} = -\frac{p_0}{m}t + \frac{d\alpha}{dk}|_{k=k_0} \end{cases}$$

dove il termine $\frac{d\alpha}{dk}|_{k=k_0}$ è un termine di sfasamento e dunque possiamo riscrivere il secondo termine come

$$x_{rifl} = -\frac{p_0}{m}(t - \tau)$$

Da un punto di vista dinamico abbiamo che per $t < t_0$ è presente solo il pacchetto incidente, mentre per $t > t_0$ si ha solo il pacchetto riflesso. Osserviamo che il coefficiente di trasmissione in (1.60) non è nullo di conseguenza esiste una probabilità che le particelle si trovino nella regione del piano per $x > 0$, questo avviene per $t \approx \tau$, dove il pacchetto entra per un breve periodo nella regione inaccessibile. Più $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ è vicino a V_0 e maggiore è il tempo τ di sfasamento. Il termine di sfasamento è dovuto al fatto che i coefficienti A' e C sono numeri complessi e dunque possiedono una fase.

CAPITOLO 2

Formulazione Generale Della Meccanica Quantistica

2.1 Introduzione

Nel capitolo precedente si è data un'interpretazione fisica alle soluzioni dell'equazione di Schrödinger senza soffermarsi troppo sulla struttura matematica che delinea la teoria della meccanica quantistica. In questo capitolo procederemo nell'introdurre gli strumenti necessari a costruire tale teoria.

2.2 Spazio degli stati. Notazione di Dirac

2.2.1 Stati di un sistema

Uno stato quantistico è descritto da una funzione d'onda $\psi(\mathbf{x}, t)$ normalizzabile, ovvero, $\psi(\mathbf{x}, t) \in L^2(\mathbb{R}^3)$. In apparenza sembrerebbe che la fisica descritta dalla meccanica quantistica, sia come molte altre aree della fisica in cui il cuore della teoria cade nella risoluzione di equazioni differenziali, il che non è del tutto falso, ma per buona parte è più una teoria basata sull'algebra lineare.

Un esempio è il fatto che possiamo definire il principio di sovrapposizione. Dove se $\psi(\mathbf{x}, t)$ e $\phi(\mathbf{x}, t)$ sono entrambi stati permessi dal sistema, allora lo è anche la loro combinazione lineare $\alpha\psi(\mathbf{x}, t) + \beta\phi(\mathbf{x}, t)$ dove $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$. Matematicamente, questo suggerisce una struttura di spazio vettoriale sull'insieme dei numeri complessi.

2.2.2 Prodotto Interno

Una struttura importante di uno spazio vettoriale è data dal *prodotto interno*. Nei corsi di algebra lineare per spazi vettoriali di dimensione finita, ovvero in cui gli elementi sono n-nuple di lunghezza finita si ha che il prodotto interno è una mappa

$$\begin{aligned} |\cdot| : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N &\rightarrow \mathbb{R} \\ (\vec{v}, \vec{u}) &\rightarrow \vec{v} \cdot \vec{u} \end{aligned}$$

Nel caso della teoria della meccanica quantistica abbiamo a che fare con uno spazio vettoriale sui complessi di dimensione infinita e completo rispetto alla norma indotta dal prodotto interno. Spazi di questo tipo prendono il nome di spazio di Hilbert \mathcal{H} .

Definizione 2.2.1. *Dati $\psi, \varphi \in \mathcal{H}$ il prodotto interno (o scalare) è una mappa*

$$\begin{aligned} \langle \quad | \quad \rangle : \mathcal{H} \times \mathcal{H} &\rightarrow \mathbb{C} \\ (\psi, \varphi) &\mapsto \langle \psi | \varphi \rangle \end{aligned}$$

che gode delle seguenti proprietà:

1. (Linearità) $\langle \varphi | \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \rangle = \lambda_1\langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2\langle \varphi | \psi_2 \rangle$ dove $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$.
2. (Antilinearità) $\langle \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 | \varphi \rangle = \lambda_1^*\langle \psi_1 | \varphi \rangle + \lambda_2^*\langle \psi_2 | \varphi \rangle$ dove $\lambda_1^*, \lambda_2^* \in \mathbb{C}$ e λ_i^* rappresenta il complesso coniugato di λ_i .
3. $\langle \varphi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \varphi \rangle$, ovvero il prodotto scalare è Hermitiano.
4. $\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle \geq 0$ e reale; inoltre $\|\psi\| = 0 \iff \psi = 0$.

Per descrivere lo stato di un sistema abbiamo utilizzato le funzioni d'onda soluzione dell'equazione di Schrödinger, queste sono funzioni quadrato integrabili, ovvero $\psi, \phi \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Definiamo l'insieme $\mathcal{E}_r \subseteq L^2(\mathbb{R}^3)$ spazio degli stati, essendo sottoinsieme di uno spazio di Hilbert, anch'esso gode delle medesime proprietà, dunque possiamo definire un prodotto scalare tra ψ e φ funzioni complesse, della forma

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \psi^*(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}) \quad (2.1)$$

e la norma indotta da tale prodotto è data da

$$\|\psi\|^2 = \int_{\mathbb{R}^3} dx |\psi|^2$$

Nel caso in cui definiamo un vettore di elementi in \mathbb{C}^N abbiamo che il prodotto scalare (2.1) assume la forma discreta

$$\langle \vec{\psi} | \vec{\varphi} \rangle = \sum_{i=1}^N \psi_i^* \varphi_i \quad (2.2)$$

In generale se un particella si muove in qualche spazio M allora lo spazio di Hilbert associato è dato da $\mathcal{H} = L^2(M)$, e costituisce l'insieme di tutte le funzioni quadrato integrabili su M .

2.2.3 Vettori "Bra" e "Ket"

Prendendo il prodotto scalare definito in (2.1) la sua notazione può essere destrutturata in due componenti in cui le parentesi angolari sono considerate vettori a sé stanti, rispettivamente definite come

- $\langle \psi |$ che prende il nome di "Bra" ed è un elemento dello spazio duale di \mathcal{E}_r .
- $|\varphi \rangle$ che prende il nome di "Ket" ed è un vettore nello spazio di Hilbert.

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

Dato un elemento $\varphi \in \mathcal{H}$ si ha che l'elemento $|\varphi\rangle$ indica un vettore dello spazio di Hilbert. Il Ket di una combinazione lineare di elementi di \mathcal{H} è uguale a

$$|\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2\rangle = \lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle \quad \text{dove } \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$$

Il Bra è un funzionale lineare che agisce sugli elementi dello spazio di Hilbert \mathcal{E}_r e restituisce un numero complesso \mathbb{C} , ovvero è una mappa

$$\begin{aligned} \langle\psi| : \mathcal{E}_r &\rightarrow \mathbb{C} \\ |\varphi\rangle &\rightarrow \langle\psi|\varphi\rangle \end{aligned}$$

e dunque $\langle\psi| \in \mathcal{E}_r^*$. Abbiamo che il Bra è un funzionale lineare dunque gode della proprietà:

$$\langle\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2| = \lambda_1^*\langle\psi_1| + \lambda_2^*\langle\psi_2| \quad \text{dove } \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$$

ovvero le parentesi di sinistra sono antilineari.

In uno spazio \mathbb{C}^N i vettori sono definiti come

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_N \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad |\varphi\rangle = \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \vdots \\ \varphi_N \end{bmatrix}$$

nel paragrafo precedente si è visto che su uno spazio di questo tipo il prodotto interno è dato dalla relazione (2.2) che possiamo scrivere come il prodotto tra vettori

$$\langle\vec{\psi}|\vec{\varphi}\rangle = \sum_{i=1}^N \psi_i^* \varphi_i = [\psi_1^* \cdots \psi_N^*] \cdot \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_N \end{bmatrix}$$

dunque possiamo osservare che il vettore dello spazio duale lo si ottiene facendo il trasposto e il complesso coniugato del suo Ket.

$$\langle\psi| = (|\psi\rangle^T)^*$$

2.3 Base dello spazio degli stati

Gli spazi di Hilbert separabili ricoprono una certa importanza in quanto generalizzano gli spazi \mathbb{C}^N e si possono definire su di essi dei sistemi ortonormali completi, che prendono il nome di basi dello spazio di Hilbert.

Un sistema ortonormale completo, che per brevità definiremo con l'acronimo s.o.n.c è una collezione numberabile di funzioni appartenenti ad uno spazio di Hilbert \mathcal{H} per cui valgono le seguenti proprietà:

1. Dati $n, m \in \mathcal{H}$ si ha che il prodotto interno $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \int d^3x \psi_n^*(\mathbf{x}) \psi_m(\mathbf{x}) = \delta_{nm}$
2. Completo significa che ogni vettore $\psi \in \mathcal{H}$ dello spazio di Hilbert può essere espresso come

$$|\psi(\mathbf{x})\rangle = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{x}) \quad \text{per } c_n \in \mathbb{C} \quad (2.3)$$

I termini c_n prendono il nome di componenti rispetto alla base $\{\psi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ dello spazio di Hilbert \mathcal{H} . Moltiplicando facendo agire a sinistra il Bra del k-esimo termine della base si definiscono i coefficienti c_n come

$$\langle \psi_k | \psi(\mathbf{x}) \rangle = \langle \psi_k | \sum_n c_n \psi_n \rangle = \sum_n c_n \langle \psi_k | \psi_n \rangle = \sum_n c_n \delta_{kn} = c_k$$

e quindi

$$c_k = \langle \psi_k | \psi(\mathbf{x}) \rangle = \int d^3x \psi_k^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \quad (2.4)$$

2.3.1 Prodotto Scalare in termini delle componenti

Consideriamo due funzioni $|\psi\rangle, |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ spazio di Hilbert, dotato della base $\{u_n\}_{n \in \mathbb{N}}$. Entrambi gli elementi possono essere espressi rispetto alla base come

$$\langle \varphi | = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n^* \langle u_n | \quad \text{e} \quad |\psi\rangle = \sum_{m \in \mathbb{N}} c_m |u_m\rangle$$

il prodotto scalare interno definito sullo spazio \mathcal{H} tra i due elementi è dato da

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \left(\sum_{n \in \mathbb{N}} c_n^* \langle u_n | \right) \left(\sum_{m \in \mathbb{N}} c_m |u_m\rangle \right) = \sum_{n, m \in \mathbb{N}} c_n^* c_m \langle u_m | u_n \rangle = \sum_{n, m \in \mathbb{N}} c_n^* c_m \delta_{nm}$$

in particolare si ha che

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} |c_n|^2$$

Il prodotto scalare tra due funzioni d'onda può essere espresso in termini delle componenti delle funzioni rispetto alla base $\{u_m(\mathbf{x})\}_{n \in \mathbb{N}}$ dello spazio \mathcal{H} .

Osservazione. Le funzioni d'onda considerate si intendono opportunamente normalizzate.

2.3.2 Base di uno spazio di Hilbert per elementi che non appartengono allo spazio stesso

Le basi $\{u_n(\mathbf{x})\}_{n \in \mathbb{N}}$ precedentemente considerate, si è dato per scontato che fossero funzioni quadrato integrabile. Spesso è conveniente introdurre delle basi che non appartengono allo spazio di Hilbert L^2 , ma rispetto alle quali tali funzioni posso essere espresse come loro espansione.

Per esempio abbiamo visto nel capitolo 1 che un pacchetto d'onda $\psi(x, 0)$ è esprimibile come integrale di funzioni d'onda piane che non sono funzioni quadrato integrabili.

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

In particolare la funzione $\psi(x)$ è la trasformata di Fourier di $g(p)$ e viceversa:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp g(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad \text{e} \quad g(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{\frac{-ipx}{\hbar}} \quad (2.5)$$

entrambe sono funzioni di $L^2(\mathbb{R})$, ma se consideriamo la funzione

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}}$$

che è un'onda piana e non è una funzione di $L^2(\mathbb{R})$. Dato che il termine di momento p è continuo l'insieme $\{v_p(x)\}_{p \in \mathbb{R}}$ ha la potenza del continuo e dunque costituisce una base continua per gli elementi $\psi(x) \in L^2(\mathbb{R})$ anche se gli elementi $v_p(x) \notin L^2(\mathbb{R})$.

Le espressioni in (2.5) possono essere riscritte come

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp g(p) v_p(x) \quad \text{e} \quad g(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx v_p(x)^* \psi(x) \quad (2.6)$$

per quanto definito dei paragrafi precedenti abbiamo che il secondo termine è uguale a

$$g(p) = \langle v_p | \psi \rangle$$

dunque la seconda relazione in (2.6) ci definisce le componenti di $\psi(x)$ rispetto alla base continua $\{v_p(x)\}_{p \in \mathbb{R}}$.

Il termine $g(p)$ è l'analogo delle componenti c_i . Entrambi sono numeri complessi dipendenti da degli indici "p" o "i" e rappresentano la stessa funzione $\psi(x)$ rispetto a due basi differenti: $\{v_p(x)\}_{p \in \mathbb{R}}$ e $\{u_i(x)\}_{i \in \mathbb{N}}$.

Se calcoliamo il quadrato della norma per $\psi(x)$ espressa rispetto alla base continua, utilizzando l'identità di Parseval si ha

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |g(p)|^2 \quad (2.7)$$

Relazione di chiusura

La relazione di ortogonalizzazione espressa dalla prima proprietà degli spazi Hilbert, esprime il fatto che le funzioni dell'insieme $\{u_n(x)\}_{n \in \mathbb{N}}$ sono normalizzate a 1 e ortogonali tra loro. Definiamo ora la relazione di chiusura, che esprime il risultato che l'insieme numerabile considerato è una base per lo spazio di Hilbert.

Dato $\psi(x) \in \mathcal{H}$ abbiamo visto che

$$\psi(x) = \sum_n c_n u_n(x) = \sum_n \langle u_n | \psi \rangle u_n(x) = \sum_n \left[\int dx' u_n^*(x') \psi(x') \right] u_n(x)$$

scambiando di posto sommatoria e integrale abbiamo che

$$\psi(x) = \int dx' \psi(x') \left[\sum_n u_n(x) u_n^*(x') \right] = \int dx' \psi(x') \delta(x - x') \quad (2.8)$$

Della relazione (2.8) deduciamo che

$$\sum_n u_n(x) u_n^*(x') = \delta(x - x') \quad (2.9)$$

tale equazione definisce la condizione di chiusura, affinché l'insieme $\{u_n(x)\}_{n \in \mathbb{N}}$ sia una base dello spazio \mathcal{H} .

Vogliamo ora dimostrare che quanto discusso fin'ora è applicabile anche ad un insieme con la potenza del continuo come $\{v_p(x)\}_{p \in \mathbb{R}}$ formato dalle funzioni piane al variare del parametro $p \in \mathbb{R}$. Osserviamo che

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} dk e^{ikx} = \delta(x)$$

troviamo che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp v_p(x) v_p^*(x') = \frac{1}{2\pi} \int \frac{dp}{\hbar} e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} = \delta(x - x') \quad (2.10)$$

dove questa formula è equivalente alla relazione di chiusura (2.9) per un insieme numerabile. Dimostriamo anche le funzioni d'onda piane sono ortogonalmente tra loro infatti

$$\langle v_p | v_{p'} \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx v_p^*(x) v_{p'}(x) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{dx}{\hbar} e^{i\frac{x}{\hbar}(p'-p)} = \delta(p - p')$$

e tale relazione costituisce la condizione di ortogonalità tra gli elementi della base continua.

Si noti che le relazioni definite per la base numerabile sono le medesime l'unica parte che cambia è che si passa dall'uso della delta di Kronecker δ_{nm} alla funzione delta $\delta(p - p')$.

Proprietà generali di una base continua ortonormale

Consideriamo l'insieme di funzioni $\{w_\alpha\}_{\alpha \in \mathbb{R}}$ base continua dello spazio di Hilbert \mathcal{H} . In generale valgono le seguenti condizioni di ortonormalizzazione e chiusura tra gli elementi della base.

$$\begin{aligned} \langle w_\alpha | w_\beta \rangle &= \int d^3x w_\alpha^*(\mathbf{x}) w_\beta(\mathbf{x}) = \delta(\alpha - \beta) \\ \int d\alpha w_\alpha^*(\mathbf{x}) w_\alpha(\mathbf{x}') &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \end{aligned} \quad (2.11)$$

Le componenti rispetto alla base continua, sono date dalla seguente relazione. In generale una funzione d'onda $\psi(\mathbf{x})$ la possiamo esprimere sempre come

$$\psi(\mathbf{x}) = \int d^3x' \psi(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$$

utilizzando le relazioni in (2.11) possiamo riscrivere la precedente uguaglianza come

$$\psi(\mathbf{x}) = \int d\alpha \left[\int d^3x' w_\alpha^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}') \right] w_\alpha(\mathbf{x})$$

e dunque

$$\psi(\mathbf{x}) = \int d\alpha c(\alpha) w_\alpha(\mathbf{x}) \quad (2.12)$$

dove la componente $c(\alpha)$ rispetto alla base continua è data da

$$c(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi \rangle = \int d^3x' w_\alpha^*(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') \quad (2.13)$$

tale relazione ci dice che una funzione d'onda $\psi(\mathbf{x})$ è esprimibile rispetto ad una base con coefficienti unici e che coincidono con il prodotto scalare tra la funzione e l'elemento della base corrispondente.

Se consideriamo due funzioni ψ e φ espresse rispetto alla base continua $\{w_\alpha\}_{\alpha \in \mathbb{R}}$

$$\psi(\mathbf{x}) = \int d\alpha c(\alpha) w_\alpha(\mathbf{x}) \quad \text{e} \quad \varphi(\mathbf{x}) = \int d\beta k(\beta) w_\beta(\mathbf{x})$$

il loro prodotto scalare è equivalente a

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d^3x \varphi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = \int d\alpha \int d\beta k^*(\beta) c(\alpha) \int d^3x w_\beta^*(\mathbf{x}) w_\alpha(\mathbf{x}) =$$

utilizzando la seconda relazione in (2.11) si ha che

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d\alpha \int d\beta k^*(\beta) c(\alpha) \delta(\beta - \alpha)$$

che equivale a:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d\alpha k^*(\alpha) c(\alpha) \quad (2.14)$$

e in particolare

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d\alpha |c(\alpha)|^2 \quad (2.15)$$

2.4 Operatori Lineari e Osservabili

Uno stato quantistico è descritto da una funzione d'onda, ma questa funzione come codifica l'informazione contenuta nello stato?

Sappiamo che classicamente lo stato di una particella è descritto dalla sua posizione \mathbf{x} e dalla sua velocità $\dot{\mathbf{x}}$. Nel caso in cui consideriamo una descrizione che usi la meccanica Hamiltoniana, la velocità viene sostituita dai momenti coniugati $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{x}}$ della particella.

Le grandezze fisiche che dipendono da queste quantità alla base della dinamica di un sistema, prendono il nome di variabili dinamiche o *osservabili*.

Nel mondo della meccanica quantistica, abbiamo che lo stato di un sistema è descritto dalla funzione d'onda $\psi(\mathbf{x})$ che è un elemento dello spazio di Hilbert. Come possiamo definire un osservabile in questo caso?

In meccanica quantistica, gli osservabili sono rappresentati dagli *operatori* definiti su uno spazio di Hilbert. Nel nostro caso, possiamo pensare ad un operatore \hat{A} come ad un oggetto che agisce sulla funzione d'onda e restituisce una funzione d'onda. In particolare gli operatori che consideriamo in meccanica quantistica godono della proprietà di linearità, ovvero:

$$\hat{A}[\alpha\psi_1(\mathbf{x}) + \beta\psi_2(\mathbf{x})] = \alpha\hat{A}[\psi_1(\mathbf{x})] + \beta\hat{A}[\psi_2(\mathbf{x})] \quad \forall \alpha, \beta \in \mathbb{C} \quad (2.16)$$

Nel caso in cui lo spazio considerato è costituito da vettori N-dimensional, l'operatore lineare corrispondente è dato da una matrice $N \times N$, ma come precedentemente discusso gli spazi di Hilbert che consideriamo sono infinito dimensionali e gli elementi sono funzioni, dunque che forma assumono? come vedremo più avanti gli operatori saranno degli *operatori differenziali*.

Esempi

- Se consideriamo lo spazio $\mathcal{H} = \mathbb{C}^N$ gli operatori lineari su questo spazio assumono forma matriciale.
- Se prendiamo lo spazio $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ per una particella in movimento, possiamo definire i seguenti operatori:

– *Operatore di posizione*

$$\hat{x} : L^2(\mathbb{R}) \rightarrow L^2(\mathbb{R})$$

$$\psi(x) \rightarrow x\psi(x)$$

– *Operatori Momento*

$$\hat{p} : L^2(\mathbb{R}) \rightarrow L^2(\mathbb{R})$$

$$\psi(x) \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$$

– *Operatore di Energia*

$$\hat{H} : L^2(\mathbb{R}) \rightarrow L^2(\mathbb{R})$$

$$\psi(x) \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(\hat{x})\psi(x)$$

2.4.1 Operazioni sugli operatori lineari

Per un operatore lineare definito su uno spazio si Hilbert possiamo definire le seguenti proprietà:

1. (Somma) $(A_1 + A_2)|\psi\rangle = A_1|\psi\rangle + A_2|\psi\rangle$
2. (Prodotto) $(A_1 A_2)|\psi\rangle = A_1(A_2|\psi\rangle)$
3. $A^n = \underbrace{A \cdot A \cdot \dots \cdot A}_{N \text{ volte}}$
4. (Esponeziale) $e^A = I + A + \frac{A^2}{2} + \dots \leftarrow \text{Sviluppo di Taylor}$
5. (Commutatore) $[A, B] = AB - BA$ misura la non commutatività di due operatori, inoltre $[A, A] = 0$

Osservazione. il prodotto di operatori lineari non è commutativo

Esempi

- Consideriamo il prodotto tra l'operatore posizione e momento:

$$(xp)\psi(x) = x(p\psi(x)) = x(-i\hbar\psi') = -i\hbar(x\psi')$$

$$(px)\psi(x) = p(x\psi) = -i\hbar \frac{d}{dx}(x\psi(x)) = -i\hbar(x'\psi + x\psi')$$

si ottengono due risultati differenti invertendo l'ordine di azione degli operatori.

- Se consideriamo il commutatore dell'operatore azione e momento si ha che:

$$[x, p] = xp - px = i\hbar$$

tale risultato è importante in quanto contiene tutte le informazioni del principio d'indeterminazione.

2.5 Autofunzioni e Autovalori

Data una matrice A di dimensione $N \times N$ ricordiamo che gli autovalori e gli autovettori sono dati da tutti quegli elementi dello spazio vettoriale per cui risulta verificata la seguente equazione

$$A\vec{u} = \lambda\vec{u}$$

Possiamo definire una relazione simile per quanto riguarda gli operatori. Dato un operatore \hat{A} , i suoi *autovalori* λ risolvono l'equazione

$$\hat{A}\psi(x) = \lambda\psi(x) \quad \text{per una qualche funzione } \psi(x) \tag{2.17}$$

Le corrispondenti funzioni $\psi(x)$ vengono definite *autofunzioni* o *autostati*. La collezione di tutti gli autovalori prende il nome di *spettro* dell'operatore \hat{A} .

In fisica lo spettro di un operatore assume un importante interpretazione. Se misuriamo il valore di un osservabile \hat{A} il valore che determiniamo è un autovalore di \hat{A} . Tale risultato lega gli operatori agli osservabili. Dunque possiamo dire che

I possibili valori di una misura di un osservabile A coincidono con i valori dello spettro dell'operatore \hat{A} .

Tale enunciato costituisce uno dei principi fondamentali su cui è costruita la meccanica quantistica.

Ritornando a discutere dello spettro di un operatore \hat{A} abbiamo che questo si divide in due parti

$$\text{Spettro} = \text{Spettro Continuo} + \text{Spettro Discreto}$$

2.6 Operatori Auto-aggiunti

Non tutti gli operatori lineari rappresentano una variabile fisica osservabile in meccanica quantistica, infatti prendiamo in considerazione solo quelli che possiamo definire *auto-aggiunti*.

Prima d'introdurre il concetto di operatore auto-aggiunto, definiamo quello di operatore aggiunto. Dato un operatore \hat{A} , definiamo il suo aggiunto come A^\dagger a condizione che verifichi la proprietà

$$\langle \psi | \hat{A}\phi \rangle = \langle A^\dagger\psi | \phi \rangle \quad \forall \psi, \phi \in \mathcal{H}$$

esplicitandolo in termini della funzione d'onda questo equivale a richiedere che

$$\int d^3x \psi^* \hat{A}\phi = \int d^3x (A^\dagger\psi)^* \phi$$

Un operatore si definisce *auto-aggiunto* se

$$\hat{A} = A^\dagger$$

Per un operatore auto-aggiunto possiamo definire le seguenti operazioni:

1. (Norma) $\|\hat{A}\psi\|^2 = \langle A\psi | A\psi \rangle = \langle \psi | A^\dagger A | \psi \rangle$
2. $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$

Il principio:

Tutte le grandezze fisiche osservabili corrispondono ad operatori auto-aggiunti.

costituisce un'altro dei fondamenti della meccanica quantistica.

2.6.1 Proprietà delle Matrici Auto-aggiunte

Consideriamo una matrice $N \times N$ matrice a valori complessi che agisce su un vettore N-dimensionale appartenente a \mathbb{C}^N .

Se la matrice è un operatore auto-aggiunto deve essere verificata l'uguaglianza

$$A^\dagger := (A^*)^T = A$$

e quindi le componenti della matrice sono equivalenti ad $A_{ij} = A_{ji}^*$. Gli autovalori e autovettori di una matrice A auto-aggiunta sono determinati dall'equazione

$$A\vec{u}_n = \lambda_n \vec{u}_n \quad \text{per } n = 1, \dots, N$$

Gli elementi soluzione di tale equazione godono delle seguenti proprietà:

- Gli autovalori λ_n sono numeri reali.

- Dati due autovalori distinti $\lambda_n \neq \lambda_m$ si ha che i corrispettivi autovettori sono ortogonali tra loro $\vec{u}_n \cdot \vec{u}_m = 0$

Per una matrice auto-aggiunta si hanno sempre N autovettori. Tali vettori essendo ortogonali tra di loro per le precedenti proprietà costituiscono uno *span* dello spazio \mathbb{C}^N , e dunque ogni vettore di tale spazio può essere espresso come combinazioni lineare degli autovettori della matrice auto-aggiunta.

$$\vec{v} = \sum_{n=1}^N a_n \vec{u}_n \quad (2.18)$$

dove $a_n \in \mathbb{C}$.

2.6.2 Proprietà degli Operatori Auto-aggiunti

Gli autovalori per un operatore auto-aggiunto sono

$$\hat{A}\phi_n = \lambda_n \phi_n \quad n \in \mathbb{R}^+$$

dunque si ha uno spettro continuo di autovalori dell'operatore.

Per un operatore auto-aggiunto \hat{A} , gli autovalori e le autofunzioni hanno le seguenti proprietà:

- Gli autovalori λ_n sono numeri reali.
- Dati due autovalori distinti $\lambda_n \neq \lambda_m$ allora le autofunzioni corrispondenti sono ortogonali tra loro $\langle \phi_n | \phi_m \rangle$.

Dato un osservabile \hat{A} abbiamo visto che se effettuiamo una sua misura i valori che può assumere coincidono con gli autovalori di \hat{A} , la prima proprietà ci garantisce che tali valori siano numeri reali. Questo risultato è molto importante per la parte sperimentale della fisica dato che in laboratorio le grandezze che riusciamo a misurare sono numeri reali.

Un operatore i cui autovalori sono tutti distinti tra loro si dice che possiede uno spettro *non degenero* e in caso contrario *degenero*.

Le autofunzioni di un operatore auto-aggiunto, se opportunamente normalizzate, definiscono un sistema ortonormale completo dello spazio di Hilbert \mathcal{H} . Di conseguenza ogni elemento è esprimibile in modo unico come

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{n \in \mathbb{N}} a_n \phi_n(\mathbf{x}) \quad (2.19)$$

dove $a_n \in \mathbb{C}$.

2.6.3 Esempi di Operatore Auto-aggiunto

2.6.4 Operatore Posizione

Il primo esempio che incontriamo di operatore auto-aggiunto è l'operatore di posizione sullo spazio di Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$

$$\hat{x} : L^2(\mathbb{R}) \rightarrow L^2(\mathbb{R})$$

$$|\psi\rangle \rightarrow \hat{x} |\psi\rangle$$

verifichiamo che sia un operatore auto-aggiunto

$$\langle \psi | \hat{x} \phi \rangle = \langle \hat{x} \psi | \phi \rangle$$

per $\phi, \psi \in L^2(\mathbb{R})$.

Dimostrazione.

$$\langle \psi | \hat{x} \phi \rangle = \langle \hat{x} \psi | \phi \rangle \iff \int_{\mathbb{R}} dx \psi^*(x) x \phi(x) = \int_{\mathbb{R}} dx (x \psi)^* \phi = \int_{\mathbb{R}} dx x \psi^* \phi$$

□

dove $x \in \mathbb{R}$. Gli autovalori associati all'operatore di posizione sono dati dall'equazione

$$\hat{x} |\psi(x)\rangle = x_0 |\psi(x)\rangle$$

al di fuori dello spazio $L^2(\mathbb{R})$ si ha che tale equazione ha una soluzione data dalla funzione delta di Dirac $\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$, definita come

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty & x = x_0 \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

in aggiunta vogliamo che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x - x_0) = 1$$

Per verificare che la funzione di Dirac sia soluzione dell'uguaglianza precedente ed essendo una distribuzione e non una funzione, consideriamo il suo integrale rispetto ad una generica funzione $f(x)$. Otteniamo l'uguaglianza

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x - x_0) f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_0 \delta(x - x_0) f(x)$$

da tale equazione abbiamo osserviamo che lo spettro dell'operatore posizione è continuo, ed è dato da ogni autovalore $x_0 \in \mathbb{R}$. Da osservare che gli autostati associati all'operatore $|\psi(x)\rangle = \delta(x - x_0)$ non sono normalizzabili. Infatti

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\delta(x - x_0)|^2 = \delta(x_0) = \infty$$

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

Dato uno stato generico un volta determinati autovalori e autovettori possiamo esprimere la probabilità che una particella si trovi in un punto x_0 rispetto ad un sistema nello stato $\psi(x)$. Poichè l'operatore posizione possiede uno spettro continuo si ha che la funzione di stato è esprimibile come

$$|\psi\rangle = \int dx_0 c(x_0) |\psi_{x_0}\rangle$$

Rispetto all'autovalore x_0 abbiamo l'autovettore $|\psi_{x_0}\rangle$ dunque la componente $c(x_0)$ associata è data dalla nota relazione

$$c(x_0) = \langle \psi_{x_0} | \psi \rangle = \int dx \delta(x - x_0) \psi(x) = \psi(x_0)$$

e dunque la probabilità di misurare una particella nella posizione x_0 per un sistema nello stato $\psi(x)$ è dato da

$$P(x_0) = |c(x_0)|^2 = |\psi(x_0)|^2$$

2.6.5 Operatore Momento

Come secondo esempio abbiamo l'operatore *momento*, anch'esso è definito su uno spazio di Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$.

$$\begin{aligned} \hat{p} : L^2(\mathbb{R}^3) &\rightarrow L^2(\mathbb{R}^3) \\ \psi(x) &\rightarrow -i\hbar\nabla\psi(x) \end{aligned}$$

analogamente a quello di posizione si ha che è un operatore auto-aggiunto. Infatti si ha che

$$\langle \phi | \hat{p}\psi \rangle = \langle \hat{p}\phi | \psi \rangle$$

per semplificità si verifica tale proprietà per una sola dimensione

Dimostrazione.

$$\int_{\mathbb{R}} dx \phi^*(x) (-i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x)) = \underbrace{-i\hbar \phi^* \psi \Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} + i\hbar \int_{\mathbb{R}} dx \frac{d\phi^*}{dx} \psi$$

□

Gli autovalori associati all'operatore momento sono dati da quei valori che soddisfano l'equazione

$$-i\hbar\nabla|\psi\rangle = \mathbf{p}_0|\psi\rangle$$

per semplicità consideriamo il caso in una dimensione in cui si ha la risoluzione di un equazione differenziale

$$-i\hbar \frac{d}{dx} |\psi\rangle = p_0 |\psi\rangle$$

la soluzione di tale equazione differenziale è data dalla funzione

$$|\psi_{p_0}\rangle = C e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x}$$

dove $\psi_{p_0} \notin L^2(\mathbb{R})$ e tali funzioni non sono normalizzabili. Tali soluzioni prendono il nome di *onde piane*. Lo spettro dell'operatore momento è solo continuo dato che $p_0 \in \mathbb{R}$. Dato che $\psi_{p_0} \notin L^2(\mathbb{R})$ e quindi sono funzioni non normalizzabili, possiamo però normalizzarle rispetto allo spettro continuo considerando

$$\begin{aligned}\langle \psi_{p_0} | \psi \rangle &= \int dx \left(C e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x} \right) \left(C e^{\frac{i}{\hbar} p x} \right) = |C|^2 \int dx e^{\frac{i}{\hbar} (p_0 - p)x} = \\ &= |C|^2 \hbar \int dy e^{i(p_0 - p)y} = 2\pi |C|^2 \delta(p_0 - p)\end{aligned}$$

la normalizzazione per le distribuzioni ci dice di scegliere $|C|^2$ affinchè

$$2\pi\hbar |C|^2 = 1 \iff |C| = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

e dunque gli autostati sono funzioni della forma

$$|\psi_{p_0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x}$$

2.6.6 Operatore di Energia

Classicamente definiamo l'energia di un sistema

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

considerando gli osservabili di posizione e momento come operatori autoaggiunti otteniamo l'operatore di energia definito dalla Hamiltoniana

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\hat{x})$$

definito sullo spazio di Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Anch'esso è un operatore autoaggiunto dato che vale la relazione

$$\langle \psi | \hat{H} \phi \rangle = \langle \hat{H} \psi | \phi \rangle$$

Dimostrazione.

$$\begin{aligned}\int_{\mathbb{R}} dx \psi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \phi''(x) + V(\hat{x}) \phi(x) \right) &= \int_{\mathbb{R}} dx \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''^*(x) \phi(x) + V(\hat{x}) \psi^*(x) \phi(x) \right) = \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi(x)'' + V(\hat{x}) \psi(x) \right)^*}_{=\hat{H}\psi(x)} \phi(x)\end{aligned}$$

□

Per descrivere lo spettro dell'operatore di energia consideriamo la sua applicazione in alcuni casi discussi nel capitolo precedente.

1. Particella Libera

Una particella non soggetta a forze è descritta dalla Hamiltoniana

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2$$

per quanto discusso nei paragrafi precedenti gli autovalori sono dati dall'equazione differenziale

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} |\psi\rangle = \frac{p_0^2}{2m} |\psi\rangle$$

dove gli autovalori coincidono con l'energia cinetica della particella $E(p_0) = \frac{p_0^2}{2m} \in [0, +\infty)$ e definisce uno spettro continuo. Le autofunzioni corrispondenti sono date dalle funzioni d'onda piane $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x}$.

2. Buca di potenziale dalle pareti infinite

Per un potenziale della forma

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ +\infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$

bisogna impostare delle condizioni di raccordo per determinare autofunzioni e autovalori sulle soluzioni dell'equazione

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

dove $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ e $|\psi_n\rangle = |n\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$. Dunque lo spettro dell'operatore energia per un potenziale definito in questo modo è puramente discreto.

3. Buca per un Potenziale Generico

Consideriamo un potenziale generico come in figura

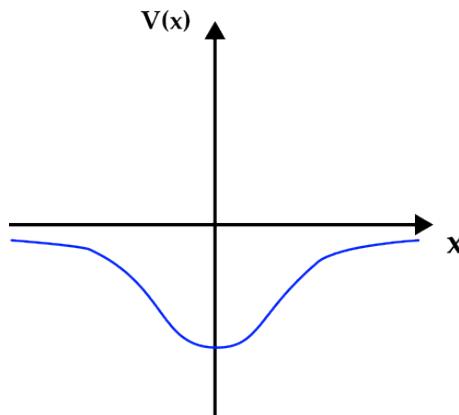


Figura 2.1

in situazioni di questo tipo ci aspettiamo che lo spettro dell'operatore energia, si divida in spettro discreto per quanto riguarda i valori di energia del sistema che intersecano il potenziale, e uno spettro continuo negli altri casi. Di conseguenza un generico elemento dello spazio di Hilbert è

esprimibile come

$$|\psi\rangle = \sum_n E_n |n\rangle + \int_0^{+\infty} dE c(E) \psi(E)$$

in uno stato di questo tipo è possibile trovare la particella dentro alla buca o esternamente che si muove liberamente. All'infinito dove il potenziale è nullo, le autofunzioni dello spettro continuo diventano onde piane asintoticamente.

2.7 Misurazioni

Supponiamo di avere un sistema nello stato $\psi(\mathbf{x})$. Misuriamo un osservabile che è associato all'operatore \hat{A} i cui autovalori sono dati dall'equazione

$$\hat{A}\phi_n = \lambda_n \phi_n \quad (2.20)$$

Come definito in precedenza sappiamo che ogni valore che la misura può assumere è data dallo spettro degli autovalori $\{\lambda_n\}$ dell'operatore \hat{A} . Come dipendono questi risultati dallo stato del sistema $\psi(\mathbf{x})$?

Per rispondere a questa domanda decomponiamo lo stato ψ rispetto agli autostati ortonormali dell'operatore \hat{A} ,

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{n \in \mathbb{N}} a_n \phi_n(\mathbf{x})$$

È necessario che sia gli autostati ϕ_N che la funzione di stato $\psi(\mathbf{x})$ sia normalizzate, ovvero deve valere che $\sum_n |a_n|^2 = 1$. Assumendo che non esista degenerazione nello spettro, la probabilità che una misura dell'osservabile A , sia pari a λ_n è data dal coefficiente a_n della relazione (2.19), ovvero

$$P(\lambda_n) = |a_n|^2 = |\langle \phi_n | \psi(\mathbf{x}) \rangle|^2 \quad (2.21)$$

Richiedere che la funzione d'onda sia normalizzata ci assicura che $\sum_n P(\lambda_n) = 1$.

Nel caso in cui si ha degenerazione nello spettro dell'operatore \hat{A} associato all'osservabile si avrebbe che l'equazione (2.20) per ogni autovalore si ha più di un solo autovettore associato (distinti fra loro). In questo per gli autovettori degeneri l'equazione (2.20) viene espressa come

$$\hat{A}|\phi_n, \alpha_n\rangle = \lambda_n |\phi_n, \alpha_n\rangle \quad (2.22)$$

dove il termine α_n tiene conto del grado di degenerazione associato all'autovalore λ_n . Di conseguenza una funzione di stato ψ può essere espressa rispetto agli autovalori dello spettro degenero nel seguente modo

$$\psi(x) = \sum_{n, \alpha_n} a_{n, \alpha_n} |\phi_n, \alpha_n\rangle \quad (2.23)$$

e sempre ipotizzando che le funzioni ϕ_n e ψ siano normalizzate, la probabilità di ottenere un valore

della misura λ_n è dato da

$$P(\lambda_n) = \sum_{\alpha_n} |a_{n,\alpha_n}|^2 \quad (2.24)$$

Se lo spettro è sia continuo che discreto complessivamente uno stato ψ può essere espresso come

$$\psi(x) = \sum_n a_n \phi_n(x) + \int d\alpha c(\alpha) w_\alpha \quad (2.25)$$

dove si ricorda che $P(\lambda_n) = |a_n|^2$ restituisce una probabilità nel caso discreto, mentre $P(\alpha) = |c(\alpha)|^2$ è una densità di probabilità. Inoltre se una funzione di stato ψ è espressa come in (2.25) questa deve essere sempre opportunamente normalizzata, ovvero

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |a_n|^2 + \int d\alpha |c(\alpha)|^2$$

Che cosa succede una volta che abbiamo effettuato la misura di un osservabile A? quando otteniamo il risultato λ_n , questo è determinato e dunque la probabilità di ottenere quel determinato valore della misura deve essere massima, per riflettere questo risultato si ha quello che viene chiamato "collazzo della funzione d'onda",

$$\psi(x) = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \rightarrow |\phi_n(x)\rangle$$

ovvero la funzione di stato del nostro sistema collassa all'autostato dell'operatore \hat{A} associato all'autovalore λ_n ottenuto con la misurazione dell'osservabile A.

Questa condizione ci assicura che se prendiamo una seconda misura di A subito dopo aver effettuato la prima otteniamo la stessa misura λ_n .

Nel caso in cui l'operatore associato all'osservabile possieda uno spettro degenere abbiamo visto che la probabilità di ottenere una misura λ_n è esprimibile come

$$P(\lambda_n) = \sum_{n,\alpha_n} |a_{n,\alpha_n}|^2$$

dopo la misura la funzione d'onda collassa allo stato

$$\psi(x) \rightarrow C \sum_{n,\alpha_n} a_{n,\alpha_n} |\phi_n, \alpha_n\rangle$$

dove C è l'appropriato fattore di normalizzazione.

2.7.1 Valore di Aspettazione

Consideriamo un sistema nello stato $\psi(x)$ e di misurare un osservabile \hat{A} con autovalori e autostati dati dall'equazione (2.20) e di esprimere lo stato $\psi(x)$ rispetto agli autovettori $\phi_n(x)$

$$\psi(x) = \sum_n a_n \phi_n(x)$$

la probabilità di ottenere una misura con valore λ_n sarà data da $P(\lambda_n) = |a_n|^2$ (assumendo che lo spettro sia non degenere). Se ripetiamo l'esperimento per diversi sistemi che hanno stato $\psi(x)$ avremo diversi valori della misurazione, ma possiamo considerare la media pesata

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \sum_n P(\lambda_n) \lambda_n = \sum_n |a_n|^2 \lambda_n \quad (2.26)$$

tale media pesata prende il nome di *valore di aspettazione*.

Per una funzione d'onda $\psi(x)$ normalizzata si ha che il valore di aspettazione di un osservabile può essere scritto come

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (2.27)$$

Dimostrazione.

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \sum_n \lambda_n P(\lambda_n) = \sum_n \lambda_n |a_n|^2 = \sum_n \lambda_n |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 = \sum_n \lambda_n \langle \phi_n | \psi \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle^* = \\ &= \sum_n \lambda_n \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \lambda_n \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = \\ &= \langle \psi | \hat{A} \underbrace{\sum_n | \phi_n \rangle \langle \phi_n |}_{I=} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \end{aligned}$$

□

Come ogni misura questa ha un incertezza con cui la si stima e dunque possiamo definire la deviazione standard di un osservabile usando la seguente relazione

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (2.28)$$

Dimostrazione.

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

□

Nel caso in cui la funzione d'onda $\psi(x)$ non sia normalizzata il valore di aspettazione di un osservabile è dato da

$$\langle A \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.29)$$

Possiamo considerare alcuni esempi di valore di aspettazione di un osservabile, rispetto alla grandezze fisiche che abbiamo visto fino ad ora. Per esempio il valore di aspettazione della posizione è rispetto ad uno stato $\psi(\mathbf{x})$ è dato da

$$\langle \mathbf{x} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}) \hat{x} \psi(\mathbf{x}) = \int d^3x \hat{x} |\psi(\mathbf{x})|^2$$

Analogamente possiamo definire il valore di aspettazione per la quantità di moto (o momento) nel seguente modo

$$\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle_{\psi} = \int d^3x \psi^* (-i\hbar \nabla \psi) = -i\hbar \int d^3x \psi^* \nabla \psi = \int d^3p |g(p)|^2 p$$

dove per ottenere il risultato finale si è utilizzata la proprietà delle funzioni di Fourier. È interessante osservare che rispettivamente gli osservabili posizione e momento si esprimono rispetto alle rispettive distribuzioni di probabilità di posizione e momento.

2.8 Relazioni di Commutazione

In questo paragrafo dotiamo la meccanica quantistica di un struttura algebrica che ci permette di formalizzare il principio d'indeterminazione, dove effettuata una misura di un certo osservabile questa influenza la misura di un altro. La struttura algebrica sottostante alla meccanica quantistica prende il nome di *relazioni di commutazione*.

Dati due operatori \hat{A} e \hat{B} , il loro *commutatore* è dato dalla relazione

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.30)$$

tal operatore cattura di quanto differiscono tra loro il prodotto tra due operatori invertendone l'ordine di operazione, ovvero per l'appunto commutandolo.

Definizione 2.8.1. Due osservabili A e B si definiscono compatibili se gli operatori associati \hat{A} e \hat{B} commutano tra loro ovvero

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

Gli osservabili che godono di questa proprietà sono particolarmente importanti in fisica in quanto possono essere misurati simultaneamente senza che questi si influenzino a vicenda.

Teorema 2.8.1. Due osservabili sono compatibili tra loro se e soltanto se gli operatori associati condividono le stesse autofunzioni. Ovvero esistono stati dove

$$\hat{A}|n, p\rangle = a_n|n, p\rangle \quad \text{e} \quad \hat{B}|n, p\rangle = b_p|n, p\rangle$$

Dimostrazione. Ipotizziamo che \hat{A} e \hat{B} condividano le stesse autofunzioni, allora

$$\hat{A}|n\rangle = \lambda_n|n\rangle \quad \text{e} \quad \hat{B}|n\rangle = \mu_n|n\rangle$$

avremo che una qualsiasi funzione $\psi(\mathbf{x})$ può essere espressa in termini degli autostati come $\psi = \sum_n a_n|n\rangle$, e si ha che

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi = \sum_n a_n [\hat{A}, \hat{B}]|n\rangle = \sum_n a_n (\lambda_n \mu_n - \mu_n \lambda_n) |n\rangle = 0 \quad \text{per ogni } \psi(\mathbf{x})$$

Viceversa ipotizziamo che $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ e consideriamo il caso in cui \hat{A} non ha spettro degenere. Se $|n\rangle$ è un autostato di \hat{A} , abbiamo che

$$\hat{A}|n\rangle = \lambda_n|n\rangle \Rightarrow \hat{B}\hat{A}|n\rangle = \hat{A}(\hat{B}|n\rangle) = \lambda_n\hat{B}|n\rangle$$

dunque $\hat{B}|n\rangle$ è un autovettore di \hat{A} . Per ipotesi non avendo degenerazione può esserci un solo autostato che ha come autovalore λ_n dunque

$$\hat{B}|n\rangle = \mu_n|n\rangle$$

di conseguenza $|n\rangle$ è anche autostato di \hat{B} . I due operatori non hanno lo stesso autovalore, ma lo stesso autostato.

□

In meccanica quantistica è possibile per un sistema avere simultaneamente più valori per degli osservabili che commutano. Se misuriamo prima \hat{A} e successivamente \hat{B} , lo stato non viene perturbato se $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. (dove è necessario che lo spettro di \hat{A} non sia degenere). Se misuriamo \hat{A} di nuovo un istante successivo, si ha resta valido il principio per cui collassa la funzione d'onda, e dunque la misurazione non cambia.

Definizione 2.8.2. *Se la base di autostati comune agli operatori \hat{A} e \hat{B} per due osservabili A e B compatibili non ammette degenerazione, si ha che il sistema è completo.*

Dati due osservabili A e B compatibili, e considerando una base di autostati comune si ha che un elemento dello spazio di Hilbert $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ è esprimibile come $|\psi\rangle = \sum_i c_{np_i}|np\rangle_i$, di conseguenza possiamo definire la probabilità di una misura simultanea di A e B come

$$P(a_n, b_n) = \sum_i |c_{np_i}|^2$$

per n e p fissati e a_n, b_n autovalori di A e B rispetto agli autostati comuni.

2.8.1 Principio d'indeterminazione di Heisenberg

Se consideriamo gli operatori autoaggiunti di posizione e momento, abbiamo che sono due osservabili non compatibili tra loro infatti $[\hat{p}, \hat{x}] = i\hbar$, dunque sono due grandezze che non possono essere misurate simultaneamente. Utilizzando tale risultato possiamo definire il seguente teorema

Teorema 2.8.2. *Per qualsiasi stato $\psi \in \mathcal{H}$, deve valere che*

$$\Delta_\psi x \Delta_\psi p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.31)$$

tale espressione matematica prende il nome di principio d'indeterminazione di Heisenberg. Inoltre per qualsiasi operatore per cui valga la relazione $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar$ vale il principio d'indeterminazione in (2.31)

Dimostrazione. Sia $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ e consideriamo la famiglia ad un parametro di stati della forma

$$|\psi\rangle_\lambda = (\hat{x} + i\lambda\hat{p})|\psi\rangle \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

La norma di uno stato di questo tipo è definita positiva e vale

$$0 \leq \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \langle (\hat{x} + i\lambda\hat{p})\psi | (\hat{x} + i\lambda\hat{p})\psi \rangle = \langle \psi | (\hat{x} + i\lambda\hat{p})(\hat{x} - i\lambda\hat{p})\psi \rangle$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che entrambi gli operatori sono autoaggiunti. Espandendo il prodotto si ha che

$$0 \leq \langle \psi | (\hat{x}^2 + i\lambda[\hat{x}, \hat{p}] + \lambda^2\hat{p}^2) \psi \rangle = \langle \psi | (\hat{x}^2 - \lambda\hbar + \lambda^2\hat{x}^2) \psi \rangle$$

dove abbiamo usato la relazione di commutazione $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$. La diseguaglianza precedente può essere riscritta nel seguente modo

$$0 \leq \langle \psi | \hat{x}^2 | \psi \rangle - \lambda\hbar\langle \psi | \psi \rangle + \lambda^2\langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle \iff 0 \leq \langle \psi | \hat{x}^2 | \psi \rangle - \lambda\hbar + \lambda^2\langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle$$

tale equazione ha una sola soluzione se $\lambda \in \mathbb{C}$ ovvero il discriminante della disequazione è negativo

$$\hbar^2 - 4\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \leq 0 \iff \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \iff \sqrt{\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2}$$

Ponendo $\hat{x}' = \hat{x} - \langle \hat{x} \rangle$ e $\hat{p}' = \hat{p} - \langle \hat{p} \rangle$ si ha che la relazione di commutazione è preservata, ovvero $[\hat{x}', \hat{p}'] = i\hbar$ e l'ultima diseguaglianza assume la forma

$$\sqrt{\langle (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle)^2 \rangle \langle (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle)^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2} \iff \Delta_\psi \hat{x} \Delta_\psi \hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}$$

□

2.9 Proprietà dell'equazione di Schrödinger

2.9.1 Evoluzione degli stati nel tempo

Nella fisica classica, si fissano le condizioni iniziali $(x(t_0), p(t_0))$ di un sistema ad un certo tempo t_0 e il resto della dinamica è descritto dalla Hamiltoniana $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ che descrive il sistema

dinamico

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \end{cases}$$

In meccanica quantistica, si ha invece che la condizione iniziale ad un tempo t_0 è data da un vettore $|\psi(\mathbf{x}, t_0)\rangle \in \mathcal{H}$, che coincide con una distribuzione di probabilità che permette di determinare posizione, momento, energica ecc...

L'equazione di Schrödinger

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

è un'equazione del primo ordine in t . Dato uno stato iniziale $|\psi(t_0)\rangle$, lo stato $|\psi(t)\rangle$ è per ogni tempo successivo t è completamente determinato. Non c'è indeterminazione nell'evoluzione temporale di un sistema. L'indeterminazione è presente solo quando si misura una grandezza.

2.9.2 Conservazione della probabilità

Dato che l'operatore Hamiltoniano $H(t)$ dell'equazione di Schrödinger è autoaggiunto, il quadrato della norma del vettore di stato $|\psi(t)\rangle$ non dipende dal tempo. Consideriamo uno stato $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{H}$ la cui norma $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ si ha che il suo evoluto temporale è dato da

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \left[\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] |\psi(t)\rangle + \langle \psi(t) | \left[\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right] \quad (2.32)$$

dove

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

mentre il coniugato è dato da

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H^\dagger(t) = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t)$$

di conseguenza l'equazione (2.32) assume può essere espressa nel seguente modo

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle = 0$$

Qualunque operatore autoaggiunto definisce una buona evoluzione nel tempo che preserva la probabilità.

2.9.3 Evoluzione del valore medio di un osservabile

Sia A un osservabile e $|\psi\rangle$ lo stato di un sistema normalizzato, dunque la media dell'operatore autoaggiunto addossiato all'osservabile è data da

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle$$

La dipendenza del valore medio di A dal tempo è data dal fatto che nell'espressione si considerano gli stati $|\psi(t)\rangle$, che evolvono nel tempo seguendo l'equazione di Schrödinger. Ipotizzando che anche

A dipende dal tempo la sua evoluzione nel tempo è descritta dall'equazione

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle = \left[\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] A(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | A(t) \left[\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right] + \langle \psi(t) | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi(t) \rangle$$

utilizzando i risultati del paragrafo precedente per l'evoluto temporeale dello stato e del suo coniugato possiamo riscrivere l'uguaglianza nel seguente modo

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [A(t) H(t) - H(t) A(t)] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi(t) \rangle$$

e dunque possiamo riscriverla in forma compatta come

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (2.33)$$

2.9.4 Teorema di Ehrenfest

Consideriamo gli osservabili di posizione \mathbf{x} e momento \mathbf{p} e gli operatori autoaggiunti ad essi associati, di una particella in un potenziale scalare stazionario $V(\mathbf{x})$, dunque l'evoluzione del sistema è data dalla Hamiltoniana

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

consideriamo l'evoluzione temporale del valore assoluto di entrambi gli operatori usando la relazione (2.33):

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{x} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{x}, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\mathbf{x}, \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] \right\rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{p}, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{p}, V(\mathbf{x})] \rangle$$

per entrambe le formule i termini di sinistra sono uguali a

$$\frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\mathbf{x}, \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] \right\rangle = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} \quad \text{e} \quad \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{p}, V(\mathbf{x})] \rangle = -\langle \nabla(\mathbf{x}) \rangle$$

e dunque

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{x} \rangle = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} \\ \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = -\langle \nabla(\mathbf{x}) \rangle \end{cases} \quad (2.34)$$

queste due equazioni definiscono il *teorema di Ehrenfest*.

Assumiamo di avere una funzione d'onda $|\psi(\mathbf{x}, t)\rangle$ che descrive lo stato di una particella, come abbiamo visto nel primo capitolo questo è un pacchetto d'onda. Definiamo con $\langle \mathbf{x} \rangle(t)$ la posizione del centro del pacchetto d'onda al tempo t . Notare che non stiamo descrivendo la posizione della particella, quella viene descritta dal pacchetto d'onda nel suo complesso. Se un pacchetto è molto localizzato, ovvero si ha che la distribuzione è molto piccata attorno ad un punto si ha che possiamo approssimare il pacchetto d'onda come il suo centro. Dunque il pacchetto d'onda descrive la posizione della particella e viceversa, in questo caso non c'è differenza tra la descrizione classica e

quella quantistica.

Per casi più generici quanto discusso non è sempre vero, e dimostrazione di ciò ci viene in soccorso il teorema di Ehrenfest. L'equazione (2.34) ci dice che la velocità del centro del pacchetto d'onda è proporzionale al valore medio del momento. Possiamo ridurre la seconda equazione a

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{x} \rangle = -\langle \nabla(\mathbf{x}) \rangle$$

dove per un solo termine si ha che

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x_i \rangle = - \left\langle \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right\rangle = \int dx \psi^*(\mathbf{x}) \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \psi(\mathbf{x}) \neq \frac{\partial V(\langle \mathbf{x} \rangle)}{\partial x_i}$$

Nel caso limite discusso all'inizio in cui descrizione classica e quantistica e coincidono, prende il nome di caso *quasi-classico*. Quando un pacchetto d'onda è ben localizzato si ha che

$$\left\langle \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right\rangle = \int dx_i \psi(\mathbf{x}, t)^* \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \psi(\mathbf{x}, t) = \int dx_i |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i}$$

la distribuzione di probabilità $|\psi|^2$ assume valori non trascurabili solo su intervalli le cui dimensioni sono più piccole di quelli su cui il potenziale $V(\mathbf{x})$ varia in modo apprezzabile. Su questi intervalli con centro \mathbf{x} si ha che $\frac{\partial V}{\partial x_i}$ è costante. Dunque possiamo approssima il valore medio di una forza conservativa lungo x_i come

$$\left\langle \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right\rangle \approx \frac{\partial V(\langle \mathbf{x} \rangle)}{\partial x_i}$$

In termini macroscopici, usando le relazioni di De Broglie, questo vuol dire che la lunghezza d'onda è molto più piccola delle distanze rispetto a cui il potenziale varia.

Tale risultato è importante in quanto ci dimostra che le equazioni della meccanica classica sotto determinate condizioni discendono dall'equazione di Schrödinger, in particolare per sistemi macroscopici.

2.10 Sistemi Conservativi

Quando la Hamiltoniana di un sistema fisico non dipende esplicitamente dal tempo, si dice che il sistema è *conservativo*.

Consideriamo gli autovalori di un'equazione rispetto ad H :

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

dove per comodità esprimeremo d'ora in poi gli autovettori dell'equazione con la notazione $|\psi\rangle = |n\rangle$. Per ipotesi abbiamo che H non dipende esplicitamente dal tempo e quindi nemmeno gli autovalori E_n e $|n\rangle$.

Dato che H è un operatore auto-aggiunto si ha che gli elementi $|n\rangle$ formano una base dello spazio

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

di Hilbert \mathcal{H} rispetto a cui è definito l'operatore \hat{H} . Dunque possiamo espandere uno stato $|\psi(t)\rangle$ rispetto agli elementi della base nel seguente modo

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle$$

dove $c_n(t) = \langle n | \psi(t)\rangle$. Notare che la dipendenza temporale della componente $c_n(t)$ è data dal termine $|\psi(t)\rangle$ in quanto i termini $|n\rangle$ non dipendono da t. Per calcolare il termine c_n proiettiamo l'autostato associato sull'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle n | \psi(t)\rangle = \langle n | H | \psi(t)\rangle$$

dato che H è auto-aggiunto si ha che

$$\langle n | H = E_n \langle n |$$

di conseguenza l'equazione precedente diventa

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t)$$

che è un'equazione differenziale del primo ordine rispetto alla variabile t. Utilizzando il metodo della separazione delle variabili si ha che

$$c_n(t) = c_n(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)}$$

Quando si ha un Hamiltoniana H che non dipende esplicitamente dal tempo, per determinare lo stato $|\psi(t)\rangle$ dato $|\psi(t_0)\rangle$, si procede nel seguente modo

1. Si espande $|\psi(t_0)\rangle$ rispetto alla base di autostati di H

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0) |n\rangle$$

dove $c_n(t_0) = \langle n | \psi(t_0)\rangle$.

2. Per ottenere l'evoluto temporale dello stato $|\psi(t)\rangle$ per un qualsiasi tempo t, si moltiplica ogni coefficiente dell'espansione per il termine $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)}$ dove E_n sono gli autovalori associati ad H rispetto allo stato $|n\rangle$.

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} |n\rangle \quad (2.35)$$

Nel caso in cui l'operatore H possieda uno spettro continuo l'equazione (2.35) si generalizza facilmente al caso continuo usando la notazione

$$|\psi(t)\rangle = \int dE c(E, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E (t-t_0)} |E\rangle \quad (2.36)$$

2.10.1 Stati Stazionari

Un caso particolare è quello in cui lo stato iniziale $|\psi(t_0)\rangle$ è un autostato dell'operatore H . In questo caso l'espansione di $|\psi(t_0)\rangle$ coinvolge solo gli autostati di H con lo stesso autovalore

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_{\alpha} c_{n,\alpha}(t_0) |n, \alpha\rangle$$

l'evoluzione temporale dello stato sarà data dall'equazione

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{n,\alpha}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t-t_0)} |n, \alpha\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t-t_0)} \sum_{\alpha} c_{n,\alpha}(t_0) |n, \alpha\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle$$

dunque l'evoluto al tempo $|\psi(t)\rangle$ al tempo t , differisce dallo stato di partenza $|\psi(t_0)\rangle$ al tempo t_0 solo per un fattore di fase $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t-t_0)}$. Questi due stati sono fisicamente indistinguibili tra loro. Tale risultato ci dice che per un sistema fisico il cui stato è un autofunzione dell'operatore H , questo non cambia nel tempo. Per questo motivo le autofunzioni di H prendo anche il nome di stati stazionari.

2.10.2 Costanti del Moto

Una costante del moto è un osservabile A che non dipende esplicitamente dal tempo e che commuta con l'operatore H . Tale condizione è soddisfatta se valgono le condizioni

$$\frac{\partial A}{\partial t} = 0 \quad \text{e} \quad [A, H] = 0$$

Per un sistema conservativo H stessa è una costante del moto. Imponendo le condizioni appena descritte abbiamo dall'equazione (2.33) che

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = 0$$

Per qualsiasi stato $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ di un sistema fisico, si ha che il valore medio dell'osservabile A non evolve nel tempo.

Dato che A ed H sono due osservabili che commutano tra loro si ha che hanno una base di autostati comune che denotiamo come $\{|npi\rangle\}$ e vale

$$H|npi\rangle = E_n|npi\rangle \quad \text{e} \quad A|npi\rangle = a_p|npi\rangle$$

Per uno stato arbitrario $|\psi(t)\rangle$, la probabilità di ottenere un autovalore a_p , quando si misura la costante del moto A , non dipende dal tempo. Per dimostrarlo esprimiamo lo stato di partenza $|\psi(t_0)\rangle$ per un tempo t_0 rispetto agli autostati comuni a \hat{A} e \hat{H}

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_{n,p,i} c_{n,p,i}(t_0) |npi\rangle$$

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

applicando la procedura descritta nel paragrafo precedente possiamo dedurre che

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,p,i} c_{n,p,i}(t) |npi\rangle$$

dove

$$c_{n,p,i}(t) = c_{n,p,i}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)}$$

La probabilità $P(a_p, t_0)$ di ottenere come valore a_p quando si misura A al tempo t_0 , per un sistema nello stato $|\psi(t_0)\rangle$ è pari a:

$$P(a_p, t_0) = \sum_{n,i} |c_{n,p,i}(t_0)|^2$$

se consideriamo un tempo t successivo a t_0 si ha che la probabilità diventa

$$P(a_p, t) = \sum_{n,i} |c_{n,p,i}(t)|^2 = \sum_{n,i} |c_{n,p,i}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)}|^2 = \sum_{n,i} |c_{n,p,i}(t_0)|^2$$

dunque $P(a_p, t) = P(a_p, t_0)$ il che dimostra l'indipendenza della probabilità dal tempo. Tali risultati si estendono facilmente al caso in cui gli operatori abbiano uno spettro continuo.

2.11 Notazione di Heisenberg per l'evoluzione degli stati

Nel formalismo discusso fino a questo momento l'informazione su come evolve un sistema è completamente data dal vettore di stato $|\psi(t)\rangle$ ed è ottenuto come soluzione dell'equazione di Schrödinger.

Nella rappresentazione di Heisenberg vogliamo spostare l'informazione sull'evoluzione dello stato di un sistema all'operatore associato ad un osservabile preso in considerazione.

Nella notazione di Schrödinger si ha che lo stato di un sistema al tempo t rispetto allo stato di partenza t_0 è dato da

$$|\psi_S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\psi_S(t_0)\rangle$$

Per ottenere uno stato che risulti essere costante rispetto nel tempo rispetto alla notazione di Heisenberg è sufficiente considerare il coniugato della differenza di fase $e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$ e moltiplicarlo per l'uguaglianza precedente, in questo modo si definisce

$$|\psi_H\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\psi_S(t)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle$$

Se ora consideriamo un operatore autoaggiunto $\hat{A}_S(t)$ che agisce sullo stato $|\psi_S(t)\rangle$ si ha che

$$\hat{A}_S(t) |\psi_S(t)\rangle = \hat{A}_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\psi_S(t_0)\rangle$$

facendo agire il coniugato della fase sull'equazione precedente definiamo l'operatore $\hat{A}_H(t)$ rispetto alla rappresentazione di Heisenberg

$$\hat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \hat{A}_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$$

che in generale dipende dal tempo anche se \hat{A}_S non lo è. Nel caso in cui \hat{A}_S è indipendente dal tempo si ha che $[A_s, H_s] = 0$ e in questo le due rappresentazioni coincidono.

Nella rappresentazione di Heisenberg l'evoluzione dell'operatore $A_H(t)$ è data dall'equazione

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A}_H \rangle(t) &= \langle \psi_S(t_0) | \hat{A}_H(t) | \psi_S(t_0) \rangle = \\ &= \frac{i}{\hbar} H A_H - \frac{i}{\hbar} A_H H + e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \frac{\partial A_H}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [A_H, H] + \frac{\partial A}{\partial t} \Big|_H \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dato un sistema composto da una particella di massa m su cui agisce un potenziale $V(x_H, t)$ si ha che la Hamiltoniana associata al sistema rispetto alla notazione di Heisenberg è data da

$$H_H(t) = \frac{p_H^2}{2m} + V(x_H, t)$$

sostituendo nell'equazione (2.37) e usando il fatto che $[x_H, p_H] = [x_S, p_S] = i\hbar$ si ottengono le equazioni

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} x_H(t) = \frac{1}{m} p_H(t) \\ \frac{d}{dt} p_H(t) = -\frac{\partial V}{\partial x}(x_H, t) \end{cases} \quad (2.38)$$

Queste equazioni generalizzano il teorema di Ehrenfest. Un vantaggio della notazione di heisenberg è che le equazioni formalmente sono simili a quelle usate nella meccanica classica.

2.12 Esempi ed Esercizi

2.12.1 Esercizio 1

Consideriamo un particella in un potenziale

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$

dove $\varphi(0) = \varphi(a) = 0$. Sappiamo che le autofunzioni e gli autovalori associati sono

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$E_n = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Dato lo stato iniziale

$$\varphi(x, 0) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \left(1 + 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right)$$

determinare:

1. Probabilità associata ad E_1 al tempo t .

2. $\langle E \rangle$ e $\langle x \rangle$ in funzione del tempo.

Dimostrazione. 1) Riscriviamo lo stato di partenza come combinazione lineare degli elementi di $\{\varphi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$

$$\begin{aligned}\varphi(x, 0) &= \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = \\ &= \frac{\varphi_1(x) + \varphi_2(x)}{\sqrt{2}} = \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

la probabilità per $E = E_1$ è data da

$$P(E = E_1) = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2} = P(E = E_2) \quad \text{per } t = 0$$

applichiamo l'operatore di evoluzione temporale $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ allo stato di partenza $|\psi(0)\rangle$, in modo da ottenere l'evoluto temporale

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} |1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} |2\rangle$$

la probabilità rimane invariata dato che compare solo un termine di fase in più rispetto allo stato iniziale e quindi $P(E = E_1) = P(E = E_2) = 1/2$.

2)

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P(E = E_n) = E_1 \frac{1}{2} + E_2 \frac{1}{2} = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{5}{4} \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2}$$

$$\langle x \rangle = \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle = (*)$$

dove

$$\langle \psi(t) | = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} \langle 1 | + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \langle 2 |$$

quindi

$$(*) = \frac{1}{2} \langle 1 | x | 1 \rangle + \frac{1}{2} \langle 2 | x | 2 \rangle + \frac{1}{2} e^{\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t} \langle 2 | x | 1 \rangle + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t} \langle 1 | x | 2 \rangle$$

i singoli termini sono dati da

$$\langle 1 | x | 1 \rangle = \int_0^a dx x |\varphi_1(x)|^2 = \int_0^a dx x \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) = \frac{a}{2}$$

$$\langle 2 | x | 2 \rangle = \int_0^a dx x \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = \frac{a}{2}$$

$$\langle 1 | x | 2 \rangle = \langle 2 | x | 1 \rangle = \int_0^a dx \varphi_1^*(x) x \varphi_2^*(x) = \int_0^a dx x \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = -\frac{16a}{9\pi^2}$$

$$\langle x \rangle(t) = \frac{1}{2} \left[\frac{a}{2} + \frac{a}{2} - \frac{16a}{9\pi^2} 2 \cos \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t \right) \right]$$

□

In meccanica quantistica i valori medi non seguono l'equazione del moto se non in alcuni casi specifici. Se calcoliamo la probabilità che una particella al tempo t si trovi in una certa posizione nella buca, questa è data da

$$|\varphi(x)|^2 = \frac{|\varphi_1|^2}{2} + \frac{|\varphi_2|^2}{2} + \varphi_1 \varphi_2 \cos \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t \right) \quad (2.39)$$

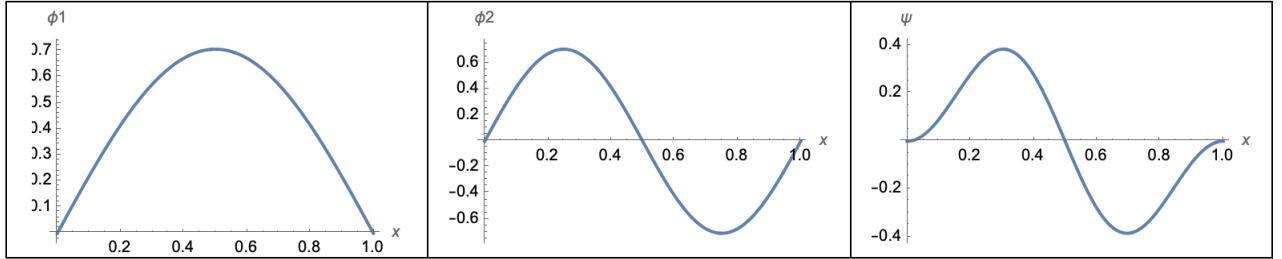
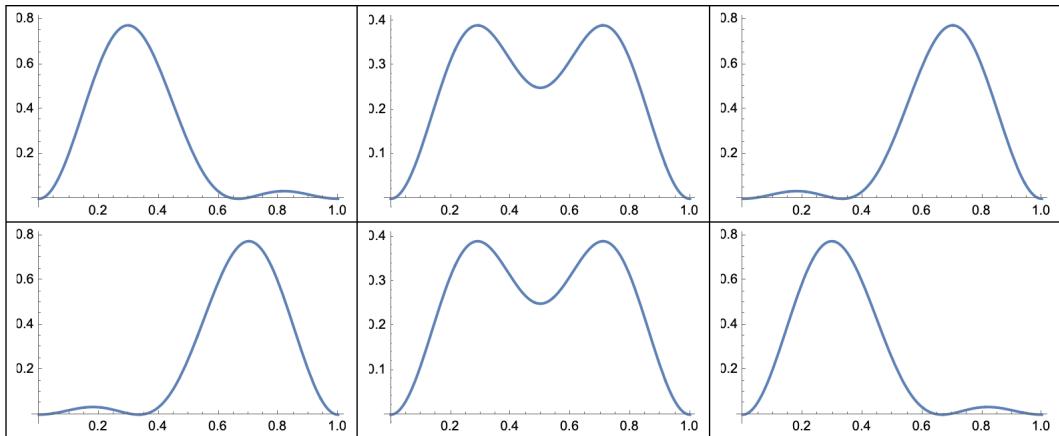


Figura 2.2: Da destra verso sinistra si hanno le funzioni d'onda φ_1, φ_2 e $\varphi_1 \varphi_2$

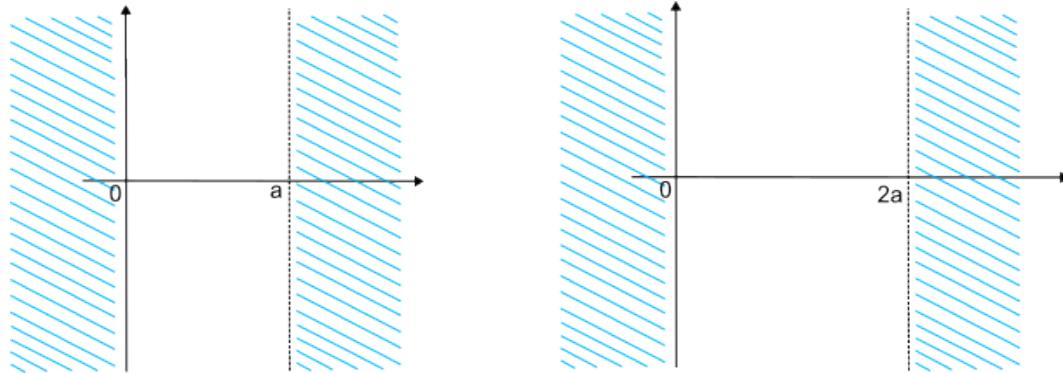
Nella seguente immagine avremo l'evoluzione temporale del pacchetto di probabilità all'interno della buca infinita di potenziale, procedendo da destra verso sinistra e viceversa. Avremo che in $t = \frac{\pi}{2} \frac{\hbar}{(E_2 - E_1)}$, il coseno in (2.39) si annulla e la probabilità che la particella si trovi nel centro della buca è inferiore a quella che si trovi al lato destro o sinistro della scatola. Come riportato nelle figure centrali. Per $t = \pi \frac{\hbar}{(E_2 - E_1)}$ la probabilità che la particella si trovi al lato sinistro della buca è massima.



In sostanza abbiamo che il pacchetto di probabilità evolve all'interno della buca di potenziale dalle pareti infinite, muovendosi avanti e indietro come in figura.

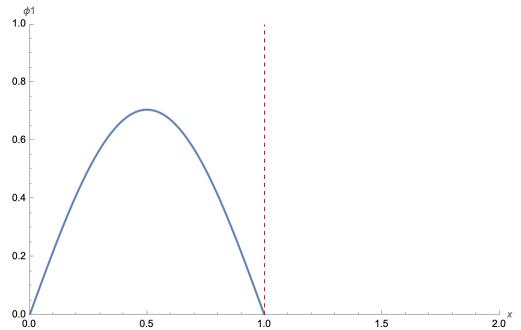
2.12.2 Esercizio 2: Expanding Box

Consideriamo una particella confinata in una buca infinita di ampiezza a , e nel suo stato fondamentale (*groundstate*), e che istantaneamente si espande raggiungendo un'ampiezza $2a$. Determinare la probabilità che la particella resti nello stato fondamentale nel nuovo sistema trasformato.



Con istantaneamente si intende che la trasformazione avviene così rapidamente che la particella non ha il tempo di scontare l'informazione, e quindi il suo stato rimane invariato.

La funzione d'onda assume l'espressione:



$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) & 0 < x < a \\ 0 & a < x < 2a \end{cases}$$

Raddoppiando la dimensione della buca di potenziale le autofunzioni della buca iniziale non sono più le stesse, ma diventano

Figura 2.3: Funzione d'onda allo stato fondamentale per $a = 1$.

$$\tilde{\varphi}_n(x) = \sqrt{\frac{2}{2a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right)$$

I coefficienti delle autofunzioni dello stato iniziale deve essere riscritta rispetto agli elementi della nuova base

$$\varphi(x) = \sum_n c_n \tilde{\varphi}_n(x) \quad \text{dove} \quad c_n = \int_0^{2a} dx \tilde{\varphi}_n(x) \varphi(x)$$

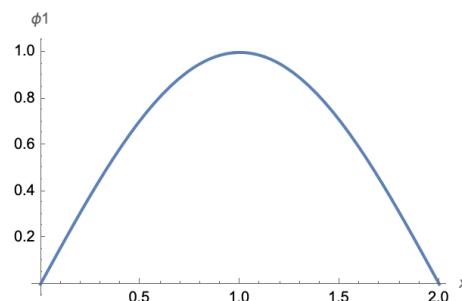


Figura 2.4: Nuovo stato per la buca espansa e $a = 2$.

Dimostrazione. La probabilità che il sistema resti nello stato di partenza è data da:

$$P(\text{fondamentale}) = \left| \int_0^{2a} dx \tilde{\varphi}_1(x) \varphi(x) \right|^2 = \left| \int_0^{2a} dx \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \right|^2 = \left| 4 \frac{\sqrt{2}}{3\pi} \right|^2$$

□

2.12.3 Esercizio 3: Rotatore piano

Consideriamo una particella vincola a muoversi lungo una circonferenza di raggio R. Il moto della particella è descritto unicamente dall'angolo ϕ e dunque la Hamiltoniana associata è data da

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

dipendendo da un angolo è implicito che il problema abbia una sua periodicità $\phi \simeq \phi_0 + 2\pi$. La trattazione del problemi è analoga a quella della buca infinita solo che consideriamo come condizioni al contorno

$$\psi(2\pi) = \psi(0) \quad \text{oppure} \quad \psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$$

che equivale a imporre una certa periodicità nel problema.

Le autofunzioni e autovalori associati, soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \psi_n''(\phi) = E_n \psi(\phi)$$

dove

$$\psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\phi} \quad \text{e} \quad E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}$$

Imponendo la condizione di periodicità dobbiamo avere che

$$\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi) \iff e^{in(\phi+2\pi)} = e^{in\phi}$$

$$\iff e^{in2\pi} = 1$$

$$\iff n \in \mathbb{Z}$$

Gli stati $\varphi_n(\phi)$ e $\varphi_{-n}(\phi)$ corrispondono allo stesso livello di energia dato che $E \sim n^2$, l'unica eccezione è data da $\varphi_0(\phi)$.

Utilizzando quanto definito prima, vogliamo determinare l'evoluzione temporale dello stato di partenza dato da

$$\psi(\phi, 0) = A \sin^2 \phi$$

Dimostrazione. Innanzitutto riscriviamo lo stato iniziale come

$$\psi(0) = A \left(\frac{1 - \cos 2\phi}{2} \right) = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{e^{i2\phi} - e^{-i2\phi}}{2} \right)$$

riscriviamo lo stato iniziale rispetto alle autofunzioni del rotatore rigido

$$\psi(0) = K(2\varphi_0 - \varphi_2 - \varphi_{-2})$$

essendo lo spettro della Hamiltoniana discreto, per normalizzare la funzione dobbiamo determinare la costante K, e quindi otteniamo lo stato di partenza

$$\psi(0) = \frac{2\varphi_0 - \varphi_2 - \varphi_{-2}}{\sqrt{2+1+1}} = \frac{2\varphi_0 - \varphi_2 - \varphi_{-2}}{\sqrt{6}}$$

applicando l'operatore di evoluzione temporale $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ abbiamo che

$$\begin{aligned} \psi(t) &= U(t)\psi(0) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t} - \varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} - \varphi_{-2} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{-2} t}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}[2\varphi_0 - e^{-\frac{2i\hbar^2}{T}t}(\varphi_2 + \varphi_{-2})] \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}\pi}[1 - e^{-\frac{2i\hbar^2}{T}t} \cos(2\phi)] \end{aligned}$$

□

2.12.4 Esercizio 4: Buca infinita in 3D

L'equazione di schrödinger per un sistema di dimensione tre è data da

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

dove possiamo considerare il caso in cui il potenziale può essere fattorizzato in tre termini dipendenti dalle singole coordinate

$$V(x, y, z) = K(x) + W(y) + T(z)$$

in questo modo l'equazione di Schrödinger diventa

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx^2} + K(x) \right) \psi + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + W(y) \right) \psi + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + T(z) \right) \psi = (E_x + E_y + E_z)\psi$$

che possiamo vedere come la somma di tre Hamiltoniane rispetto alla singola coordinata

$$H = H_x + H_y + H_z$$

questo equivale ad avere un sistema di tre equazioni differenziali ordinarie del secondo ordine

$$\begin{cases} H_x \psi_1(x) = E_x \psi_1(x) \\ H_y \psi_2(y) = E_y \psi_2(y) \\ H_z \psi_3(z) = E_z \psi_3(z) \end{cases}$$

dove la soluzione dell'equazione di Schrödinger definita inizialmente può essere scritta come prodotto di tre funzioni rispetto alle singole coordinate

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \quad \text{e} \quad E = E_x + E_y + E_z$$

Se prendiamo una buca infinita in tre dimensioni, con larghezza \mathbf{a} , il potenziale associato è dato da

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \in [0, a_1]; y \in [0, a_2]; z \in [0, a_3] \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Le autofunzioni sono tutti i possibili prodotto della autofunzioni della buca infinita monodimensionale

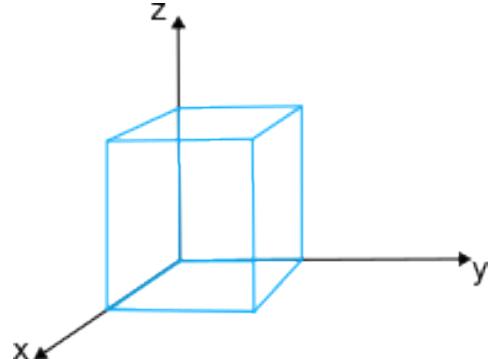
$$\psi_{n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{a_1}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{a_1}\right)$$

$$\psi_{n_2}(y) = \sqrt{\frac{2}{a_2}} \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{a_2}\right)$$

$$\psi_{n_3}(z) = \sqrt{\frac{2}{a_3}} \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{a_3}\right)$$

In notazione di Dirac indichiamo lo stato $|\psi(x, y, z)\rangle = |n_1\ n_2\ n_3\rangle$. L'auto energia associata è espressa come

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_1^2}{2ma_1^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_2^2}{2ma_2^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_3^2}{2ma_3^2}$$



2.12.5 Esercizio 5: Buca infinita in 2D

Data una particella confinata nel seguente potenziale

$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \in [0, a]; y \in [0, a] \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$

la cui evoluzione dinamica è data dalla Hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) + V(x, y)$$

e che si trova nel seguente stato iniziale

$$\psi = N \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right)$$

determinare:

1. La probabilità rispetto ai livelli di energia dello stato iniziale, il valore di $\langle E \rangle$ e la probabilità per E_x .
2. Se dopo una misurazione si determina che $E_x = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$, qual è la probabilità che si misuri $E = E_y$?

Dimostrazione. 1) Sappiamo che le autofunzioni soluzione dell'equazione di Schrödinger sono

$$|nm\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi y}{a}\right) \quad n, m \in \mathbb{Z}$$

e gli autovalori associati sono dati da

$$E_{nm} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2\mu a^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 m^2}{2\mu a^2} \quad n, m \in \mathbb{Z}$$

Scriviamo lo stato di partenza rispetto alla base formata dalle funzioni $|nm\rangle$

$$|\psi\rangle = \frac{|11\rangle + |13\rangle + |31\rangle + |33\rangle}{\sqrt{4}}$$

le autofunzioni associate sono date dai valori

$$E_{11} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{\mu a^2} \quad ; \quad E_{13} = E_{31} = \frac{5\hbar^2 \pi^2}{\mu a^2} \quad ; \quad E_{33} = \frac{9\hbar^2 \pi^2}{\mu a^2}$$

La probabilità che la particella si trovi eni diversi stati dell'energia è data da

$$P(E = E_{11}) = \frac{1}{4} \quad ; \quad P(E = E_{31} = E_{13}) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2} \quad P(E = E_{33}) = \frac{1}{4}$$

Il valore medio dell'energia è dato da

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P(E_n) = \frac{1}{4} E_{11} + \frac{1}{2} E_{12} + \frac{1}{4} E_{33} = \frac{5\hbar^2 \pi^2}{\mu a^2}$$

Infine consideriamo solo i contribuiti all'energia cinetica rispetto alla coordinata x , si ha che

$$P\left(E_x = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}\right) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$$

$$P\left(E_x = \frac{9\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}\right) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$$

2) Dopo aver determinato la probabilità rispetto ad $E_x = \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu a^2}$ vogliamo sapere come cambia la probabilità rispetto ad E_y . Dopo aver effettuato una misurazione si ha il collasso della funzione d'onda, dunque la probabilità diventa massima rispetto allo stato osservato, che nel nostro caso è dato da

$$|\psi\rangle = \frac{|11\rangle + |13\rangle}{\sqrt{2}}$$

La probabilità rispetto ad y assume i seguenti risultati

$$P\left(E_x = \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu a^2}\right) = ||11\rangle|^2 = \frac{1}{2}$$

$$P\left(E_x = \frac{9\hbar^2\pi^2}{2\mu a^2}\right) = ||13\rangle|^2 = \frac{1}{2}$$

□

2.12.6 Esercizio 6

Consideriamo un sistema definito su uno spazio di Hilbert $\mathcal{E} = \mathbb{C}^3$, la cui dinamica è descritta dalla Hamiltoniana

$$H = \hbar\omega_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

dove $\omega_0 \in \mathbb{R}$. Inoltre è presente una grandezza fisica osservabile B , il cui operatore associato è definito nel seguente modo

$$B = b \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

per $b \in \mathbb{R}$. Risolvere i seguenti punti:

1. Controllare se H e B sono operatori autoaggiunti.
2. Determinare una base di autovettori comuni.
3. Chi tra i seguenti insiemi $\{H\}, \{B\}, \{B, H\}$ e $\{H^2, B\}$ è un sistema di osservabili compatibili completo?

Dimostrazione. 1) Una operatore è autoaggiunto se $H = H^\dagger$ dove $H^\dagger = (H^T)^*$, siccome la matrice H è diagonale ed è costituita da valori reali abbiamo che $H^\dagger = H$ e quindi possiamo concludere che la Hamiltoniana del sistema sia un operatore autoaggiunto. Nel caso dell'operatore \hat{B} abbiamo che $B^T = B$ ed è anch'esso costituito da valori reali dunque $B^\dagger = B$.

2) Una base comune tra due operatori esiste se e soltanto se questi commutano tra di loro

$$[H, B] = HB - BH = 0$$

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

e quindi l'osservabile B è una costante del moto. Osserviamo che gli autovettori e autovalori della matrice H sono dati da

$$\mathbf{e}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \longrightarrow \lambda_1 = \hbar\omega_0$$

$$\mathbf{e}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \longrightarrow \lambda_2 = -\hbar\omega_0$$

$$\mathbf{e}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \longrightarrow \lambda_3 = -\hbar\omega_0$$

Dato che abbiamo degenerazione rispetto agli autovalori, avremo che i vettori che possono essere espressi come

$$\mathbf{v} = \alpha \mathbf{e}_2 + \beta \mathbf{e}_3$$

sono autovettori di H con autovalore $\lambda = -\hbar\omega_0$.

Calcoliamo gli autovettori dell'operatore B , osserviamo già che dalla forma matriciale di tale operatore il vettore \mathbf{e}_1 è autovettore di B con autovalore b . Per determinare gli altri autovettori calcoliamo le radici associate al polinomio caratteristico della sottomatrice 2×2 associata a B :

$$P(\lambda) = \det \begin{bmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{bmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0$$

che ha come radici $\lambda = \pm 1$. Gli autovettori associati sono dati da

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \rightarrow \lambda = 1$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow U_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \rightarrow \lambda = -1$$

che nel caso dell'operatore B hanno autovalore $-b$. Tali autovettori di B sono anche autovettori di H dato che possono essere scritti come combinazione lineare di \mathbf{e}_2 e \mathbf{e}_3 . Posto $U_1 = \mathbf{e}_1$, una base comune ai due operatori è data da $\{U_1, U_2, U_3\}$. Dove

$$U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} ; \quad U_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

3) Compatibile vuol dire che gli operatori presenti nell'insieme commutano tra di loro, mentre con

completo si intende che effettuata una misura questa è univocamente determinata. Nel nostro caso abbiamo tre vettori $\{U_1, U_2, U_3\}$ e quindi abbiamo tre possibili risultati delle misure.

Consideriamo l'insieme $\{H\}$ e $\{B\}$ tali insiemi sicuramente sono compatibili, ma non completi dato che se effettuiamo una misura e otteniamo come risultato $-\hbar\omega_0$ o b , non sappiamo se l'autostato associato è dato da U_2 o U_3 o una loro combinazione lineare, oppure U_1 o U_2 o una loro combinazione lineare.

L'insieme $\{H^2, B\}$ analogamente a quanto discusso prima è formato da operatori completi, ma non compatibili dato che per b o $\hbar^2\omega_0^2$ si ha degenerazione rispetto agli autostati.

L'ultimo caso da analizzare è dato dall'insieme $\{H, B\}$ che risulta essere un sistema completo per quanto verificato al punto 1) e inoltre è completo poiché rispetto alla base comuni di autostati $\{U_1, U_2, U_3\}$, abbiamo che le coppie simultanee possibili sono tutte distinte ed associabili a un solo autostato.

□

2.12.7 Esercizio 7

Consideriamo un sistema definito su uno spazio di Hilbert $\mathcal{E} = \mathbb{C}^3$, la cui dinamica è descritta dalla Hamiltoniana

$$H = \hbar\omega_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

dove $\omega_0 \in \mathbb{R}$. Inoltre sono presenti le grandezze fisiche osservabili A e B , il cui operatore associato è definito nel seguente modo

$$A = a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad B = b \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Inoltre lo stato iniziale del sistema è

$$|\psi(0)\rangle = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

Determinare:

1. La probabilità per i livelli di energia E possibili, il valore medio di $\langle E \rangle$, la sua varianza ΔE al tempo $t = 0$.
2. La probabilità e valori medi per gli osservabili A e B al tempo generico t .

Dimostrazione. 1) Gli autovalori associati alla Hamiltoniana sono dati dagli elementi della base canonica $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ con i corrispettivi autovalori $\{\hbar\omega_0, 2\hbar\omega_0, 2\hbar\omega_0\}$. Riscriviamo lo stato iniziale rispetto a tale base

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{e}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{e}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{e}_3$$

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

Calcoliamo la probabilità che il sistema si trovi negli stati energetici definiti dalla Hamiltoniana

$$P(E = \hbar\omega_0) = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2} ; \quad P(E = 2\hbar\omega_0) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$$

Il valore medio dell'energia è dato da

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P(E = E_n) = \hbar\omega_0 \frac{1}{2} + 2\hbar\omega_0 \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \hbar\omega_0$$

la deviazione standard associata viene calcolata nel seguente modo

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

calcoliamo il termine

$$\langle E^2 \rangle = \sum_n E_n^2 P(E_n) = \hbar^2 \omega_0^2 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} 4\hbar^2 \omega_0^2 = \frac{5}{2} \hbar^2 \omega_0^2$$

quindi l'incertezza sulla misura dell'energia è data da

$$\Delta E = \sqrt{\frac{5}{2} \hbar^2 \omega_0^2 - \frac{9}{4} \hbar^2 \omega_0^2} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$$

2) Per determinare l'evoluzione temporale dello stato applichiamo l'operatore di evoluzione temporale allo stato iniziale $|\psi(0)\rangle$, ovvero

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

ottenendo

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega_0 t} \mathbf{e}_1 + \frac{1}{2} e^{-2i\omega_0 t} \mathbf{e}_2 + \frac{1}{2} e^{-2i\omega_0 t} \mathbf{e}_3$$

Procediamo con il calcolare gli autovettori e autovalori dell'operatore \hat{A} . Determinando

$$U_1 = \mathbf{e}_1 \rightarrow \lambda = a ; \quad U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \rightarrow \lambda = a ; \quad U_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} \rightarrow \lambda = -a$$

La probabilità associata alle due misure possibili dell'osservabile A è data da

$$P(A = -a) = |\langle U_3 | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} [0 \ 1 \ -1]^* \cdot \begin{bmatrix} \frac{e^{-i\omega_0 t}}{\sqrt{2}} \\ \frac{e^{-i2\omega_0 t}}{2} \\ \frac{e^{-i2\omega_0 t}}{2} \end{bmatrix} \right|^2 = 0$$

dato che la somma delle probabilità degli stati deve essere uguale a uno, possiamo concludere che $P(A = a) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. Infine calcoliamo il valore medio di A

$$\langle A \rangle = \sum_n AP(A) = aP(A=a) - aP(A=-a) = a$$

in alternativa possiamo procedere al calcolo considerando

$$\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \left[\frac{e^{-i\omega_0 t}}{\sqrt{2}} \frac{e^{-i2\omega_0 t}}{2} \frac{e^{-i2\omega_0 t}}{2} \right] a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{e^{-i\omega_0 t}}{\sqrt{2}} \\ \frac{e^{-i2\omega_0 t}}{2} \\ \frac{e^{-i2\omega_0 t}}{2} \end{bmatrix} = a$$

Analoga discussione viene fatta per le grandezza richieste relative all'osservabile B.

□

2.12.8 Esercizio 8: Notazione di Heisenberg

Consideriamo una particella soggetta al potenziale $V(x) = -fx$. Qual è il valore di $\Delta p(t)$?

Dimostrazione. Per rispondere alla domanda usiamo la notazione di Heisenberg rispetto a cui vale la relazione

$$\frac{d}{dt} A_H = \frac{\partial A_H}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [A_H, H]$$

dove definiamo A_H , ovvero la rappresentazione di un generico operatore A nella notazione di Heisenberg, nel seguente modo

$$\langle A \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} A e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} | \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | A_H | \psi(0) \rangle$$

e quindi

$$A_H = e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} A e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$$

Utilizzando tale notazione gli operatori momento e posizione definiscono il seguente sistema di equazioni

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} x_H = \frac{p_H}{m} \\ \frac{dp_H}{dt} = -V'(x_H) = f \end{cases}$$

ottenendo la seguente legge orarie

$$x_H = \frac{f}{2m} t^2 + \frac{p_0}{m} t + x_0$$

che abbiamo ottenuto calcolando

$$p_H(t) = ft + p_0$$

e sostituendolo nella quadratura della prima equazione. Utilizzando tale risultato intermedio procediamo a calcolare l'incertezza sui momenti, dove

$$\langle p_h \rangle = \langle \psi(0) | p_h | \psi(0) \rangle = ft + \langle p_0 \rangle = \langle p \rangle$$

CAPITOLO 2. FORMULAZIONE GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA

si ha che l'uguaglianza coincide con quella nella notazione di Dirac. Da qui in poi si procede come negli esercizi precedenti, calcolando il risultato intermedio

$$\langle p^2 \rangle = \langle (ft + p_0)^2 \rangle = f^2 t^2 + 2ft\langle p_0 \rangle + \langle p_0 \rangle^2$$

Infine

$$\Delta p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = f^2 t^2 + 2ft\langle p_0 \rangle + \langle p_0^2 \rangle - f^2 t^2 - 2ft\langle p_0 \rangle - \langle p_0 \rangle^2 = \langle p_0^2 \rangle - \langle p_0 \rangle^2 = \Delta p^2(t=0)$$

La varianza dell'operatore p resta costante nel tempo. □

CAPITOLO 3

Sistemi Semplici

3.1 Momento Angolare Orbitale

In meccanica classica abbiamo visto come per alcuni sistemi il *momento angolare* fosse una variabile ciclica del moto. Come grandezza questa è sempre definita rispetto ad un polo O rispetto al quale viene misurata e nel caso in cui si conservi

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = 0$$

la sua conservazione ci fornisce l'importante informazione che il moto è vincolato ad un piano contenente O e il punto di misurazione P. In meccanica quantistica possiamo definire le medesime proprietà, solo che come abbiamo visto nel caso di posizione e momento, dobbiamo costruire un operatore lineare rispetto all'osservabile \mathbf{L} . Per farlo passiamo dalla sua espressione classica

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

che utilizzando le definizioni di operatore di \mathbf{r} e \mathbf{p} assume come forma di operatore

$$\mathbf{L} = i\hbar\mathbf{x} \times \nabla \quad (3.1)$$

l'operatore così ottenuto è auto-aggiunto dato che lo sono anche \mathbf{r} e \mathbf{p} . Facendo il prodotto vettoriale dell'operatore del momento angolare orbitale otteniamo un vettore le cui componenti sono uguali a

$$\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$

Dato che conosciamo le relazioni di commutazione per \mathbf{r} e \mathbf{p} , dove $[r_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$, dove le componenti commutano solo per $i \neq j$, possiamo calcolare la commutazione tra le componenti del momento.

$$\begin{cases} [L_y, L_z] = i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] = i\hbar L_y \\ [L_x, L_y] = i\hbar L_z \end{cases}$$

Dal un punto di vista fisico, questo vuol dire che una particella, descritta da un punto di vista quantistico, non può avere un momento angolare ben definito in tutte e tre le direzioni contemporaneamente. Per esempio se conosciamo il momento angolare L_x , allora necessariamente avremo incertezza per il momento angolare nelle altre due direzioni.

Notazione compatta del commutatore

Un moto per esprimere in forma compatta il commutatore delle componenti del momento angolare è data dall'utilizzo del *tensore di Levi-Civita*. In tre dimensioni viene indicato come ϵ_{ijk} ed è definito come

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{se } (i,j,k) \text{ è una permutazione pari di } (1,2,3) \\ -1 & \text{se } (i,j,k) \text{ è una permutazione dispari di } (1,2,3) \\ 0 & \text{se } i = j = k \text{ o se almeno due indici sono uguali} \end{cases}$$

Una terna di elementi che permutano tra loro è data dagli elementi del gruppo S_3 che può essere visto come l'insieme delle simmetrie e rotazioni di un triangolo. Il gruppo possiede i seguenti elementi definiti in notazione ciclica

$$S_3 = \{id, (1)(23), (2)(13), (3)(12), (231), (321)\}$$

dove per esempio con l'elemento

$$(1)(23) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \iff \begin{matrix} 1 \rightarrow 1 \\ 2 \rightarrow 3 \\ 3 \rightarrow 2 \end{matrix}$$

Ogni 3-ciclo formato da $(a_1 \ a_2 \ a_3)$ possiamo riscriverlo come prodotto di 2-cicli

$$(a_1 \ a_2 \ a_3) = (a_1a_3)(a_1a_2)$$

che sono disgiunti tra loro, e coincidono con delle trasposizioni. Una permutazione è detta pari o dispari a seconda che sia ottenibili come prodotto di un numero pari o dispari di trasposizioni. Dunque nel caso del gruppo S_3 si ha che le permutazioni

$$\begin{aligned} (23), (13), (13) &\text{ sono permutazioni di segno dispari} \\ id, (132), (231) &\text{ sono permutazioni di segno pari} \end{aligned}$$

Utilizzando questi risultati possiamo definire in generale il commutatore del momento angolare come

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (3.2)$$

Per esempio se associato la terna (x,y,z) a $(1,2,3)$ avremo che fissato il momento lungo \hat{z} si ha che

$$[L_x, L_y] = i\hbar\epsilon_{123}L_z = i\hbar L_z$$

Se scambiamo di ordine i momenti

$$[L_y, L_x] = i\hbar\epsilon_{213}L_z = -i\hbar L_z$$

questo ci suggerisce che il tensore di Levi-Civita gode della proprietà di antisimmetria.

3.1.1 Momento Angolare Totale

Possiamo anche definire l'intensità del vettore momento angolare. In questo caso è più utile considerare $\hat{\mathbf{L}}^2$ invece di $|\mathbf{L}|$. Tale grandezza è associata all'operatore di *momento angolare totale*

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

Anche questo è un operatore autoaggiunto e commuta con tutte le componenti \hat{L}_i

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, L_i] = 0$$

Come definito nel paragrafo precedente, in meccanica quantistica non possiamo misurare simultaneamente il valore di tutte le componenti del momento angolare nelle varie direzioni. Però per una stato del sistema che possiede un determinato momento angolare totale (e quindi vuol dire che è autostato dell'operatore $\hat{\mathbf{L}}^2$) e una misura del momento angolare lungo una direzione, si ha che i due operatori commutano tra loro e quindi hanno una base di autofunzioni in comune, di conseguenza l'autostato di $\hat{\mathbf{L}}^2$ è anche autostato di \hat{L}_i .

In sostanza in meccanica quantistica per quanto riguarda l'operatore del momento angolare possiamo misurare simultaneamente e con precisione magnitudo e direzione del momento angolare rispetto ad un asse del sistema di riferimento.

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{L}}^2\psi = L^2\psi \\ \hat{L}_z\psi = L\psi \end{cases} \quad (3.3)$$

si dimostra che gli autovalori comuni a $\hat{\mathbf{L}}^2$ e \hat{L}_z che indichiamo come $|L m\rangle$ possono assumere solo valori discreti, ovvero

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m \in \mathbb{Z} \quad \text{dove } |m| < l$$

e assumono la forma

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

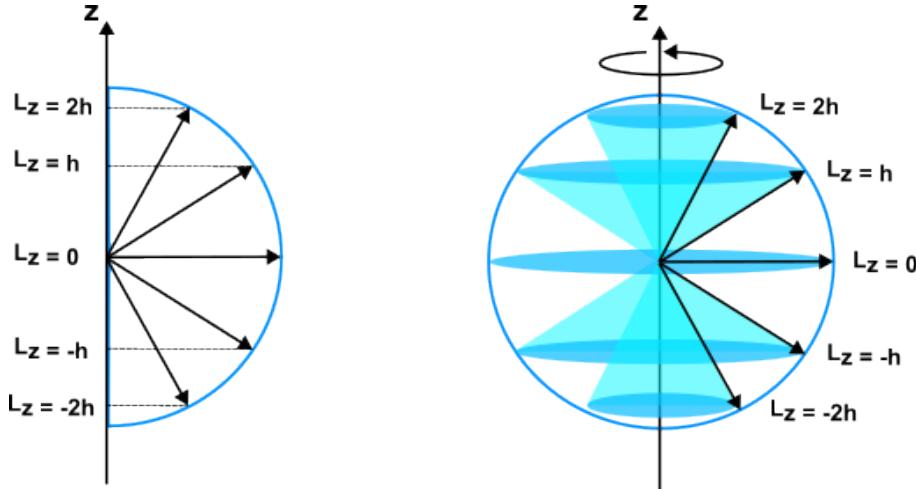
$$L = \hbar m$$

tale condizione ci definisce la *quantizzazione del momento angolare*. "l" rappresenta la lunghezza del vettore momento angolare (*Numero quantistico del momento angolare totale*) ed "m" ci dice qual è la proiezione rispetto ad un asse di riferimento (*momento angolare azimutale*).

Esempio

Consideriamo il caso in cui $l = 2$.

m	L^2	L_z
-2	$6\hbar^2$	$-2\hbar$
-1	$6\hbar^2$	$-\hbar$
0	$6\hbar^2$	0
1	$6\hbar^2$	\hbar
-2	$6\hbar^2$	$2\hbar$



Si noti come in figura il vettore del momento angolare \mathbf{L} non punti mai nella direzione \hat{z} dato che L_z deve essere più piccola dell'intensità di \mathbf{L} . Tale risultato è conseguenza del principio d'indeterminazione del momento angolare che ci dice che non possiamo conoscere con precisione più di una componente del momento angolare.

Da un punto di vista tridimensionale come nella seconda figura abbiamo che \mathbf{L} precede attorno all'asse z, definendo un cono con angolo θ dato da

$$\cos\theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

che definisce la quantizzazione dello spazio rispetto ad \mathbf{L} .

3.1.2 Funzioni armoniche sferiche

In coordinate cartesiane le componenti dell'operatore di momento orbitale sono date da

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Essendo il momento orbitale un operatore differenziale è comodo esprimere in coordinate sferiche dato che come vedremo l'operatore momento angolare agisce sulle variabili angolari θ e φ . Utilizzando il cambio di variabili riscriviamo le componenti come

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_y &= i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

e rispettivamente possiamo riscrivere la magnitudo

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

dove i primi due termini possiamo riscriverli come

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Determinano le soluzioni del sistema (3.3), dato che il momento angolare non dipende da "r" possiamo ipotizzare che la soluzione sia separabile ovvero $\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)F(\theta, \varphi)$.

Sostituendo nella seconda equazione (3.3) si ha che

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} F(\theta, \varphi) = LF(\theta, \varphi)$$

di conseguenza abbiamo un'equazione differenziale al primo ordine rispetto a φ

$$F(\theta, \varphi) = C(\theta) e^{\frac{i}{\hbar} L \varphi}$$

dove $\varphi \in [0, 2\pi]$, dato che $L = \hbar m$ abbiamo che la soluzione è periodica dato che $m \in \mathbb{Z}$ e dunque lungo la direzione \hat{z} si ha la quantizzazione del moto.

Per determinare $C(\theta)$ sostituiamo la soluzione all'interno della prima equazione differenziale in (3.3), che in coordinate sferiche è data da

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) C(\theta) e^{\frac{i}{\hbar} L \varphi} = l(l+1)C(\theta) e^{\frac{i}{\hbar} L \varphi}$$

che equivale a

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} C(\theta) \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} C(\theta) \right) = l(l+1)C(\theta) \quad (3.4)$$

L'equazione (3.4) prende il nome di *equazione generalizzata di Legendre*. Per poterla risolvere consideriamo il cambio di variabile

$$x = \cos \theta \Rightarrow dx = -\sin \theta d\theta \quad \text{e} \quad 1 - x^2 = \sin^2 \theta$$

per $\theta \in [0, 2\pi]$ si ha che $x \in [-1, 1]$.

Di conseguenza la (3.4) si riscrive come

$$\begin{aligned} - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\sin^2 \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} C(\theta) \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} C(\theta) \right) &= l(l+1)C(\theta) \\ \iff - \left(\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{\partial}{\partial x} C(x) \right) + \frac{m^2}{1-x^2} C(x) \right) &= l(l+1)C(x) \end{aligned}$$

Per $m = 0$ si ritrova l'equazione di Legendre che prende questo nome perchè ha come soluzione i polinomi di Legendre quando $l \in \mathbb{N}$.

$$- \left((1-x^2) \frac{d}{dx} C(x) \right) = l(l+1)C(x)$$

dove la soluzione è data da

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l \quad (3.5)$$

Per un l generico non c'è nessuna soluzione regolare negli estremi $x = \pm 1$.

Nel caso in cui $m \neq 0$ e $l \in \mathbb{N}$ si trovano soluzioni regolari date da

$$C(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x) \equiv AP_l^m(x) \quad (3.6)$$

che prendono il nome di *funzioni generalizzate di Legendre*. Si osserva che per $m > l$ si avrebbe un polinomio nullo e dunque si ha che la funzione è non nulla se $|m| \leq l$.

La forma della funzione d'onda che è autofunzione degli operatori $\hat{\mathbf{L}}^2$ e \hat{L}_z è

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r) A e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) \quad (3.7)$$

dove il termine

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = A e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) \quad (3.8)$$

rappresenta una funzione *armonica sferica*. Tali funzioni rientrano tipicamente nei problemi a simmetria sferica. Per normalizzare le funzioni (3.8) applichiamo la solita condizione in cui

$$\int d^3x |\psi|^2 = 1$$

che trasformandola in coordinate sferiche diventa

$$\int_0^{+\infty} dr r^2 |f(r)|^2 \int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

il che equivale a normalizzare separatamente la componente radiale della soluzione e quella angolare. Le armoniche sferiche normalizzate sono espresse come

$$Y_{lm} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (3.9)$$

Le armoniche sferiche definiscono una base di autofunzioni per lo spazio definito da una sfera unitaria, di conseguenza abbiamo che

$$\int d\Omega Y_{lm}^* Y_{l'm'} = \delta_{mm'} \delta_{ll'}$$

dove $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. Una generica funzione $f(\theta, \varphi)$ di conseguenza può essere espressa rispetto agli elementi del sistema ortonormale completo

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

dove

$$c_{lm} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi)$$

3.2 Momento angolare in un potenziale centrale

In meccanica classica, il momento angolare assume una forma interessante nel momento in cui il potenziale è dovuto a delle forze agenti di natura centrale. La Hamiltoniana associata dato che coincide con l'energia del sistema assume l'espressione

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

Il motivo per cui in meccanica classica il momento angolare assume rilevanza per un sistema in cui agiscono forze centrale è dovuto al fatto che il momento angolare è una grandezza conservata. Di conseguenza possiamo riscrivere la Hamiltoniana rispetto ad un potenziale efficace.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{L}^2}{2m}$$

In meccanica quantistica si è visto nelle sezioni precedenti che l'equivalente della conservazione di una grandezza è espresso dalla commutatività degli operatori, in questo caso

$$[\hat{H}, \hat{L}_i] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0$$

come conseguenza abbiamo che gli autostati della Hamiltoniana sono anche autostati del momento angolare totale e del momento angolare in una direzione. Possiamo concludere che una particella che si muove in un potenziale centrale assume simultaneamente valori valori di autostato associati agli operatori \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$ e \hat{L}_3 .

Rispettivamente gli autostati associati rappresentano l'energia, il momento angolare totale e il momento angolare lungo la direzione $x_3 = z$. Inoltre questo è l'insieme massimo di operatori che commutano tra di loro. Per un potenziale centrale generico $V(r)$ non esistono altri operatori che commutano con tutti e tre.

3.2.1 Le armoniche sferiche come autofunzioni per il problema del potenziale centrale

Determiniamo le autofunzioni associate al momento angolare totale, per farlo passiamo alle coordinate sferiche

$$x_1 = r \sin \theta \cos \phi$$

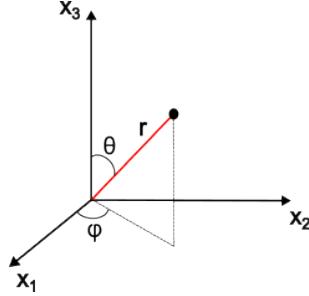
$$x_2 = r \sin \theta \sin \phi$$

$$x_3 = r \cos \theta$$

dove $\theta \in [0, \pi]$ e $\phi \in [0, 2\pi)$.

Per scrivere l'operatore momento angolare in coordinate polari basta utilizzare la chain rule, per esempio se consideriamo la prima coordinata cartesiana:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial \phi} = \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \cos \phi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$



analogamente si procede per $\partial/\partial x_2$ e $\partial/\partial x_3$.

Possiamo quindi scrivere le componenti del momento angolare rispetto alle coordinate polari

$$\begin{aligned} \hat{L}_1 &= i\hbar \left(\cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ \hat{L}_2 &= i\hbar \left(\cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \tag{3.10}$$

Osservando l'espressione degli operatori momento angolare notiamo che dipendono solo dagli angoli notevoli e non dalle coordinata radiale r . Dunque lo stato del momento angolare è legato alla variazione della direzione degli angoli θ e ϕ . La componente \hat{L}_3 assume una forma particolare rispetto alle altre componenti per via che si è scelto x_3 come direzione privilegiata nella definizione delle coordinate sferiche.

Per l'operatore momento angolare totale possiamo dare la seguente espressione in coordinate polari data la sua dipendenza dalle singole direzioni

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \tag{3.11}$$

Torniamo a considerare la Hamiltoniana associata al problema

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

per portare in coordinate sferiche la Hamiltoniana ci basta trasformare il l'operatore differenziale Laplaciano

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi^2} \quad (3.12)$$

si osserva che la parte in cui compaiono le derivate rispetto agli angoli coincide con quella dell'operatore di momento angolare totale e dunque possiamo riscriverlo come

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (3.13)$$

Dato che Hamiltoniana e momento angolare totale commutano tra di loro, abbiamo che gli autostati del momento angolare sono anche autostati della Hamiltoniana. Essendo le autofunzioni associate al momento angolare totale le armoniche sferiche, possiamo pensare ad una soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3.14)$$

dove $R(r)$ è la funzione d'onda radiale. Tutta la dipendenza angolare è data dall'operatore $\hat{\mathbf{L}}^2$. Sostituendo nell'equazione di Schrödinger il termine (3.13) passiamo da un'equazione differenziale alle derivate parziali ad un'equazione differenziale ordinaria

$$\frac{2mr^2}{R} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + V(r)R - ER \right] + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m}}{Y_{l,m}} = 0$$

dato che abbiamo due termini dipendenti da coordinate indipendenti distinte l'unica soluzione dell'equazione è data da un termine costante, e quindi otteniamo il sistema

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m} = \lambda Y_{l,m} \\ \frac{2mr^2}{R} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + V(r)R - ER \right] = -\lambda \end{cases}$$

dalla prima equazione sappiamo che il termine $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$ e di conseguenza la seconda equazione diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + V_{\text{eff}}(r)R = ER \quad (3.15)$$

dove il termine $V(r)$ è stato sostituito dal potenziale efficace

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

Tale potenziale efficace è il medesimo che ritroviamo risolvendo problemi di meccanica classica per un potenziale centrale. Il termine in più prende il nome di *barriera di momento angolare*. L'unica differenza dalla descrizione classica è che il momento angolare è quantizzato per unità di \hbar^2 .

Si osservi che il numero quantistico "m" del momento angolare azimutale non compare nella Hamiltoniana. Dato che \hat{L}_3 non dipende dall'autovalore m , avremo che lo spettro dell'energia per una qualsiasi particella che si muove in un potenziale centrale sarà sempre degenere, con multipli autostati che hanno lo stesso livello di energia. In contrasto l'energia dipende dal numero quanti-

stico del momento angolare totale "l" e dunque ci aspettiamo che ogni autovalore dell'energia ha degenerazione $2l+1$, che discende dalle differenti autofunzioni $Y_{l,m}$ con $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Analiticamente possiamo determinare tale risultato scegliendo un ansatz per l'equazione differenziale ordinaria (3.15)

$$R(r) = rU(r)$$

sostituendo in (3.15) abbiamo che

$$\frac{-\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \left(rV(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr} \right) U = EU$$

Verifichiamo che tale ansatz preservi la condizione di normalizzazione di una soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$1 = \int \mathbf{ds} |\psi(\mathbf{s})|^2 = \int_0^{+\infty} dr r^2 |U(r)|^2 \underbrace{\int d\Omega |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2}_{=1}$$

e quindi dobbiamo verificare che

$$\int_0^{+\infty} dr r^2 |U(r)|^2 = 1$$

e quindi $U(r) \in L^2([0, +\infty))$ è una funzione quadrato integrabile.

In questo tipo di problemi bisogna prestare attenzione a come si comporta la funzione nell'intorno di $r=0$ affinché le funzioni siano quadrato integrabili.

Per $r = 0$ il potenziale efficace $V_{eff} \rightarrow \infty$. Se un'equazione differenziale ha i coefficienti che tendono divergono anche le soluzioni saranno divergenti. Nel nostro caso il termine dato dalla barriera di momento angolare è dominante e dunque possiamo scrivere in un intorno di $r = 0$ un'equazione semplificata trascurando il potenziale

$$\frac{-\hbar^2}{2mr} U''(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr} U(r) \simeq 0$$

otteniamo in questo modo un'equazione differenziale di secondo grado

$$U'' = l(l+1)U$$

Cerchiamo soluzioni della forma $U(r) = r^\alpha$ che sostituite nell'equazione precedente ci portano all'equazione

$$\alpha(\alpha-1)r^\alpha = l(l+1)r^\alpha$$

che ammette come soluzioni

$$\alpha_+ = l+1 \quad \text{e} \quad \alpha_- = -l$$

e dunque in un intorno di $r = 0$ avremo delle soluzioni della forma

$$U_+(r) = r^{l+1} \quad \text{e} \quad U_-(r) = r^{-l}$$

dunque affinchè la soluzione del problema rispetti la condizione di normalizzazione considereremo solo

$$U(r) \simeq C_1 r^{l+1}$$

3.2.2 Interazioni di due punti materiali in un potenziale centrale

In meccanica classica un sistema a due particelle è descritto dalla Lagrangiana

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}_1, \dot{\mathbf{r}}_1, \mathbf{r}_2, \dot{\mathbf{r}}_2) = \frac{1}{2}m_1\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{\mathbf{r}}_2^2 - V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

possiamo semplificare la discussione del problema spostandolo nel sistema di coordinate del centro di massa (o centro di gravità), la posizione del CM è descritta dal vettore posizionale

$$\mathbf{r}_{CM} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (3.16)$$

mentre le coordinate relative da

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

di conseguenza dalla relazione (3.16) possiamo esprimere le posizioni come

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{CM} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r} \quad \text{e} \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{CM} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{r}$$

e dunque la Lagrangiana può essere riscritta rispetto al CM e le posizioni relative

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\mathbf{r}_{CM}, \dot{\mathbf{r}}_{CM}, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) &= \frac{1}{2}m_1 \left[\dot{\mathbf{r}}_{CM} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\dot{\mathbf{r}} \right]^2 + \frac{1}{2}m_2 \left[\dot{\mathbf{r}}_{CM} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\dot{\mathbf{r}} \right]^2 - V(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{2}M\dot{\mathbf{r}}_{CM}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\mathbf{r}}^2 - V(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

dove

$$M = m_1 + m_2$$

è la *massa totale* del sistema, e:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

è la *massa ridotta*. I momenti coniugati rispetto al centro di massa e alla posizione relativa sono dati da

$$\mathbf{p}_{CM} = M\dot{\mathbf{r}}_{CM} = m_1\dot{\mathbf{r}}_1 + m_2\dot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$$

$$\mathbf{p} = \mu\dot{\mathbf{r}} = \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{m_1 + m_2}$$

dunque possiamo esprimere la Hamiltoniana del sistema in funzione delle nuove variabili dinamiche introdotte

$$H(\mathbf{r}_{CM}, \mathbf{p}_{CM}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}_{CM}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

possiamo passare alla trattazione quantistica considerando le posizioni e i momenti come osservabili del sistema. La Hamiltoniana definita in (3.17) può essere interpretata come somma di due termini

$$H = H_{CM} + H_r$$

dove

$$H_{CM} = \frac{\mathbf{p}_{CM}^2}{2M} \quad \text{e} \quad H_r = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r})$$

dove $[H_{CM}, H_r] = 0$ commutano tra di loro e dunque esiste una base comune di autovettori di H che sono anche autovettori di H_{CM} e H_r ; e dunque dobbiamo guardare a delle soluzioni del sistema

$$\begin{cases} H_{CM}|\varphi(\mathbf{r}_{CM})\rangle = E_{CM}|\varphi(\mathbf{r}_{CM})\rangle \\ H_r|\varphi(\mathbf{r})\rangle = E_r|\varphi(\mathbf{r})\rangle \end{cases}$$

dunque possiamo pensare ad una soluzione dell'equazione (3.17) le cui variabili sono separabili

$$|\psi\rangle = |\varphi(\mathbf{r}_{CM})\rangle|\varphi(\mathbf{r})\rangle$$

e quindi l'energia del sistema sarà data dal contributo delle singole energie associate alle Hamiltoniane separate

$$E = E_{CM} + E_r$$

inoltre la forma esplicita della soluzione è data da

$$|\psi\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_{CM}\cdot\mathbf{r}_{CM}}|\varphi(\mathbf{r})\rangle$$

dove rispetto a \mathbf{r}_{CM} si ha una componente di moto libero che in meccanica quantistica si traduce in un onda piana.

3.3 L'atomo di Idrogeno

L'atomo di idrogeno è il più semplice degli atomi, essendo costituito da un solo elettrone che orbita attorno al nucleo, mantenendo il suo moto orbitale per via della forza di Coulomb

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Dove l'elettrone possiede una carica $-e$ e il protone una carica $+e$. La costante ε_0 è la permeabilità del mezzo in cui si propaga l'interazione, che di solito consideriamo essere il vuoto. Il potenziale associato alla forza di Coulomb è dato da

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{r}$$

che suggerisce una simmetria sferica del problema per la sua invarianza per rotazioni.

Nel nostro caso considereremo solo il moto relativo al *centro di massa*. La Hamiltoniana che

descrive il moto relativo delle due particelle è dato da

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

Dato che $m_p \gg m_e$, la massa ridotta μ del sistema è approssimabile a m_e :

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right)$$

Questo vuol dire che il centro di massa del sistema coincide con la posizione del protone, e con buona approssimazione possiamo identificare la particella relativa con l'elettrone.

3.3.1 Il modello di Bohr

Diamo un introduzione classica al modello orbitale introdotto da Bohr per l'atomo d'idrogeno anche se questo è incompatibile con la trattazione quantistica. Questo modello semi-classico è basato sull'idea che un elettrone compia un orbita circolare di raggio r attorno al protone, obbedendo alle seguenti equazioni

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 - \frac{e^2}{r} \quad \text{e} \quad \frac{\mu v^2}{r} = \frac{e^2}{r}$$

che esprimono rispettivamente l'energia totale del sistema, e la seconda non è altro che l'equazione fondamentale della dinamica di Newton. La seguente espressione

$$\mu v r = n \hbar \quad n \in \mathbb{N}$$

introduce la condizione di quantizzazione introdotta empiricamente da Bohr per spiegare i livelli discreti dell'energia, postulando che le uniche orbite ammesse sono quelle che soddisfano tale equazione. Mediante semplici passaggi algebrici possiamo definire le grandezza E_n , r_n e v_n :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_I \quad r_n = n^2 a_0 \quad v_n = \frac{1}{n} v_0$$

dove

$$E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad v_0 = \frac{e^2}{\hbar}$$

dove rispettivamente abbiamo che E_I rappresenta l'*energia di ionizzazione* dell'atomo d'idrogeno (sarebbe l'energia che dobbiamo fornire all'atomo nel suo stato fondamentale per rimuovere l'elettrone), mentre a_0 prende il nome di *raggio di Bohr* e caratterizza la dimensione atomica. Sperimentalmente si ha che

$$E_I \simeq 13.6 \text{ eV} \quad \text{e} \quad a_0 \simeq 0.52 \text{ \AA}$$

3.3.2 Descrizione Quantistica dell'atomo d'idrogeno

La descrizione quantistica dell'atomo d'idrogeno si riconduce a quanto discusso per due punti materiali in un potenziale centrale, di conseguenza possiamo definire la Hamiltoniana del moto relativo

come

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_r^2}{2\mu} + \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}}_{=V_{eff}}$$

Riprendendo la trattazione della sezione precedente avremo che la soluzione sarà caratterizzata da tre numeri interi n , l e m tali che:

- n identifica gli stati di energia discreti per $n \in \mathbb{N}$, che nel contesto dell'atomo di idrogeno viene definito *numero quantistico principale*.
- l indica il momento angolare quantizzato e compare nell'autovalore di $\hat{\mathbf{L}}^2$ come $l(l+1)\hbar^2$.
- m è il momento angolare azimutale, che compare per convenzione come autovalore $m\hbar$ di \hat{L}_3 .

Cerchiamo come soluzione dell'equazione di Schrödinger una funzione della forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{r}U(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

e l'equazione di Schrödinger dell'atomo di idrogeno è data da

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}U''(r) + \left(-\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}\right)U(r) = EU(r) \quad (3.18)$$

Spettro dell'energia

La Hamiltoniana H possiede sia uno spettro discreto (per valori negativi degli autovalori) che un spettro continuo (per valori positivi degli autovalori). Per $E > 0$ come in figura abbiamo che il moto classico non è limitato verso destra, ma è limitato in prossimità del punto A.

Come risultato l'equazione (3.18) possiede una soluzione accettabile per ogni $E > 0$ e quindi H possiede uno spettro continuo le cui autofunzioni associate non sono quadrato integrabili. Dall'altro lato per $E < 0$ il moto classico è limitato, dato che viene confinato tra i punti B e C in figura e dunque l'equazione (3.18) ammette solo soluzioni per valori discreti dell'energia E. Le autofunzioni associate allo spettro discreto di H sono funzioni quadrato integrabili.

Iniziamo la determinazione esplicita delle soluzioni partendo dagli stati legati dai da $E < 0$. Riscriviamo l'equazione (3.18) effettuando delle opportune sostituzioni definendo le grandezze

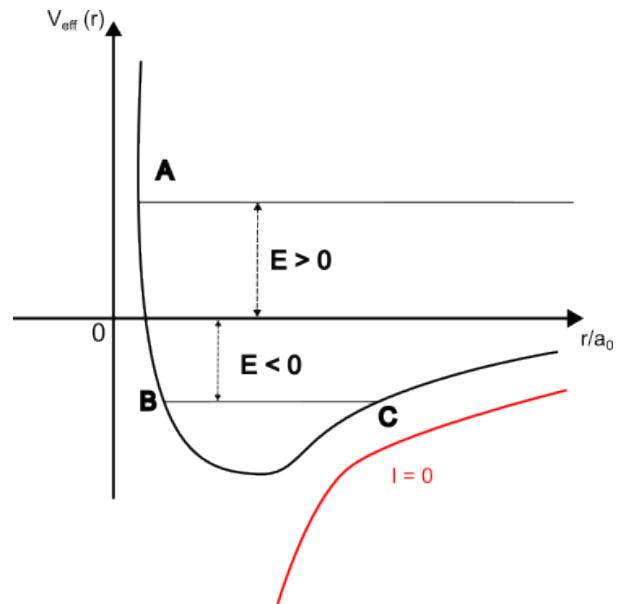


Figura 3.1: Potenziale efficace per $l \neq 0$ e $l = 0$

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad \text{e} \quad \lambda = \sqrt{-\frac{E}{E_I}}$$

in questo modo l'equazione di Schrödinger assume la forma

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda^2 \right) U(\rho) = 0 \quad (3.19)$$

Per $r \rightarrow \infty$ possiamo approssimare (3.19) all'equazione differenziale di un oscillatore armonico

$$U'' - \lambda^2 U = 0$$

che ha come soluzione

$$U_{\pm}(\rho) = e^{\pm\lambda\rho}$$

che per $\rho \rightarrow \infty$ la funzione diverge o tende a 0. Per studiare gli stati legati consideriamo la soluzione negativa $U(\rho) = e^{-\lambda\rho}$ dato che la funzione deve essere quadrato integrabile. Per ρ molto piccoli ritroviamo quanto discusso per i due corpi in campo centrale ritrovando l'equazione

$$\rho^2 U''(\rho) - l(l+1)U = 0$$

che ha per soluzione $U_-(\rho) = \rho^{-l}$ e $U_+(\rho) = \rho^{l+1}$ e siccome abbiamo bisogno di funzioni quadrato integrabili anche in questo caso teniamo

$$U_+(\rho) = \rho^{l+1}$$

Effettuiamo un cambio di variabili andando a considerare $U(\rho) = e^{-\lambda\rho}y(\rho)$ e quindi

$$\begin{aligned} U'(\rho) &= y'e^{-\lambda\rho} - \lambda y e^{-\lambda\rho} \\ U''(\rho) &= y''e^{-\lambda\rho} - 2\lambda y'e^{-\lambda\rho} + \lambda^2 y e^{-\lambda\rho} \end{aligned}$$

sostituendo nell'equazione (3.19) otteniamo

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda \frac{d}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] y = 0 \quad (3.20)$$

in questo modo si ha un'equazione differenziale del secondo ordine rispetto alla variabile ρ . Usiamo come ansatz la soluzione in serie di potenze

$$y(\rho) = \rho^s \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^{k+s}$$

sostituendo in (3.20) si ha l'equazione differenziale

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_k \left[(k+s)(k+s-1)\rho^{k+s-2} - 2\lambda(k+s)\rho^{k+s-1} + 2\rho^{k+s-1} - l(l+1)\rho^{k+s-2} \right] = 0 \quad (3.21)$$

affinché la serie sia nulla tutti i coefficienti devono essere uguali a 0. Il coefficiente di ordine minore

è dato da ρ^{s-2} per $k = 0$ e dunque otteniamo l'equazione del primo termine

$$[-l(l+1) + s(s-1)]c_0 = 0$$

dato che per definizione $c_0 \neq 0$ si ha che s può assumere solo due valori

$$\begin{cases} s_1 = l+1 \\ s_2 = -l \end{cases}$$

affinchè la soluzione sia quadrato integrabile escludiamo la soluzione s_2 , dunque sostituendo $s_1 = l+1$ in (3.21)abbiamo che

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_k \left[(k+l+1)(k+l)\rho^{k+l-1} - 2\lambda(k+l+1)\rho^{k+l} + 2\rho^{k+l} - l(l+1)\rho^{k+l-1} \right] = 0$$

se consideriamo i termini successivi $k+1$ sulle sommatorie in cui compare ρ^{k+l-1} abbiamo che

$$\sum_{k=0}^{\infty} \rho^{k+l} \{ c_{k+1}(k+l+2)(k+l+1) - 2\lambda c_k [(k+l+1)+2] - c_{k+1}l(l+1) \} = 0$$

di conseguenza ogni termine

$$\begin{aligned} & c_{k+1}(k+l+2)(k+l+1) - 2\lambda c_k [(k+l+1)+2] - c_{k+1}l(l+1) = 0 \\ \iff & c_{k+1}[(k+1)(k+2l+2)] - 2c_k[\lambda(k+l+1)-1] = 0 \\ \Rightarrow & c_{k+1} = \frac{\lambda(k+l+1)-1}{(k+1)(k+2l+2)} 2c_k \end{aligned}$$

dove il termine iniziale c_0 è fissato dalle condizioni iniziali ed è arbitrario. Di conseguenza la serie di potenze soluzione dell'equazione differenziale è data da

$$y(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^{k+l+1} \tag{3.22}$$

Affinchè la componente radiale della soluzione dell'equazione di Schrödinger $U(\rho) = y(\rho)e^{-\lambda\rho}$ sia una funzione quadrato integrabile abbiamo bisogno di capire se $y(\rho)$ è limitata per $\rho \rightarrow \infty$ o al più ha un ordine d'infinito minore di quello dell'esponenziale. Per studiare l'andamento della serie di potenze al crescere di k osserviamo che

$$k \rightarrow \infty \quad \frac{c_{k+1}}{c_k} \sim \frac{2\lambda k}{k^2} \sim \frac{2\lambda}{k} \rightarrow 0$$

e dunque la serie è convergente $\forall \rho \in \mathbb{R}$. Essendo i coefficienti della serie definiti ricorsivamente dal rapporto precedente possiamo dedurre che

$$c_k = \frac{(2\lambda)^k}{k!}$$

e

$$y(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\lambda)^k}{k!} \rho^k \sim \rho^{l+1} e^{2\lambda\rho}$$

dunque la soluzione dell'equazione di Schrödinger assume la forma

$$U(\rho) = \rho^{l+1} e^{\lambda\rho} \notin L^2$$

per un qualsiasi generico valore λ . Per poter trovare una soluzione accettabile abbiamo bisogno di quantizzare il termine λ e quindi rigettare tutti i casi in cui l'espansione (3.22) possiede un numero infinito di termini. Di conseguenza abbiamo bisogno d'imporre che per un certo valore \bar{k} il corrispondente coefficiente $c_k = 0$ e quindi per via della reiteratività che lega i coefficienti tra loro avremo che i termini successivi $c_{k+1} = 0$, in questo modo abbiamo che la serie infinita viene troncata ad una serie finita, diventando un polinomio $P_k(\rho)$. Fissato il temine k , l'imposizione di avere $c_k = 0$ ci porta ad avere la quantizzazione di λ

$$\lambda = \frac{1}{l+1}$$

dato che il termine λ è legato all'energia avremo un'espressione della sua quantizzazione

$$E_{k,l} = -\frac{E_I}{(k+l)^2} \quad k \in \mathbb{Z}^+ \quad (3.23)$$

In conclusione $y(\rho)$ corrisponde ad un polinomio il cui termine di ordine minimo è dato da ρ^{l+1} e il termine massimo è ρ^{k+l} . In particolare il polinomio associato prende il nome di *polinomio di Laguerre* e dunque la soluzione dell'equazione (3.18) è data

$$U_{k,l}(\rho) = C \rho^{l+1} L_k^{2l+1}(2\rho) e^{-\frac{\rho}{l+1}}$$

dove il polinomio di Laguerre generalizzato è definito come

$$L_n^m(x) = \frac{1}{n!} \frac{e^x}{x^m} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x} x^{n-m}$$

Livelli di energia

Per ogni valore fissato di l , esiste un numero infinito di possibili valori dell'energia per $k \in \mathbb{Z}^+$; ciascuno di essi ha almeno una degenerazione di $2l+1$ termini, tale degenerazione è data dal fatto che le equazioni radiali dipendono solo dal numero quantico l e non da m . L'equazione (3.23) ci dice che due autovalori $E_{k,l}$ e $E_{k',l'}$ corrispondenti a differenti equazioni radiali ($l \neq l'$) sono uguali se solo se $k+l = k'+l'$. Nel caso dell'atomo di idrogeno, $E_{k,l}$ non dipende da k e l separatamente, ma dalla loro somma.

$$n = k + l$$

Quindi i diversi livelli di energia possono essere espressi rispetto al numero quantico $n \geq 1$ e

possiamo riscrivere (3.23) nel seguente modo

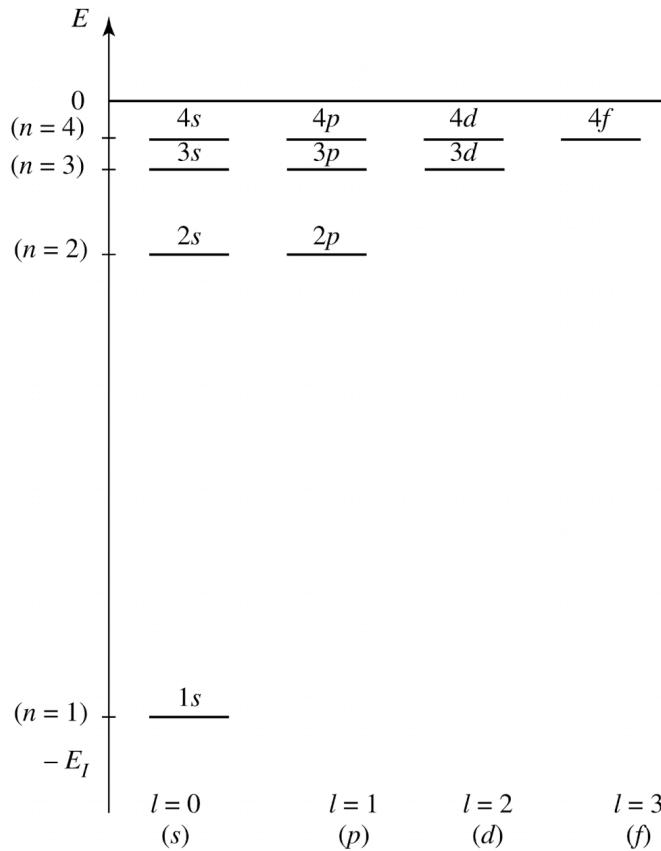
$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_I \quad (3.24)$$

Sappiamo che n è definito come *numero quantico principale* e per un suo determinato valore si ha quella che viene definita *shell elettronica*. Dato che k è un numero intero maggiore e uguale di 1, il termine l possiede un numero finito di valori che può assumere per n fissato.

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Tale risultato ci dice che per ciascuna shell caratterizzata da n si hanno n sub-shells, ciascuna corrispondente ad un valore che può assumere l . Ad ogni sub-shell sono associati $(2l + 1)$ stati distinti, dati dai valori possibili valori di m per l fissato. La generazione totale per un livello di energia E_n è data da

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2$$



Lo stato fondamentale per $n = 1$ è unico ed è dato per $l = 0$, inoltre in fisica atomica al variare di l , le armoniche sferiche definiscono diverse nomenclature di onde, in questo caso la categoria associata è quella delle *s-wave*. Per $n = 2$ ci sono quattro stati eccitati complessivamente che corrispondono a uno nelle *s-wave* e tre per $l = 1$ nelle *p-wave*. Nel caso $n = 3$ avremo nove stati eccitati complessivi, corrispondenti rispettivamente a uno nelle *s-wave*, tre nelle *p-wave* per $l = 1$ e cinque per $l = 2$ nelle *d-wave*. E così via.

Lo spettro di energia descritto dalla quantizzazione dell'energia (3.24) non descrive completamente l'atomo di idrogeno. Ci sono delle correzioni da fare dovute alla relatività speciale. Queste correzioni dividono le n^2 degenerazioni in modo tale che lo stesso stato per differenti l ha diverse energie. Questa suddivisione è dell'ordine di α^4 , che sono maggiori di quelle originali di ordine α^2 , e sono definite come la *struttura fine* dell'atomo di idrogeno. Parleremo di questo risultato nei prossimi capitoli.

La funzione d'onda

La funzione d'onda soluzione dell'equazione di Schrödinger è data da

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} U_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

dove si è espressa la componente radiale della soluzione rispetto a numero quantico n anzichè k . Il termine $Y_{l,m}$ costituisce la parte angolare della soluzione data dalle funzioni armoniche sferiche. Di seguito si ripotano le espressioni analitiche di alcune armoniche sferiche

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \simeq \frac{z}{r}$$

$$Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \simeq \frac{x+iy}{r}$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \simeq \frac{x-iy}{r}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \simeq \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}$$

$$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \simeq \frac{(x+iy)z}{r^2}$$

$$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \simeq \frac{(x-iy)z}{r^2}$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \simeq \frac{(x+iy)^2}{r^2}$$

$$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \simeq \frac{(x-iy)^2}{r^2}$$

Per le armoniche sferiche la densità di probabilità associata dipenderà solo dalla variabile angolare θ e dunque è invariante per rotazione attorno all'asse $x_3 = z$.

$$|Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = P(\theta)$$

di seguito riportiamo alcuni grafici della densità di probabilità per le armoniche sferiche definite in precedenza

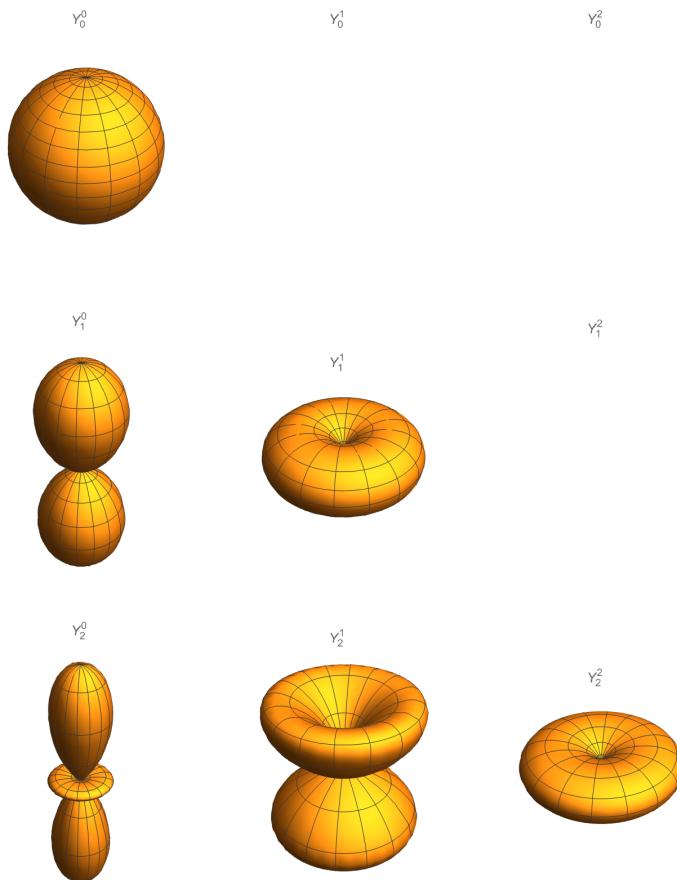


Figura 3.2: Densità di probabilità per un armonica sferica al variare di $l=0,1,2$

Listing 3.1: Mathematica Snippet

```

1 # Probability Density plot for spherical harmonic function
2
3 Y[l_, m_] := SphericalHarmonicY[l, m, \[Theta], \[Phi]]
4 Ybar[l_, m_] := SphericalHarmonicY[l, -m, \[Theta], \[Phi]]
5
6 P[l_, m_] := Y[l, m]*Ybar[l, m]
7
8 SphericalPlot3D [
9 Evaluate[P[1, m], {\[Theta], 0, Pi}], {\[Phi], 0, 2 Pi},
10 Boxed -> False, Axes -> None]

```

3.4 Oscillatore Armonico in 1D

L'oscillatore armonico è il nome che si da ad un sistema in cui si muove una particella sotto l'azione di un potenziale quadratico. In meccanica classica, l'energia è data da

$$E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

L'equazione classica del moto discende dal fatto che l'energia è conservata, che significa $\dot{E} = 0$ che equivale a

$$\ddot{x} = -\omega^2x$$

La soluzione generale dell'equazione è data da $x(t) = A \cos(\omega(t - t_0))$ e descrive il moto di una particella che si muove avanti e indietro con frequenza ω . Sostituendo nell'equazione dell'energia del sistema si ha che

$$E = \frac{m\omega^2}{2}A^2$$

e quindi essendo $E \geq 0$ ci si ritrova in una condizione classica. L'energia non è quantizzata viene fissata dal valore dell'ampiezza dell'oscillazione.

3.4.1 Teoria pre-quantistica Bohr-Sommerfeld

La quantizzazione di Bohr-Sommerfeld è un'estensione del modello atomico di Bohr sviluppata da Arnold Sommerfeld per spiegare fenomeni che il modello originale di Bohr non riusciva a descrivere, come l'effetto Zeeman e lo sdoppiamento delle linee spettrali. Sommerfeld, ampliando l'idea di quantizzazione introdotta da Bohr, propose che non solo il momento angolare dellelettrone fosse quantizzato, ma anche altre caratteristiche dell'orbita, come la forma e l'orientamento.

Questa teoria si basa su due postulati principali:

1. **Orbitalità ellittica:** Sommerfeld introdusse orbite ellittiche per gli elettroni, parametrizzandole con un numero quantico principale n (come in Bohr) e un numero quantico azimutale k (legato alla forma delle ellissi). Questo portò alla definizione di livelli energetici con diversa forma e dimensione, spiegando la struttura fine degli spettri atomici.
2. **Quantizzazione dell'azione:** L'azione (intesa come integrale lungo un'orbita chiusa del momento in funzione della coordinata generalizzata) deve essere un multiplo intero della costante di Planck ridotta ($h/2\pi$). In termini matematici, questo si esprime come:

$$\frac{1}{2\pi} \oint dq p = n\hbar$$

dove p il momento coniugato alla coordinata q , e n un numero intero chiamato "numero quantico". Questo implica che le orbite possibili non sono continue, ma discrete.

Il secondo postulato induce anche la quantizzazione dell'energia, infatti considerando il periodo di percorrenza di un orbita chiusa, che è pari a $T = \frac{2\pi}{\omega}$, possiamo riscrivere l'azione nel seguente modo

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \oint dx m\dot{x} &= \frac{1}{2\pi} \oint m\dot{x} \frac{dx}{dt} dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^T dt m\dot{x}^2 = \\ &= \frac{1}{2\pi} mA^2\omega^2 \int_0^T dt \sin^2(\omega t + \phi) = \\ &= \frac{1}{2\pi} mA^2\omega^2 \frac{\pi}{\omega} = \frac{1}{2}m\omega A^2 = n\hbar \\ \Rightarrow E_n &= \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 = n\hbar\omega \quad n \in \mathbb{Z}^+ \end{aligned}$$

Il modello di Bohr-Sommerfeld è stato un importante passo avanti verso una descrizione più accurata dei livelli energetici degli atomi, ma successivamente è stato superato dalla meccanica quantistica moderna, che con la teoria ondulatoria di Schrödinger e il principio di indeterminazione di Heisenberg ha permesso una comprensione più completa e precisa dei fenomeni atomici.

3.4.2 Trattazione quantistica dell'oscillatore armonico

Definiamo l'equazione di Schrödinger associata al sistema dell'oscillatore armonico come

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi \quad (3.25)$$

Prima di procedere a determinare le soluzioni dell'equazione, osserviamo alcune importanti proprietà deducibili dalla funzione dell'energia potenziale

1. *Gli autovalori della Hamiltoniana sono positivi.* Si dimostra che se un potenziale $V(x)$ è limitato inferiormente gli autovalori di un Hamiltoniana della forma $H = \frac{P^2}{2m} + V(x)$ devono essere maggiori del minimo del potenziale. Per l'oscillatore armonico, abbiamo che il potenziale ha minimo $V_m = 0$.
2. *Le autofunzioni di H hanno una parità definita.* Tale risultato è dovuto al fatto che il potenziale $V(x)$ è una funzione pari $V(x) = V(-x)$.
3. *Lo spettro dell'energia è discreto.* Per qualsiasi valore dell'energia, classicamente il moto è limitato ad una regione definita del piano, e si dimostra che di conseguenza gli autovalori della Hamiltoniana formano un insieme discreto.

Gli operatori \hat{X} e \hat{P}

Gli osservabili X e P hanno dimensione rappresentando rispettivamente posizione e momenti definiamo gli operatori

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X \quad \text{e} \quad \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} P$$

che sono adimensionali.

Utilizzando questi nuovi operatori, la relazione di commutazione canonica assume la forma

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i$$

e la Hamiltoniana del sistema assume la forma

$$H = \hbar\omega\hat{H}$$

dove

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2) \quad (3.26)$$

utilizzando un Hamiltoniana definita in questo modo andremo a determinare sia autofunzioni, che autovalori adimensionali.

Gli operatori a , a^\dagger e N

Definiamo gli operatori

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}) \quad \text{e} \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}) \quad (3.27)$$

che possiamo invertire definendo una nuova forma degli operatori posizione e momento

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a) \quad \text{e} \quad \hat{P} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a)$$

Gli operatori a e a^\dagger non sono Hermitiani, ma sono rispettivamente autoaggiuntivi. Il commutatore di a e a^\dagger è dato da

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} [\hat{X} + i\hat{P}, \hat{X} - i\hat{P}] = \frac{i}{2} [\hat{P}, \hat{X}] - \frac{i}{2} [\hat{X}, \hat{P}] = 1$$

In ultimo introduciamo l'operatore N dato da

$$N = a^\dagger a = \frac{1}{2}(\hat{X} - i\hat{P})(\hat{X} + i\hat{P}) = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 + i\hat{X}\hat{P} - i\hat{P}\hat{X}) = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1)$$

tale operatore ci permette di riscrivere la Hamiltoniana in (3.26) nel seguente modo

$$\hat{H} = N - \frac{1}{2} \quad (3.28)$$

La non commutatività di \hat{X} e \hat{P} sono all'origine del termine aggiuntivo $1/2$ che compare nell'equazione precedente.

L'operatore N è Hermitiano dato che

$$N^\dagger = a^\dagger(a^\dagger)^\dagger = a^\dagger a = N$$

Dall'equazione (3.28) abbiamo che gli autovettori di \hat{H} sono autovettori di N e viceversa. Infine

calcoliamo la commutazione di N con gli operatori a e a^\dagger :

$$[N, a] = [a^\dagger a, a] = a^\dagger[a, a] + a[a^\dagger, a] = -a$$

$$[N, a^\dagger] = [a^\dagger, a] = a^\dagger[a, a^\dagger] + [a^\dagger, a^\dagger]a = a^\dagger$$

Gli operatori definiti ci permettono di derivare lo spettro e le autofunzioni dell'oscillatore armonico senza risolvere direttamente l'equazione di Schrödinger.

Lo determinazione degli autovalori di H , diventa lo studio degli autovalori dell'operatore N per la definizione (3.28) che lega le due grandezze.

$$N|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$$

dove $|\nu\rangle = |\psi_\nu\rangle$ funzione d'onda. Quando questa equazione viene risolta avremo che gli autovalori associati ad H sono dati da $E_\nu = (\nu + 1/2)\hbar\omega$:

$$H|\nu\rangle = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega|\nu\rangle$$

Spettro dell'energia dell'oscillatore armonico

1. Proprietà degli autovalori di N

Gli autovalori ν dell'operatore N sono positivi o nulli.

Dimostrazione. Consideriamo un autovettore arbitrario $|\nu\rangle$ di N . La norma del vettore $a|\nu\rangle$ è positiva o nulla:

$$\|a|\nu\rangle\|^2 = \langle\nu|a^\dagger a|\nu\rangle \geq 0$$

data la definizione di N abbiamo che

$$\|a|\nu\rangle\|^2 = \langle\nu|N|\nu\rangle = \nu\langle\nu|\nu\rangle$$

dato che $\langle\nu|\nu\rangle > 0$ e $\|a|\nu\rangle\|^2 \geq 0$ per forza di cosa $\nu \geq 0$.

□

2. Proprietà del vettore $a|\nu\rangle$

Sia $|\nu\rangle$ un autovettore non nullo di N con autovalore ν allora

- Se $\nu = 0$, il vettore $a|\nu\rangle = 0$.
- Se $\nu > 0$, il vettore $a|\nu\rangle$ è un autovettore non nullo di N con autovalore $\nu - 1$.

Dimostrazione. Dimostriamo solo il secondo punto della proposizione. Ipotizziamo che $\nu > 0$. Allora il vettore $a|\nu\rangle \neq 0$. Dimostriamo che $a|\nu\rangle$ è autovettore di N , per farlo consideriamo

$$[N, a]|\nu\rangle = -a|\nu\rangle \iff Na|\nu\rangle = aN|\nu\rangle - a|\nu\rangle = a\nu|\nu\rangle - a|\nu\rangle$$

dunque

$$N[a|\nu\rangle] = (\nu - 1)[a|\nu\rangle]$$

□

a prende il nome di *operatore di abbassamento*.

3. Proprietà di un vettore $a^\dagger|\nu\rangle$

Sia $|\nu\rangle$ un autovettore non nullo di N con autovalore ν allora

- Se $\nu = 0$, il vettore $a^\dagger|\nu\rangle = 0$.
- Se $\nu > 0$, il vettore $a^\dagger|\nu\rangle$ è un autovettore non nullo di N con autovalore $\nu + 1$.

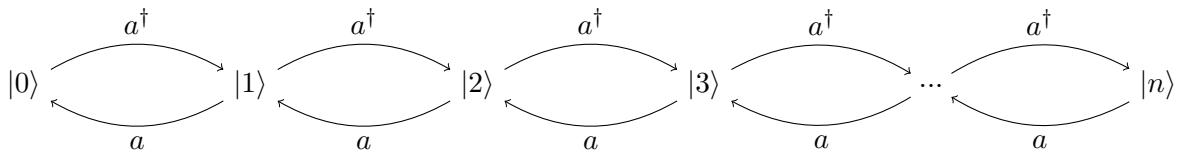
Dimostrazione. Analogamente alla dimostrazione precedente consideriamo solo il secondo punto sotto le stesse ipotesi, dunque

$$[N, a^\dagger]|\nu\rangle = a^\dagger|N|\nu\rangle \iff Na^\dagger|\nu\rangle = a^\dagger N|\nu\rangle + a^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)a^\dagger|\nu\rangle$$

□

a^\dagger prende il nome di *operatore di innalzamento*

Tra le proprietà degli operatori a e a^\dagger abbiamo l'equivalente di uno stato fondamentale in cui per $\nu = 0$ si ha $a|\nu\rangle = 0$ o $a^\dagger|\nu\rangle = 0$, di conseguenza esiste un limite inferiore rispetto al quale gli autovalori possono muoversi utilizzando l'operatore d'innalzamento o abbassamento, in questo modo si definisce una scala di stati, percorribile aggiungendo o sottraendo *quanti* di energia $\hbar\omega$.



In conclusione abbiamo che l'energia dell'oscillatore armonico è quantizzata e non può assumere valori arbitrati. Il valore più piccolo che può assumere (stato fondamentale) è dato da

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

Autostati della Hamiltoniana

Il vettore $|0\rangle$ associato a $n = 0$ soddisfa la condizione

$$a|0\rangle = 0$$

Essendo definito da una fattore costante, possiamo assumere che $|0\rangle$ sia normalizzato e che la sua indeterminazione sia associata solo a un fattore di fase $e^{i\theta}$, per $\theta \in \mathbb{R}$. Per le proprietà viste sull'operatore di innalzamento abbiamo che in generale

$$a^\dagger|n\rangle = c_n|n+1\rangle \quad (3.29)$$

dove

$$\begin{aligned} \|a^\dagger|n\rangle\|^2 &= \langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|a^\dagger a + 1|n\rangle = \langle n|n+1|n\rangle = n+1\langle n|n\rangle = n+1 = \\ &= \|c_n|n+1\rangle\|^2 = |c_n|^2\|n+1\rangle\|^2 = |c_n|^2 \\ \Rightarrow |c_n| &= \sqrt{n+1} \end{aligned}$$

e quindi l'uguaglianza (3.29) diventa

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (3.30)$$

con analogo procedimento possiamo definire l'operatore di abbassamento

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

dalla relazione (3.30) possiamo definire la forma degli autostati in funzione dell'operatore a^\dagger , infatti

$$|n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}}a^\dagger|n\rangle$$

e dato che gli autostati insieme agli operatori a e a^\dagger definiscono una scala di stati questi sono legati tra loro dall'applicazione degli operatori in modo iterativo, arrestandosi allo stato fondamentale. Se consideriamo

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}a^\dagger|n-1\rangle$$

reiterando sull'autostato $|n-1\rangle$ l'espressione diventa

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\frac{1}{\sqrt{n-1}}a^\dagger|n-2\rangle$$

procedendo fino allo stato fondamentale otteniamo che l'autostato $|n\rangle$ generico per un oscillatore armonico può essere espresso come

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle \quad (3.31)$$

In teoria dovremmo verificare che le autofunzioni così definite siano una base ortonormale del sottospazio di Hilbert, ma dato che H per ipotesi è Hermitiana ed è un osservabile, possiamo concludere che gli elementi $|n\rangle$ sono ortonormali fra loro e quindi l'insieme delle autofunzioni è una base del sottinsieme \mathcal{E}_x .

La funzione d'onda

Per determinare la forma funzionale delle autofunzioni senza risolvere l'equazione di Schrödinger introduciamo un cambio di coordinate definendo le grandezze

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{\xi}$$

rispettivamente rispetto ai momenti e coordinate

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hat{x} \rightarrow \hat{X} = \hat{\xi}$$

$$\hat{P} = \frac{-i\hbar}{\sqrt{m\omega\hbar}} \hat{p} = \frac{-i\hbar}{\sqrt{m\omega\hbar}} \frac{d}{dx} \rightarrow -i \frac{d}{d\xi}$$

nell'ultimo passaggio si è richiesto che la trasformazione rispetto a \hat{x} fosse invertibile e dunque si è applicata la regola

$$\frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d}{d\xi}$$

Dalla relazione (3.31) sappiamo che la forma esplicita degli autostati è legata a quella dello stato fondamentale, di conseguenza partendo dall'equazione

$$a|0\rangle = 0 \iff \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P})|0\rangle = 0$$

e utilizzando le trasformazioni definite in precedenza otteniamo l'equazione differenziale

$$\left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) |0\rangle = 0 \iff \frac{d|\psi_0(\xi)\rangle}{d\xi} = -\xi|\psi_0(\xi)\rangle$$

essendo una EDO del primo ordine questa è risolubile per quadrature e dunque

$$|\psi_0(\xi)\rangle = A e^{-\xi^2/2}$$

Imponendo la condizione di normalizzazione determiniamo il coefficiente A.

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\mathbb{R}} d\xi |\psi_0(\xi)|^2 = \int_{\mathbb{R}} d\xi |A|^2 e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar^2}{m\omega}} \\ \Rightarrow A &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar^2} \right)^{1/4} \end{aligned}$$

e quindi la funzione d'onda dello stato fondamentale è data da

$$|\psi_0(x)\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \quad (3.32)$$

sostituendo nella relazione (3.31) abbiamo che un generico stato $|n\rangle$ è esprimibile come

$$\begin{aligned} |\psi_n(\xi)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |\psi_0(\xi)\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\xi^2/2} = \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{H_n(\xi)}{\sqrt{n!2^n}} e^{-\xi^2/2} \end{aligned}$$

dove il termine $H_n(\xi)$ definisce un *polinomio Hermitiano*. Dunque la soluzione generale di un oscillatore armonico è costituita da un termine esponenziale moltiplicato per un polinomio. Di seguito riportiamo un grafico delle prime quattro funzioni d'onda e i valori del polinomio di Hermite.

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

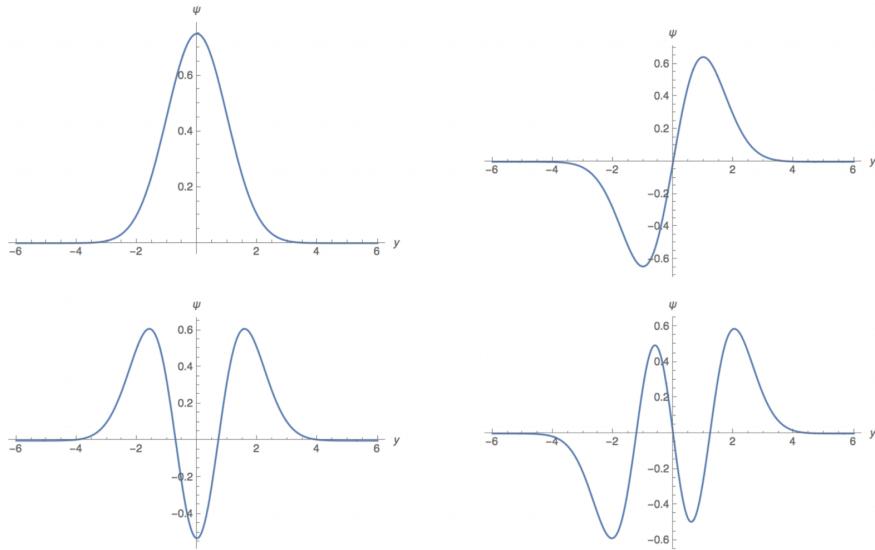


Figura 3.3: Funzione d'onda normalizzate. Scorrendo da sinistra verso destra si passa dallo stato fondamentale al terzo stato eccitato.

Notare come al crescere di n crescano le intersezioni con l'asse delle ascisse da parte della funzione d'onda $|\psi\rangle$, questo vuol dire che il valore medio dell'energia potenziale cresce con n e analogamente l'energia cinetica.

Quando il numero di zero di $|n\rangle$ aumenta, la curvatura della funzione d'onda aumenta e quindi la derivata seconda assume dei valori sempre più grandi, da qui discende anche il fatto che l'energia cinetica media aumenta.

Se prendiamo valori molto grandi di n , abbiamo che la densità di probabilità $|\psi_n(x)|^2$ diventa molto grande per $x \simeq x_{max}$, dove x_{max} coincide con il punto d'inversione (dove l'energia cinetica si annulla) di una particella nella trattazione classica dell'oscillatore armonico. Mediamente, una particella spende più tempo in un intorno dei punti d'inversione che al centro dell'intervallo $-x_{max} \leq x \leq x_{max}$.

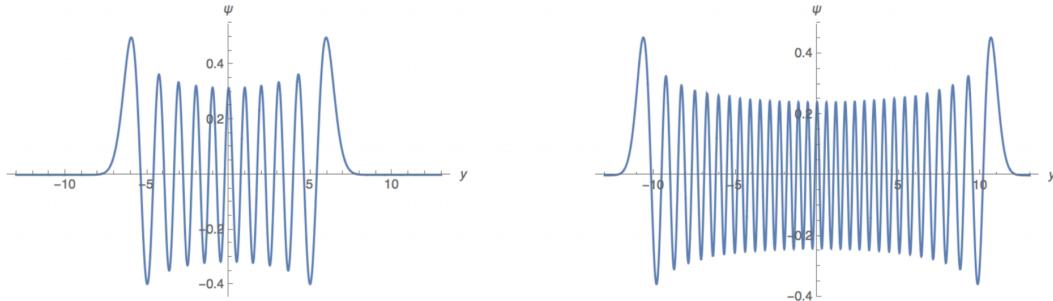


Figura 3.4: Funzioni d'onda di un oscillatore armonico per il 20th stato eccitato sulla sinistra, e il 60th stato eccitato sulla destra.

Proprietà del polinomio di Hermite

Il fatto che gli autostati soluzione dell'oscillatore armonico siano dati dal prodotto di un esponenziale e di un polinomio di Hermite, fa sì che queste funzioni siano invarianti rispetto alla trasformazione di Fourier.

$$\psi(p) = e^{i\theta}\psi(x)|_{x=p/m\omega}$$

tale risultato fa sì che sotto trasformazione l'equazione di Schrödinger trasformata ci restituisce ancora l'equazione di un oscillatore armonico.

I polinomi Hermite sono funzioni o pari o dispari, infatti

$$H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$$

tale proprietà ci permette, partendo dalle simmetrie del problema, di determinare la parità o disparità delle soluzioni.

3.5 Oscillatore armonico accoppiato

Consideriamo una Hamiltoniana della forma

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x_1^2 + x_2^2 + 2\lambda x_1 x_2)$$

dove l'ultimo termine è una forma quadratica, di conseguenza esiste una matrice associata della forma

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 \end{bmatrix} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & \lambda \\ \lambda & 1 \end{bmatrix}}_{=Q} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

dato che Q è una matrice simmetrica, questa risulta essere diagonalizzabile, ovvero esiste una matrice $R \in SO(3)$ tale per cui possiamo definire Q nel seguente modo

$$Q = R^T \begin{bmatrix} q_1 & 0 \\ 0 & q_2 \end{bmatrix} R$$

Per risolvere il problema riscriviamo l'equazione di Schrödinger dell'oscillatore armonico accoppiato rispetto ad una nuova base. Partendo da

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \psi + V(x_1, x_2) \psi = E \psi \quad (3.33)$$

definiamo i nuovi elementi della base facendo agire la matrice R $x' = Rx$ e in componenti diventa $x'_k = R_{ks}x_s$. La derivata parziale rispetto alle nuove coordinate diventa

$$\frac{\partial}{\partial x_s} = \frac{\partial x'_k}{\partial x_s} \frac{\partial}{\partial x'_k} = R_{ks} \frac{\partial}{\partial x'_k}$$

in notazione vettoriale si ha che

$$\nabla = R \nabla'$$

Riscrivendo (3.33) in forma vettoriale e utilizzando i risultati ottenuti si ha che

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + (\mathbf{x}^T Q \mathbf{x}) \psi = E \psi \\ \iff & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + (\mathbf{x}^T R^T \begin{bmatrix} q_1 & 0 \\ 0 & q_2 \end{bmatrix} \mathbf{x} R) \psi = E \psi \\ \iff & -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla')^2 \psi + (\mathbf{x}'^T \begin{bmatrix} q_1 & 0 \\ 0 & q_2 \end{bmatrix} \mathbf{x}') \psi = E \psi \end{aligned}$$

dove per il Laplaciano si è usata la relazione

$$\nabla^2 = \nabla^T \cdot \nabla = (R \nabla')^T \cdot (R \nabla') = (\nabla')^T R^T R \nabla' = (\nabla')^2$$

L'equazione di Schrödinger nel nuovo sistema di coordinate assume la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1'^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2'^2} \right) \psi + \frac{m\omega^2}{2} ((x'_1)^2 q_1 + (x'_2)^2 q_2) \psi = E \psi$$

Studiando il polinomio caratteristico $P(q) = 0$ associato alla matrice $(Q - qI)$ si dimostra che i

termini q_1 e q_2 rappresentano le frequenze di oscillazione proprie del sistema.

$$\det(Q - qI) = \det \begin{bmatrix} 1-q & \lambda \\ \lambda & 1-q \end{bmatrix} = (1-q)^2 - \lambda^2 = 0 \Rightarrow q_{1,2} = 1 \pm \lambda$$

Determinato il loro valore esplicito e sostituendo nell'equazione di Schrödinger definita rispetto alla nuova base, abbiamo che la Hamiltoniana può essere interpretata come la somma di due Hamiltoniane che rappresentano rispettivamente un oscillatore armonico con una sua frequenza propria di oscillazione distinta.

$$H = H_1 + H_2 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x'_1)^2(1+\lambda) + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(1-\lambda)$$

dove possiamo definire $\omega_1 = \omega\sqrt{1+\lambda}$ per la Hamiltoniana H_1 e $\omega_2 = \omega\sqrt{1-\lambda}$ per la Hamiltoniana H_2 . Gli autovalori associati al sistema, vista la natura additiva della Hamiltoniana del sistema complessivo, possono essere espressi nel seguente modo

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \iff H_1|n\rangle + H_2|n\rangle = E_{n_1}|n\rangle + E_{n_2}|n\rangle \Rightarrow E_n = E_{n_1} + E_{n_2}$$

che usando i risultati della sezione precedente, analiticamente assumono la forma

$$\begin{aligned} E_{n_1, n_2} &= \hbar\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \\ &= \hbar\omega\sqrt{1+\lambda} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega\sqrt{1-\lambda} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

3.5.1 Oscillatore armonico in un campo elettrico costante

Consideriamo una particella di carica q che si muove sotto l'azione di una forza centrale data da un potenziale elettrostatico

$$V(x) = -q\varepsilon x$$

e da una forza di natura elastica, dunque la Hamiltoniana che descrive la dinamica del sistema è data da

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 - q\varepsilon x$$

riscriviamo la hamiltoniana nel seguente modo

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}$$

effettuando un cambio di variabile

$$x' = x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2}$$

in modo tale da avere un oscillatore armonico centrato nell'origine.

Per quanto discusso nei paragrafi precedenti sappiamo che l'energia dell'oscillatore armonico è quantizzata e in questo caso specifico, vista la presenza di una costante aggiuntiva nella Hamiltoniana, assume l'espressione

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{q^2 \varepsilon^2}{2m\omega^2}$$

le autofunzioni associate equivalgono a dei polinomi di Hermite traslati.

$$\psi_n(x) = \text{Cost } H_n \left(\alpha \left[x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} \right] \right) e^{-\frac{\alpha^2}{2} \left(x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} \right)^2} \quad \text{dove} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

Ipotizziamo di effettuare uno sperimento in cui al tempo $t = 0$ non è presente nessun campo eletrostatico $\varepsilon = 0$ e il sistema si trova nella configurazione di stato fondamentale $n = 0$ e dunque l'energia è al minimo possibile, in un istante successivo $t > 0$ il campo elettrico viene acceso istantaneamente e quindi $\varepsilon \neq 0$. In condizioni di questo tipo possiamo domandarci: "Qual è la probabilità che il sistema accoppiato resti nello stato fondamentale di partenza ?

Per rispondere a questa domanda, ci ricordiamo che un generico stato di un sistema può essere espresso come combinazioni lineari delle autofunzioni della Hamiltoniana H , dato che queste costituiscono una base ortonormale di un sotto spazio di Hilbert.

$$\psi = \sum_n c_n \varphi_n$$

Per determinare la probabilità che il sistema di trovi ancora nello stato fondamentale una volta che $\varepsilon \neq 0$ è data dal prodotto

$$|c_0|^2 = \left| \int dx (\varphi_0(x)^{\varepsilon \neq 0})^* \varphi_0(x)^{\varepsilon=0} \right|^2 = P(E = E_0) \quad (3.34)$$

Dai risultati precedenti possiamo definire

$$\varphi_0(x)^{\varepsilon=0} = \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha^2}{2} x^2}$$

$$\varphi_0(x)^{\varepsilon \neq 0} = \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{1/4} e^{\frac{\alpha^2}{2} \left(x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} \right)^2}$$

definiamo esplicitamente (3.34)

$$\begin{aligned} P(E = E_0) &= \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{1/2} \int_{\mathbb{R}} dx e^{\frac{\alpha^2}{2} \left(x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} \right)^2} e^{\frac{\alpha^2}{2} \left(x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} \right)^2} = \\ &= \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{1/2} \int_{\mathbb{R}} dx e^{-\alpha^2 \left(x - \frac{q\varepsilon}{2m\omega^2} \right)^2} e^{-\frac{\alpha^2}{2} \frac{q^2 \varepsilon^2}{m^2 \omega^4} + \frac{\alpha^2 q^2 \varepsilon^2}{4m^2 \omega^4}} = \\ &= \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} e^{-\frac{\alpha^2}{2} \frac{q^2 \varepsilon^2}{m^2 \omega^4} + \frac{\alpha^2 q^2 \varepsilon^2}{4m^2 \omega^4}} = e^{-\frac{\alpha^2}{4} \frac{q^2 \varepsilon^2}{m^2 \omega^4}} \end{aligned}$$

3.6 Moto di una particella carica in un campo elettromagnetico

Classicamente, la forza esercitata su una particella carica in un campo elettromagnetico è descritta dalla *forza di Lorentz*:

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

dove q indica la carica e \mathbf{v} la sua velocità. Le velocità dipendenti dalla forza di un campo magnetico sono leggermente differenti da quelle dovuti ad una forza conservativa data da una potenziale centrale, di conseguenza il passaggio dalla descrizione classica alla descrizione quantistica, sostituendo posizioni e momenti con gli opportuni operatori, risulta essere più delicato di quanto visto nelle casistiche precedenti.

3.6.1 Descrizione classica di una particella in un campo

Dato che la forza di Lorentz dipende dalla velocità, non può essere espressa come gradiente del potenziale. Inoltre il cammino che compie la particella carica deve essere descrivibile dal principio di minima azione. Dato che $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ sono legate tra loro dalle equazioni di Maxwell, possiamo introdurre il potenziale scalare $U(\mathbf{r}, t)$ e il *potenziale vettore* $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, in questo modo

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \end{cases}$$

Quando effettuiamo una trasformazione di questo tipo, diciamo che si è effettuata una *trasformazione di Gauge*. Notare che per una trasformazione di questo tipo il campo magnetico ed elettrico non sono univocamente determinati da \mathbf{A} ed U , possiamo avere valori differenti di \mathbf{A}' e U' che descrivono il medesimo campo.

Essendo la trasformazione di Gauge una ridondanza della descrizione fisica del campo elettromagnetico, poichè non è altro che una sua parametrizzazione mediante \mathbf{A} e U (che sono grandezze senza un reale significato fisico), si ha dunque che le grandezze fisiche dipendenti da tali quantità restano invariate. Si dice che sia la meccanica classica che quella quantistica sono *invarianti per Gauge*.

La Lagrangiana corrispondente al sistema parametrizzato è data da

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 - qU + q\mathbf{v} \times \mathbf{A}$$

per definire la Hamiltoniana del sistema definiamo i momenti canonici

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} = mv_i + qA_i \tag{3.35}$$

in cui compare un termine aggiuntivo al prodotto tra massa e velocità.

Dato che la Hamiltoniana per definizione è la trasformata di Legendre della Lagrangiana si ha che

$$H(q_i, p_i) = \sum_i (mv_i + qA_i)v_i - \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + qU - q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + qU$$

che possiamo riscrivere in forma compatta rispetto ai momenti generalizzati come

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + qU(\mathbf{r}, t)$$

Consideriamo ora le equazioni di Hamilton del moto

$$\begin{cases} \dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \end{cases} \iff \begin{cases} \dot{x}_i = \frac{1}{m}(p_i - qA_i) \\ \dot{p}_i = -\frac{1}{m}(p_j - qA_j) \left(-q\frac{\partial A_j}{\partial x_i} \right) - q\frac{\partial U}{\partial x_i} = \frac{1}{m}\dot{x}_j \left(q\frac{\partial A_j}{\partial x_i} \right) - q\frac{\partial U}{\partial x_i} \end{cases}$$

La prima equazione determina l'espressione per il momento canonico, mentre la seconda ci riconduce alla forza di Lorentz. Per capire in quale modo, procediamo nel calcolare la derivata prima dei momenti coniugati in (3.35):

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_i &= \dot{p}_i - \frac{dA}{dt} = \dot{x}_j \left(q\frac{\partial A_j}{\partial x_i} \right) - q\frac{\partial U}{\partial x_i} - q\frac{\partial A}{\partial t} - q\frac{\partial A_i}{\partial x_j} \dot{x}_j = \\ &= -q \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - \frac{\partial A_j}{\partial t} \right) + q\dot{x}_j \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right) = \\ &= qE_i + q\varepsilon_{ijk}\dot{x}_j B_k = qE_i + q(\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B}) \end{aligned}$$

In questo modo otteniamo l'espressione della forza di Lorentz.

3.6.2 Descrizione quantistica di una particella in un campo

Per passare alla trattazione quantistica, come sempre sostituiamo la quantità di moto con la il suo analogo operatore $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. In questo $\hat{p}_i \neq m\hat{v}_i$, di conseguenza avremo che le velocità in direzioni differenti non commutano. L'operatore associato all'osservabile della Hamiltoniana viene definito come

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - q\hat{\mathbf{A}} \right)^2 - qU$$

L'operatore

$$(\hat{p} - q\hat{A})^\dagger = (\hat{p} - q\hat{A})$$

è un operatore autoaggiunto. L'equazione di Schrödinger associata al sistema è definita nel seguente modo

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - qA)^2\psi + qU\psi \quad (3.36)$$

L'equazione dipende dalla scelta dei potenziale vettoriale e del potenziale scalare, dove entrambi possono essere definiti arbitrariamente. Per questo motivo l'informazione restituita dall'equazione (3.36) deve essere invariante rispetto alla scelta di A e U .

Per dimostrarlo partiamo dai parametri A e U e consideriamo la loro trasformazione

$$\begin{cases} U' = U - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\ A' = A - \nabla \Lambda \end{cases} \quad (3.37)$$

dove il termine Λ prende il nome di *funzione di Gauge*. Dalla seconda equazione avremo che il campo magnetico \mathbf{B} rimane invariato, ma non quello elettrostatico \mathbf{E} , ma utilizzando la prima trasformazione in (3.37) ovviamo a questo problema. Dato che la Hamiltoniana dipende dal vettore potenziale \mathbf{A} e quindi dipende dalla scelta del gauge, questo ci suggerisce che la funzione d'onda non è un invariante rispetto alla trasformazione. La corrispondente trasformazione è data da

$$\psi'(\mathbf{r}, t) = \exp \left[i \frac{q}{\hbar} \Lambda(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.38)$$

La trasformazione di gauge introduce un termine aggiuntivo di fase alla funzione d'onda di partenza. Per dimostrare l'invarianza dell'equazione (3.36) osserviamo anche che i momenti p_i sono invarianti rispetto alla trasformazione di gauge e introduciamo il risultato intermedio

$$\begin{aligned} (\hat{p}'_i - qA'_i)e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda} &= e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda}(\hat{p}_i - qA'_i) + [\hat{p}_i - qA_i, e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda}] = \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda}(\hat{p}_i - qA'_i) + q \frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda} = \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda} \left(\hat{p}_i - qA'_i + q \frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} \right) = e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda}(\hat{p}_i - qA_i) \end{aligned}$$

Partendo dalla trasformazione della funzione d'onda (3.38) e sostituendola in (3.37) avremo che

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda} \left(i\hbar \nabla - q \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) \psi &= \frac{1}{2m} e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda} (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}')^2 \psi + q e^{\frac{i}{\hbar}q\Lambda} \left(U - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) \psi \iff \\ \iff i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2 \psi + qU\psi \end{aligned}$$

e dunque l'equazione di Schrödinger risulta essere invariante per trasformazione di gauge.

Osserviamo che il termine di fase introdotto in (3.38) sulla trasformazione della funzione d'onda non influisce sulla densità di probabilità, infatti

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi'(\mathbf{r}, t)|^2$$

di conseguenza cambia l'espressione della funzione d'onda, ma rimane immutata l'informazione fisica contenuta.

3.6.3 Particella in campo magnetico costante

Consideriamo la Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + qU = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 - \frac{q}{2m}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 + qU$$

scegliamo un gauge affinchè $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, tale condizione in meccanica quantistica si traduce nel richiedere che

$$\sum_i^3 [p_i, A_i] = -i\hbar \left(\frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3} \right) = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

e quindi che $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = 0$. La Hamiltoniana assume la forma

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - \frac{q}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{q^2}{2m} \mathbf{A} + qU \quad (3.39)$$

Sceglioamo un potenziale vettore \mathbf{A} affinchè venga preservata la condizione sulla sua divergenza e il campo magnetico \mathbf{B} resti costante, per farlo risolviamo il sistema di equazioni alle derivate parziali

$$\begin{cases} \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \\ \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \end{cases}$$

che ha come soluzione

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{B}$$

Il prodotto scalare tra momenti coniugati e potenziale vettore presenti nella Hamiltoniana possono essere riscritti in funzione della soluzione, calcolando

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \sum_i p_i A_i = \sum_i \frac{1}{2} p_i \varepsilon_{ijk} x_j B_k = \sum_i \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} p_i x_j B_k = \sum_i \frac{B_k}{2} \varepsilon_{ijk} x_j p_i = \sum_k \frac{B_k}{2} (\mathbf{x} \times \mathbf{p})_k = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$$

e quindi ottenendo

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \underbrace{\frac{q^2}{8m} |\mathbf{x} \times \mathbf{B}|^2}_{(I)} + qU$$

Se \mathbf{B} è sufficientemente piccolo il termine (I) è trascurabile e quindi

$$H = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

dove il termine $\vec{\mu}$ rappresenta il *momento magnetico*. Ogni volta che una particella possiede un momento angolare, il momento magnetico fornisce un contributo al moto rotazionale dato che $\vec{\mu} = \gamma \mathbf{L}$, dove γ è il *fattore giromagnetico*.

Nella formulazione ridotta della Hamiltoniana (in cui trascuriamo (I)) abbiamo che il fattore giromagnetico coincide con $\gamma = q/2m$, per un elettrone vista la dipendenza dalla carica avremo che $\gamma < 0$. Per eliminare la dipendenza dal segno della carica possiamo definire

$$\mu_B = \frac{|q|\hbar}{2m}$$

che prende il nome di *magnetone di Bohr*. Nel sistema internazionale la sua unità di misura è data da $\mu_b \simeq 9 \times 10^{-24} J/T$.

3.6.4 Effetto Zeemann

Consideriamo un elettrone di un atomo idrogenoide, che si muove in un potenziale Coulombiano e in presenza di un campo magnetico costante, la Hamiltoniana che descrive la dinamica della particella è data dall'equazione (3.39). Tale Hamiltoniana possiamo rappresentarla come il contributo di tre Hamiltoniane

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

dove rispettivamente

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + qU$$

$$H_1 = -\frac{q}{2m}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$$

$$H_2 = \frac{q^2}{8m}|\mathbf{x} \times \mathbf{B}|^2$$

Dove H_1 viene definito *termine paramagnetico* e H_2 termine *diamagnetico*. Se scegliamo l'orientazione campo magnetico lungo l'asse z l'ultimo termine assume la forma

$$H_2 = \frac{q^2 B^2}{8m}(x^2 + y^2)$$

nel caso degli atomi idrogenoidi possiamo approssimare $\langle x^2 + y^2 \rangle \simeq a_0^2$ dove a_0 è il raggio di Bohr, e $\langle L_z \rangle \simeq \hbar$, di conseguenza il rapporto tra

$$\frac{H_2}{H_1} \simeq 10^{-6} \quad B/T$$

Per i campi ottenibili in laboratorio ($B \simeq 1 \text{ T}$), gli elettroni rimangono legati all'atomo, di conseguenza il termine H_2 è trascurabile rispetto H_1 . Se confrontiamo H_1 con il potenziale Coulombiano

$$\frac{eB\hbar/2m_e}{m_ec^2\alpha^2/2} = \frac{e\hbar}{(m_e c \alpha)^2} \simeq \frac{1}{2.3 \times 10^5} \frac{B}{T}$$

dove $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$ denota la costante di struttura fine; tale risultato ci dice che il termine H_1 contribuisce in piccola parte alla perturbazione della classica divisione dello spettro atomico. Considerando quanto discusso fin'ora e tenendo solo il contributo paramagnetico, per un Hamiltoniana "spinless" (definiremo lo che cos'è lo spin nel capitolo successivo), questa assumerà la seguente espressione

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2m}B_z L_z \tag{3.40}$$

Dato che $[\hat{H}_0, L_z] = 0$, commutano tra loro gli autostati della Hamiltoniana imperturbata $\psi_{lmn}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(\mathbf{r})Y_l^m(\theta, \phi)$ sono anche autostati di \hat{H} e quindi gli autovalori sono dati da

$$E_{n,l,m} = -\frac{E_I}{n^2} + m\mu_B B = -\frac{E_n}{n^2} + m\hbar\omega_L \tag{3.41}$$

dove $\omega_L = \frac{eB}{2m}$ indica la *frequenza di Larmor*. Il risultato ci dice che la presenza di un campo magnetico modifica il valore dei livelli di energia associati alla Hamiltoniana H_0 per la quale $\mathbf{B} = 0$, di conseguenza osserviamo un ulteriore divisione di ciascuno dei $(2l+1)$ livelli di energia degeneri associati ad l fissato, separati tra loro per un salto di energia costante $\hbar\omega_L$. Tale fenomeno prende il nome di *effetto Zeemann*.

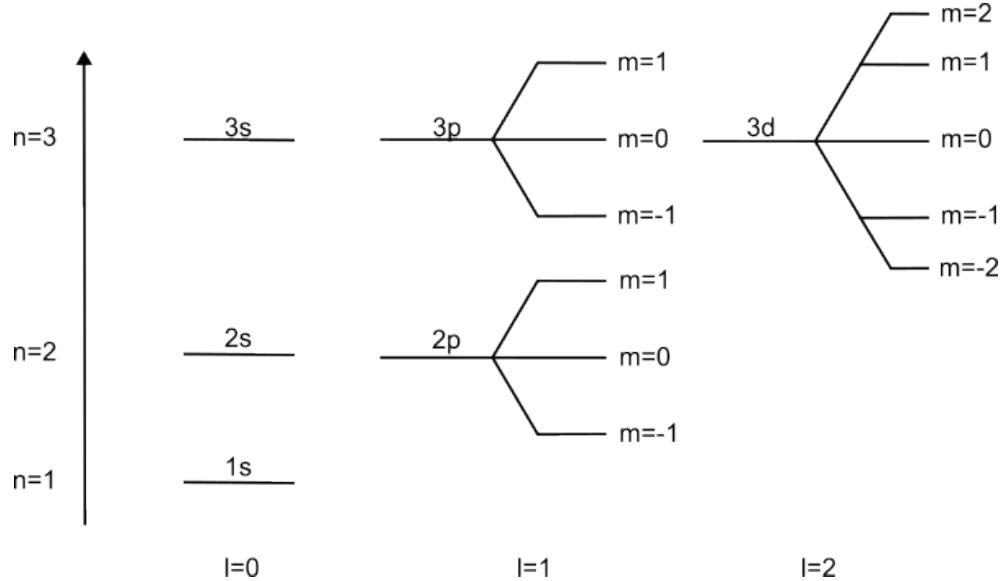


Figura 3.5: Splitting dei livelli energetici per un elettrone in un campo magnetico costante.

3.6.5 Livelli di Landau

Consideriamo una particella carica libera di muoversi sotto l'azione di un campo magnetico costante $\mathbf{B}(\mathbf{r})$. Classicamente avremo che la forza di Lorentz esercitata su di essa è data da

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r})$$

dove \mathbf{v} è la velocità della particella. Il moto della particella è ovviamente descritto dalla terza (o seconda) legge di Newton

$$m \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = \mathbf{F}$$

Assumendo che la direzione del campo magnetico sia parallela all'asse z , risolvendo l'equazione del moto avremo che le leggi orarie nello spazio della particella sono date da

$$x(t) = x_0 + \sigma \cos(\omega_c t - \varphi_0)$$

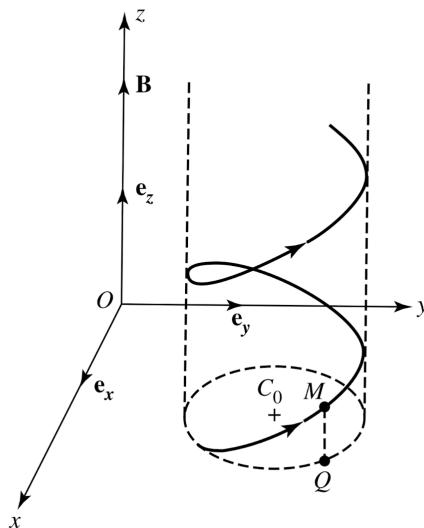
$$y(t) = y_0 + \sigma \sin(\omega_c t - \varphi_0)$$

$$z(t) = z_0 + v_{0z}t$$

dove i termini $x_0, y_0, z_0, \sigma, \varphi_0$ e v_{0z} sono sei parametri costanti determinati dalle condizioni iniziali; il termine ω_c è la *frequenza del ciclotrone* e è data da:

$$\omega_c = -q \frac{B}{\mu}$$

Le equazioni del moto determinate determinano un moto elicoidale nello spazio, il cui centro è dato da $C_0 = C_0(x_0, y_0)$, velocità angolare ω_c e fase iniziale φ_0



Per descrivere il campo magnetico $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, possiamo utilizzare il potenziale vettore $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ legati tra loro dalla relazione

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

di conseguenza ripetendo i passaggi visti nelle sezioni precedenti possiamo definire la seguente Lagrangiana

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}$$

segue che i momenti coniugati \mathbf{p} della posizione \mathbf{r} , si legano ad \mathbf{A} e \mathbf{v} secondo la relazione

$$\mathbf{p} = \nabla_{\mathbf{v}} \mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r})$$

Dunque la Hamiltoniana $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ è data da:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m}[\mathbf{p} - q\mathbf{A}]^2$$

Un gauge che può essere utilizzato è dato da $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}(\mathbf{x} \times \mathbf{B})$, ma questo renderebbe l'equazione di Schrödinger più complicata. Una scelta più intelligente è considerare una direzione privilegiata nel piano (x,y), in questo modo l'equazione di Schrödinger coincide con quella di un oscillatore armonico.

Prendiamo un gauge $\mathbf{A} = (-By, 0, 0)$. Dato che \mathbf{B} ha direzione lungo z , avremo che la Hamiltoniana diventa

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}[(\hat{p}_x + qBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] \quad (3.42)$$

In questo modo avremo che \hat{H} commuta sia con \hat{p}_x che con \hat{p}_z , di conseguenza avremo una base comune di autostati data da

$$\psi(x, y, z) = e^{i/\hbar(p_x x + p_z z)} \chi(y)$$

dove la funzione $\chi(y)$ è determinabile sostituendo la soluzione nell'equazione di Schrödinger

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m}[(p_x + qBy)^2 + p_y^2 + p_z^2] \chi(y) &= E \chi(y) \iff \\ \iff -\frac{p_y^2}{2m} \chi(y) + \frac{q^2 B^2}{2m} \left(y + \frac{p_x}{qB} \right)^2 \chi(y) &+ \frac{p_z^2}{2m} \chi(y) = E \chi(y) \iff \\ \iff \left[\frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (y - y_0)^2 \right] \chi(y) &= \left(E - \frac{\hat{p}_z^2}{2m} \right) \chi(y) \end{aligned}$$

dove $y_0 = -p_x/qB$ e ω_c è la frequenza ciclotronica della trattazione classica del moto della carica. Si osserva che il momento coniugato p_x corrisponde alle coordinate del centro di un potenziale che definisce un oscillatore armonico lungo la direzione y con frequenza ω_c . Di conseguenza, possiamo dedurre che gli autovalori della Hamiltoniana sono dati dati da una componente che descrive il moto libero della carica in direzione parallela al campo, e un insieme stati legati all'oscillatore armonico.

$$E_{n,p_z} = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \quad (3.43)$$

Il numero quantico n , definisce gli stati che prendono il nome di *livelli di Landau*.

La soluzione dell'equazione di Schrödinger è data da

$$\psi_{n,p_x,p_z}(x, y, z) = e^{i/\hbar(p_x x + p_z z)} \chi_n(y) \left(y + \frac{p_x}{qB} \right) \quad (3.44)$$

osserviamo che il termine p_z indicizza le autofunzioni, ma non rientra nel valore dell'energia, di conseguenza $p_x \in \mathbb{R}$. Questo vuol dire che esiste un continuo di funzioni d'onda che corrispondono allo stesso livello energetico.

Nelle righe precedenti abbiamo detto che p_x definisce il centro y_0 dell'oscillatore armonico, analiticamente questo è dato dalle relazioni

$$m\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p} - q\mathbf{A} \iff \mathbf{p} = m\dot{\mathbf{x}} + q\mathbf{A}$$

$$\Rightarrow p_z = m\dot{x} - qBy \equiv -qBy_0$$

Il fatto che si abbia la direzione lungo y è dato dal motivo che nel gauge si è scelta come direzione privilegiata. Se avessimo usato il gauge $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}(\mathbf{x} \times \mathbf{B})$, l'equazione di Schrödinger avrebbe visto comparire due termini lungo x e y di oscillatore armonico accoppiati con un termine legato al

momento angolare.

I livelli di Landau trovano una grande importanza nella trattazione quantistica dell'effetto Hall.

3.7 Esempi ed Esercizi

3.7.1 Esercizio 1: Rotatore rigido

Consideriamo una particella vincolata a muoversi su una sfera, la sua dinamica è descritta dalla Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2I} \mathbf{L}^2$$

Determinare i valori dell'energia e la loro degenerazione.

Dimostrazione. Per quanto discusso nella sezione di teoria di questo capitolo sappiamo che le equazioni soluzione dell'equazione di Schrödinger sono date dalle armoniche sferiche $Y_{lm}(\theta, \phi)$, l'energia associata è data dai corrispettivi autovalori che rispetto all'operatore \mathbf{L}^2 sono dati da

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

per ciascun l fissato, abbiamo che $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ e dunque si hanno $2l + 1$ stati associati al medesimo livello energetico.

□

3.7.2 Esercizio 2

Consideriamo una particella nello stato iniziale

$$|\psi(x, y, z)\rangle = \frac{\alpha^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} z e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \quad \alpha > 0$$

Determinare gli autovalori associati rispetto a \mathbf{L}^2 e L_z .

Dimostrazione. Riscriviamo lo stato di partenza rispetto alla base formata dalle funzioni armoniche

$$|\psi\rangle = C Y_{10} r e^{-\alpha r} = f(r) Y_{10}(\theta, \phi)$$

Rispetto ai due operatori abbiamo che

$$\mathbf{L}^2 |\psi\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l=1\rangle |\psi\rangle = 2\hbar^2 |\psi\rangle \quad L_z |\psi\rangle = \hbar m |m=0\rangle |\psi\rangle = 0$$

□

3.7.3 Esercizio 3

Consideriamo una particella nel suo stato fondamentale vincolata in una buca sferica. Determinare la pressione esercitata sulle pareti.

Dimostrazione. La particella è soggetta ad un potenziale della forma

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R \\ \infty & r > R \end{cases}$$

All'interno dell'equazione di Schrödinger dobbiamo tenere conto di un termine che descriva la componente del momento angolare della particella a cui è soggetta all'interno della buca sferica. Quindi

$$-\frac{\hbar^2}{2m}U''(r) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right)U = EU$$

Gli stati della particella sono dati dalla soluzione dell'equazione che sono della forma

$$|\psi\rangle = \frac{U(r)_{kl}}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Per evitare problemi al contorno poniamo $U(r) = U(0) = 0$ in modo tale che $U(r) \in L^2(0, +\infty)$. Per richiesta dell'esercizio sappiamo che la particella è nel suo stato fondamentale, dunque $l = 0$ e l'equazione di Schrödinger diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m}U'' = EU \quad r < R$$

che coincide con le equazioni di una particella in una buca infinita, le soluzioni dell'equazione sono date da

$$U_{n0} = \sqrt{\frac{2}{R}} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \quad ; \quad E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mR^2}$$

Per lo stato fondamentale avremo che $n = 1$ e dunque

$$U_{10} = \sqrt{\frac{2}{R}} \sin\left(\frac{\pi r}{R}\right) \quad ; \quad E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mR^2}$$

La forza esercitata dalla particella sulle pareti della buca è data da

$$F = -\frac{dE_1}{dR} = \frac{\pi^2\hbar^2}{mR^3}$$

e quindi la pressione data dal rapporto della forza per unità di superficie è equivalente a

$$p = \frac{F}{4\pi R^2} = \frac{\pi\hbar^2}{4mR^5}$$

□

3.7.4 Esercizio 4: Effetto Kasimir

Consideriamo una particella vincolata in una buca sferica di raggio R definita dal potenziale

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r \leq R \\ \infty & r > R \end{cases}$$

Per $V_0 > 0$. Trovare il minimo valore di V_0 per cui esiste almeno uno stato legato.

Dimostrazione. Analogamente all'esercizio precedente l'equazione di Schrödinger è

$$-\frac{\hbar^2}{2m}U''(r) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2}\right)U = EU$$

Se esiste almeno uno stato legato ci aspettiamo che sia per $l = 0$ e livelli energetici in cui $0 > -E > -V_0$ quindi

$$-\frac{\hbar^2}{2m}U''(r) - V_0U = EU \quad r < R$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}U''(r) = EU \quad r > R$$

Per $r > R$ abbiamo $U = e^{\pm\rho r}$ e per $r < R$ si ha $U(r) = e^{\pm ikr}$ soluzioni delle equazioni precedenti. Gli autovalori associati sono dati da

$$E = -\frac{\hbar^2\rho^2}{2m} \quad ; \quad E + V_0 = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \quad (3.45)$$

Imponendo le condizioni al contorno, dove $U(0) = 0$ avremo che

$$U_I(r) = A'e^{ikr} + A''e^{-ikr} = C \cos(kr) + D \sin(kr) \quad r \leq R$$

$$\text{Se } U(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad U_I(r) = D \sin(kr)$$

analogaamente avremo

$$U_{II}(r) = Be^{-\rho r} \quad r > R$$

Utilizzando le condizioni di raccordo sulla derivata prima definiamo il sistema di equazioni

$$\begin{cases} U_I(R) = U_{II}(R) \\ U'_I(R) = U'_{II}(R) \end{cases} \iff \begin{cases} A \sin(kR) = Be^{-\rho R} \\ kA \cos(kR) = -\rho B e^{-\rho R} \end{cases}$$

Dividendo membro a membro abbiamo che

$$\frac{\tan(kR)}{k} = -\frac{1}{\rho}$$

Dalle relazioni definite in (3.45) otteniamo la relazione $k^2 + \rho^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ e dunque possiamo riscrivere l'uguaglianza precedente come

$$\tan(kR) = \frac{-k}{\underbrace{\left[\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2\right]^{1/2}}_{=g(k)}}$$

tale equazione non può essere risolte per via analitica e dunque ricorriamo al metodo grafico.

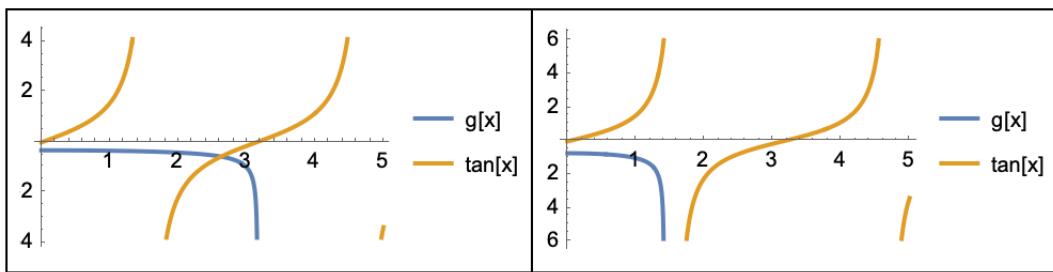


Figura 3.6

In figura abbiamo le due casistiche in cui è possibile avere o non avere uno stato legato. Se prendiamo

$$\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \geq \frac{\pi}{2R}$$

avremo che la funzione $g(k)$ interseca la funzione tangente in almeno un punto, come si osserva nel primo grafico in figura 3.6. Quindi per rispondere alla domanda del problema, avremo che il valore minimo del potenziale per avere uno stato legato è dato da

$$V_0 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mR^2}$$

□

3.7.5 Esercizio 5

Consideriamo una particella di massa m soggetta ad un potenziale elastico e la cui dinamica è descritta dalla Hamiltoniana di un oscillatore armonico con frequenza ω . Si trova nello stato iniziale

$$\psi(x) = \mathcal{N} \left(1 + \frac{\alpha x}{2} \right) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad \text{dove} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

Determinare:

1. La probabilità associata agli stati energetici possibili della configurazione iniziale.
2. L'evoluto temporale del valore medio della posizione $\langle x \rangle(t)$.

Dimostrazione. 1) Per un oscillatore armonico le funzioni soluzione dell'equazione e i rispettivi autovalori sono dati da

$$|n\rangle = \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{H_n(\alpha x)}{\sqrt{n! 2^n}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad ; \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n \in \mathbb{N}$$

Riscriviamo la funzione d'onda iniziale rispetto alla base φ_n , prendendo

$$\varphi_0 = C e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad \varphi_1 = C \frac{2\alpha x}{\sqrt{2}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$$

$$\psi(x) = \text{cost} \left(\varphi_0 + \frac{\varphi_1}{2\sqrt{2}} \right) = \sqrt{\frac{8}{9}} \left(\varphi_0 + \frac{\varphi_1}{\sqrt{8}} \right)$$

La probabilità per gli stati energetici possibili è data da

$$P(E = E_0) = \frac{8}{9} \quad \text{e} \quad P(E = E_1) = \frac{1}{9}$$

2) Per calcolare il valore medio della posizione nel tempo, applichiamo l'operatore di evoluzione temporale

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{8}{9}} \left(\varphi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} + \frac{1}{\sqrt{8}} \varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} \right) = \sqrt{\frac{8}{9}} \left(\varphi_0 e^{-\frac{i\omega t}{2}} + \frac{1}{\sqrt{8}} \varphi_1 e^{-i\frac{3\omega t}{2}} \right)$$

quindi

$$\begin{aligned} \langle x \rangle(t) &= \langle \psi | x | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t) = \\ &= \frac{8}{9} \int dx \left(\frac{1}{\sqrt{8}} e^{-i\omega t} x \varphi_0(x) \varphi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{8}} e^{i\omega t} x \varphi_0(x) \varphi_1(x) \right) = \\ &= \frac{1}{9\sqrt{8}} 2 \cos(\omega t) \int_{\mathbb{R}} dx x \varphi_0(x) \varphi_1(x) = \frac{4}{9\alpha} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

dove abbiamo posto a zero i termini $\int dx \varphi_0 x \varphi_0$ per parità.

□

3.7.6 Esercizio 6

Calcolare i valori medi di posizione $\langle x \rangle$ e momenti $\langle p \rangle$ e le relative incertezze $\Delta x, \Delta y$, per uno stato stazionario dell'oscillatore armonico.

Dimostrazione. Consideriamo i seguenti operatori di posizione e momento

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \quad ; \quad p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (a^\dagger - a)$$

Gli stati sono indicizzati da un intero

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

per cui valgono le relazioni

$$\begin{cases} a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \end{cases}$$

La posizione media è data

$$\langle x \rangle = \langle n | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | a + a^\dagger | n \rangle =$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\langle n|n-1\rangle\sqrt{n} + \langle n|n+1\rangle\sqrt{n+1}) = 0$$

Il momento invece

$$\langle p \rangle = \langle n|p|n \rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\langle n|a^\dagger - a|n \rangle = 0$$

Infinite calcoliamo

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \langle n|x^2|n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|(a + a^\dagger)^2|n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|a^2 + a^{2\dagger} + aa^\dagger + a^\dagger a|n \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|aa^\dagger + a^\dagger a|n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

e analogamente

$$\langle p^2 \rangle = m\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

L'incertezza su momenti e posizioni

$$\Delta p^2 = \langle n|p^2|n \rangle = \langle p^2 \rangle \quad ; \quad \Delta x^2 = \langle n|x^2|n \rangle = \langle x^2 \rangle$$

Verifichiamo il principio d'indeterminazione di Heisenberg

$$\Delta x \Delta p = \sqrt{\frac{\hbar}{2m}}\sqrt{m\hbar\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar\left(n + \frac{1}{2}\right) \geq \frac{\hbar}{2}$$

Per $n = 0$ si ha lo stato stazionario che corrisponde allo stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno, in particolare lo stato d'indeterminazione è saturato.

□

3.7.7 Esecizio 7

Consideriamo una particella di massa m soggetta a un potenziale elastico. La sua evoluzione è descritta dall'oscillatore armonico e si trova in uno stato iniziale

$$|\psi(0)\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle$$

Determinare

1. i coefficienti dello stato iniziale sapendo che $\langle H \rangle = \hbar\omega$ e $\langle x \rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$.
2. l'evoluto temporale della posizione media nel tempo $\langle x \rangle(t)$.

Dimostrazione. 1) Sappiamo che $P(E = E_0) = |c_0|^2$ e $P(E = E_1) = |c_1|^2$ di conseguenza l'energia media è data da

$$\langle H \rangle = \sum_n E_n P(E = E_n) = |c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1$$

e quindi

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2}(|c_0|^2 + 3|c_1|^2) = \hbar\omega$$

poichè lo stato sia normalizzato deve valere la condizione $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$. Sostituendo nell'equazione precedente abbiamo che

$$|c_1|^2 = \frac{1}{2} \quad |c_0|^2 = \frac{1}{2}$$

Dato che è presente un modulo il valore delle costanti è definito a meno di un termine di fase e quindi lo stato iniziale in forma generale è dato da

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\phi_1}|0\rangle + e^{i\phi_2}|1\rangle)$$

In meccanica quantistica dato uno stato $|\tilde{\psi}\rangle = e^{i\alpha}|\psi\rangle$ moltiplicato per un numero complesso di modulo 1, la probabilità intrinseca allo stato non cambia. In questo modo è possibile cambiare a piacimento le fasi.

2) Definiamo lo stato iniziale come

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + e^{i\phi}|1\rangle)$$

e procediamo a calcolare il valore medio della posizione rispetto allo stato iniziale

$$\langle x \rangle = \langle \psi(0) | x | \psi(0) \rangle = \frac{1}{2}[\langle 0 | x | 0 \rangle + \langle 1 | x | 1 \rangle + e^{-\phi} \langle 1 | x | 0 \rangle + e^{i\phi} \langle 0 | x | 1 \rangle] = (*)$$

$$\langle 1 | x | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle 1 | a + a^\dagger | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

$$\langle 0 | x | 1 \rangle = \langle 1 | x | 0 \rangle^* = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

$$(*) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cos(\phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \Rightarrow \phi = \frac{\pi}{4}$$

quindi lo stato iniziale è dato da

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + e^{i\frac{\pi}{4}}|1\rangle)$$

applicando l'operatore di evoluzione temporale, avremo che il valore medio della posizione al tempo t è dato da

$$\langle x \rangle(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cos(\omega t - \frac{\pi}{4})$$

Si ottiene una soluzione classica del moto perchè l'equazione dei valori medi coincide con quella classica.

□

CAPITOLO 4

Spin, Momento Angolare e Particelle Identiche

4.1 Teoria generale del momento angolare

Nella seguente sezione introdurremo alcune proprietà generali che valgono per un momento angolare qualsiasi, e che quindi possono essere estese allo Spin di una particella che introduciamo nella sezione successiva.

Nel capitolo precedente abbiamo visto che $[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k$ e $[\mathbf{L}^2, L_i] = 0 \forall i$. Inoltre scegliendo per convenzione L_z , dato che questa commuta con \mathbf{L}^2 hanno in comune un insieme di autofunzioni con i rispettivi autostati.

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m \quad l \in \mathbb{Z}^+$$

$$L_z Y_l^m = \hbar m \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Vogliamo definire degli operatori generalizzati di momento angolare che condividano le stesse proprietà. Per questo motivo definiamo l'operatore \mathbf{J} costituito da un insieme di osservabili J_x, J_y e J_z che soddisfano le condizioni:

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$$

$$[J_y, J_z] = i\hbar J_x$$

$$[J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

e introduciamo anche l'operatore

$$\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

Tale operatore è Hermitiano, dato che lo sono le sue componenti. E assumiamo che sia un osservabile. Vogliamo che l'operatore \mathbf{J}^2 commuti con tutte le sue componenti ovvero che

$$[\mathbf{J}^2, J_i] = 0 \quad \forall i = x, y, z$$

Come fatto nel caso del momento angolare, prendiamo per convenzione J_z e cerchiamo una base comune di autostati a \mathbf{J}^2 .

$$\begin{cases} \mathbf{J}^2|j, m\rangle = \hbar^2(j+1)j|j, m\rangle \\ J_z|j, m\rangle = \hbar m|j, m\rangle \end{cases}$$

4.1.1 Operatori J_+ e J_-

Al posto di utilizzare le componenti J_x e J_y del momento angolare generalizzato \mathbf{J} , è più conveniente introdurre un operatore che è dato dalla loro combinazione lineare.

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad (4.1)$$

$$J_- = J_x - iJ_y \quad (4.2)$$

analogamente a quanto fatto per la trattazione dell'oscillatore armonico dove abbiamo introdotto a e a^\dagger . Gli operatori J_+ e J_- non sono Hermitiani dato che

$$J_+^\dagger = J_-$$

discendenza diretta dal fatto che sono combinazione lineare di osservabili. I seguenti operatori soddisfano le operazioni di commutazione nel seguente modo:

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+$$

$$[J_z, J_-] = -\hbar J_-$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z$$

$$[\mathbf{J}^2, J_-] = [\mathbf{J}^2, J_+] = [\mathbf{J}^2, J_z] = 0$$

e calcoliamo il prodotto tra i due operatori, che non commutando è differente a seconda dell'ordine di prodotto.

$$\begin{aligned} J_+ J_- &= (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) \\ &= J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y] \\ &= J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} J_- J_+ &= (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) \\ &= J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y] \\ &= J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z \end{aligned}$$

che possiamo riscrivere in modo compatto come

$$\begin{aligned} J_+ J_- &= \mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \\ J_- J_+ &= \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \end{aligned} \quad (4.4)$$

sommendo i risultati in (4.4) definiamo

$$\mathbf{J}^2 = \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$$

4.1.2 Spettro di \mathbf{J}^2 e J_z

Teorema 4.1.1 (Porprietà degli autovalori di \mathbf{J}^2 e J_z). *Se $j(j+1)\hbar^2$ e $m\hbar$ sono autovalori di \mathbf{J}^2 e J_z associati al medesimo autovalore $|k, j, m\rangle$, allora j e m soddisfano la disuguaglianza:*

$$-j \leq m \leq j$$

Dimostrazione. Consideriamo i vettori $J_+|k, j, m\rangle$ e $J_-|k, j, m\rangle$, e il quadrato della norma è dato da

$$\begin{aligned} \|J_+|k, j, m\rangle\|^2 &= \langle k, j, m | J_- J_+ | l, j, m \rangle = \langle k, j, m | \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z | k, j, m \rangle = \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m] \langle k, l, m | k, l, m \rangle = \hbar^2 (j-m)(j+m+1) \geq 0 \end{aligned}$$

con calcoli analoghi

$$\|J_-|k, j, m\rangle\|^2 = \hbar^2 (j+m)(j-m+1) \geq 0$$

Se consideriamo j fissato, otteniamo dei polinomi quadratici in m , se il coefficiente associato al termine quadrato è negativo la disuguaglianza è soddisfatta per m in un intervallo chiuso $[-j, j+1]$. Per entrambe le equazioni avremo che

$$-(j+1) \leq m \leq j \quad \text{e} \quad -j \leq m \leq j+1$$

dalla intersezione delle due condizioni deduciamo la tesi del teorema.

□

Teorema 4.1.2 (Proprietà de; vettore $J_+|k, l, m\rangle$). *Sia $|k, l, m\rangle$ un autovettore \mathbf{J}^2 e J_z con autovalori $j(j+1)\hbar^2$ e $m\hbar$.*

1. *Se $m = j$ allora $J_+|k, j, m\rangle = 0$*

2. *Se $m < j$, allora $J_+|k, j, m\rangle$ è un autovettore di \mathbf{J}^2 e J_z con autovalori $j(j+1)\hbar^2$ e $(m+1)\hbar$.*

Dimostrazione. 2) Consideriamo $m < j$, dato che $J_+|k, j, m\rangle \neq 0$, dimostriamo che è un autovettore di \mathbf{J}^2 e J_z . Dato che

$$[\mathbf{J}^2, J_+]|k, j, m\rangle = 0 \iff \mathbf{J}^2 J_+|k, j, m\rangle = J_+ \mathbf{J}^2 |k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 J_+|k, j, m\rangle$$

avremo che $J_+|k, j, m\rangle$ è un autovettore di \mathbf{J}^2 con autovalore $j(j+1)\hbar^2$. Svolgendo l'analogo per J_z avremo che

$$[J_z, J_+]|k, j, m\rangle = \hbar J_+|k, j, m\rangle$$

esplicitando il termine di destra possiamo riscrivere l'equazione come

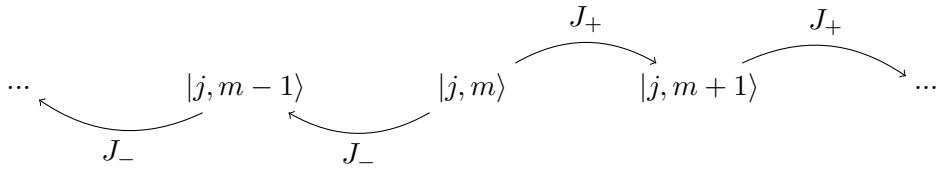
$$\begin{aligned}
 J_z J_+ |k, j, m\rangle &= J_+ J_z |k, j, m\rangle + \hbar J_+ |k, j, m\rangle = \\
 &= \hbar m J_+ |k, j, m\rangle + \hbar J_+ |k, j, m\rangle = \\
 &= \hbar(m+1) J_+ |k, j, m\rangle
 \end{aligned}$$

□

Analogo teorema è definito per il vettore $J_- |k, j, m\rangle$, rispetto al quale abbiamo che

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}^2 J_- |k, j, m\rangle &= j(j-1)\hbar^2 J_- |k, j, m\rangle \\
 J_z J_- |k, j, m\rangle &= \hbar(m-1) J_- |k, j, m\rangle
 \end{aligned}$$

Gli operatori che abbiamo definito definiscono un incremento o decremento degli autovalori associati alla base comune di vettori. Per j fissato avremo che



In linea di principio tale iterazione potrebbe continuare all'infinito, ma per i lemmi definiti in precedenza possiamo determinare i valori possibili di j e m . In accordo con il primo lemma $-j \leq m \leq j$. Di conseguenza avremo che a un certo avremo un autostato nullo in cui

$$J_+ |j, j\rangle = 0 \quad \text{e} \quad J_- |j, j\rangle = 0$$

avremo in questo modo una struttura in cui i valori m sono distanziati di una unità intera.

Sia \mathbf{J} un momento angolare arbitrario, che soddisfa le leggi di commutazione definite in precedenza e siano $j(j+1)\hbar^2$ e $m\hbar$ gli autovalori di \mathbf{J}^2 e J_z , allora possiamo riassumere i seguenti risultati:

1. gli unici valori possibili per j sono interi, semi-interi positivi o zero, ovvero: $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ (notare che tali valori sono ottenibili, ma non necessariamente realizzabili per tutti i momenti angolari).
2. per un valore fissato di j i valori possibili di m sono $(2j+1)$ numeri: $-j, -j+1, \dots, j-1, j$; m è un numero intero se j è intero o un numero semi-intero se j è semi-intero.

Per i momenti angolari in cui j è intero abbiamo le armoniche sferiche come autofunzioni associate agli autovalori. Mentre per j semi-intero il momento angolare è dallo Spin della particella elementare, che risulta essere un momento angolare intrinseco.

4.1.3 La base degli stati

Consideriamo il momento angolare generalizzato \mathbf{J} che agisce su uno spazio degli stati \mathcal{E} . Sappiamo che $[\mathbf{J}^2, J_z] = 0$ e che valgono le seguenti relazioni:

$$\mathbf{J}^2|k, j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|k, j, m\rangle$$

$$J_z|k, j, m\rangle = \hbar m|k, j, m\rangle$$

L'insieme degli autostati che soddisfano le precedenti equazioni contemporaneamente, formano un sottospazio vettoriale di \mathcal{E} , che definiamo come $\mathcal{E}(j, m)$. La dimensione di tale sottospazio è data da $g(j, m)$ ed è sicuramente più grande di 1, dato che \mathbf{J}^2 e J_z non costituiscono un insieme completo di osservabili commutabili.

Presa una base ortonormale $\{|k, j, m\rangle, k = 1, \dots, g(j, m)\}$ di $\mathcal{E}(j, m)$, avremo che se $m \neq j$ allora deve esistere un altro sottospazio $\mathcal{E}(j, m+1)$ di \mathcal{E} composto da autovettori di \mathbf{J}^2 e J_z con autovalori $j(j+1)\hbar^2$ e $\hbar(m+1)$. Analogamente se $m \neq -j$ deve esistere $\mathcal{E}(j, m-1)$ in \mathcal{E} . In entrambi i casi vogliamo costruire una base ortonormale partendo da quella definita in $\mathcal{E}(j, m)$.

Inanzitutto partiamo con l'osservare che per $k_1 \neq k_2$ i vettori $J_+|k_1, m, j\rangle$ e $J_-|k_2, j, m\rangle$ sono ortogonali tra loro. Infatti se consideriamo il prodotto scalare

$$\langle k_2, j, m | J_- J_+ | k_1, j, m \rangle = [k(k+1) - m(m+1)]\hbar^2 \langle k_2, j, m | k_1, j, m \rangle = [k(k+1) - m(m+1)]\hbar^2 \delta_{k_1, k_2}$$

e quindi possiamo concludere che la base di $\mathcal{E}(j, m)$ è ortonormale.

Sappiamo che dati gli autovalori a,b,...,z associati a degli operatori $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{Z}$ che formano un insieme completo di osservabili commutabili, allora esiste un autovalore comune definito a meno di una costante. Dato che $J_\pm|k, j, m\rangle$ e $|l, j, m+1\rangle$ sono associati dalla stessa coppia di autovalori $j(j+1)\hbar^2$ e $\hbar(m \pm 1)$ avremo che

$$\begin{aligned} J_+|k, j, m\rangle &= c|k, j, m+1\rangle \\ J_-|k, j, m\rangle &= c'|k, j, m-1\rangle \end{aligned} \tag{4.5}$$

dove c e c' sono numeri complessi, che possiamo determinare calcolando

$$\begin{aligned} \langle k, j, m | J_- J_+ | k, j, m \rangle &= |c|^2 = \hbar^2(j-m)(j+m+1), \\ \langle k, j, m | J_+ J_- | k, j, m \rangle &= |c'|^2 = \hbar^2(j+m)(j-m+1). \end{aligned} \tag{4.6}$$

termini che sono definiti a meno di un fattore di fase che per convenzione viene posto a zero. Di conseguenza unendo i risultati di (4.5) e (4.6) abbiamo che

$$\begin{aligned} J_+|k, j, m\rangle &= \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|k, j, m+1\rangle, \\ J_-|k, j, m\rangle &= \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|k, j, m-1\rangle. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Dalla relazione (4.7) possiamo considerare un insieme di $g(j, m)$ vettori

$$|k, j, m+1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}}J_+|k, j, m\rangle \quad (4.8)$$

ortonormali tra loro. Dimostriamo ora che questi costituiscono una base del sottospazio vettoriale $\mathcal{E}(j, m+1)$.

Dimostrazione. Ipotizziamo che esista una vettore $|\alpha, j, m\rangle$ ortogonale a tutti gli elementi $|k, j, m+1\rangle$. Il vettore $J_-|\alpha, j, m\rangle \neq 0$ dato che $m+1 \neq -j$ ed è un elemento di $\mathcal{E}(j, m)$ e risulta essere ortogonale a tutti gli elementi $J_-|k, j, m+1\rangle$. Per le relazioni definite in precedenza sappiamo che

$$J_-|k, j, m+1\rangle = \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|k, j, m\rangle$$

è proporzionale a $|k, j, m\rangle$.

Siccome $J_-|\alpha, j, m\rangle \neq 0$ è ortogonale a tutti i vettori $|k, j, m\rangle$ e allo stesso tempo $J_-|\alpha, j, m\rangle \in \mathcal{E}(j, m)$, tale risultato è impossibile. Di conseguenza possiamo concludere che $|k, j, m+1\rangle$ è una base di $\mathcal{E}(j, m+1)$.

□

Analogamente si dimostra che

$$|k, j, m-1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}}J_-|k, j, m\rangle \quad (4.9)$$

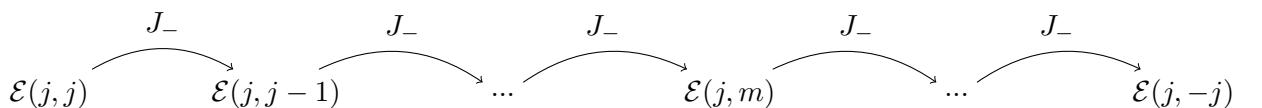
è una base di $\mathcal{E}(j, m-1)$.

Si osserva in particolare che la dimensione dei sottospazi $\mathcal{E}(j, m+1)$ e $\mathcal{E}(j, m-1)$ è uguale a quella di $\mathcal{E}(j, m)$. In sostanza la dimensione del sottospazio è indipendente da m :

$$g(j, m+1) = g(j, m-1) = g(j, m) = g(j)$$

tale risultato è abbastanza intuitivo in quanto come abbiamo visto dai teoremi nei paragrafi precedenti m dipende da j .

Per costruire le basi dei sottospazi di $\mathcal{E}(j, m)$ partiamo dallo spazio $\mathcal{E}(j, j)$ la cui base è data dall'insieme $\{|k, j, j\rangle, k = 1, \dots, g(j)\}$ e applicando iterativamente l'operatore J_- sugli elementi della base di partenza, costruiamo gli elementi delle basi dei $2j$ sottospazi di $\mathcal{E}(j, m)$.



Considerando tutti i valori di j associati al problema fisico, determiniamo la base standard dello spazio degli stati \mathcal{E} . Per cui vale la condizione di ortonormalizzazione:

$$\langle k, j, m | k', j', m' \rangle = \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm'}$$

Per k fissato si hanno $g(j)$ sottospazi di \mathcal{E} dati da $\mathcal{E}(k, j)$. Lo spazio degli stati $\mathcal{E} = \bigoplus_{m=-j}^j \mathcal{E}(j, m)$ è somma diretta di sottospazi ortogonali per tutti i valori di j del problema. Tale risultato ci dice che ogni vettore può essere definito come somma di vettori appartenenti a ciascun sottospazio di $\mathcal{E}(j, m)$.

Utilizzare il sottospazio $\mathcal{E}(j, m)$ presenta degli svantaggi:

1. Dipende dimensionalmente da $g(j)$ che a sua volta dipende dal sistema fisico del problema, e non sempre è possibile determinarlo.
2. $\mathcal{E}(j, m)$ non è invariante sotto l'azione di \mathbf{J} , dato che per costruzione J_+ e J_- non hanno elementi matriciali nulli tra vettori di $\mathcal{E}(j, m)$ e $\mathcal{E}(j, m+1)$.

Per questi motivi introduciamo il sottospazio di $\mathcal{E}(k, j)$ di \mathcal{E} . Anche in questo caso possiamo vedere \mathcal{E} come somma diretta dei sottospazi ortogonali $\mathcal{E}(k, j)$, che possiedono delle proprietà più comode rispetto ai precedenti:

1. la dimensione di $\mathcal{E}(k, j)$ è $(2j+1)$, per qualsiasi k e per qualsiasi sistema fisico considerato.
2. $\mathcal{E}(k, j)$ è globalmente invariante rispetto a \mathbf{J} , ovvero qualsiasi J_i di \mathbf{J} (ma anche sua funzione) che agisce su un ket di $\mathcal{E}(k, j)$ è ancora un elemento di $\mathcal{E}(k, j)$.

4.1.4 Rappresentazione matriciale degli operatori di momento angolare

Rappresentare un operatore rispetto agli elementi della base del sottospazio $\mathcal{E}(k, j)$ fa sì che per due ket appartenenti a due sottospazi con indice k differenti, il loro prodotto scalare sia nullo. Dalle relazioni definite in precedenza siamo in grado di definire gli elementi delle matrici associate agli operatori di momento angolare. Se prendiamo una base $|\alpha, j, m\rangle$, avremo che gli elementi matriciali di ciascun operatore sono dati da:

$$\begin{aligned} \langle \alpha' j' m' | J_z | \alpha j m \rangle &= m\hbar \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{j'j} \delta_{m'm}, \\ \langle \alpha' j' m' | J_+ | \alpha j m \rangle &= \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{j'j} \delta_{m',m+1}, \\ \langle \alpha' j' m' | J_- | \alpha j m \rangle &= \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{j'j} \delta_{m',m-1}, \\ \langle \alpha' j' m' | J^2 | \alpha j m \rangle &= \hbar^2 j(j+1) \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{j'j} \delta_{m'm}. \end{aligned} \tag{4.10}$$

Gli elementi matriciali di (4.10) sono diagonali rispetto a j e α , e dipendono solo da j ed m , ma non da α . È utile visualizzare la matrice degli operatori di momento angolare rispetto alla base $|\alpha, j, m\rangle$, avremo che questa è rappresentata da una matrice diagonale a blocchi, che inizia con N_0 copie di matrici 1×1 per $j = 0$, procede con $N_{1/2}$ coppie di matrici 2×2 per $j = 1/2$ e così via. Di seguito riportiamo un esempio di una matrice con $N_0 = 3$, $N_{1/2} = 1$ e $N_1 = 2$ ecc... per un generico operatore di momento angolare \hat{X} .

$$\langle \alpha' j' m' | X | \alpha j m \rangle = \left(\begin{array}{cccc} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & \frac{1}{2} \\ & & & & 1 \\ & & & & & 1 \\ & & & & & & \ddots \end{array} \right)$$

Le matrici che vanno a sostituirsi al posto dei blocchi lungo la diagonale dipendono dal significato dell'operatore \hat{X} , ma la struttura a blocchi rimane la medesima per qualsiasi sua scelta. I blocchi rappresentati nella matrice rappresentano esattamente i sottospazi $\mathcal{E}(k, j)$ di \mathcal{E} .

Consideriamo qualche esempio della rappresentazione degli operatori di momento angolare.

1. Per $j = 0$ abbiamo che i sottospazi $\mathcal{E}(k, 0)$ sono di dimensione 1×1 , di conseguenza le matrici $(J_i)^{(0)}$ sono costituite da un solo numero che è zero.
2. Per $j = 1/2$ abbiamo sottospazi $\mathcal{E}(k, j = 1/2)$ di dimensione 2×2 . Se scegliamo i vettori della base nell'ordine $(m = -1/2, m = 1/2)$, usando le regole in (4.10) avremo che

$$(J_z)^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

e

$$(J_+)^{(1/2)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_-)^{(1/2)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

dato che possiamo definire J_x e J_y nel seguente modo

$$J_x = \frac{J_+ + J_-}{2} \quad J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i}$$

sostituendo le forme matriciali degli operatori di incremento e decremento otteniamo anche quelle di J_x e J_y :

$$(J_x)^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_y)^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Per l'operatore \mathbf{J}^2 avremo che

$$(\mathbf{J}^2)^{(1/2)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

3. Per $j = 1$, e una base nel seguente ordine ($m = 1, m = 0, m = -1$), avremo che

$$(J_z)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(J_+)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_-)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

e analogamente al caso precedente

$$(J_x)^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_y)^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

e infine

$$(\mathbf{J}^2)^{(1)} = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

4.2 Spin 1/2 di una particella

4.2.1 Scoperta dello spin: esperimento di Stern-Gerlach

Una formulazione relativistica della meccanica quantistica ci porta a dimostrare che una particella possiede un momento angolare intrinseco che prende il nome di *spin*. La scoperta dei gradi libertà dello spin anticipa lo sviluppo della teoria relativistica della meccanica quantistica di Dirac e viene ottenuta tramite l'esperimento rivoluzionario di Stern-Gerlach (1922). Nel loro esperimento fanno passare un raggio collimato di atomi di argento attraverso una regione in cui è presente un campo magnetico disomogeneo prima che queste vadano ad impattare su una superficie fotografica.

Il campo magnetico era diretto perpendicolarmente al fascio, e possedeva un intenso gradiente $\partial_z B_z \neq 0$ in modo tale che il fascio costituito da atomi con momento magnetico venisse deviato

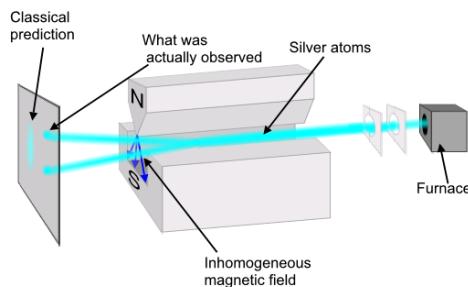
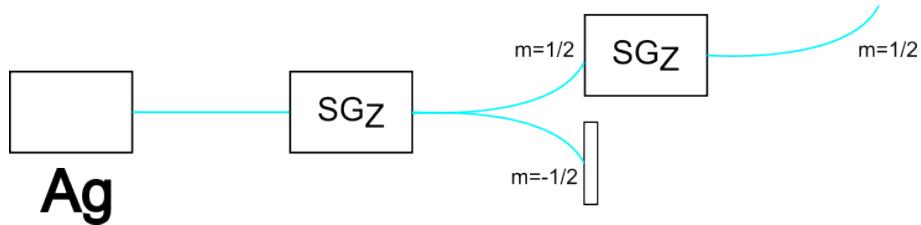


Figura 4.1: Apparato sperimentale di Stern-Gerlach.

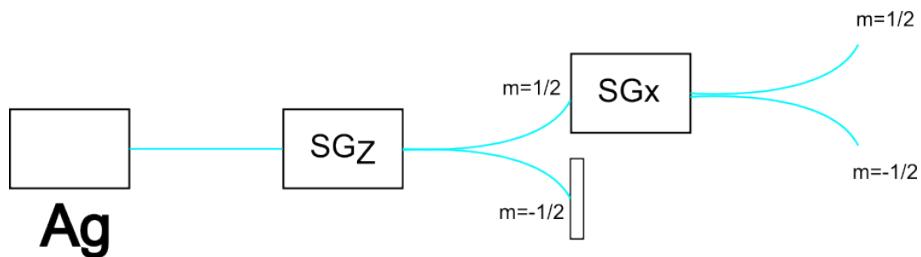
lungo l'asse z o $-z$. La forza esercitata sugli atomi di argento è proporzionale a $F_z \sim J_z \partial_z B_z$ e la sua posizione proiettata lungo l'asse z sarà data dal segno del momento angolare. Si stima che il fascio di particelle possa comparire in una regione compresa tra $-J_z \text{cost}$ e $J_z \text{cost}$. Ipotizzando che il momento angolare sulla particella sia dato da $\hat{J} = \hat{L}$ e sapendo che questo è quantizzato per $j = l = 0, 1, \dots, n$ ci aspettiamo di osservare sul piano fotografico un insieme di $2j + 1$ punti lungo l'asse z . Sperimentalmente per l'atomo d'argento i punti sono due, il che vuol dire che $2j + 1 = 2 \rightarrow j = 1/2$. Tale risultato entra in conflitto con l'idea della quantizzazione del momento angolare che avviene per numeri interi e non semi-interi. Il motivo della comparsa di un numero quantico semi-intero è dovuta al fatto che in meccanica quantistica è presente un momento angolare intrinseco associato alle particelle elementari e composte, che prende il nome di *spin*.

Dall'esperimento di Stern-Gerlach, sappiamo che $j = 1/2$ e quindi $m = -1/2, 1/2$. Supponiamo di voler creare un fascio polarizzato in cui le particelle possiedono spin solo verso l'alto \uparrow , dall'esperimento di S-G sappiamo già che i punti osservati rappresentano rispettivamente spin \uparrow e spin \downarrow , per selezionare solo lo spin verso l'alto applichiamo un selezionatore chiudendo l'apertura da cui esce il fascio inferiore.



Se effettuiamo subito dopo la misura del raggio collimato otteniamo il medesimo risultato, come nella figura soprastante.

Ipotizziamo invece di iniziare ad apporre box dopo l'apparato di Stern-Gerlach con campi magnetici in direzione degli altri assi, per esempio l'asse x , e che catturi solo gli atomi con spin \uparrow , quello che osserveremmo sperimentalmente è che l'intensità del fascio viene dimezzata, e viene ulteriormente diviso in due parti, rendendo indeterminato il momento angolare J_x .



Tale risultato è dovuto al fatto che i momenti angolari non commutano tra di loro, di conseguenza esiste una regola d'indeterminazione associata ad autostato che risulta essere determinato lungo una direzione, per esempio z , ma totalmente indeterminato lungo un'altra, come per esempio x .

4.2.2 Spinori, operatori di spin e matrici di Pauli

Lo spazio di Hilber del momento angolare per spin 1/2 possiede dimensione due. Per indicare gli autostati si utilizzando diversi tipi di notazione, per esempio da $|l, m\rangle$ si indica $|s, m\rangle$, oppure

$$|1/2, 1/2\rangle = |\uparrow\rangle = |+\rangle \quad |1/2, -1/2\rangle = |\downarrow\rangle = |-\rangle$$

Un stato generico di spin viene indicato come combinazione lineare

$$\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle = \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

con la condizione di normalizzazione $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Il ket così definito di dimensione due, prende il nome di *spinore*. Gli operatori che agiscono sugli spinori sono necessariamente matrici 2×2 . Dalla definizione del momento angolare generale definito in precedenza per lo spin valgono tutti i risultati precedentemente ottenuti.

$$\mathbf{S}^2|s, m\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, m\rangle$$

$$S_z|s, m\rangle = \hbar m|s, m\rangle$$

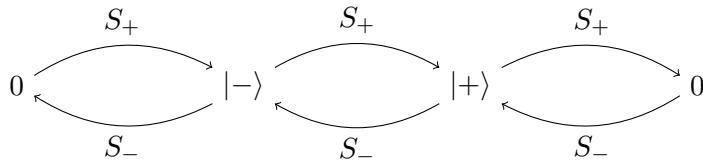
nel nostro caso in cui consideriamo $s = 1/2$ abbiamo che le equazioni precedenti assumono l'espressione

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2|\pm\rangle &= \frac{3}{4}\hbar|\pm\rangle \\ S_z|\pm\rangle &= \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle \end{aligned} \quad (4.12)$$

inoltre valgono le leggi di commutazione $[S_i, S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k$. Infine possiamo definire gli operatori d'incremento e decremento

$$\begin{aligned} S_+|s, m\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m+1)}|s, m\rangle \\ S_-|s, m\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m-1)}|s, m\rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

Applicando ai ket per $s = 1/2$ avremo che



Inoltre uno spazio di Hilbert a due stati $\{|-\rangle, |+\rangle\}$ è canonicamente isomorfo a \mathbb{C}^2 . Di conseguenza possiamo vedere i ket che definiscono una base nello spazio di Hilbert come

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad |-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

In forma matriciale abbiamo che lo spin lungo l'asse z è dato da

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

definiamo

$$S_+ = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad S_- = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

dagli operatori d'incremento e decremento abbiamo che

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

Le matrici legate alle componenti dello spin \mathbf{S} , prendono il nome di *matrici di Pauli* e ci permette di scrivere $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$. Tali matrici sono autoaggiunte e valgono le seguenti proprietà:

1. $\sigma_i^\dagger = \sigma_i$
2. $\sigma_i^2 = I$
3. $\sigma_i \sigma_j = -\sigma_j \sigma_i \quad \text{per } i \neq j$
4. $\sigma_i \sigma_j = i \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad i \neq j$

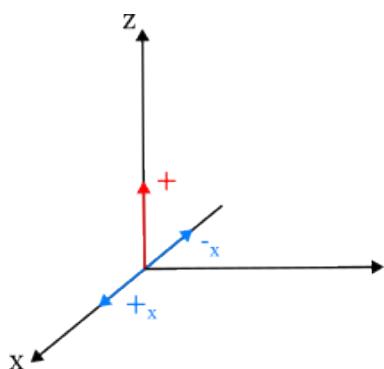
tali proprietà possiamo riassumerle nell'identità

$$\sigma_i \sigma_j = I \delta_{ij} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad (4.14)$$

Se si ha una matrice che rappresenta uno spin condizione necessaria è che questi soddisfi le regole di commutazione $[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \sigma_k$. Infine dalle relazioni precedentemente definite, determiniamo

$$\mathbf{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \vec{\sigma}^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3}{4} \hbar^2 I$$

Esempio



Consideriamo una configurazione iniziale in cui $|\psi\rangle = |+\rangle$ e $S_z|+\rangle = \frac{\hbar}{2}|+\rangle$, ovvero lo spin punta in direzione dell'asse z . Avremo che effettuata una misura del momento angolare intrinseco della particella lungo l'asse z , con probabilità 1 questa assume il valore $\hbar/2$.

Quanto vale la probabilità di una misura lungo S_x ?

Sappiamo che

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Gli autovalori associati alla matrice σ_1 sono dati dal polinomio caratteristico $P(\lambda) = (\sigma_1 - \lambda I)$ da cui ricaviamo che $\lambda = \pm 1$. Gli autovettori associati sono dati da

$$(\sigma_1 - \lambda I)_{\lambda=1} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{bmatrix}_{\lambda=1} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \iff \begin{cases} -a + b = 0 \\ a - b = 0 \end{cases}$$

e quindi per $\lambda = 1$ l'autovettore associato è dato dato da $[a \ a]^T$. Analogamente per $\lambda = -1$ avremo $[a \ -a]^T$. Preso $a = 1$, riscriviamo gli autovettori normalizzati

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Dunque la probabilità che

$$P(S_x = \hbar/2) = |\langle +_x | \psi \rangle|^2 = \left| [1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}] \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = 1/2$$

$$P(S_x = -\hbar/2) = |\langle -_x | \psi \rangle|^2 = \left| [1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2}] \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right|^2 = 1/2$$

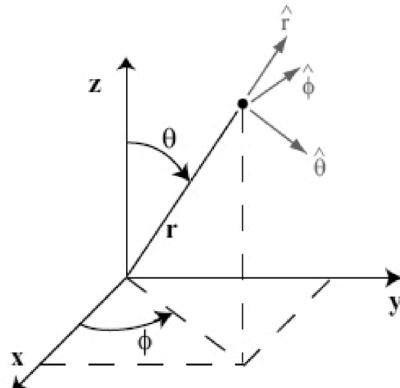
Fissato lo spin lungo l'asse z e fatta una misura lungo una direzione ortogonale, si ha indeterminazione nel risultato. Che cosa succede per una direzione generica?

4.2.3 Relazione tra uno spinore e la direzione dello spin

Per uno stato generico $\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$, le componenti α e β come si relazione al modo in cui lo spin della particella è orientato? per rispondere alla domanda, assumiamo che lo spin punti lungo il vettore unitario

$$\hat{\mathbf{n}} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

per esempio nella direzione data da (θ, ϕ) . In sostanza lo spin è un autostato dell'operatore $\vec{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}$. In modo esplicito avremo che



$$\vec{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sin \theta \cos \phi \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \sin \theta \sin \phi \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} + \cos \theta \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{i\phi} \\ \sin \theta e^{-i\phi} & -\cos \theta \end{bmatrix}$$

inoltre vale la proprietà in cui $(\vec{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 = I$.

Gli autovalori della matrice sono dati da ± 1 e gli autovettori associati:

$$|+\rangle_{\mathbf{n}} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{bmatrix} \quad |-\rangle_{\mathbf{n}} = \begin{bmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{bmatrix}$$

Possiamo riscrivere gli autovettori rispetto alla base di Hilbert formati dagli elementi $|+\rangle$ e $|-\rangle$ che sono autostati di S_z , nel seguente modo

$$|+\rangle_{\mathbf{n}} = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |-\rangle$$

$$|-\rangle_{\mathbf{n}} = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |+\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |-\rangle$$

Gli operatori S_x , S_y e S_n hanno gli stessi autovalori $\pm \hbar/2$ di S_z . Tale risultato è abbastanza intuitivo in quanto basta ruotare l'apparato di Stern-Gerlach, ponendo il campo magnetico parallelo a Ox o Oy o anche \mathbf{n} . Dunque se vogliamo calcolare la probabilità per una generica direzione \mathbf{n} avremo che

$$P(\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} = \hbar/2) = |\langle +_{\mathbf{n}} | \psi \rangle|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}$$

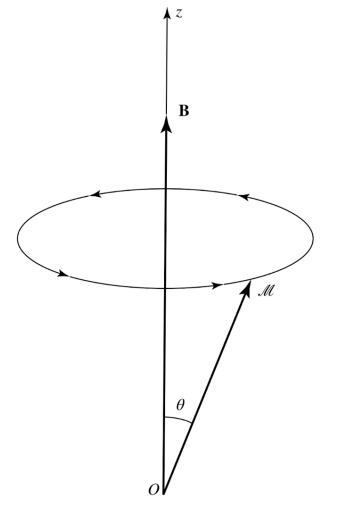
$$P(\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} = -\hbar/2) = |\langle -_{\mathbf{n}} | \psi \rangle|^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

4.2.4 Precessione dello spin in un campo magnetico: Precessore di Larmor

Consideriamo un oggetto magnetizzato classicamente che ruota attorno al suo centro di massa, con momento angolare \mathbf{L} e con momento magnetico $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}$ parallelo. Dove il termine γ è la costante di rapporto giromagnetico. Ipotizziamo che il campo magnetico \mathbf{B} abbia direzione lungo l'asse z . Il momento della forza esercitato sarà dato da

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{T} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = \gamma \mathbf{L} \times \mathbf{B}$$

Risolvendo l'equazione si dimostra che il momento angolare \mathbf{L} precede attorno alla direzione in cui punta il campo magnetico con una frequenza $\omega_0 = -\gamma \mathbf{B}$, che prende il nome di *frequenza di Larmor*. Di seguito dimostriamo che i medesimi risultati si hanno nello studio della meccanica quantistica dello spin di un elettrone in un campo magnetico.



Un elettrone ha un momento di dipolo magnetico $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{S}$ dove il rapporto giromagnetico è dato da $\gamma = g \frac{-e}{2m_e}$. La Hamiltoniana che descrive l'interazione con il momento di dipolo dell'elettrone e il campo magnetico è data da

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$$

CAPITOLO 4. SPIN, MOMENTO ANGOLARE E PARTICELLE IDENTICHE

Introduciamo un nuovo operatore che definisce la rotazione dello spin. In generale, l'operatore di rotazione per una rotazione di un angolo θ rispetto ad un asse che ha direzione lungo il vettore unitario $\hat{\mathbf{n}}$ è dato da $e^{i\theta\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}/\hbar}$ dove \mathbf{J} è l'operatore di momento angolare generale. Posto $\mathbf{J} = \mathbf{S} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$ l'operatore di rotazione assume la forma

$$e^{(i\theta/2)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})} = I \cos(\theta/2) + i\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin(\theta/2)$$

L'operatore di rotazione è esprimibile come una matrice 2×2 nello spazio degli stati. Tale matrice è unitaria. Inoltre notare che per una rotazione attorno all'asse z , si ha che $\hat{\mathbf{n}} = (0, 0, 1)$, in questo caso è più naturale sostituire θ con ϕ , e l'operatore di rotazione assume la forma matriciale

$$e^{i(\theta/2)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})} = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$$

Tornando alla discussione dello spin avremo che dato uno stato iniziale $|\psi(0)\rangle$ per un tempo $t = 0$ in cui si trova il sistema, il suo evoluto temporale sarà dato dall'applicazione dell'operatore di evoluzione temporale allo stato di partenza

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle$$

dove

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{i\gamma\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}t/2}$$

ma questo non è altro che l'operatore di rotazione definito in precedenza, rispetto ad angolo $-\gamma B t$ rispetto alla direzione di \mathbf{B} .

Se consideriamo per esempio un orientazione iniziale arbitraria dello spin è data da

$$|+\rangle_{\hat{\mathbf{n}}} = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\phi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}$$

l'operatore di evoluzione temporale lungo la direzione z è assume l'espressione

$$U(t) = e^{i\gamma\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}t/2} = \begin{pmatrix} e^{-i\omega_0 t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega_0 t/2} \end{pmatrix}$$

e dunque lo stato ad un tempo t si esprime nel seguente modo

$$|+(t)\rangle_{\hat{\mathbf{n}}} = \begin{pmatrix} e^{-i(\phi+\omega_0 t)/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i(\phi+\omega_0 t)/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}$$

L'angolo θ tra lo spin e il campo resta costante mentre l'angolo azimutale attorno al campo aumenta di $\phi = \phi_0 + \omega_0 t$, come nel caso classico.

4.3 Esempi ed Esercizi per lo spin di una particella

4.3.1 Esercizio 1

Si consideri al tempo $t = 0$ una particella di spin 1/2 nello stato iniziale $|\psi(0)\rangle = |+\rangle$ orientata lungo l'asse z . Determinare:

1. La probabilità per S_x al tempo $t = 0$
2. In presenza di campo magnetico $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_y$, la probabilità al tempo t per S_x, S_y e S_z

Dimostrazione. In forma vettoriale lo stato di partenza coincide con il vettore

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

1) Per calcolare la probabilità lungo l'asse x , dobbiamo decomporre il vettore di stato iniziale rispetto agli autovettori normalizzati della matrice σ_1 di Pauli

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

e dunque

$$|+\rangle = \frac{|+\rangle_x + |-\rangle_x}{\sqrt{2}}$$

e quindi

$$P\left(S_x = \frac{\hbar}{2}\right) = |\langle +|_x + \rangle|^2 = \frac{1}{2}$$

$$P\left(S_x = -\frac{\hbar}{2}\right) = |\langle -|_x + \rangle|^2 = \frac{1}{2}$$

2) La descrizione dinamica di una particella con momento angolare all'interno di un campo magnetico è data dalla Hamiltoniana

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = -\gamma B_0 S_y$$

Scriviamo lo stato iniziale rispetto agli autovettori normalizzati della matrice di Pauli σ_2 associata all'operatore di spin S_y , che sono dati da

$$|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \quad |-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

e quindi

$$|+\rangle = \frac{|+\rangle_y + |-\rangle_y}{\sqrt{2}}$$

Troviamo l'evoluto temporale di uno stato, in questo caso, applicando l'operatore di rotazione \hat{U} allo stato di partenza

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i/\hbar(-\gamma B_0 \hbar/2)t}|+\rangle_y + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i/\hbar(\gamma B_0 \hbar/2)t}|-\rangle_- = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i(\gamma B_0/2)t}|+\rangle_y + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i(\gamma B_0/2)t}|-\rangle_- = \begin{bmatrix} \cos(\frac{\gamma B_0 t}{2}) \\ -\sin(\frac{\gamma B_0 t}{2}) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Le probabilità relative agli operatori richiesti dall'esercizio saranno date da

$$P\left(S_z = \frac{\hbar}{2}\right) = |\langle +|_z \psi(t)\rangle|^2 = \cos^2\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right)$$

$$P\left(S_z = -\frac{\hbar}{2}\right) = |\langle -|_z \psi(t)\rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right)$$

$$P\left(S_x = \frac{\hbar}{2}\right) = |\langle +|_x \psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \cos\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) - \sin\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) \right|^2$$

$$P\left(S_x = -\frac{\hbar}{2}\right) = |\langle -|_x \psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \cos\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) + \sin\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) \right|^2$$

$$P\left(S_y = \frac{\hbar}{2}\right) = |\langle +|_y \psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \cos\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) \right|^2 = |e^{i\gamma B_0/2}|^2 = \frac{1}{2}$$

$$P\left(S_y = -\frac{\hbar}{2}\right) = |\langle -|_y \psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \cos\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\gamma B_0 t}{2}\right) \right|^2 = |e^{-i\gamma B_0/2}|^2 = \frac{1}{2}$$

Metodo 2)

Utilizziamo la definizione di operatore di rotazione

$$e^{i(\theta/2)\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}} = I \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + i \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

consideriamo come direzione quella lungo l'asse y , data dal versore $\mathbf{n} = [0, 1, 0]$ e dunque avremo che l'operatore assume la forma matriciale

$$e^{i(\theta/2)\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}} = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2) \\ -\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{bmatrix}$$

che coincide con l'operatore di evoluzione temporale $U = e^{-iHt/\hbar}$ per $\theta = \gamma B_y t$. Applicandolo allo stato di partenza otteniamo i risultati del primo metodo.

□

Abbiamo visto che per $t = 0$ si ha una probabilità di $1/2$ e $1/2$ lungo gli assi ortogonali alla direzione dello stato. La Hamiltoniana essendo dipendente da S_y commuta con S_y di conseguenza avremo che S_y è una costante del moto e la probabilità non può dipendere dal tempo.

4.3.2 Esercizio 2

Definire lo spin lungo il versore

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Determinare la probabilità che misurando lo spin nella direzione z , si abbia $S_z = \hbar/2$.

Dimostrazione. Dalla teoria sappiamo che $\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$ per $\mathbf{n} = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$. Gli stati sono descritti dai ket

$$|+\rangle_{\mathbf{n}} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{bmatrix} \quad |-\rangle_{\mathbf{n}} = \begin{bmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{bmatrix}$$

e dunque la probabilità lungo z di misurare $S_z = \hbar/2$ è data da

$$P(S_z = \hbar/2) = |\langle +|\psi \rangle|^2 = \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

dove dalla relazione del versore dello spin sappiamo che $\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Usando la formula di duplicazione

$$P(S_z = \hbar/2) = \frac{\cos \theta + 1}{2} = \frac{1 + 1/\sqrt{3}}{2}$$

□

4.3.3 Esercizio 3

Data la Hamiltoniana $H = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}$ per una particella di spin $1/2$ che si trova nella configurazione iniziale $|\psi(0)\rangle = |+\rangle$ al tempo $t = 0$, calcolare la probabilità che $S_z = \hbar/2$ al tempo t .

Dimostrazione. Metodo 1)

Consideriamo $\boldsymbol{\omega}$ come un cambio magnetico con un orientazione generica $\boldsymbol{\omega} = |\omega| \mathbf{n}$, per \mathbf{n} versore. Riscriviamo la Hamiltoniana rispetto ad un verose generico

$$\hat{H} = -|\omega| \mathbf{n} \cdot \mathbf{S} = -|\omega| \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$$

Gli autostati associati sono quelli definiti in precedenza $|+\rangle_{\mathbf{n}}$ e $|-\rangle_{\mathbf{n}}$. Rappresentiamo lo stato iniziale rispetto alla base di autovettori per una direzione generica

$$|+\rangle = \langle +|_{\mathbf{n}} |+\rangle_{\mathbf{n}} + \langle -|_{\mathbf{n}} |-\rangle_{\mathbf{n}}$$

dove

$$\langle +|_{\mathbf{n}}+\rangle = \cos(\theta/2)e^{i\phi/2} \quad \langle -|_{\mathbf{n}}-\rangle = -\sin(\theta/2)e^{i\phi/2}$$

e quindi lo stato di partenza rispetto agli autovettori generali assume la forma

$$|+\rangle = \cos(\theta/2) |+\rangle_{\mathbf{n}} + \sin(\theta/2) |-\rangle_{\mathbf{n}}$$

applicando l'operatore di evoluzione temporale, considerando gli autovalori $\pm\hbar/2$, avremo che

$$|\psi(t)\rangle = \cos(\theta/2)e^{i\phi/2}e^{i|\omega|t/2} |+\rangle_{\mathbf{n}} - \sin(\theta/2)e^{i\phi/2}e^{-i|\omega|t/2} |-\rangle_{\mathbf{n}}$$

Infinire possiamo calcolare la probabilità che $S_z = \hbar/2$ come rischiesto dal problema calcolando il prodotto scalare

$$\begin{aligned} P(S_z = \hbar/2) &= |\langle +|\psi(t)\rangle|^2 = \left| \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\phi/2} e^{i|\omega|t/2} + \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\phi/2} e^{-i|\omega|t/2} \right|^2 = \\ &= \left| \cos\left(\frac{|\omega|t}{2}\right) + i \sin\left(\frac{|\omega|t}{2}\right) \cos\theta \right|^2 \end{aligned}$$

Metodo 2)

Esprimiamo lo stato ad un tempo t nel seguente modo

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle = e^{-i/\hbar(\omega[\mathbf{S}\cdot\boldsymbol{\sigma}]t)}|\psi(0)\rangle = e^{-i\frac{|\omega|t}{2}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})}|\psi(0)\rangle = e^{-i\alpha(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})}|\psi(0)\rangle$$

Sappiamo che un termine $e^{i\alpha(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})}$ prende il nome di matrice esponenziale e può essere espressa come serie di potenze

$$e^X = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} X^k$$

posto $X = -i\alpha(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})$ avremo che

$$e^{-i\alpha(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})} = I - i\alpha(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n}) + \frac{1}{2}(-i)^2\alpha^2 \underbrace{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})^2}_{=I} + \frac{1}{3!}(-i)^3\alpha^3(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})^3 + \dots$$

dunque possiamo dividere l'espansione in termini pari e termini dispari, effettuando gli opportuni raccoglimenti avremo che

$$\begin{aligned} e^{-i\alpha(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n})} &= I \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} + \dots \right) - i(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n}) \left(\alpha - \frac{\alpha^3}{3!} + \dots \right) = \\ &= I \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2n}}{2n!} \alpha^{2n} - i(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n}) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2n+1}}{(2n+1)!} \alpha^{2n+1} = \\ &= I \cos(\alpha) - i(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n}) \sin(\alpha) \end{aligned}$$

Definito l'operatore di evoluzione temporale nella sua forma matriciale 2×2 possiamo procedere al

calcolo della probabilità, ottenendo lo stesso risultato del metodo 1.

□

4.3.4 Esercizio 4: Particelle con spin 1

Consideriamo una particella di spin 1 all'interno di un campo magnetico, la cui evoluzione dinamica è descritta dalla Hamiltoniana

$$H = \gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \gamma B S_x$$

La particella al tempo $t = 0$ si trova nello stato $|1, 1\rangle$. Calcolare la probabilità che al tempo t sia nello stato $|1, -1\rangle$.

Dimostrazione. Un tipo di particelle fondamentali che possiedono spin 1 è dato dai *foton*i. I valori possibili del momento angolare sono dati da $S_z = -\hbar, 0, \hbar$ per $m = -1, 0, 1$. In particolare per una particella di spin 1 individuiamo uno spazio di Hilbert di dimensione tre per l'operatore S_z i cui elementi della base sono i suoi autovettori

$$|11\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad |1, 0\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad |1, -1\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

In forma matriciale l'operatore S_z è rappresentato da una matrice di dimensione 3×3 ,

$$S_z = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

e gli operatori d'incremento e riduzione sono analogamente rappresentati nel seguente modo

$$S_+ = \hbar \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad S_- = \hbar \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

infine

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

Per le ragioni discusse nei paragrafi precedenti di questo capitolo gli autovalori associati agli operatori S_x e S_y sono i medesimi di quelli di S_z , e gli autovettori associati sono dati da

$$|10\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \quad |1, 1\rangle_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix} \quad |1, -1\rangle_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$|10\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad |1,1\rangle_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i\sqrt{2} \\ -1 \end{bmatrix} \quad |1,-1\rangle_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i\sqrt{2} \\ -1 \end{bmatrix}$$

Per rispondere alla domanda posta dall'esercizio, risicriviamo lo stato di partenza della particella rispetto alla base di autovettori di S_x

$$\begin{aligned} |11\rangle &= \langle 11|_x 11\rangle |11\rangle_x + \langle 10|_x 11\rangle |10\rangle_x + \langle 1-1|_x 11\rangle |1-1\rangle_x = \\ &= \frac{1}{2}|11\rangle_x + \frac{1}{\sqrt{2}}|10\rangle_x + \frac{1}{2}|1-1\rangle_x \end{aligned}$$

Gli autovalori associati all'operatore H sono dati da

$$|11\rangle_x \rightarrow \gamma B \hbar \quad |10\rangle_x \rightarrow 0 \quad |1-1\rangle_x \rightarrow -\gamma B \hbar$$

e dunque lo stato al tempo t è dato da

$$|\psi(t)\rangle = \frac{e^{-i\gamma B t}}{2}|11\rangle_x + \frac{e^{i\gamma B t}}{2}|1-1\rangle_x + \frac{1}{2}|10\rangle_x$$

e la probabilità che al tempo t $S_z = -\hbar$ è data da

$$P(S_z = -\hbar) = |\langle 1-1|\psi(t)\rangle|^2 = \left| \frac{e^{-i\gamma B t} + e^{i\gamma B t}}{4} - \frac{1}{2} \right|^2 = \left| \frac{\cos(\gamma B t) - 1}{2} \right|^2 = \frac{1}{2} \sin^4(\gamma B t)$$

□

4.3.5 Esercizio 5

Consideriamo un sistema che si trova nella configurazione iniziale

$$|\psi(0)\rangle = \frac{f(r)}{\sqrt{8\pi}} \left(1 + \frac{x+iy+z}{r} \right)$$

dove per $f(r)$ si ha che $\int_0^\infty r^2 |f(r)|^2 = 1$ e la cui evoluzione dinamica è descritta dalla Hamiltoniana

$$H = gL_z$$

Qual è la probabilità per L_2, L_x, L_y e L_z al generico tempo t ?

Dimostrazione. Per i momenti angolari ricordiamo che la funzione d'onda soluzione delle equazioni è data da

$$|\psi(r)\rangle = f(r)Y_m^l(\theta, \phi)$$

richiedere che la funzione d'onda sia normalizzata equivale a chiedere che

$$1 = \int d\mathbf{x} |\psi|^2 = \int_0^\infty dr r^2 |f(r)|^2 \int_\Omega d\Omega |Y_m^l|^2$$

dato che ipotesi iniziale il termine radiale della funzione d'onda è già normalizzato, il problema richiede un analisi solo rispetto alla componente angolare. Procediamo con il riscrivere lo stato iniziale rispetto alle armoniche sferiche

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad Y_{1\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}$$

e quindi

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{00} - \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{11} + \frac{1}{\sqrt{6}} Y_{10}$$

opportunamente normalizzato.

Ricordiamo che l'autovalore associato a L_z è dato da $\hbar m$, dunque al tempo t l'evoluto temporale è dato da

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{00} - \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{11} e^{-igt} + \frac{1}{\sqrt{6}} Y_{10}$$

Le probabilità associate agli operatori \mathbf{L}^2 e \mathbf{L}_z per $m = 0, 1$ e $l = 0, 1$ sono date da

$$P(\mathbf{L}^2 = 0) = \frac{1}{2}$$

$$P(\mathbf{L}^2 = 2\hbar^2) = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} = \frac{1}{2}$$

$$P(L_z = 0) = \frac{1}{2} + \frac{1}{6}$$

$$P(L_z = \hbar) = \frac{1}{2} + \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$

Per calcolare la probabilità associata ai momenti angolari L_x e L_y ricordiamo che tutti i momenti angolari con $l = 1$ soddisfano la teoria generale del momento angolare e hanno rappresentazione matriciale uguale a quella vista per particelle con spin pari a 1. Osserviamo che

$$|00\rangle = |00\rangle_x = |00\rangle_z$$

per tutti gli operatori L_i , e di conseguenza l'autovalore 0 è comune a tutti. L'unico numero quantico possibile è $m = 0$ e dunque si ha un solo stato, e in qualunque direzione si effettui la misurazione questa restituisce sempre 0. La probabilità associata agli operatori L_x e L_y è data da

$$P(L_x = \hbar) = |\langle 11|_x \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right) e^{-igt} + \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{1}{\sqrt{6}} \right|^2 = \frac{1}{12} + \frac{1}{12} - \frac{1}{12} (e^{igt} + e^{-igt}) = \frac{1 - \cos(gt)}{6}$$

$$P(L_x = -\hbar) = \frac{1 + \cos(gt)}{6}$$

$$P(L_x = 0) = |\langle 00|_x \psi(t) \rangle|^2 + |\langle 10|_x \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{6} = \frac{4}{6}$$

che coincidono anche con le probabilità associate a L_y .

□

Le armoniche sferiche considerate sono autofunzione di L_z , ma possono essere anche espresse rispetto ad x ed y , per farlo basta effettuare una permutazione ciclica sulle coordinate.

$$L_z \longrightarrow L_x$$

$$z \rightarrow x \quad x \rightarrow y \quad y \rightarrow z$$

per esempio

$$L_z = \hbar \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \longrightarrow L_x = \hbar \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$$

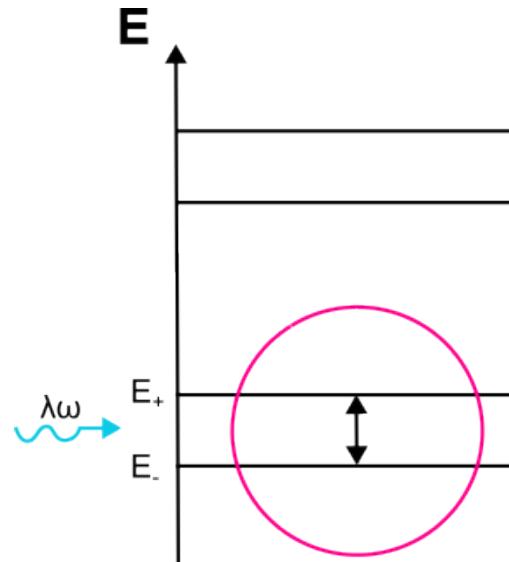
4.4 Sistemi a due livelli

Lo spin è un primo esempio di sistema con uno spazio di Hilbert di dimensione finita ($\mathcal{H} \approx \mathbb{C}^2$). L'atomo d'idrogeno è un insieme infinito di livelli energetici, nella pratica è necessario fare delle approssimazioni che tengano in considerazione solo determinati livelli energetici.

Ipotizziamo di mandare una radiazione la cui frequenza è all'incirca pari a quella che separa i due livelli energetici. Per descrivere l'elettrone che passa da un livello inferiore a quello superiore è sufficiente concentrarsi sui due livelli d'interesse in quanto gli altri livelli non rientrano nell'osservazione del fenomeno fisico.

Matematicamente questo equivale a troncare lo spazio di Hilbert complessivo ad un sottospazio di dimensione finita.

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}^n$$



Nello spazio di Hilbert ridotto l'equazione di Schrödinger assume una forma matriciale, dove la Hamiltoniana $H \in \text{Mat}_{n \times n}(\mathbb{K})$ e la funzione d'onda di conseguenza $|\psi\rangle \in \mathbb{K}^n$.

Gli esempi di sistemi approssimabili a sistemi a due livelli sono molteplici a partire da sistemi in cui la distanza di split medio tra due livelli è molto più piccola rispetto agli altri. Solitamente tali split sono associati a delle simmetrie del sistema. Un altro esempio è dato dalle oscillazioni del neutrino.

4.4.1 Hamiltoniana in due stati

Consideriamo un sistema fisico il cui spazio degli stati è rappresentabile da un insieme di bidimensionale. Come base del sistema consideriamo i due autostati $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ della Hamiltoniana H_0 e i cui rispettivi autovalori sono dati da E_1 e E_2 :

$$H_0|\varphi_1\rangle = E_1|\varphi_1\rangle \quad H_0|\varphi_2\rangle = E_2|\varphi_2\rangle \quad (4.15)$$

Un generico stato è espresso come

$$|\psi\rangle = c_1(t)|\varphi_1\rangle + c_2(t)|\varphi_2\rangle$$

dove ipotizziamo che gli autostati siano ortonormali tra loro

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2$$

I coefficienti dipendenti dal tempo sono soluzione dell'equazione di Schrödinger in forma matriciale

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}$$

dove gli elementi della matrice Hamiltoniana sono dati dalla relazione

$$H_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{H}|\varphi_j\rangle \quad (4.16)$$

La matrice della Hamiltoniana H è data dalla somma di una matrice H_0 che descrive il sistema nello stato iniziale e privo di perturbazione e W che descrive la perturbazione (o l'accoppiamento) ed è una matrice Hermitiana.

$$H = H_0 + W = \begin{bmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}$$

4.4.2 Soluzioni stazionarie

Dalla relazione (4.15) insieme a (4.16) avremo che $H_{11} = E_1$ e $H_{22} = E_2$, per ipotesi iniziali. Per determinare le soluzioni stazionarie del problema (autovettori) che rappresentano gli stati ad energia costante, le autofunzioni sono della forma

$$\begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = e^{-iEt/\hbar} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

I coefficienti indipendenti dal tempo e le energie sono dati da

$$\begin{bmatrix} E_1 & H_{12} \\ H_{21} & E_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

Per calcolare gli autovalori calcoliamo le radici del polinomio caratteristico associato $P(E) = \det(H - EI) = 0$

$$P(E) = \det \begin{bmatrix} E_1 - E & H_{12} \\ H_{21} & E_2 - E \end{bmatrix} = E^2 - E(E_1 + E_2) + E_1E_2 - H_{12}H_{21} = 0$$

essendo che la matrice è Hermitiana avremo che $H_{12} = H_{21}^*$, e dunque $H_{12}H_{21} = |H_{12}|^2$ di conseguenza le auto-energie del sistema sono date da

$$E_- = \frac{E_1 + E_2}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1}{2}\right)^2 + |H_{12}|^2}$$

$$E_+ = \frac{E_1 + E_2}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1}{2}\right)^2 + |H_{12}|^2}$$

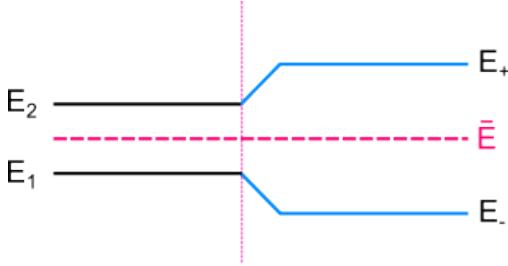


Figura 4.2

In assenza di un fattore di perturbazione, E_1 e E_2 rappresentano i possibili stati dell'energia, e gli stati $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ sono stati stazionari (se il sistema assume una delle due configurazioni questo rimane in tale condizione indefinitivamente). Quando si introduce una perturbazione W gli stati di energia si modificano e dunque $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, E_1$ e E_2 non sono più autovalori e autostati della Hamiltoniana H che rappresenta il sistema perturbato, ma diventano $|\varphi_+\rangle, |\varphi_-\rangle, E_+$ e E_- .

Sostituendo gli autovalori trovati nella matrice (4.17) determiniamo gli autovettori associati

$$\begin{bmatrix} E_1 & H_{12} \\ H_{21} & E_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1^\pm \\ c_2^\pm \end{pmatrix} = E_\pm \begin{pmatrix} c_1^\pm \\ c_2^\pm \end{pmatrix}$$

che ci porta all'equazione

$$H_{21}c_1^\pm + (E_2 - E_\pm)c_2^\pm = 0$$

che porta alle soluzioni normalizzate

$$\begin{pmatrix} c_1^\pm \\ c_2^\pm \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{H_{21}}{E_\pm - E_2}\right)}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{H_{21}}{E_\pm - E_2} \end{pmatrix}$$

Possiamo semplificare l'algebra definendo i termini

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad \text{e} \quad \Delta = \frac{E_2 - E_1}{2}$$

e posto $H_{12} = H_{21}^* = A$, avremo che

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \bar{E} - \Delta & V \\ V^* & \bar{E} + \Delta \end{bmatrix}$$

e

$$E_- = \bar{E} - \sqrt{\Delta^2 + |V|^2} \quad E_+ = \bar{E} + \sqrt{\Delta^2 + |V|^2}$$

Gli autovettori associati vengono riscritti nel seguente modo

$$\begin{pmatrix} c_1^- \\ c_2^- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{V^2 + (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2}} \begin{pmatrix} \Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2} \\ -V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}$$

e

$$\begin{pmatrix} c_1^+ \\ c_2^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{V^2 + (-\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2})^2}} \begin{pmatrix} -\Delta + \sqrt{\Delta^2 + V^2} \\ +V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

dove

$$\sin 2\theta = -\frac{V}{\sqrt{\Delta^2 + V^2}} \quad \text{e} \quad \cos 2\theta = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + V^2}}$$

In conclusione le auto funzioni soluzione dell'equazione di Schrödinger rispetto alla base di partenza $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ sono date da

$$|\psi_-\rangle = \cos \theta |\varphi_1\rangle + \sin \theta |\varphi_2\rangle$$

e

$$|\psi_+\rangle = -\sin \theta |\varphi_1\rangle + \cos \theta |\varphi_2\rangle$$

La soluzione generale della funzione d'onda ad un tempo t , $|\psi(t)\rangle$, la si determina dalla conoscenza dello stato iniziale del sistema descritto da $|\psi(0)\rangle$ ed espresso rispetto le funzione d'onda del sistema nello stato iniziale date da $|\varphi_+\rangle$ e $|\varphi_-\rangle$. La funzione d'onda al tempo t è dunque data da

$$\psi(t) = c_- \psi_- e^{-iE_- t/\hbar} + c_+ \psi_+ e^{+iE_+ t/\hbar}$$

dove $c_- = \langle \varphi_- | \psi(0) \rangle$ e $c_+ = \langle \varphi_+ | \psi(0) \rangle$.

Osserviamo che la presenza di una perturbazione nel sistema allarga i livelli di energia del sistema imperturbato, come si vede dalla figura 4.2; possiamo stimare la distanza tra le energie del sistema imperturbato e quello perturbato per valori di $|H_{12}|^2 = |A|^2$ non troppo grandi rispetto alle scale di energie del problema.

Definiamo

$$\begin{aligned} E_\pm &= \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|A|^2} = \\ &= \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \frac{E_2 - E_1}{2} \sqrt{1 + \frac{4|A|^2}{(E_2 - E_1)^2}} \end{aligned}$$

se consideriamo infinitesimo il secondo addendo sotto radice, ovvero $E_2 \simeq E_1$, possiamo sviluppare la radice usando il polinomio di Taylor, ottenendo

$$E_\pm = \frac{E_2 + E_1}{2} \pm \frac{E_2 - E_1}{2} \left(1 + \frac{2|A|^2}{(E_2 - E_1)^2} + \dots \right)$$

e dunque possiamo approssimare gli stati E_+ e E_- come

$$E_+ = E_2 + \frac{|A|^2}{(E_2 - E_1)}$$

$$E_- = E_1 - \frac{|A|^2}{(E_2 - E_1)}$$

di conseguenza gli allargamenti energetici saranno quadratici in $|A|$. Dato che al denominatore è presente il termine $E_2 - E_1$ esiste un caso speciale per quando $E_2 = E_1$, ovvero si ha degenerazione. In questo caso

$$E_+ = \bar{E} + |A|$$

$$E_- = \bar{E} - |A|$$

dunque quando i livelli energetici sono degeneri tendono ad allargarsi linearmente in $|A|$ anzichè quadraticamente. Nel caso in cui $|A|$ sia piccolo rispetto al problema, in caso degenerazione avremo un allargamento maggiore rispetto a quello prodotto da $|A|^2$ in caso di non degenerazione.

4.4.3 Oscillazione del sistema tra due stati imperturbati: Formula di Rabi

Supponiamo che il sistema si trovi inizialmente nello stato $|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle$, che non è un auto stato del sistema, e lo sviluppiamo rispetto ai ket $\{|\varphi_+\rangle, |\varphi_-\rangle\}$. I coefficienti sono dati da $c_- = \cos \theta$ e $c_+ = -\sin \theta$,

$$|\psi(0)\rangle = -\sin \theta |\varphi_+\rangle + \cos \theta |\varphi_-\rangle$$

applicando l'operatore di evoluzione temporale, avremo che l'evoluto al tempo t è dato da

$$|\psi(t)\rangle = -e^{-iE_+t/\hbar} \sin \theta |\varphi_+\rangle + \cos \theta e^{-iE_-t/\hbar} |\varphi_-\rangle$$

che possiamo esprimere rispetto alla base del sistema imperturbato come

$$|\psi(t)\rangle = \left[\cos^2 \theta e^{-iE_-t/\hbar} + \sin^2 \theta e^{-iE_+t/\hbar} \right] |\varphi_1\rangle + \sin \theta \cos \theta \left[e^{-iE_-t/\hbar} - e^{-iE_+t/\hbar} \right] |\varphi_2\rangle$$

la probabilità che il sistema si trovi nello stato $|\varphi_2\rangle$ è data da

$$P_{12}(|\psi(t)\rangle = |\varphi_2\rangle) = |\langle \varphi_2 | \psi(t) \rangle|^2 = 4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + V^2} t}{\hbar} \right)$$

usando il risultato $2 \sin(\theta) \cos(\theta) = \sin(2\theta)$, possiamo riscrivere la probabilità come

$$P_{12}(t) = \frac{V^2}{\Delta^2 + V^2} \sin^2 \left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + V^2} t}{\hbar} \right)$$

Nel caso in cui abbiamo dei livelli di energia degeneri in cui $E_1 = E_2$ la probabilità assume la forma

$$P_{12}(t) = \sin^2\left(\frac{|V| t}{\hbar}\right)$$

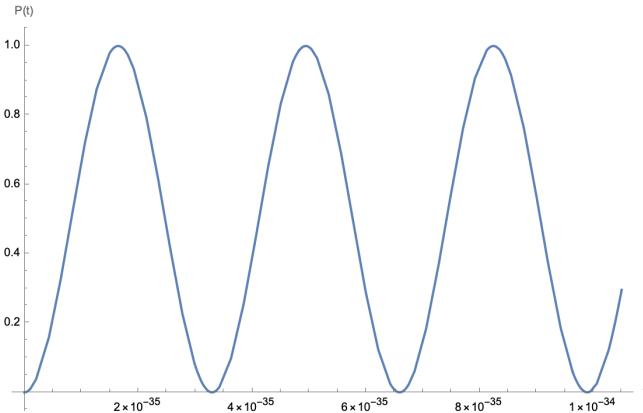


Figura 4.3: Probabilità di trovarsi nello stato $|\varphi_2\rangle$ per un energia degenera $E_1 = E_2$

La particella oscilla tra i due stati con certo periodo, con una frequenza $\omega = \frac{2|A|}{\hbar}$ che è legato alla perturbazione applicata.

Nel caso in cui $E_1 \neq E_2$ la particella oscilla tra i due stati con una frequenza

$$\omega = \frac{2\sqrt{\Delta^2 + V^2}}{\hbar} = \frac{E_+ - E_-}{\hbar}$$

che coincide con la frequenza di Bohr, associata allo splitting di due libelli energetici. Possiamo riscrivere la probabilità che il sistema si trovi nello stato $|\varphi_2\rangle$ nel seguente modo

$$P_{12}(t) = \underbrace{\frac{4|V|^2}{\hbar^2} \left[(\Delta\omega)^2 + \frac{4|V|^2}{\hbar^2} \right]^{-1}}_{=\alpha} \sin^2\left(\sqrt{\Delta\omega^2 + \frac{4|V|^2}{\hbar^2}} \frac{\hbar}{2} t\right)$$

dove

$$\Delta\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

che definisce lo splitting dei livelli prima della perturbazione del sistema. Se si hanno dei livelli distinti di energia si ha una scala data dalla differenza di energia tra i due livelli, quindi possiamo chiederci se la perturbazione è molto più piccola o grande della differenza di energia tra i due livelli. Se la perturbazione è molto più piccola della differenza di energia tra i due livelli, ci aspettiamo che la probabilità massima sia piccola, ovvero esiste una bassa probabilità che il sistema passi da uno stato energetico all'altro.

4.4.4 Perturbazione per un potenziale dipendente dal tempo

Supponiamo che la perturbazione introdotta nel sistema dipenda in modo monocromatico dal tempo con una frequenza data ω , la Hamiltoniana del sistema perturbato è espressa nel seguente modo:

$$H(t) = \begin{bmatrix} E_1 & A^* e^{i\omega t} \\ Ae^{-i\omega t} & E_2 \end{bmatrix}$$

L'equazione di Schrödinger associata può essere data da

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 & A^* e^{i\omega t} \\ Ae^{-i\omega t} & E_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(t) \\ b(t) \end{bmatrix}$$

e può essere risolta esattamente, per farlo consideriamo un cambio di variabile

$$a(t) = \bar{a}(t)e^{i\omega t/2} \quad \text{e} \quad b(t) = \bar{b}(t)e^{-i\omega t/2}$$

In questo modo abbiamo un sistema di equazioni differenziali al primo ordine

$$\begin{cases} i\hbar \dot{\bar{a}} = (E_1 + \frac{\hbar\omega}{2}) \bar{a} + A^* \bar{b} \\ i\hbar \dot{\bar{b}} = A \bar{a} + (E_2 + \frac{\hbar\omega}{2}) \bar{b} \end{cases}$$

il problema non dipende più dal tempo e ne conosciamo già la risoluzione, che coincide con quella vista per gli stati stazionari. Dove

$$E_1 \rightarrow E_1 + \frac{\hbar\omega}{2} \quad \text{e} \quad E_2 \rightarrow E_2 + \frac{\hbar\omega}{2}$$

dato che $\Delta E = E_2 - E_1 - \hbar\omega$ nell'equazione stazionaria andremo a sostituire $\Delta\omega$ con $\Delta\omega - \omega$ e in conclusione la probabilità che il sistema si trovi nello stato $|\varphi_2\rangle$ è data da

$$P_{12}(t) = \frac{4|A|^2/\hbar^2}{(\Delta\omega - \omega)^2 + 4|A|^2/\hbar^2} \sin^2 \left(\sqrt{(\Delta\omega - \omega)^2 + \frac{4|A|^2}{\hbar^2}} \frac{t}{\hbar} \right)$$

che prende il nome di *formula di Rabi generalizzata*.

Da un punto di vista fisico possiamo interpretare il risultato come la differenze dei livelli di energia meno la frequenza della perturbazione, che può essere data da dei fotoni (radiazione) che perturbano un atomo con due livelli energetici. Si osserva che la probabilità è sempre più piccola di 1 a meno che $\Delta\omega = \omega$, ovvero nel caso in cui ritroviamo la formula di Bohr $E_2 - E_1 = \hbar\omega$.

4.4.5 Esempio di Sistema a due Livelli

Consideriamo un potenziale della forma $V(x) = (x^2 - x_0)^2$, e dunque dato da una funzione pari che classicamente corrisponde ad avere due stati a minima energia equivalenti.

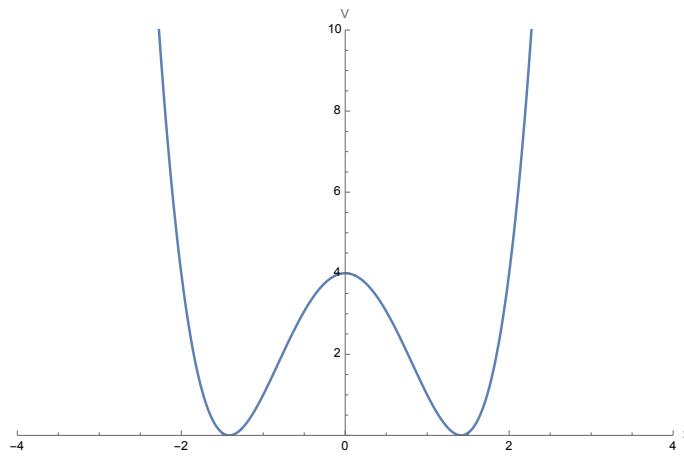


Figura 4.4: Esempio di potenziale quartico $V(x) = (x^2 - 2)^2$

In meccanica quantistica i due stati che classicamente sono di energia minima corrispondono a due stati degeneri, dato che sono coincidenti. Se però il potenziale è mono dimensionale regolare ed illimitato lo stato fondamentale del sistema è non degenere.

Il problema diventa equivalente a due oscillatori armonici, dati dalle due buche di potenziale. Per simmetria dovremmo calcolare solo i livelli di energia di uno degli oscillatori armonici per buca di potenziale, solo che le auto funzioni sono invarianti per parità $x \rightarrow -x$, ma non in modo banale. Dato che nel passaggio da una buca all'altra di ha un potenziale di altezza finita, se si cerca di costruire una funzione d'onda che assomigli allo stato fondamentale dell'oscillatore armonico per x in prossimità di x_0 , si genera un effetto tunnel, ovvero si ha una probabilità non nulla di passare da una parte all'altra.

Soluzione qualitativa del problema

Consideriamo il caso in cui la barriera è molto alta e quindi possiamo considerare le buche disaccopiate. La Hamiltoniana che descrive il sistema a due livelli perturbato è data da

$$H = \begin{bmatrix} E & -A \\ -A & E \end{bmatrix}$$

I termini off-diagonali introducono un'un'ampiezza di transizione tra lo stato nella prima buca e lo stato nella seconda buca. Avremo di conseguenza lo split di uno stato di partenza degenere.

Osserviamo che la Hamiltoniana che descrive il sistema può essere riscritta rispetto alla matrice di Pauli σ_1 nel seguente modo

$$H = EI - A\sigma_1$$

di conseguenza gli autovettori sono combinazione di lineare quelli di σ_1

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix} = \frac{|1\rangle \pm |2\rangle}{\sqrt{2}}$$

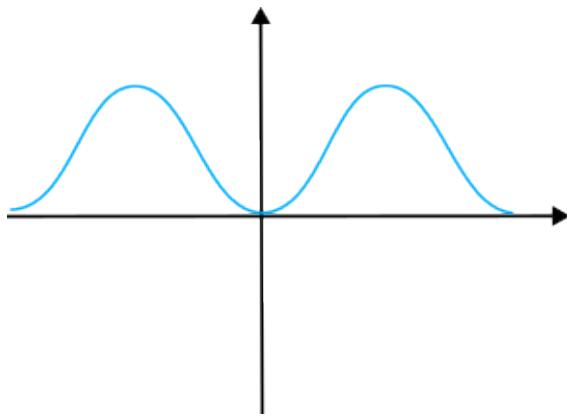


Figura 4.5: $\frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}}$

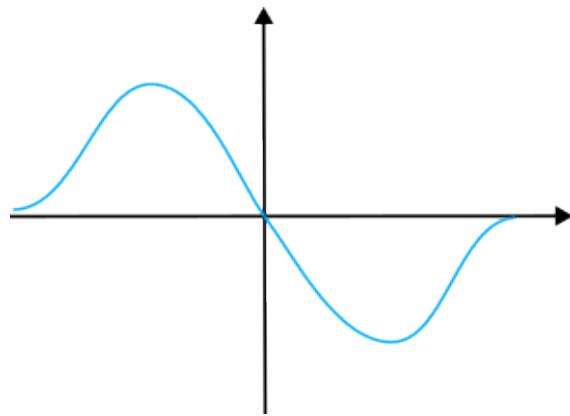


Figura 4.6: $\frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}}$

Per un moto monodimensionale gli stati fondamentali tendono ad avere il numero minore possibile di punti in cui si annullano. Dato che in $(|1\rangle - |2\rangle)/\sqrt{2}$ abbiamo uno zero della funzione d'onda ci aspettiamo che nel sistema perturbato questo coincida con lo stato eccitato.

In problemi di questo tipo la simmetria classica si rompe, in quanto è presente sia uno stato a minima energia non degenere che uno stato eccitato in cui la particella è simultaneamente presente in tutte e due le buche. Nel caso dello stato degenere la differenza è definita a meno di un fattore di fase.

4.4.6 La molecola di ammoniaca NH_3 come sistema a due stati

La molecola di ammoniaca NH_3 è composta da quattro atomi, tre di idrogeno e uno di azoto e assume la forma di un tetraedro schiacciato dove i tre atomi di idrogeno formato la base triangolare e quello di azoto la punta. La molecola può trovarsi in due stati possibili dovuti alla transizione in cui l'atomo di azoto posto in cima al tetraedro viene ruotato finendo al di sotto del piano formato dalla base triangolare con ai vertici gli atomi di idrogeno.

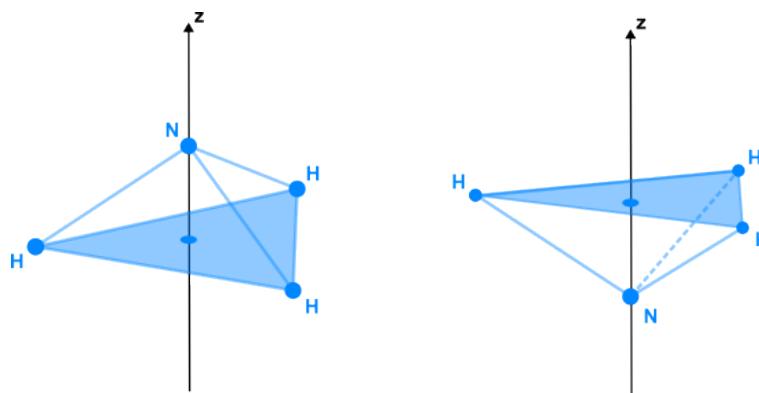
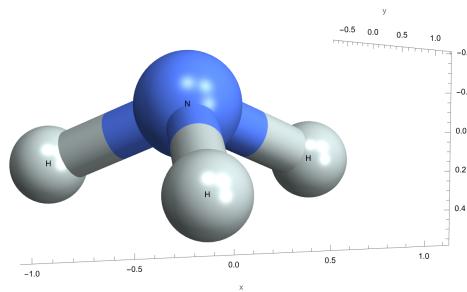


Figura 4.7: I due stati possibili della molecola di ammoniaca.

Il passaggio da uno stato all'altro può essere descritto da una rotazione della molecola. Possiamo descrivere la transizione da un punto di vista fisico considerando la rotazione della molecola attorno all'asse ortogonale alla base del tetraedro formata dall'idrogeno, con N verso l'alto, dove la direzione verso l'alto è data dalla direzione del momento angolare. Analogamente la configurazione in N è verso il basso, si ha che il basso è dato dalla direzione opposta a quella del momento angolare della molecola.

In meccanica classica i due stati possibili dell'ammoniaca sono degeneri rispetto l'energia. In meccanica quantistica se la barriera di potenziale è finita, la degenerazione dell'energia può essere spezzata. Un potenziale $V(z)$ dato da un polinomio di quarto grado rappresenta il potenziale di configurazione della molecola di ammoniaca, inoltre possiede due punti di minimo che definiamo come $\pm z_0$ e che sono separati tra loro da una barriera molto larga.

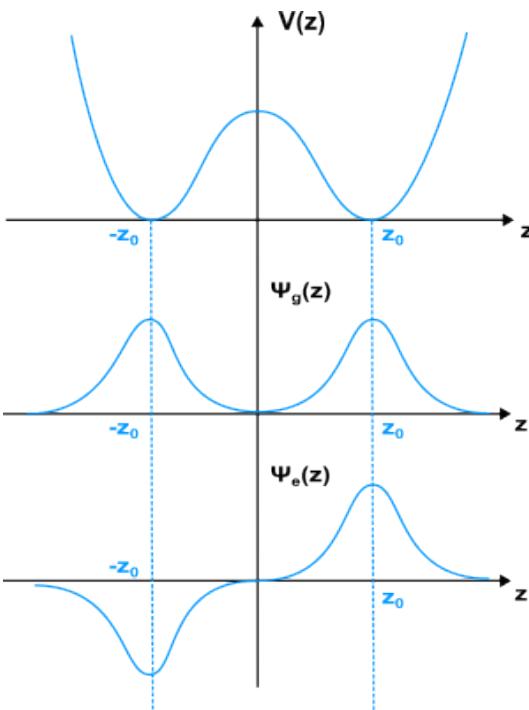


Figura 4.8: $V(z)$ rappresenta il potenziale a cui è soggetta la molecola di ammoniaca. Sono presenti due posizioni di equilibrio in senso classico $\pm z_0$. Al di sotto del potenziale sono rappresentati ψ_g che descrive lo stato fondamentale e ψ_e per il primo stato eccitato.

In un potenziale di questo tipo lo stato fondamentale, che è simmetrico, e il primo stato eccitato, che è antisimmetrico, sono quasi degeneri nell'energia quando la barriera è molto alta. Se la barriera di potenziale fosse infinita, i due possibili autostati sarebbero dati dalla funzione d'onda che descrive la posizione dell'azoto in z_0 e da quella che lo descrive nella posizione $-z_0$. Inoltre questi stati sarebbero degeneri rispetto l'energia. Nel nostro caso la barriera è larga, ma finita e quindi lo stato fondamentale è la funzione d'onda $\psi_g(z)$ rappresentata nella figura 4.8.

La funzione $\psi_g(z)$ è combinazione lineare delle funzioni di stato che identificano la molecola nei due stati fondamentali possibili localizzati in $\pm z_0$. Si ha una funzione pari, somma di due stati locali con lo stesso segno. Analogamente la funzione $\psi_e(z)$ che rappresenta il primo stato eccitato è combinazione lineare di funzioni d'onda localizzate in $\pm z_0$ e con segni discordi, infatti si ha che

$\psi_e(z)$ è una funzione dispari.

Descrizione quantitativa

Indichiamo i due stati possibili come

$$|\uparrow\rangle \quad \text{l'azoto è su} \quad |\downarrow\rangle \quad \text{l'azoto è giù}$$

Possiamo associare a $|\uparrow\rangle$ una funzione d'onda positiva localizzata in intorno di z_0 e a $|\downarrow\rangle$ una funzione d'onda sempre positiva definita in un intorno di $-z_0$. Per ipotesi supponiamo che la barriera di energia sia infinita. In questo caso i due autostati hanno come autovalore il medesimo livello di energia E_0

$$H|\uparrow\rangle = E_0|\uparrow\rangle \quad \text{e} \quad H|\downarrow\rangle = E_0|\downarrow\rangle$$

Definiamo i due stati

$$|\uparrow\rangle \equiv |1\rangle \quad \text{e} \quad |\downarrow\rangle \equiv |2\rangle$$

come elementi della base della Hamiltonina H che assume la forma di una matrice 2×2

$$H = \begin{bmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{bmatrix}$$

La possibilità di avere un effetto tunnel che permette ai due stati di comunicare è espresso dagli elementi off-diagonali della matrice della Hamiltoniana e dunque gli elementi $H_{12} = \langle 1|H|2\rangle \neq 0$. Dato che l'operatore Hamiltoniano è Hermitiano abbiamo che $H_{12} = H_{21}^*$. Per ipotesi scegliamo dei termini off-diagonali reali

$$H_{12} = H_{21} = -\Delta, \quad \Delta > 0$$

il segno negativo è per convenzione. La Hamiltoniana che tiene conto degli effetti perturbativi dati dalla comunicazione dei due stati per via di una barriera di potenziale finita è

$$H = \begin{bmatrix} E_0 & -\Delta \\ -\Delta & E_0 \end{bmatrix} = E_0 \mathbb{I} - \Delta \sigma_1$$

dove σ_1 è la matrice di Pauli. Procediamo a calcolare gli autovalori dell'operatore Hamiltoniano diagonalizzando la matrice che lo rappresenta

$$\begin{bmatrix} E_0 - \lambda & -\Delta \\ -\Delta & E_0 - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad (E_0 - \lambda)^2 = \Delta^2 \quad \Rightarrow \quad \lambda_{\pm} = E_0 \pm \Delta$$

Gli autostati corrispondenti agli autovalori sono

$$|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle), \quad E = E_0 - \Delta, \quad \text{Stato fondamentale} \quad (4.18)$$

$$|E\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle), \quad E = E_0 + \Delta, \quad \text{Stato eccitato} \quad (4.19)$$

Lo stato fondamentale $|G\rangle$ è sovrapposizione degli elementi della base con lo stesso segno, e analogamente lo stato eccitato $|E\rangle$, ma con segni opposti.

Lo stato eccitato è equivalente allo stato di spin $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle)$ che punta nella direzione $-x$, mentre lo stato fondamentale corrisponde allo stato di spin $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$ che punta nella direzione $+x$.

La differenza di energia tra i due autostati è 2Δ , che per la molecola di ammoniaca ha valore

$$2\Delta = 0.9872 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

Se poniamo la differenza di energia uguale a quella di un fotone emesso durante la transizione si ha che

$$2\Delta = \hbar\omega = h\nu \quad \rightarrow \quad \nu = 23.870 \times 10^9 \text{ Hz} = 23.870 \text{ GHz}$$

che corrisponde ad una lunghezza d'onda λ

$$\lambda = 1.2559 \text{ cm}$$

Consideriamo l'evoluzione nel tempo della molecola di ammoniaca ipotizzando che al tempo $t = 0$ si trovi nello stato $|\uparrow\rangle$. Utilizzando (4.18/19) lo stato iniziale è dato da

$$|\Psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|G\rangle + |E\rangle)$$

e applicando l'operatore di evoluzione temporale si ha che lo stato al generico tempo t è

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i(E-\Delta)t/\hbar}|G\rangle + e^{-i(E+\Delta)t/\hbar}|E\rangle)$$

che esplicitando i termini $|G\rangle$ e $|E\rangle$ abbiamo che l'equazione diventa

$$\begin{aligned} |\Psi, t\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i(E-\Delta)t/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) + e^{-i(E+\Delta)t/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \right), \\ &= \frac{1}{2} e^{-iEt/\hbar} \left(e^{i\Delta t/\hbar}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) + e^{-i\Delta t/\hbar}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \right), \\ &= e^{-iEt/\hbar} \left[\cos\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right) |\uparrow\rangle + i \sin\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right) |\downarrow\rangle \right]. \end{aligned}$$

Lo stato ottenuto dipendente dal tempo oscilla tra $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ con una frequenza angolare di $\omega = \Delta/\hbar \simeq 23 \text{ GHz}$. La probabilità che la molecola di ammoniaca si trovi nello stato con azoto $|\uparrow\rangle$ o $|\downarrow\rangle$ è data da

$$P_{\uparrow}(t) = |\langle \uparrow | \Psi, t \rangle|^2 = \cos^2\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right),$$

$$P_{\downarrow}(t) = |\langle \downarrow | \Psi, t \rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right).$$

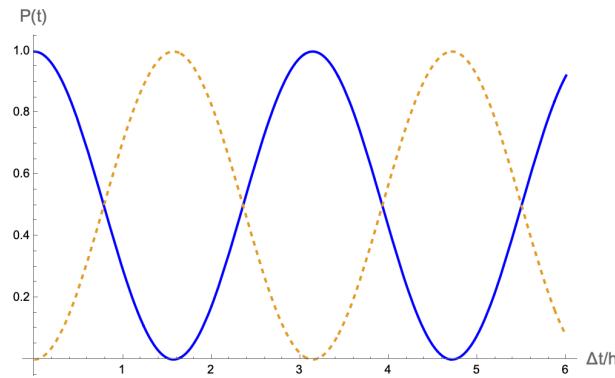
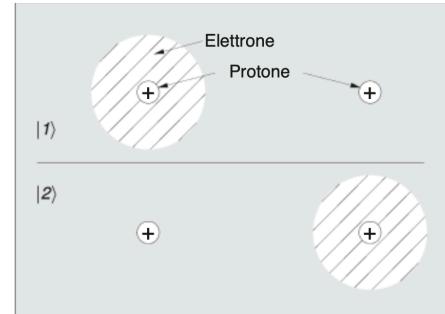


Figura 4.9: Se l'atomo di azoto si trova nello stato iniziale $|\uparrow\rangle$ al tempo $t = 0$ allora la probabilità $P_{\uparrow}(t)$ (rappresentata come linea continua) oscilla tra zero e uno. La probabilità che $P_{\downarrow}(t)$ che l'atomo di azoto si trova nello stato $|\downarrow\rangle$ è rappresentata dalle linee tratteggiate. Ovviamente $P_{\uparrow}(t) + P_{\downarrow}(t) = 1$.

4.4.7 Ione di idrogeno H_2^+ come sistema a due livelli

Una molecola d'idrogeno ionizzato è data da due protoni ed un elettrone che si muove tra di essi. Quando i due protoni sono molto distanti tra loro l'elettrone rimane vincolato ad uno dei due formando un atomo d'idrogeno al suo stato energetico più basso. Dato che i protoni presenti nel sistema sono due, si hanno due possibili configurazioni simmetriche tra loro; ovvero se etichettiamo i due protoni come A e B, avremo che nello stato $|1\rangle$ l'elettrone si lega al protone A e lascia ionizzato B, il viceversa identifica lo stato $|2\rangle$.



A prescindere in quale dei due stati il sistema si trovi, l'energia di legame tra elettrone e protone è di 13,6 eV e corrisponde all'energia necessaria a strappare l'elettrone dal protone attorno a cui orbita. Fino a quando i due protoni sono sufficientemente distanti il protone "isolato" non ha sufficiente energia per slegare dell'elettrone dall'atomo d'idrogeno.

Quanto discusso è trattato da un punto di vista classico che quindi ritiene impossibili la transizione di stato, ma da un punto di vista quantistico la probabilità di passaggio esiste anche se minima. Entrambi gli stati $|1\rangle$ e $|2\rangle$ hanno energia E_0 e quindi la Hamiltoniana che descrive il sistema è

$$\hat{H}_0 = \begin{bmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{bmatrix}$$

La possibilità di passaggio dell'elettrone da un protone all'altro introduce dei termini perturbativi $-A$ all'interno della Hamiltoniana occupando gli spazi off-diagonali di H_0 e quindi la Hamiltoniana del sistema perturbato è data da

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{bmatrix}$$

Se consideriamo i due stati possibili trascurando la possibilità che l'elettrone possa passare da uno stato all'altro questi si trovano alla medesima energia E_0 . Proprio per la possibilità di transizione di stato dell'elettrone abbiamo che i livello energetico si può separare i due livelli possibili. Maggiore sarà la separazione tra i due livelli e maggiore è la probabilità di transizione. Rispettivamente i due livelli energetici del sistema sono $E_0 + A$ e $E_0 - A$ associati agli stati

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$$

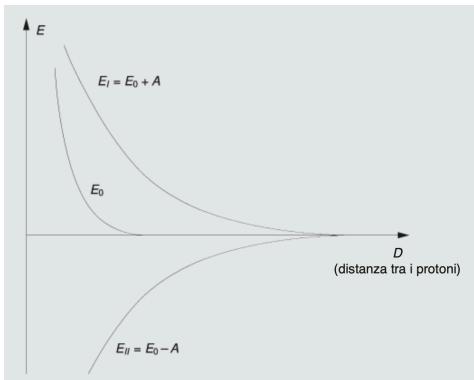
$$|II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$

Il termine A all'interno della Hamiltoniana definisce l'ampiezza di probabilità della transizione di stato dell'elettrone e questa dipende dalla distanza D tra i due protoni. Essa diminuisce esponenzialmente rispetto a D .

Di conseguenza la probabilità aumenta all'aumentare della vicinanza tra i due protoni e quindi anche la separazione dei due livelli.

Se il sistema di trova nello stato $|I\rangle$ l'energia $E_0 + A$ aumenterà al diminuire della distanza , gli effetti quantistici che descrivono l'interazione dell'elettrone con il protone "isolato" producono una forza di natura repulsiva che mantiene distanti i protoni. Partendo dalla stato $|II\rangle$ l'energia totale diminuisce quando i protoni si avvicinano e si ha una forza attrattiva tra i due protoni. In questo modo otteniamo una spiegazione delle forze di legame che tengono insieme lo ione H_2^+ .

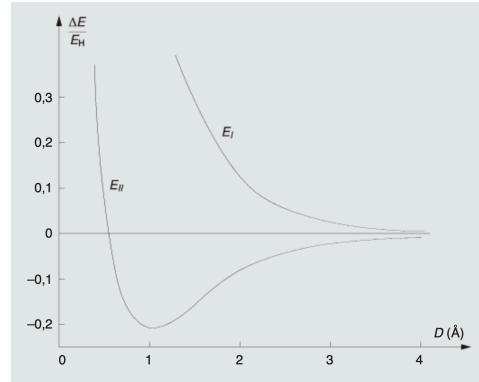
Oltre alle forze di legame dovute ai fenomeni quantistici si ha anche la presenza di una forza elettrostatica tra i due protoni, che risulta trascurabile a distanze sufficientemente grandi. Quando i due protoni sono molto vicini la forza di Coulomb influisce significativamente sul sistema e quindi fornisce un contributo energetico che deve essere incluso in E_0 . Come conseguenza si ha che le energie di E_I e E_{II} varieranno in funzione della distanza interprotonica come in figura.



Lo stato $|II\rangle$ ha un punto di minimo dell'energia e rappresenta la configurazione di equilibrio per lo ione d'idrogeno, ovvero la condizione in cui l'energia del sistema è minima. L'energia in questo punto è minore di quella di un protone e di uno ione d'idrogeno separati e il sistema è perciò legato.

Se consideriamo un sistema in cui sono presenti due oggetti differenti anziché i protoni, avremo che i due stati $|1\rangle$ e $|2\rangle$ non hanno più la medesima energia iniziale se trascuriamo la possibilità di transizione dell'elettrone, ovvero $E_1 \neq E_2$. Come conseguenza si ha uno splitting quadratico rispetto al termine perturbativo A.

Osservazione. In meccanica quantistica se si hanno delle simmetrie lo stato fondamentale è unico.



4.5 Composizione dei momenti angolari

4.5.1 Prodotto tensoriale tra ket e spazi di Hilbert

In meccanica quantistica il prodotto tensoriale è un operatore matematico che viene usato per combinare insieme spazi di Hilbert di diversa dimensione ottenendo un'unico spazio per il sistema composto. Per esempio, possiamo combinare gli spazi di Hilbert che descrivono due particelle distinte per ottenere un'unico spazio che descrive il sistema bi-particellare nel suo complesso; oppure si possono combinare momento orbital e spin di una singola particella.

Ipotizziamo di avere due particelle distinguibili prive di spin che etichettiamo come 1 e 2, i corrispettivi spazi vettoriali sono \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 . Entrambi sono spazi delle funzioni d'onda in tre dimensione che descrivono lo stato delle singole particelle

$$\mathcal{E}_1 = \{\phi(\mathbf{r}), \text{particella 1}\}$$

$$\mathcal{E}_2 = \{\chi(\mathbf{r}), \text{particella 2}\}$$

Lo spazio delle funzione d'onda che descrivono il sistema combinato a due particelle è un altro spazio, ovvero lo spazio \mathcal{E} delle funzione d'onda definite sullo spazio combinato a sei dimensioni delle configurazioni rispetto $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$\mathcal{E} = \{\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\}$$

Un caso speciale di una funzione d'onda che descrive un sistema a due particelle è quando questa è esprimibile come prodotto delle funzioni d'onda che descrivono i singoli oggetti

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2)$$

In generale ogni funzione d'onda a due particelle può essere scritta come combinazione lineare del prodotto delle funzioni d'onda che descrivono le singole particelle. Se introduciamo la base $\{u_n(\mathbf{r})\}$

per lo spazio \mathcal{E}_1 e la base $\{v_m(\mathbf{r})\}$ per \mathcal{E}_2 , allora una funzione d'onda per un sistema a due particelle può essere espressa come

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{n,m} c_{nm} u_n(\mathbf{r}_1) v_m(\mathbf{r}_2)$$

dove i termi c_{nm} sono i coefficienti di espansione. In sostanza il prodotto degli elementi della base degli spazi a singola particella formano una base per lo spazio a due particelle.

Nella costruzione della nostra funzione d'onda dello spazio \mathcal{E} possiamo desumere che \mathcal{E} sia il *prodotto tensoriale* degli spazi \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 , e quindi è esprimibile come

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$$

In senso lato, possiamo dire che lo spazio tensoriale ottenuto è lo spazio il cui span è dato dal prodotto delle funzioni d'onda dei singoli spazi costituenti.

Oltre al prodotto di spazi vettoriali, possiamo definire lo spazio tra ket. Per esempio data $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$, questa può essere scritta come

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle \otimes |\chi\rangle$$

Nella notazione fisica alcune volte l'operatore \otimes non è espresso esplicitamente e si scrive $|\psi\rangle = |\phi\rangle|\chi\rangle$.

Formalmente possiamo dire che dato lo spazio \mathcal{E}_1 la cui base è $\{|u_n\rangle\}$, e \mathcal{E}_2 con base $\{|v_m\rangle\}$. Il prodotto tensoriale $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ ha una base data da $\{|u_n\rangle \otimes |v_m\rangle\}$. Se gli spazi \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 hanno una dimensione finita, allora anche \mathcal{E} è finito dimensionale e ha dimensione

$$\dim \mathcal{E} = (\dim \mathcal{E}_1)(\dim \mathcal{E}_2)$$

Similmente se \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 hanno dimensione l'insieme \mathcal{E} è infinito dimensionale.

4.5.2 Prodotto tensoriale di operatori

Supponiamo di avere un operatore \hat{A}_1 che agisce sullo spazio vettoriale \mathcal{E}_1 e un altro operatore \hat{A}_2 che agisce su \mathcal{E}_2 e sia $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$. Possiamo definire un operatore $\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2$, la cui azione su un elemento di \mathcal{E} è data da

$$(\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2)(|\alpha\rangle_1 \otimes |\beta\rangle_2) = (\hat{A}_1|\alpha\rangle_1) \otimes (\hat{A}_2|\beta\rangle_2) \quad (4.20)$$

dove $|\alpha\rangle_1 \in \mathcal{E}_1$ e $|\beta\rangle_2 \in \mathcal{E}_2$. Dato che un qualsiasi vettore di \mathcal{E} può essere espresso come combinazione lineare del prodotto tensoriale di vettori di \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 , possiamo usare il principio di sovrapposizione per estendere l'equazione (4.20) definendo un'azione di $\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2$ su un generico elemento di \mathcal{E} .

Un caso speciale è dato quando uno dei due operatori coincide con l'identità, per sempio posto $\hat{A}_2 = \mathbb{I}$ si ha che

$$(\hat{A}_1 \otimes \mathbb{I})(|\alpha\rangle_1 \otimes |\beta\rangle_2) = (\hat{A}_1|\alpha\rangle_1) \otimes |\beta\rangle_2$$

Operatori di questo tipo che agiscono sullo spazio tensoriale \mathcal{E} , commutano sempre tra di loro

$$[\hat{A}_1 \otimes 1, 1 \otimes \mathcal{A}_2] = [\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2] = 0$$

\mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_1 commutano perchè agiscono su spazi differenti.

4.5.3 Somma di momenti angolari arbitrari

Ipotizziamo si avere due spazi vettoriali \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 su ciascuno dei quali agisce un operatore di momento angolare \mathbf{J}_1 e \mathbf{J}_2 e che soddisfano le relazioni di commutazione

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k$$

per entrambi gli spazi vettoriali è definita una base standard $\{|k_i, j_i, m_i\rangle\}$. Definiamo con $\mathcal{E}_{1_{k_1j_1}}$ e $\mathcal{E}_{2_{k_2j_2}}$ i sottospazi vettoriali irriducibili di rispettivamente \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 , il cui span è definito dagli elementi della base standard per k_i e j_i fissati. Ciascuno di questi sottospazi ha dimensione $(2j_i + 1)$ e sono ortogonali tra loro, di conseguenza possiamo esprimere gli spazi \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 come loro somma diretta

$$\mathcal{E}_1 = \sum_{k_1j_1} \oplus \mathcal{E}_{1_{k_1j_1}}$$

$$\mathcal{E}_2 = \sum_{k_2j_2} \oplus \mathcal{E}_{2_{k_2j_2}}$$

Costruiamo lo spazio tensoriale $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ e definiamo il momento angolare totale come un operatore agente su \mathcal{E}

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes \mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$$

dove l'espressione finale è in una notazione convenzionale. Notare che per quanto definito nella sezione precedente gli operatori \mathbf{J}_1 e \mathbf{J}_2 commutano tra di loro

$$[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] = 0$$

dato che agiscono su spazi differenti. Analogamente ai singoli spazi costituenti che possono essere scritti come somma diretta di sottospazi ortogonali, anche lo spazio tensoriale \mathcal{E} ottenuto può essere decomposto in somma diretta di sottospazi irriducibili, ciascuno caratterizzato da valori di j . Quindi abbiamo che per \mathcal{E} esiste una base standard $|k, j, m\rangle$. Il problema della somma dei momenti angolari consiste nel trovare i valori di j possibili per lo spazio \mathcal{E} e la loro molteplicità, insieme al determinare un metodo per costruire la base standard $|k, j, m\rangle$.

4.5.4 Riduzione del problema

Per risolvere il problema è sufficiente considerare il caso in cui \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 consistono in un singolo sottospazio irriducibile, ovvero fissiamo k_i e j_i . Possiamo partire da questa assunzione in quanto lo spazio prodotto \mathcal{E} è somma diretta del prodotto tensoriale dei sottospazi irriducibili $\mathcal{E}_{1_{k_1j_1}}$ e $\mathcal{E}_{2_{k_2j_2}}$,

e prodotti tensoriali ottenuti possono essere analizzati uno alla volta. Dunque

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 = \sum_{\substack{k_1, j_1 \\ k_2, j_2}} \oplus (\mathcal{E}_{1_{k_1 j_1}} \otimes \mathcal{E}_{2_{k_2 j_2}})$$

Dunque in quanto segue restringeremo \mathcal{E}_1 ad uno dei suoi sottospazi $\mathcal{E}_{1_{k_1 j_1}}$ e \mathcal{E}_2 ad uno dei sottospazi $\mathcal{E}_{2_{k_2 j_2}}$, e quindi $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ si riduce ad uno solo degli elementi dei termini della sommatoria in (4.21).

Lo spazio ristretto $\tilde{\mathcal{E}}_1$ e $\tilde{\mathcal{E}}_2$ avranno rispettivamente dimensione $(2j_1 + 1)$ e $(2j_2 + 1)$, e con basi $\{|j_1 m_1\rangle\}$ e $\{|j_2 m_2\rangle\}$. Gli indici k_1 e k_2 li possiamo tralasciare in quanto consideriamo un solo sottospazio irriducibile. Analogamente j_1 e j_2 sono fissati e caratterizzano i sottospazi $\tilde{\mathcal{E}}_1$ e $\tilde{\mathcal{E}}_2$. Lo spazio $\tilde{\mathcal{E}}$ ha dimensione

$$\dim \tilde{\mathcal{E}} = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

In questo caso in cui ci siamo ristretti ai singoli sottospazi di \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 il problema della somma dei momenti angolari si riduce a determinare i valori che j può assumere sullo spazio tensore $\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{\mathcal{E}}_1 \otimes \tilde{\mathcal{E}}_2$ e con quale molteplicità rispetto ai parametri j_1 e j_2 , inoltre si vuole sempre determinare un metodo efficace per costruire la base di $\tilde{\mathcal{E}}$.

4.5.5 Base in $\tilde{\mathcal{E}}$

Gli elementi della base standard di $\tilde{\mathcal{E}}_1$, dati da $|j_1 m_1\rangle$ sono autovettori degli operatori J_1^2 e J_{1z} con autovalori $j_1(j_1 + 1)\hbar^2$ e $m_1\hbar$ rispettivamente, analogamente per lo spazio $\tilde{\mathcal{E}}_2$ gli elementi della sua base standard $|j_2 m_2\rangle$. Il prodotto tensoriale degli elementi delle basi formano una base dello spazio $\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{\mathcal{E}}_1 \otimes \tilde{\mathcal{E}}_2$. Gli elementi della base $\tilde{\mathcal{E}}$ li indichiamo come

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$$

dove $m_1 = -j_1, \dots, j_1$ e $m_2 = -j_2, \dots, j_2$. La base $\{|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle\}$ di $\tilde{\mathcal{E}}$ prende il nome di *base del prodotto tensoriale*. La base standard rispetto a $\tilde{\mathcal{E}}$ indica con $\{|jm\rangle\}$ prende il nome di *base legata*. Siamo interessati nel costruire la matrice unitaria che collega gli elementi della base legata a quella del prodotto tensoriale.

4.5.6 Valori permessi di j e m

I ket della base standard di $\tilde{\mathcal{E}}$, $|jm\rangle$, sono autovettori dell'operatore $J^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2$ e $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ con autovalori associati $j(j + 1)\hbar^2$ e $m\hbar$. Vogliamo determinare quali valori possono assumere j e m .

Per farlo determiniamo gli autostati di J_z . Questi corrispondono ai vettori della base di prodotto tensoriale con autovalori associati $(m_1 + m_2)\hbar$:

$$J_z |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = (J_{1z} + J_{2z}) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = m\hbar |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$$

e quindi abbiamo che

$$m = m_1 + m_2$$

Lo spettro di J_z ha un range che va dal valore massimo di $m_1 + m_2$, che è $j_1 + j_2$, al suo valore di minimo dato da $-(j_1 + j_2)$.

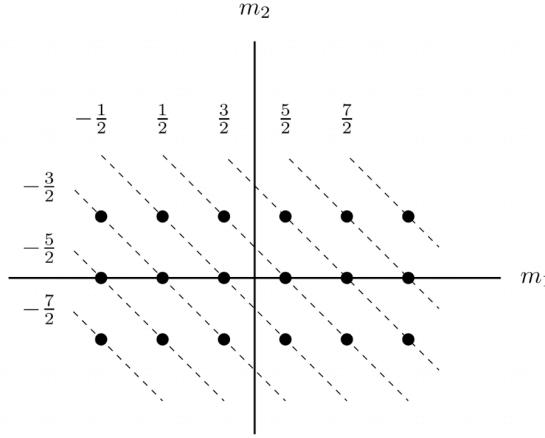


Figura 4.10: Ogni punto in figura rappresenta i vettori della base di prodotto tensoriale $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$. Le linee tratteggiate rappresentano la condizione al contorno $m = m_1 + m_2$.

Gli autovettori di J_z sono in generale degeneri. Se prendiamo $j_1 = 5/2$ e $j_2 = 1$, avremo che la dimensione di $\tilde{\mathcal{E}}_1$ è $(2j_1 + 1) = 6$ e quella di $\tilde{\mathcal{E}}_2$ è $(2j_2 + 1) = 3$. Di conseguenza essendo gli spazi finto dimensionali la dimensione dello spazio di prodotto tensoriale $\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{\mathcal{E}}_1 \otimes \tilde{\mathcal{E}}_2$ è data da $6 \times 3 = 18$. È utile definire un grafico come in figura 4.10 rispetto al piano $m_1 - m_2$ degli elementi della base di prodotto tensoriale, disegnando un punto per ogni valore di m_1 e m_2 permesso. Le linee tratteggiate passate per i punti in figura definiscono il numero di ket della base di prodotto tensoriale con determinato valore m ; in figura osserviamo che per ciascuna valore di m la degenerazione degli stati varia da uno a tre, come riassunto nella seguente tabella.

m	$g(m)$	$j = \frac{7}{2}$	$j = \frac{5}{2}$	$j = \frac{3}{2}$
$\frac{7}{2}$	1	1		
$\frac{5}{2}$	2	1	1	
$\frac{3}{2}$	3	1	1	1
$\frac{1}{2}$	3	1	1	1
$-\frac{1}{2}$	3	1	1	1
$-\frac{3}{2}$	3	1	1	1
$-\frac{5}{2}$	2	1	1	
$-\frac{7}{2}$	1	1		
Total	18	8	6	4

Figura 4.11: La prima colonna è data dai valori possibili del numero quantio m dell'operatore J_z ; la seconda colonna $g(m)$ definisce la degenerazione rispetto ad m ; le colonne 3 e 4 descrivono il numero di elementi per ciascun vettore $|jm\rangle$ della base standard con i valori j e m dati.

Prendiamo in considerazione lo spazio di dimensione 2 corrispondente al numero quantico $5/2$. Questo spazio ha come span i vettori della base di prodotto tensoriale per cui $(m_1, m_2) = (5/2, 0)$ e $(3/2, 1)$. Di conseguenza il vettore $|\frac{7}{2}\frac{5}{2}\rangle$ della base standard appartiene a tale spazio. Consideriamo un ket generico $|x\rangle$ ortogonale a $|\frac{7}{2}\frac{5}{2}\rangle$. Sicuramente $|x\rangle$ è autovettore di J_z con autovalore $5/2$ e quindi è anche autostato di J^2 . Qual è il valore di j ? Certamente non possiamo avere $j < 5/2$, dato che verrebbe violata la condizione $m \leq j$. Tantomeno $j > 5/2$ poiché se avessimo $j = 7/2$, per esempio, per lo stato $|x\rangle$, si otterrebbero due stati linearmente indipendenti entrambi con $m = 5/2$ e $j = 7/2$. Se applichiamo l'operatore J_+ su entrambi gli stati abbiamo due stati linearmente indipendenti con $m = 7/2$ e $j = 7/2$. Il problema che come vediamo dalla tabella esiste un solo stato $m = 7/2$ e quindi l'unico caso è che $j = 5/2$ per lo stato $|x\rangle$ e quindi coincide al ket $|\frac{5}{2}\frac{5}{2}\rangle$ della base standard. Applicando l'operatore di abbassamento J_- otteniamo tutti e 6 i vettori $|\frac{5}{2}m\rangle$, indicati nella quarta colonna della tabella. Applichiamo la medesima procedura per lo spazio di dimensione 3 corrispondente a $m = 3/2$, e otteniamo quattro vettori $|\frac{3}{2}m\rangle$ della base standard.

Lo spazio di prodotto tensoriale $\tilde{\mathcal{E}}$ è somma diretta dei tre spazi irriducibili dati da $j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ e $\frac{7}{2}$ e ciascuno di questi j ha molteplicità uno. Tale risultato si riassume nella notazione

$$\frac{5}{2} \otimes 1 = \frac{3}{2} \oplus \frac{5}{2} \oplus \frac{7}{2}$$

che corrisponde ad una dimensione

$$18 = 6 \times 3 = 4 + 6 + 8$$

Utilizzando diagrammi di questo tipo diventa più semplice definire il caso generale in cui si combinano momenti angolari arbitrari j_1 e j_2 . Il risultato è

$$j_1 \otimes j_2 = |j_1 - j_2| \oplus |j_1 - j_2| + 1 \oplus \dots \oplus j_1 + j_2$$

di conseguenza i valori di j in $j_1 \otimes j_2$ variano in un range a valori discreti con un minimo dato da $|j_1 - j_2|$ ad un massimo di $j_1 + j_2$. Ciascun valore di j è assunto una sola volta. Dato che la dimensione dei sottospazi si somma fino a coincidere con la dimensione dello spazio di prodotto tensoriale si ha l'identità

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

4.5.7 Accenno sui Coefficienti di Clebsch-Gordan

Per lo spazio di prodotto tensoriale $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ abbiamo due basi, una è quella dello spazio di prodotto tensoriale $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ con $-j_1 \leq m_1 \leq j_1$ e $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$, e l'altra è la base standard $|jm\rangle$ con $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ e $-j \leq m \leq j$. Le due basi sono connesse tra loro da una matrice unitaria, le cui componenti sono il prodotto scalare dei vettori di una base con i vettori dell'altra. Si ha quindi

$$|jm\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle$$

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-j}^j |jm\rangle \langle jm| j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$$

I coefficienti dell'espansione $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle$ o $\langle jm | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$ sono chiamati *coefficienti di Clebsch-Gordan*. Di solito il loro valore è tabulato.

4.5.8 Esempio: particelle di spin 1/2

Consideriamo un sistema in cui sono presenti due particelle con $j_1 = 1/2$ e $j_2 = 1/2$ di conseguenza $m_1 = \pm 1/2$ e $m_2 = \pm 1/2$. Definiamo \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 gli spazi vettoriale che descrivono lo stato delle singole particelle che hanno dimensione 2 e sono costituiti dai vettori $\{|+\rangle_1, |-\rangle_1\}$ e $\{|+\rangle_2, |-\rangle_2\}$. Lo spazio vettoriale che descrive il sistema nel suo complesso è dato da $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ e ha dimensione 4, la base del prodotto tensoriale è data dagli elementi $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ e che per comodità i singoli elementi indichiamo come $\{|++, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$. Per quanto discusso nelle precedenti sezioni i valori che può assumere j sono $j = 0, 1$ e $m = -1, 0, 1$ per gli elementi della base standard $\{|jm\rangle\}$. I valori possibili sono espressi nella seguente tabella

(m_1, m_2)	$ jm\rangle$	$m = m_1 + m_2$
$ ++\rangle$	$ 11\rangle$	1
$ +-\rangle, -\rangle$	$ 10\rangle, 00\rangle$	0
$ --\rangle$	$ 1-1\rangle$	-1

Osserviamo che applicando l'operatore di abbassamento J_- sugli elementi della matrice standard si ha che

$$|11\rangle \rightarrow |10\rangle \rightarrow |1-1\rangle$$

deduciamo quindi che questi elementi della base sono legati tra loro. Dall'espressione

$$J_- = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |jm-1\rangle$$

deduciamo che

$$J_- |11\rangle = \hbar \sqrt{2} |10\rangle$$

e quindi possiamo esprimere

$$|10\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} (J_- |11\rangle) = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} (J_-^{(1)} + J_-^{(2)}) |++\rangle$$

gli operatori $J_-^{(1)}$ e $J_-^{(2)}$ agiscono sugli elementi della base del prodotto tensoriale nel seguente modo

$$J_-^{(k)} |+\rangle = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 1 \right)} |-\rangle = \hbar |-\rangle$$

e quindi possiamo esprimere $|10\rangle$ rispetto agli elementi della base del prodotto tensoriale come

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

Analogamente abbiamo che

$$|11\rangle = |++\rangle \quad \text{e} \quad |1-1\rangle = |--\rangle$$

gli stati così determinati sono per $j = 1$. Per $j = 0$ abbiamo un unico stato dato da

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

I tre stati per $j = 1$ vengono definiti *tripletto* mentre per $j = 0$ lo stato viene definito *singuletto*.

4.6 Particelle identiche

Due particelle si definiscono *identiche* se le loro proprietà intrinseche (massa, spin, carica, momento magnetico, ecc...) sono gli stessi e quindi nessun esperimento permette di distinguerle. Certamente due particelle identiche possono avere diverse quantità di moto, energia e momento angolare. Per esempio tutti i gli elettroni sono identici, come anche protoni, neutrini e atomi d'idrogeno.

4.6.1 Particelle identiche in meccanica classica

In meccanica classica possiamo etichettare due particelle e seguirne l'evoluzione dinamica. Ipotizziamo di avere due casi possibili

1. Caso 1: Risolviamo la dinamica e troviamo

$$\mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}(t) \quad \text{con} \quad \mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}_0$$

$$\mathbf{r}_2(t) = \mathbf{r}'(t) \quad \text{con} \quad \mathbf{r}'(t_0) = \mathbf{r}'_0$$

2. Caso 2: Dato che le particelle sono identiche anche le rispettive Hamiltoniana coincidono

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = H(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$$

in questo caso quando si risolve per

$$\mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}(t) \quad \text{con} \quad \mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}_0$$

$$\mathbf{r}_2(t) = \mathbf{r}'(t) \quad \text{con} \quad \mathbf{r}'(t_0) = \mathbf{r}'_0$$

Le due descrizioni ottenute sono equivalenti tra loro. Di conseguenza i risultati ottenuti per la descrizione del sistema sono indipendenti dal modo in cui indichiamo la particella, è la possibilità di determinare lo stato dinamico della particella che ci permette di identifierle come se fossero distinte tra loro.

4.6.2 Particelle identiche in meccanica quantistica

In meccanica quantistica non è possibile determinare le due particelle in modo distinto, dato che la misurazione perturba il sistema. Ovvero consideriamo il seguente esempio:

Ipotizziamo di avere due particelle di spin 1/2 rispettivamente ciascuna appartiene ad uno spazio vettoriale \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 di dimensione 2 i cui elementi sono $\{|+\rangle_{(1)}, |-\rangle_{(2)}\}$ e $\{|+\rangle_{(2)}, |-\rangle_{(2)}\}$. Il sistema complessivo è descritto dallo spazio di prodotto tensoriale tra i sistemi delle singole particelle $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$, che ha dimensione 4 e la sua base di prodotto tensoriale è formata dal prodotto tensoriale degli elementi delle basi dei sottospazi. Se vogliamo descrivere lo stato di spin del sistema a due particelle, essendo le particelle identiche, abbiamo due stati possibili

$$|+\rangle_{(1)} \otimes |-\rangle_{(2)} \quad \text{o} \quad |-\rangle_{(1)} \otimes |+\rangle_{(2)}$$

che descrivono la medesima configurazione e quindi si ha un indeterminazione sullo stato del sistema. Anche se consideriamo i due stati equivalenti l'ambiguità non viene risolta. Se i due stati fossero equivalenti tra loro dovremmo considerare che anche gli stati

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle \otimes |-\rangle + \beta|-\rangle \otimes |+\rangle$$

con $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ sono equivalenti. Questa ambiguità presente nella descrizione dei sistemi a particelle identiche prende il nome di *degenerazione di scambio*.

Per esempio se volessimo calcolare la probabilità che le particelle si trovino nello stato

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_{(1)} + |-\rangle_{(1)}) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_{(2)} + |-\rangle_{(2)}) = \\ &= \frac{1}{2} (|+\rangle_{(1)} \otimes |+\rangle_{(2)} + |+\rangle_{(1)} \otimes |-\rangle_{(2)} + |-\rangle_{(1)} \otimes |+\rangle_{(2)} + |-\rangle_{(1)} \otimes |-\rangle_{(2)}) \end{aligned}$$

e la probabilità è

$$|\langle \psi_0 | \psi \rangle|^2 = \left| \frac{1}{2}(\alpha + \beta) \right|^2$$

di conseguenza si ha un'enorme ambiguità dato che i valori scelti per α e β determinano la probabilità.

4.6.3 Postulato d'indistinguibilità

In un sistema con N particelle identiche gli stati che fisicamente sono realizzabili non sono arbitrari, ma si suddividono in completamente simmetrici rispetto allo scambio e in questo caso le particelle vengono definite *bosoni* oppure sono completamente antisimmetrici rispetto allo scambio e le particelle vengono definite *fermioni*.

$$\frac{|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle + |\phi\rangle \otimes |\psi\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{Bosoni}$$

$$\frac{|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle - |\phi\rangle \otimes |\psi\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{Fermioni}$$

1. Il postulato descrive il comportamento statistico dei bosoni e dei fermioni.
2. Il teorema della statistica dello spin della teoria quantistica dei campi dimostra che i bosoni sono particelle con spin intero(0,1,2,...) mentre i fermioni sono particelle con spin semi-intero (1/2,3/2,...).
3. il postulato d'indistinguibilità risolve il problema della degenerazione di scambio.

4.6.4 Atomo di Elio

La Hamiltoniana che descrive il modello dell'atomo di Elio è

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

dove

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2\mu} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}$$

La Hamiltoniana è simmetrica rispetto alle permutazione di indice 1 e 2 che identificano i due elettroni. In questo caso dato che i due elettroni sono particelle identiche non ha rilevanza su quale delle due si applicano le etichette.

La condizione di simmetria è data da

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1)$$

Supponiamo che

$$\hat{H}(1, 2)\psi(1, 2) = E_{12}\psi(1, 2)$$

scambiando le etichette si ha

$$\hat{H}(2, 1)\psi(2, 1) = E_{21}\psi(2, 1)$$

Utilizzando la condizione di simmetria possiamo scrivere che

$$\hat{H}(1, 2)\psi(2, 1) = E_{21}\psi(2, 1)$$

e quindi possiamo concludere che $\psi(1, 2)$ e $\psi(2, 1)$ sono autofunzioni che hanno il medesimo autovalore $E = E_{12} = E_{21}$ come anche una loro qualsiasi combinazione lineare. In particolare la funzione d'onda normalizzata sia simmetrica che antisimmetrica

$$|\psi\rangle_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1, 2) \pm \psi(2, 1)]$$

sono autofunzioni con autovalore.

Se introduciamo un operatore di scambio delle particelle P_{12} , che agisce nel seguente modo

$$P_{12}\psi(1, 2) = \psi(1, 2)$$

CAPITOLO 4. SPIN, MOMENTO ANGOLARE E PARTICELLE IDENTICHE

e quindi le combinazioni simmetriche e antisimmetriche sono autofunzione di P_{12} con autovalori ± 1

$$P_{12}|\psi\rangle_{\pm} = \pm|\psi\rangle_{\pm}$$

Dato che $|\psi\rangle_{\pm}$ sono contemporaneamente sia autofunzioni di \hat{H} che di P_{12} si ha che $[H, P_{12}] = 0$ e quindi la simmetria delle funzioni d'onda è una costante del moto.

Funzione d'onda per un sistema a due elettroni

Per un sistema a due elettroni (ovvero particelle con spin 1/2) abbiamo visto che gli stati rispetto alla base standard dello spazio tensoriale sono dati dalla tripletta

$$|11\rangle = |+++ \rangle$$

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

$$|1-1\rangle = |--\rangle$$

e il singoletto

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

Gli stati appartenenti alla tripletta sono *simmetrici* rispetto all'operatore di scambio P_{12} , mentre il singoletto è *antisimmetrico*. Siccome dobbiamo bisogno che per delle particelle fermioniche le funzioni d'onda che ne rappresentano gli stati devono essere antisimmetriche rispetto allo scambio, di conseguenza la funzione d'onda che descrive lo stato del sistema a due elettroni deve avere una forma generale

$$\Psi(1, 2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \chi_s$$

dove χ_s è un placeholder che identifica uno degli elementi della base standard. In generale possiamo avere le seguenti combinazioni affinchè lo stato Ψ sia antisimmetrico.

	simmetria di χ_s	simmetria di ψ	simmetria di Ψ
$s = 0$ (singoletto)	a	s	a
$s = 1$ (tripletta)	s	a	a

La funzione d'onda ψ che descrive la parte spaziale dello stato è *antisimmetria* se i due elettroni si trovano in uno degli stati della tripletta dello spin, ma è *simmetrica* se invece il loro stato coincide con il singoletto.

Stati dell'atomo di Elio

Ipotizziamo di trascurare per il momento lo spin degli elettroni e la loro interazione repulsiva Coulombiana. In sostanza consideriamo un sistema in cui i due elettroni si muovono indipendente all'interno del campo elettrico del nucleo. La Hamiltonia del sistema si riduce a

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \text{dove} \quad \hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2\mu} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}$$

Sappiamo già che le autofunzioni e gli autovalori di \hat{H}_1 e \hat{H}_2 sono dati da

$$\hat{H}_1 \varphi_{n_1 l_1 m_1} = E_{n_1} \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)$$

$$\hat{H}_2 \varphi_{n_2 l_2 m_2} = E_{n_2} \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2)$$

di conseguenza è facile vedere che le autofunzioni di \hat{H} non sono altro che il prodotto delle autofunzioni delle Hamiltonia che descrivono il sistema a singolo elettrone

$$\begin{aligned} \hat{H} \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) &\equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= (E_{n_1} + E_{n_2}) \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \equiv E_n \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Dunque gli autovalore dell'energia sono

$$E_n = E_{n_1} + E_{n_2} \quad \text{dove} \quad E_{n_i} = -\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n_i^2}$$

Stato fondamentale

In questo modello basilare l'energia di stato fondamentale è data da

$$E_{n=1} = E_{n_1=1} + E_{n_2=1} = 2E_{n_1=1}$$

Posto $Z = 2$ nella formula di Bohr dell'energia abbiamo che lo stato fondamentale del sistema complessivo è di

$$E_1 = 8 \times (-13.6 \text{ eV}) = -108.8 \text{ eV}$$

decisamente maggiore rispetto al valore che si trova sperimentalmente di -78.957 eV .

La funzione d'onda che descrive la parte spaziale dello stato fondamentale è data da $n_1 = n_2 = 1$ e $l_1 = l_2 = m_1 = m_2 = 0$, ovvero

$$\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)$$

Se ora consideriamo lo spin all'interno del nostro modello, la funzione d'onda che descrive il sistema deve contenere anche una parte che descrive lo spin, inoltre deve avere il corretto tipo di simmetria in base alla tipologia delle particelle identiche, che nel nostro caso sono fermioni. Dato che la funzione d'onda ottenuta è *simmetrica* possiamo combinarla solo con una funzione d'onda *antisimmetrica* e quindi con il singoletto della funzione di spin. Quindi la funzione d'onda che descrive il sistema a 2-elettroni è

$$|\Psi\rangle_0 = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) |00\rangle = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

Dato che $l_1 = l_2 = 0$ il numero quantico associato al momento angolare orbitale nella configurazione di stato fondamentale è $l = l_1 + l_2 = 0$. Come conseguenza nello stato fondamentale non si ha né momento angolare orbitale e nè spin.

Primo stato eccitato

Il primo stato eccitato corrisponde ad uno dei due elettroni che si sposta dallo stato 2s a 2p, mentre uno rimane nello stato 1s. La configurazione elettronica così ottenuta è denotata come (1s)(2s) e (1s)(2p). In questo caso l'energia è degenera per via del fatto che $E_i \sim 1/n_i^2$ ed inoltre è possibile costruire delle funzione d'onda che sono sia *simmetriche* che *antisimmetriche* date da

$$\Psi^{singotto}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_1))|00\rangle$$

$$\Psi^{tripletta}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_1))\chi_{1,m_s}$$

4.6.5 Principio di esclusione di Pauli

I risultati che abbiamo ottenuto dalla trattazione dell'atomo di elio, conducono a un risultato più generale del principio d'indeterminabilità (o del teorema della statistica di spin) dato dal *principio di esclusione di Pauli* che afferma

Due fermioni non possono possedere lo stesso stato quantistico

Per esempio:

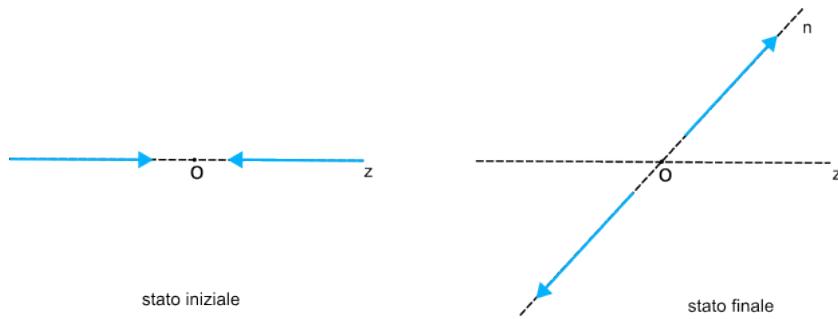
1. Nello stato fondamentale abbiamo visto che entrambi gli elettroni hanno $n = 1$ e $l = m_l = 0$ e si trovano nello stato 1s, entrambi appartengono ad uno stato di spin dato dal singotto, il che vuol dire che se uno elettrone ha spin α l'altro deve avere spin β . I due elettroni non possono avere gli stessi numeri quantistici; se entrambi avessero lo stesso stato di spin, lo stato di spin del sistema a 2-elettroni dovrebbe appartenere al triploetto degli stati e non soddisfarebbe il principio d'indeterminabilità;
2. In ogni stato eccitato, entrambi gli elettroni possono avere lo stesso spin α , corrispondente allo stato delle triplettate, ma la funzione d'onda che descrive la parte spaziale è obbligatoriamente *antisimmetrica*, quindi i numeri quantici n, l e m_l devono essere differenti tra i due elettroni altrimenti la funzione d'onda spaziale sarebbe nulla.

Per bosoni non esistono restrizioni e un numero qualsiasi di essi può occupare lo stesso stato quantico.

4.6.6 Esempio: Problema dello scattering

Consideriamo un sistema in cui si hanno delle collisioni elastiche rispetto al riferimento del centro di massa. A differenza del caso dell'atomo di elio nella discussione del sistema dovremo considerare l'evoluzione del sistema nel tempo partendo da uno stato $|\psi_i\rangle$ a quando effettuiamo la misura in un tempo t .

Nello stato iniziale come in figura il sistema è data da due particelle identiche con quantità di moto eguali e contrarie. Scegliamo l'asse Ox come direzione dei momenti e li identifichiamo con un modulo p . Rispettivamente le due particelle hanno momenti $|p\mathbf{e}_x\rangle$ e $| - p\mathbf{e}_x\rangle$.



Dato che le particelle sono identiche il sistema può trovarsi in due stati possibili $|p\mathbf{e}_x\rangle \otimes | - p\mathbf{e}_x\rangle$ oppure $| - p\mathbf{e}_x\rangle \otimes |p\mathbf{e}_x\rangle$ e quindi lo stato iniziale che descrive il sistema ha bisogno di essere simmetrizzato o antisimmetrizzato, ovvero

$$|\psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p\mathbf{e}_x\rangle \otimes | - p\mathbf{e}_x\rangle + \varepsilon| - p\mathbf{e}_x\rangle \otimes |p\mathbf{e}_x\rangle)$$

dove il termine

$$\varepsilon = \begin{cases} 1 & \text{bosoni} \\ -1 & \text{fermioni} \\ 0 & \text{particelle diverse} \end{cases}$$

Il sistema è descritto da una Hamiltoniana per un sistema formato da due particelle libere

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + \frac{q^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

invariante rispetto all'operatore di scambio P_{12} . Dato l'operatore di evoluzione temporale $U(t) = e^{i/\hbar \hat{H} t}$, abbiamo che lo stato del sistema al tempo t è dato da

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi_i\rangle$$

Dato che la Hamiltoniana è simmetrica abbiamo che l'operatore di evoluzione commuta con l'operatore di scambio P_{12}

$$[U, P_{12}] = 0$$

Calcoliamo ora l'ampiezza di probabilità che le particelle dopo la collisione siano scatterate lungo l'asse Oz con versi opposti rispetto al versore \mathbf{n} . Denotiamo lo stato finale del sistema come

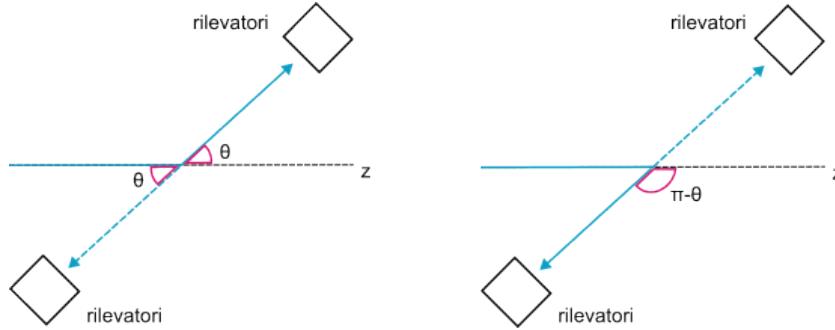
$$|\psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p\mathbf{n}\rangle \otimes | - p\mathbf{n}\rangle + \varepsilon| - p\mathbf{n}\rangle \otimes |p\mathbf{n}\rangle)$$

L'ampiezza di probabilità cercata è dunque data da

$$\langle \psi_f | U(t) | \psi_i \rangle =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle p\mathbf{n}, -p\mathbf{n} | U | -p\mathbf{e}_x, p\mathbf{e}_x \rangle + \varepsilon^2 \langle -p\mathbf{n}, p\mathbf{n} | U | -p\mathbf{e}_x, p\mathbf{e}_x \rangle + \varepsilon \langle -p\mathbf{n}, p\mathbf{n} | U | p\mathbf{e}_x, -p\mathbf{e}_x \rangle + \dots)$$

$$+\varepsilon \langle -p\mathbf{n}, p\mathbf{n} | U | p\mathbf{e}_x, -p\mathbf{e}_x \rangle = \underbrace{\langle p\mathbf{n}, -p\mathbf{n} | U | p\mathbf{e}_x, -p\mathbf{e}_x \rangle}_{f(\theta)} + \varepsilon \underbrace{\langle -p\mathbf{n}, p\mathbf{n} | U | p\mathbf{e}_x, -p\mathbf{e}_x \rangle}_{f(\pi-\theta)} \quad (4.21)$$



Il primo termine dell'espressione (4.21) rappresenta la particella che finisce nel rilevatore in alto, mentre il secondo termine definisce la particella nel secondo rilevatore in basso, inoltre prende il nome di *termine di scambio*.

La probabilità è data da

$$P = |\langle \psi_f | U | \psi_i \rangle|^2 = |f(\theta) + \varepsilon f(\pi - \theta)|^2$$

che distingue sperimentalmente gli scattering tra fermioni o bosoni. Per esempio se prendiamo $\theta = \pi/2$ si ha che

Particella	ε	Probabilità
Bosoni	1	$4 f(\pi/2) ^2$
Fermioni	-1	0
Diverse	0	$2 f(\pi/2) ^2$

Nel caso dei fermioni non è presente scattering (questo è un risultato approssimato perché la realtà è molto più complicata).

4.7 Esercizi ed Esempi

4.7.1 Esercizio 1

Date due particelle legate da un potenziale d'interazione

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2}m\omega^2(5x_1^2 + 5x_2^2 + 8x_1x_2)$$

Determinare

1. Livelli di energia e degenerazione
2. Valore medio di $x_1^2 - x_2^2$ e $(x_1 - x_2)^4$ per lo stato fondamentale

Dimostrazione. 1) Il potenziale dato dal problema coincide con quello di un oscillatore armonico accoppiato, dobbiamo riscriverlo come una Hamiltoniana separabile, per farlo diagonalizziamo la matrice associata

$$V \simeq [x_1, x_2] \underbrace{\begin{bmatrix} 5 & 4 \\ 4 & 5 \end{bmatrix}}_{=U} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

Calcoliamo il polinomio caratteristico $P(\lambda) = \det(U - \lambda I) = 0$ che ha come soluzione $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_2 = 9$ e i cui autovalori associati sono

$$\mathbf{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

di conseguenza possiamo riscrivere il potenziale come

$$V = \underbrace{\mathbf{x} R^T}_{\mathbf{x}'} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 9 \end{bmatrix} \underbrace{R \mathbf{x}}_{\mathbf{x}'}$$

dove

$$R = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad R^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

quindi

$$\begin{cases} x'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \\ x'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \end{cases}$$

Il potenziale rispetto alla nuova base è dato da

$$V' = \frac{1}{2}m\omega^2[x'^2_1 + 9x'^2_2]$$

Per i singoli sottoinsiemi si ha $\omega_1 = \omega$ e $\omega_2 = 3\omega$.

Separando la Hamiltoniana per sottoinsiemi abbiamo che i livelli di energia sono:

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$$

ovvero sono somma delle energie dei singoli sistemi, inoltre gli autovalori sono dati da

$$|n_1, n_2\rangle = \varphi_{n_1}(x'_1)\varphi_{n_2}(x'_2) = \varphi_{n_1 n_2}(x'_1, x'_2)$$

Gli autovalori associati ai singoli sistemi sono

$$E_{n_1} = \hbar\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(n_1 + \frac{1}{2}\omega \right) \quad E_{n_2} = \hbar\omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(3n_2 + \frac{3}{2}\omega \right)$$

di conseguenza l'energia totale è

$$E_{n_1 n_2} = \hbar\omega(n_1 + 3n_2 + 2)$$

CAPITOLO 4. SPIN, MOMENTO ANGOLARE E PARTICELLE IDENTICHE

Il livello fondamentale di energia è dato da $|00\rangle$ con $E_{00} = 2\hbar\omega$, il primo livello di energia degenero che incontriamo è dato da $|01\rangle$ e $|30\rangle$ che hanno come autovalore comune $E = 5\hbar\omega$.

2) Riscriviamo il valore medio $\langle x_1^2 - x_2^2 \rangle$ rispetto al cambio di base

$$\begin{cases} x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2) \\ x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{x}_1 - \tilde{x}_2) \end{cases}$$

facendo alcuni calcoli algebrici otteniamo che

$$x_1^2 - x_2^2 = 2\tilde{x}_1\tilde{x}_2$$

e quindi il valore medio rispetto alla base di partenza possiamo riscriverlo nel seguente modo

$$\langle x_1^2 - x_2^2 \rangle = 2\langle \tilde{x}_1\tilde{x}_2 \rangle = 2\langle 00 | \tilde{x}_1\tilde{x}_2 | 00 \rangle = 2\langle 0 | \tilde{x}_1 | 0 \rangle \langle 0 | \tilde{x}_2 | 0 \rangle = 0$$

per disparità dei singoli operatori. Analogamente per

$$\langle (x_1 - x_2)^4 \rangle = \langle 4\tilde{x}_2^4 \rangle = 4\langle 00 | \tilde{x}_2^4 | 00 \rangle = 4\langle 0 | \tilde{x}_2^4 | 0 \rangle = ?$$

Riscriviamo l'operatore \tilde{x}_2 rispetto agli operatori d'innalzamento e abbassamento

$$\tilde{x}_2^4 = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_2} \right)^2 (a_2 + a_2^\dagger)^4$$

dato che a e a^\dagger non sono Hermitiani la potenza quartica della loro somma contiene 16 termini, buona parte dei quali danno contributo nullo, brevemente si ha che

$$\frac{\hbar^2}{m^2\omega^2} \langle 0 | \dots | 0 \rangle = \frac{3\hbar^2}{m^2\omega^2}$$

Se al potenziale aggiungiamo un termine lineare

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2(5x_1^2 + 5x_2^2 + 8x_1x_2) - \varepsilon(x_1 + x_2)$$

i risultati precedentemente ottenuti al punto 1) diventano:

$$V' = \frac{1}{2}m\omega^2(\tilde{x}_1^2 + 9\tilde{x}_2^2) - \varepsilon\sqrt{2}\tilde{x}_1$$

Per il sottosistema che descrive la particella due non si ha nessun cambiamento mentre per la particella uno si ha un sistema con un potenziale

$$\tilde{V}_1(\tilde{x}_1) = \frac{1}{2}m\omega_1^2\tilde{x}_1^2 - \sqrt{2}\varepsilon\tilde{x}_1$$

se completiamo il quadrato del potenziale

$$\begin{aligned}\tilde{V}(\tilde{x}_1) &= \frac{1}{2}m\omega_1^2 \left(\tilde{x}_1^2 - \frac{\sqrt{2}\varepsilon}{m\omega_1^2} \tilde{x}_1 + \frac{2\varepsilon^2}{m^2\omega_1^4} \right) - \frac{\varepsilon^2}{m\omega^2} = \\ &= \frac{1}{2}m\omega_1^2 \left(\tilde{x}_1^2 - \frac{\sqrt{2}\varepsilon}{m\omega_1^2} \right)^2 - \frac{\varepsilon^2}{m\omega_1^2}\end{aligned}$$

in questo modo l'oscillatore che rappresenta la particella uno non è più centrato nell'origine nel sistema di riferimento.

Se andiamo a calcolare il valore medio di

$$\langle x_1^2 - x_2^2 \rangle = 2\langle 0 | \tilde{x}_1^2 - \frac{\sqrt{2}\varepsilon}{m\omega_1^2} | 0 \rangle \langle 0 | \tilde{x}_2^2 | 0 \rangle = 0$$

Se scriviamo $\tilde{V}(q) = \frac{1}{2}m\omega_1^2 q^2 - \frac{\varepsilon^2}{m\omega^2}$ avremo che siccome il potenziale cambia solo per una traslazione dal centro, i termini di energia cinetica del sistema non cambiano

$$H_1(q) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \tilde{V}(q) \quad \Rightarrow \quad H_1(t)|\psi(q)\rangle = \left[\hbar\omega_1^2 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{\varepsilon^2}{m\omega_1^2} \right]$$

di conseguenza i livelli energetici traslano solo di un fattore $\frac{\varepsilon^2}{m\omega_1^2}$. \square

4.7.2 Esercizio 2

Consideriamo un sistema di due particelle con spin 1/2 e Hamiltoniana associata

$$H = \mathcal{A}(S_{1,z} + S_{2,z}) + B \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

Determinare i livelli energetici del sistema.

Soluzione:

Riscriviamo il prodotto scalare tra gli spin delle due particelle come

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - S_1^2 - S_2^2] = \frac{1}{2}(S_T^2 - S_1^2 - S_2^2)$$

dove i termini in forma matriciale sono $S_i^2 = 3/4\hbar^4\mathbb{I}$. Riscriviamo la Hamiltoniana rispetto ai nuovi cambiamenti

$$H = \mathcal{A}S_{T,z} + \frac{B}{2} \left(S_T^2 - \frac{3}{4}\hbar^2\mathbb{I} - \frac{3}{4}\hbar^2\mathbb{I} \right)$$

Gli autostati della Hamiltoniana sono dati da

$$\begin{aligned} |00\rangle &\rightarrow -\frac{3}{4}B\hbar^2 \\ |11\rangle &\rightarrow -\frac{3}{4}B\hbar^2 + \frac{B^2}{2}2\hbar^2 + \hbar A \\ |10\rangle &\rightarrow -\frac{3}{4}B\hbar^2 + \frac{B^2}{2}2\hbar^2 \\ |1-1\rangle &\rightarrow -\frac{3}{4}B\hbar^2 + \frac{B^2}{2}2\hbar^2 - \hbar A \end{aligned}$$

4.7.3 Esercizio 3

Date due particelle di spin 1/2 dove $S_{1x} = \hbar/2$ e $S_{2y} = -\hbar/2$.

Determinare la probabilità che lo spin totale sia $s = 1$ e $m_s = 0$, ovvero $|10\rangle$.

Dimostrazione. Per gli spin delle rispettive particelle si hanno i seguenti autovalori associati

$$S_{1x} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad S_{2y} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Sappiamo che uno stato definito rispetto allo spin totale del sistema può essere espresso rispetto agli elementi della base dello spin complessivo e questa è formata dal prodotto tensoriale degli elementi della base dei suoi sottospazi, quindi definiamo lo statodi partenza come

$$\begin{aligned} |\psi_i\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} = \frac{|+\rangle - |-\rangle}{\sqrt{2}} \otimes \frac{|+\rangle - i|-\rangle}{\sqrt{2}} = \\ &= \frac{|++\rangle - i|+-\rangle + |-+\rangle - i|--\rangle}{\sqrt{2}} = \\ &= \frac{1}{2} \left[|11\rangle - i \left(\frac{|00\rangle + |10\rangle}{\sqrt{2}} \right) + \left(\frac{|10\rangle - |00\rangle}{\sqrt{2}} \right) - i|1-1\rangle \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[|11\rangle - \frac{(1+i)}{\sqrt{2}}|00\rangle + \frac{(1-i)}{\sqrt{2}}|10\rangle - |1-1\rangle \right] \end{aligned}$$

di conseguenza la probabilità che il sistema si trovi nello stato $|10\rangle$ è data da

$$\mathcal{P}(|10\rangle) = |\langle 10|\psi_i\rangle|^2 = \frac{|1-i|^2}{8} = \frac{1}{4}$$

□

4.7.4 Esercizio 4

Date due particelle di spin 1/2 e una Hamiltoniana

$$H = -\mu_1 \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_{1z} - \mu_2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_{2z}$$

dove \mathbf{B} è il campo magnetico lungo la direzione \hat{z} . Al tempo $t = 0$ ci si trova nello stato di singoletto. Calcolare la probabilità che al tempo t il sistema si trovi in uno stato di tripletto.

Dimostrazione. Lo stato iniziale è dato da

$$|\psi(0)\rangle = \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}}$$

applichiamo l'operatore di evoluzione temporale $U(t) = e^{-i/\hbar H t}$ allo stato iniziale, ottenendo

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |+-\rangle e^{i(\mu_1 - \mu_2)/2Bt} - \frac{1}{\sqrt{2}} |-+\rangle e^{-i(\mu_1 - \mu_2)/2Bt} = \\ &= \underbrace{\frac{\cos(\mu_1 - \mu_2)Bt}{2} \left(\frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} \right)}_{=|00\rangle} + i \underbrace{\frac{\sin(\mu_1 - \mu_2)Bt}{2} \left(\frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{(2)}} \right)}_{=|11\rangle} \end{aligned}$$

Dunque la probabilità è data da

$$P(|11\rangle) = |\langle 11 | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{\sin^2(\mu_1 - \mu_2)Bt}{2}$$

□

4.7.5 Esercizio 5

Consideriamo una particella di spin 1/2 il cui stato è rappresentato dalla funzione d'onda

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathcal{A} e^{r/r_0} \begin{bmatrix} 1 \\ \sin(\phi) \end{bmatrix}$$

Quali valori del momento angolare $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ si possono misurare lungo z? e qual è la probabilità di ottenere J_z ?

Dimostrazione. Per una particella di spin 1/2 riscriviamo la funzione d'onda rispetto agli elementi della base dello spin $\{|+\rangle, |-\rangle\}$.

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = \psi_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \psi_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \psi_1 |+\rangle + \psi_2 |-\rangle$$

I singoli termini ψ_1 e ψ_2 si sviluppano in armoniche sferiche. Inoltre per $J_z = L_z + S_z$ si ha che il momento angolare orbitale $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ le cui autofunzioni sono $|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$ con autovalori $\hbar m$.

Riscriviamo la funzione d'onda nel seguente modo

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, \varphi) &= f(r) \left(1|+\rangle + \frac{e^{i\phi} - e^{i\phi}}{2i} |-\rangle \right) = \\ &= f(r) \cos t \left(1|0+\rangle + \frac{1}{2i}|1-\rangle - \frac{1}{2i}| - 1-\rangle \right)\end{aligned}$$

Applicando il momento totale lungo \hat{z} alla funzione d'onda si ha che

$$\begin{aligned}J_z \psi &= L_z \psi + S_z \psi = f(r) \cos t \left[0 + \frac{\hbar}{2}|0+\rangle + \frac{1}{2i} \left(\hbar - \frac{\hbar}{2} \right) |1-\rangle - \frac{1}{2i} \left(\hbar - \frac{\hbar}{2} \right) | - 1-\rangle \right] = \\ &= f(r) \cos t \left[\underbrace{2i|0+\rangle + |1-\rangle - | - 1-\rangle}_{=\varphi} \right]\end{aligned}$$

normalizziamo φ scrivendo $\tilde{\varphi} = \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi$. Infine le probabilità richieste sono

$$P\left(J_z = -\frac{3}{2}\hbar\right) = \frac{1}{6} \quad P\left(J_z = \frac{\hbar}{2}\right) = \frac{1}{6} + \frac{4}{6} = \frac{5}{6}$$

Notare che se viene chiesto il momento lungo \hat{z} non è necessario sviluppare in armoniche sferiche, ma è sufficiente conoscere la dipendenza ϕ .

□

4.7.6 Esercizio 6

Supponiamo di avere un potenziale monodimensionale con un certo numero di livelli energetici e due particelle non interagenti. Determinare energia e degenerazione per i primi due livelli nel caso di:

1. Particelle non identiche di spin 1/2;
2. bosoni identici di spin 0
3. fermioni identici di spin 1/2

Dimostrazione. 1) Consideriamo entrambe le particelle sul livello di energia E_1 , di conseguenza l'energia totale è data da $E = 2E_1$ e l'autostato associato è $\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$ con stati di spin possibili $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$ e quindi si ha un grado di degenerazione pari a 4.

Per il primo stato eccitato posizioniamo una particella sul livello E_1 e un'altra sul livello E_2 di conseguenza l'energia totale è data da $E = E_1 + E_2$ con autostati associati $\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)|\pm\pm\rangle$ e $\varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)|\pm\pm\rangle$. Complessivamente si ha una degenerazione pari a 8.

3) Il principio di Pauli richiedere antisimmetria nello scambio delle 2 particelle, ipotizziamo che entrambi si trovino sullo stato E_1 e quindi l'energia totale è $E = 2E_1$, l'autostato associato è $\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)|00\rangle$. L'energia ha un grado di degenerazione 1.

Il primo stato eccitato è dato da

$$\frac{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \varphi_2(x_2)\varphi_1(x_1)}{\sqrt{2}} \leftarrow \text{Simmetrico}$$

$$\frac{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)}{\sqrt{2}} \leftarrow \text{Antisimmetrico}$$

Riscriviamo lo stato in modo che da simmetrico diventi antisimmetrico e quindi introduciamo una direzione di spin $|00\rangle$, ottenendo

$$\frac{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)}{\sqrt{2}}|00\rangle \leftarrow \text{Antisimmetrico}$$

che è ortogonale allo stato

$$\frac{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)}{\sqrt{2}}|1m\rangle$$

con degenerazione $g = 1 + 3 = 4$.

2) Analogamente a 3) consideriamo l'energia totale $E = 2E_1$ il cui autostato associato è $\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$ simmetrica rispetto allo scambio. Dato che lo spin è 0 la degenerazione è 1.

Il primo stato eccitato è dato da $E = E_1 + E_2$ con autostato associato

$$\frac{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)}{\sqrt{2}}$$

e ha degenerazione.

□

4.7.7 Esercizio 7

Consideriamo due particelle identiche soggette ad un potenziale

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2(x_1^2 + x_2^2) + \frac{1}{2}mk^2(x_1 - x_2)^2$$

Calcolare i primi tre livelli nel caso in cui le due particelle sono:

1. generiche;
2. bosoni (spin 0);
3. fermioni (spin 1/2).

Dimostrazione. 1) Abbiamo un potenziale con dei termini accoppiati tra le posizioni delle due particelle, vogliamo porci in una base in cui si hanno due potenziali rispetto a ciascuna particella. Procediamo a diagonalizzare la matrice associata a V, data da

$$V = \frac{m}{2}[x_1, x_2] \begin{bmatrix} \omega^2 + k^2 & -k^2 \\ -k^2 & \omega^2 + k^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

CAPITOLO 4. SPIN, MOMENTO ANGOLARE E PARTICELLE IDENTICHE

Identifichiamo la matrice come $V = (\omega^2 + k^2)\mathbb{I} - k^2\sigma_1$ e che ha come autovalori e autovettori

$$\omega^2 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \omega^2 + k^2 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Rispetto alla nuova base le coordinate diventano

$$\begin{cases} \tilde{x}_1 = \frac{x_1+x_2}{\sqrt{2}} \\ \tilde{x}_2 = \frac{x_1-x_2}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

e quindi il potenziale rispetto alla nuova base si riscrive come

$$\tilde{V} = \frac{m}{2}\omega^2\tilde{x}_1^2 + \frac{m}{2}(\omega^2 + 2k^2)\tilde{x}_2^2$$

1) L'energia associata al sistema è data dalla somma di energia rispetto a singoli oscillatori armonici

$$E = \hbar\omega \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\sqrt{\omega^2 + 2k^2} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right)$$

con autostati associati, che indichiamo come $|n_1 n_2\rangle$ e sono:

$$\begin{aligned} |00\rangle &\rightarrow \varphi_0 \left(\frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \right) \tilde{\varphi}_0 \left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \right) \\ |10\rangle &\rightarrow \varphi_1 \left(\frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \right) \tilde{\varphi}_0 \left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \right) \\ |01\rangle &\rightarrow \varphi_0 \left(\frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \right) \tilde{\varphi}_1 \left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned}$$

2) Consideriamo due particelle identiche come bosoni. Notare che per poter parlare di particelle identiche nello scambio è necessario che il potenziale sia invariante rispetto allo scambio.

Le funzioni φ_0 e $\tilde{\varphi}_0$ sono delle funzioni Gaussiana e quindi funzioni pari. Le funzioni φ_1 e $\tilde{\varphi}_1$ sono funzioni dispari. Riprendendo gli stati descritti in 1), notiamo che per φ_0 e φ_1 le funzioni d'onda sono invarianti rispetto allo scambio di x_1 e x_2 per simmetria dell'argomento.

Inoltre il terzo livello eccitato nel caso di Bosoni è

$$|20\rangle \rightarrow \varphi_2 \left(\frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \right) \tilde{\varphi}_0 \left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \right)$$

Nel caso dei bosoni tutti i livelli eccitati in modo dispari scompaiono.

3) Per i fermioni con spin 1/2 agli stati definiti in 1) bisogna aggiungere il termine di spin.

$$|00\rangle \rightarrow \varphi_0 \left(\frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \right) \tilde{\varphi}_0 \left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \right) |00\rangle_s$$

$$|10\rangle \rightarrow \varphi_1 \left(\frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \right) \tilde{\varphi}_0 \left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \right) |00\rangle_s$$

$$|01\rangle \rightarrow \varphi_0 \left(\frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \right) \tilde{\varphi}_1 \left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \right) |1m\rangle_T \quad m = -1, 0, 1$$

Il principio d'indistinguibilità è fondamentale per studiare strutture atomiche, molecolari, ecc... Fino a quando si hanno solo due particelle è facile descrivere la simmetria, ma il problema si complica quando il loro numero aumenta. Il problema è equivalente a classificare la simmetria di un tensore.

□

CAPITOLO 5

Teoria delle Perturbazioni

Fino a questo momento abbiamo visto che per risolvere l'equazione di Schrödinger per un determinato sistema, è sufficiente determinare gli autovalori associati all'operatore Hamiltoniano. In particolare nei capitoli precedenti si è dimostrato come nel caso dell'atomo d'idrogeno e dell'oscillatore armonico sia possibile ottenere delle soluzioni analitiche esatte. Nella realtà non sempre si riesce a definire una soluzione esplicita del problema, per questo motivo si è ricercato dei *metodi di approssimazione* che ci permettano di ottenere delle soluzioni analitiche approssimate del sistema di partenza in alcuni casi.

Il primo caso che andiamo a discutere è in riferimento alla perturbazione di una Hamiltoniana non esplicitamente dipendente dal tempo.

5.1 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo

Supponiamo di avere un sistema quantistico descritto da un operatore Hamiltoniano \hat{H}_0 indipendente dal tempo i cui autostati sono $|\phi_n\rangle$ e autovalori E_n^0 , ovvero

$$\hat{H}_0|\phi_m\rangle = E_m^0|\phi_m\rangle \quad m \in \mathbb{N}$$

Assumiamo che gli autostati $|\phi_n\rangle$ formi una base ortonormale completa dello spazio degli stati

$$\langle\phi_k|\phi_m\rangle = \delta_{km}$$

inoltre lo spettro associato all'operatore è discreto, e gli autovalori di \hat{H}_0 non hanno degenerazione.

La teoria delle perturbazioni è applicabile quando abbiamo un sistema descritto da una Hamiltoniana che può essere scritta come

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \tag{5.1}$$

dove \hat{V} è un operatore Hermitiano e $\lambda \in \mathbb{R}$. La Hamiltoniana \hat{H}_0 descrive la fisica del sistema imperturbato e il termine $\lambda\hat{V}$ prendere il nome di *perturbazione*. La grandezza del parametro λ definisce l'intensità della perturbazione che si applica al sistema.

Se la perturbazione che applichiamo al sistema è indipendente dal tempo questa prende il nome di *perturbazione stazionaria*. Inoltre affichnè gli elementi di $\lambda\hat{V}$ siano molto più piccoli di quelli

dell'operatore \hat{H}_0 , imponiamo la condizione che il termine $\lambda \ll 1$.

Lo scopo del metodo delle perturbazioni è quello di espandere gli autovalori e autostati di \hat{H} in potenze di λ , mantenendo un numero finito di termini. Assumiamo l'esistenza di un intorno Λ del punto $\lambda = 0$ dove per ogni $\lambda \in \Lambda$, la Hamiltoniana perturbata \hat{H} ha un singolo autovalore non degenere $E_n(\lambda)$ con autostato associato $|\psi_n(\lambda)\rangle$. Inoltre assumi che per $\lambda \in \Lambda$ si ha che

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(\lambda) = E_n^0$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n\rangle$$

Per definizione abbiamo che $E_n(\lambda)$ e $|\psi_n(\lambda)\rangle$ soddisfano l'equazione

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (5.2)$$

in cui assumiamo tacitamente la dipendenza da λ . Definiamo lo stato $|\psi_n\rangle$ come combinazione lineare degli autostati $|\phi_n\rangle$ dell'operatore imperturbato \hat{H}_0 .

$$|\psi_n\rangle = \sum_m C_{mn} |\phi_m\rangle \quad (5.3)$$

dove i coefficienti $C_{mn}(\lambda) = \langle \phi_m | \psi_n(\lambda) \rangle$. Sostituendo (5.3) in (5.2) e usando l'espressione (5.1) otteniamo la espressione

$$\sum_m (E_n - E_m^0) C_{mn} |\phi_m\rangle = \lambda \sum_m C_{mn} V |\phi_m\rangle$$

Moltiplicando l'equazione precedente da sinistra per $\langle \phi_k |$ abbiamo che

$$(E_n - E_k^0) C_{kn} = \lambda \sum_m C_{mn} \langle \phi_k | V | \phi_m \rangle = \lambda \sum_m V_{km} C_{mn} \quad (5.4)$$

dove $V_{km} \equiv \langle \phi_k | V | \phi_m \rangle$. Vogliamo ora risolvere (5.4) rispetto ai coefficienti $C_{kn}(\lambda)$ e gli autovalori $E_n(\lambda)$. In particolare vogliamo trovare una soluzione perturbata rispetto ai termini di espansione λ . Dato che la funzione $|\psi_n(\lambda)\rangle$ è analitica per $\lambda \in \Lambda$, possiamo espandere i termine $C_{nm}(\lambda)$ come serie di potenze di λ :

$$\begin{aligned} C_{mn}(\lambda) &= \langle \phi_m | \psi_n(\lambda) \rangle = \\ &= \langle \phi_m | \left(|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots \right) = \\ &= \delta_{nm} + \lambda \langle \phi_m | \psi_n^1 \rangle + \lambda^2 \langle \phi_m | \psi_n^2 \rangle + \dots = \\ &\equiv \delta_{mn} + \lambda C_{mn}^1 + \lambda^2 C_{mn}^2 + \dots \end{aligned} \quad (5.5)$$

Dalla relazione (5.3) abbiamo che

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_m C_{mn}^1 |\phi_m\rangle + \lambda^2 \sum_m C_{mn}^2 |\phi_m\rangle + \dots \quad (5.6)$$

Se $\lambda = 0$ l'equazione (5.4) si riduce alla condizione

$$(E_n^0 - E_k^0)\delta_{kn} = 0$$

Se $\lambda \neq 0$ e $\lambda \in \Lambda$, possiamo espandere gli autovalori $E_n(\lambda)$ in serie di potente di λ nel seguente modo:

$$E_n(\lambda) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \lambda^{\alpha} E_n^{\alpha} = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (5.7)$$

Notare che per i termini C_{nm}^{α} e E_n^{α} gli esponenti sono solo nomenclature e non rappresentano delle potenze come nel caso di λ .

Sostituendo nell'equazione (5.4) per $\lambda = 0$ gli elementi (5.5) e (5.7) per poi raccogliere i termini con la stessa potenza in λ , otteniamo

$$\begin{aligned} 0 &= \delta_{kn}(E_n^0 - E_k^0) + \\ &+ \lambda \left[\delta_{kn}E_n^1 + C_{kn}^1(E_n^0 - E_k^0) - V_{kn} \right] + \\ &+ \lambda^2 \left[\delta_{kn}E_n^2 + C_{kn}^2(E_n^0 - E_k^0) + C_{kn}^1E_n^1 - \sum_m V_{km}C_{mn}^1 \right] + \dots \end{aligned} \quad (5.8)$$

di conseguenza tutti i coefficienti rispetto a λ devono essere nulli. Il primo termine è automaticamente 0 per definizione.

5.1.1 Correzioni al primo ordine $\mathcal{O}(\lambda)$

I coefficienti al primo ordine $\mathcal{O}(\lambda)$ sono nulli quando

$$E_n^1 = V_{nn} \quad k = n \quad (5.9)$$

$$C_{kn}^1 = \frac{V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} \quad k \neq n \quad (5.10)$$

Chiaramente notiamo che C_{nn}^1 non è determinabile dall'equazione (5.8). Se moltiplichiamo l'equazione (5.1) ambo i lati per una costante Z arbitraria modifichiamo la norma di $|\psi_n\rangle$, ma non l'autovalore associato E_n

$$\hat{H}(Z|\psi_n\rangle) = E_n(Z|\psi_n\rangle)$$

questo ci dice che siamo libere di scegliere il valore di $\langle\psi_n|\psi_n\rangle$. Scegliamo di normalizzare $|\psi_n\rangle$ in modo tale che:

$$\langle\phi_n|\psi_n\rangle = 1 \quad (5.11)$$

Sostituendo (5.3) in (5.11) abbiamo che

$$C_{nn}(\lambda) = 1$$

e quindi usando la relazione (5.5) avremo la seguente equazione

$$1 = C_{nn}(\lambda) = 1 + \lambda C_{nn}^1 + \lambda^2 C_{nn}^2 + \dots \quad (5.12)$$

di conseguenza affinchè l'identità sia verificata dobbiamo avere che per i coefficienti per ogni potenza di λ siano nulli

$$C_{nn}^\alpha = 0 \quad \alpha \in \mathbb{N} \quad (5.13)$$

In conclusione possiamo riassumere i risultati ottenuti per le perturbazioni al primo ordine nel seguente modo:

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle + \dots \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} |\psi_n(\lambda)\rangle &= |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{kn}^1 |\phi_k\rangle + \dots \\ &= |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\phi_k\rangle + \dots \end{aligned} \quad (5.15)$$

Queste due espressioni rendono chiaro il significato di "piccole perturbazioni". Dobbiamo avere che

$$\langle \phi_n | \lambda \hat{V} | \phi_n \rangle \ll E_n^0$$

e

$$|\langle \phi_k | \lambda \hat{V} | \phi_n \rangle| \ll |E_n^0 - E_k^0|$$

Se le due condizioni non vengono rispettate, l'espansione ottenuta non è una buona approssimazione degli autovalori ed autostati della Hamiltoniana associata al sistema perturbato.

L'espressione (5.15) ci dice che le correzioni al primo ordine degli autostati sono una serie infinita che dipende dagli elementi matriciali della perturbazione \hat{V} .

5.1.2 Correzioni al secondo ordine $\mathcal{O}(\lambda^2)$

Consideriamo i termini al secondo ordine in λ . Il fatto che i coefficienti in λ^2 siano nulli ci porta ad avere le seguenti relazioni

$$E_n^2 = \sum_m V_{nm} C_{mn}^1 - C_{nn}^1 E_n^1 \quad k = n \quad (5.16)$$

$$C_{kn}^2 = \frac{1}{E_n^0 - E_k^0} \left(\sum_m V_{km} C_{mn}^1 - C_{kn}^1 E_n^1 \right) \quad k \neq n \quad (5.17)$$

Usando i risultati (5.9),(5.10) e (5.13) le espressioni precedenti possono essere riscritte nel seguente modo:

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad k = n \quad (5.18)$$

$$C_{kn}^2 = \frac{1}{E_n^0 - E_k^0} \left(\sum_{m \neq n} \frac{V_{km} V_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} - \frac{V_{kn} V_{nn}}{E_n^0 - E_k^0} \right) \quad k \neq n \quad (5.19)$$

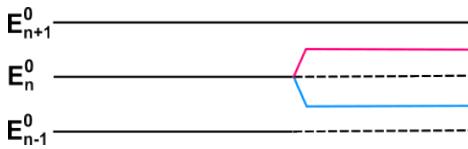
Per scrivere (5.21) abbiamo usato il risultato che $V_{mn} = (V_{nm})^*$ dato che \hat{V} è per ipotesi è un operatore autoaggiunto. Utilizzando i risultati ottenuti fino a questo punto possiamo riscrivere i termini di grado più basso come

$$E_n^1 = \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \quad (5.20)$$

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\phi_k\rangle \quad (5.21)$$

$$E_n^2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_k \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (5.22)$$

Se un sistema di trova al livello fondamentale E_0^0 nell'equazione (5.22) si ha a denominatore una grandezza $(E_0^0 - E_m^0) < 0$ dato che l'energia E_0^0 è il minimo valore che il sistema può assumere. In generale dalle perturbazioni al secondo ordine il livello fondamentale viene sempre abbassato.



Per uno stato generico n -simo, si ha che per $n > m$ la perturbazione innalza il livello energetico, mentre per $m > n$ lo abbassa. Se sono presenti grandi spazi energetici tra i vari livelli si ha un contributo perturbativo minore rispetto a quelli più ravvicinati.

5.1.3 Il coefficiente C_{nn}^1

Per determinare il coefficiente C_{nn}^1 nella precedente sezione abbiamo scelto una normalizzazione dello stato $|\psi_n\rangle$ affinchè valesse la condizione (5.11). Inoltre tacitamente si è assunto che i termini fossero dei numeri reali, in realtà quando calcoliamo i coefficienti l'espressione (5.12) dovrebbe considerare il fatto che gli addendi C_{nn}^1 possono essere numeri complessi

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_n | \psi_n \rangle = (\langle \phi_n | + \lambda \langle \psi_n |^1 + \dots)(| \phi_n \rangle + \lambda | \psi_n \rangle^1 + \dots) = \\ &= 1 + \lambda \langle \psi_n |^1 \phi_n \rangle + \lambda \langle \phi_n | \psi_n \rangle^1 + \dots = 1 + \lambda (C_{nn}^{1*} + C_{nn}^1) + \dots \end{aligned} \quad (5.23)$$

di conseguenza

$$C_{nn}^{1*} + C_{nn}^1 = 0 \quad (5.24)$$

che equivale al sistema di equazioni

$$\begin{cases} \operatorname{Re}(C_{nn}^1) = 0 \\ C_{nn}^1 = i\theta \quad \theta \in \mathbb{R} \end{cases} \quad (5.25)$$

Dunque riscrivendo l'espansione dello stato $|\psi_n\rangle$ rispetto ai risultati in (5.17) abbiamo che

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\phi_n\rangle + \lambda(C_{nn}^1|\psi_n\rangle + \sum_{m \neq n} C_{nm}^1|\phi_m\rangle + \dots) + \dots = \\ &= (1 + \lambda C_{nn}^1)|\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} C_{nm}^1|\phi_m\rangle + \dots = \end{aligned}$$

il termine $1 + \lambda C_{nn}^1 = 1 + \lambda i\theta$ coincide con lo sviluppo di Taylor arrestato al primo ordine della funzione $e^{i\lambda\theta}$ e quindi l'espressione precedente diventa

$$= e^{i\lambda\theta}(|\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} C_{nm}^1|\psi_m\rangle + \dots) + \dots$$

quindi abbiamo dimostrato che C_{nn}^1 non è necessariamente un termine nullo, ma può coincidere con un numero complesso di modulo unitario, che introduce un termine di fase che in meccanica quantistica può essere considerato trascurabile.

5.2 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo degeneri

Il problema è il medesimo di quello trattato nella sezione precedente solo che in questo caso assumiamo che i livelli energetici ammettano degenerazione. Da un punto di vista qualitativo se E_n^0 è un autovalore degenero ci aspettiamo che i livelli reali siano sovrapposti e che l'introduzione di una perturbazione li separi.

Assumiamo che lo stato E_n^0 associato al sistema imperturbato possieda una degenerazione di grado g ; questo vuol dire che esiste un insieme di dimensione g di autostati associati allo stesso autovalore.

$$\{|\phi_n\rangle, |\phi_{n^1}\rangle, \dots, |\phi_{n^g}\rangle\} \quad (5.26)$$

tutti associati al medesimo autovalore E_D^0 ,

$$E_n^0 = E_{n^1}^0 = \dots = E_{n^g}^0 \equiv E_D^0$$

In questo caso a priori non possiamo imporre la condizione che

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle \quad (5.27)$$

siccome non sappiamo a quali valori dell'insieme (5.26) la funzione di stato $|\psi_n\rangle$ va a coincidere al ridursi del coefficiente perturbativo. Potrebbe anche convergere ad una loro combinazione lineare

$$|\varphi\rangle = \langle\phi_n|\varphi\rangle|\phi_n\rangle + \langle\phi_{n'}|\varphi\rangle|\phi_{n'}\rangle + \dots + \langle\phi_{n''\dots''}|\varphi\rangle|\phi_{n''\dots''}\rangle \quad (5.28)$$

al tendere $\lambda \rightarrow 0$. Data questa ambiguità possiamo anche definire l'equazione del sistema senza indici

$$\hat{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$$

ed espandiamo lo stato $|\psi\rangle$ rispetto alla base $\{|\phi_k\rangle\}$ isolando esplicitamente i contributi dati dagli stati degeneri associati al medesimo autovalore E_D^0

$$|\psi(\lambda)\rangle = \sum_{m \in D} C_m(\lambda)|\phi_m\rangle + \sum_{k \notin D} C_k(\lambda)|\phi_k\rangle \quad (5.29)$$

dove $D = \{1, \dots, g\}$ fa riferimento agli indici che identificano gli autostati degeneri. Imponiamo la condizione per cui

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \equiv |\psi^0\rangle = |\varphi\rangle \quad (5.30)$$

dove, per definizione

$$|\varphi\rangle = \sum_{m \in D} \langle\phi_m|\varphi\rangle|\phi_m\rangle \quad \text{e} \quad \langle\varphi|\varphi\rangle = 1 \quad (5.31)$$

Dell'espressione (5.31) esistono almeno g combinazioni lineari indipendenti possibili. Posto $\lambda = 0$ e utilizzando il risultato (5.30) abbiamo che l'equazione (5.29) assume la forma

$$\begin{aligned} |\psi^0\rangle &= \sum_{m \in D} C_m^0|\phi_m\rangle + \sum_{k \notin D} C_k^0|\phi_k\rangle = \\ &= \sum_{m \in D} \langle\phi_m|\varphi\rangle|\phi_m\rangle \end{aligned} \quad (5.32)$$

dove abbiamo definito $C_m^0 \equiv C_m(\lambda = 0)$. Tale risultato ci dice che

$$C_k^0 = \begin{cases} \langle\phi_k|\varphi\rangle & k \in D \\ 0 & k \notin D \end{cases}$$

Ora procediamo come nel caso non degenere. Innanzitutto abbiamo che

$$(E - E_k^0)C_k = \lambda \sum_m V_{km}C_m \quad (5.33)$$

Espandendo in serie di potenze coefficienti ed energie abbiamo

$$C_k(\lambda) = C_k^0 + \lambda C_k^2 + \lambda^2 C_k^3 + \dots$$

e

$$E(\lambda) = E_D^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots$$

Sostituendo le due equazioni in (5.33) e raccogliendo i termini associati alla stessa potenza, abbiamo che

$$\begin{aligned} 0 &= C_k^0 (E_D^0 - E_k^0) \\ &+ \lambda \left[C_k^0 E^1 + C_k^1 (E_D^0 - E_k^0) - \sum_m V_{km} C_m^0 \right] \\ &+ \lambda^2 \left[C_k^0 E^2 + C_k^2 (E_D^0 - E_k^0) + C_k^1 E^1 - \sum_m V_{km} C_m^1 \right] + \dots \end{aligned} \quad (5.34)$$

I coefficienti per ogni potenza di λ devono essere nulli.

5.2.1 Correzioni al primo ordine $\mathcal{O}(\lambda)$

Al primo ordine abbiamo che i coefficienti sono nulli quando valgono le seguenti condizioni

$$\sum_{m \in D} V_{km} \langle \phi_m | \varphi \rangle = E^1 \langle \phi_k | \varphi \rangle \quad k \in D \quad (5.35)$$

$$C_k^1 (E_D^0 - E_k^0) = \sum_{m \in D} V_{km} \langle \phi_m | \varphi \rangle \quad k \notin D \quad (5.36)$$

Chiaramente, le grandezze V_{km} con $k, m \in D$, possono essere interpretate come elementi di una matrice $g \times g$. La relazione (5.35) può essere vista come un'equazione rispetto agli autovalori che determina i g autovalori $\{E_a^2\} = \{E_1^1, E_2^2, \dots, E_g^1\}$ e i corrispondenti g autostati $\{|\varphi_a\rangle\} = \{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_g\rangle\}$. L'equazione (5.35) implica che in presenza di una perturbazione del sistema, l'insieme dei g autostati degeneri $|\phi_n\rangle, |\phi_{n'}\rangle, \dots, |\phi_{n''}\rangle$ con autovalori E_D^0 , vengono trasformati rispetto al primo ordine in un nuovo insieme di autostati $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_g\rangle$ con autovalori $E_D^0 + \lambda E_1^1, E_D^0 + \lambda E_2^1, \dots, E_D^0 + \lambda E_g^1$. Assumendo che i nuovi autovalori sia non degeneri, possiamo dire che *la perturbazione ha rimosso la degenerazione*.

5.3 Effetto Stark - Atomo d'idrogeno in un campo elettrico costante

In questa sezione studiamo l'effetto Stark nell'idrogeno come esempio di teoria delle perturbazioni per uno stato legato. L'effetto Stark riguarda il comportamento degli atomi in presenza di un campo elettrico costante.

Le prime osservazioni della divisione delle linee spettrali di un atomo per via dell'interazione con un campo elettrico sono state fatte da Stark nel 1913, che gli valse il premio Nobel nel 1919.

5.3.1 Sistema imperturbato

Abbiamo un sistema costituito da un nucleo attorno al quale orbita un solo elettrone, ignorando lo spin delle particelle, vogliamo studiare lo stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno.

L'atomo a singolo elettrone viene modellato usando la Hamiltoniana che esprime un sistema a forza centrale

$$\hat{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_0(r) \quad (5.37)$$

dove per l'idrogeno abbiamo che

$$V_0(r) = -\frac{e^2}{r}$$

Prima di iniziare a descrivere il sistema perturbato, abbiamo bisogno di capire il comportamento di quello imperturbato, a partire dalle sue energie, autostati e degenerazioni. Nel modello elettrostatico, i livelli di energia del sistema imperturbato sono descritti dalla formula Bohr

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{a_0} = -\frac{E_0}{n^2} \quad n \in \mathbb{N}$$

dove il termine a_0 indica il raggio di Bohr ed $E_0 = 13,6 \text{ eV}$ l'energia associata allo stato fondamentale. Per l'atomo d'idrogeno gli autostati hanno una degenerazione di n^2 . Gli autostati associati sono dati da

$$|nlm\rangle = \psi_{nlm}(\mathbf{x}) = R_{nl}Y_{lm}(\theta, \phi)$$

dove le funzioni $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sono armoniche sferiche.

5.3.2 Potenziale

Scriviamo la forza esterna \mathbf{F} dovuta al campo elettrico esterno ed assumiamo che abbia orientazione lungo l'asse \hat{u}_z ,

$$\mathbf{F} = F\hat{u}_z$$

Di conseguenza il potenziale della perturbazione ha forma

$$V_1 = q\phi = -q\mathbf{F} \cdot \mathbf{x} = eFz$$

dove si è considerato $q = -e$. Il potenziale imperturbato V_0 dipende da r , mentre quello perturbato V_1 dipende da z , di conseguenza abbiamo che la perturbazione del sistema rompe la simmetria di rotazione $SO(3)$ presente nel sistema imperturbato.

5.3.3 Effetto Stark nello stato fondamentale

Iniziamo la trattazione nel caso del sistema perturbato partendo dallo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno; in notazione chimica coincide con la configurazione $1s$ che corrisponde all'autostato $|100\rangle$. Siccome allo stato fondamentale non è presente degenerazione la correzione di energia al primo ordine è data da

$$E_0^1 = \langle 100 | V | 100 \rangle = 0$$

che risulta essere nulla poichè

$$\langle 100|eEz|100\rangle = eE\langle 100|z|100\rangle = eE \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz z = 0$$

dato che z è una funzione dispari. Quindi possiamo concludere che al primo ordine per lo stato fondamentale dell'idrogeno non è presente una perturbazione al primo ordine dell'energia e di conseguenza nessun effetto Stark. Osserviamo però che esiste una perturbazione del secondo ordine dello stato fondamentale, determinando

$$E_p^{(2)} = \sum_{q \neq p} \frac{|\langle \phi_q | V | \phi_p \rangle|^2}{(E_p^0 - E_q^0)} = \sum_{nlm \neq 100} \frac{\langle nlm | eEz | 100 \rangle|^2}{E_0/n^2 - E_0} < 0$$

e quindi il livello $1s$ dell'atomo d'idrogeno viene abbassato di un ordine $\mathcal{O}(E^2)$. Resta comunque valida l'osservazione che non esiste nessun effetto Stark per l'atomo d'idrogeno al livello fondamentale dato che questo coinvolge solo le perturbazioni del primo ordine delle energie.

5.3.4 Effetto Stark negli stati eccitati dell'idrogeno

Gli stati eccitati dell'idrogeno per $n \geq 2$ hanno una degenerazione tra gli stati con opposta parità, dato che $l = 0, \dots, n-1$ e la parità è pari per l pari e dispari per l dispari. In accordo con la teoria descritta in precedenza per le perturbazioni di secondo ordine, la variazione dei livelli di energia E_n è data dagli autovalori della matrice $n^2 \times n^2$, indicizzata da (lm) e $(l'm')$

$$\langle nlm | eFz | nl'm' \rangle$$

La matrice che si ottiene è di grandi dimensioni, ma molti elementi risultano essere nulli per motivi di simmetria. Consideriamo come esempio il caso per $n = 2$. Abbiamo quattro stati degeneri inclusi nei livelli $2s$ con autostati $|nlm\rangle = |200\rangle$ e il livello $2p$ con autostati $|21m\rangle$ con $m = 0, \pm 1$.

Otterremo una matrice di dimensione 4×4 i cui elementi si calcolano usando la relazione $\langle \phi_i | V | \phi_j \rangle$ con $\phi_i = \underbrace{|211\rangle, |21-1\rangle, |210\rangle}_{2p}, \underbrace{|200\rangle}_{2s}$. Complessivamente la matrice possiede 16 elementi, per evitare di calcolarli tutti possiamo riassumerli sinteticamente nel seguente modo

$$\langle 200 | z | 200 \rangle \sim \int_{-\infty}^{+\infty} dz z = 0$$

per parità della funzione z .

$$\langle 21m | z | 21m' \rangle \sim \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{x} Y_{1m}^* z Y_{1m'} = 0 \quad m' \neq 0$$

gli elementi sono nulli per parità. Gli unici termini non nulli della matrice sono dati da

$$\langle 21m | z | 200 \rangle \sim \int_{\mathbb{R}^3} d\theta() \int_0^{2\pi} d\varphi e^{im\phi} \sim \delta_{m0}$$

per $m = 0$ e dunque $\langle 210 | z | 200 \rangle = \alpha \in \mathbb{R}$. Dato che α è un numero reale anche $\langle 200 | z | 210 \rangle = \alpha$

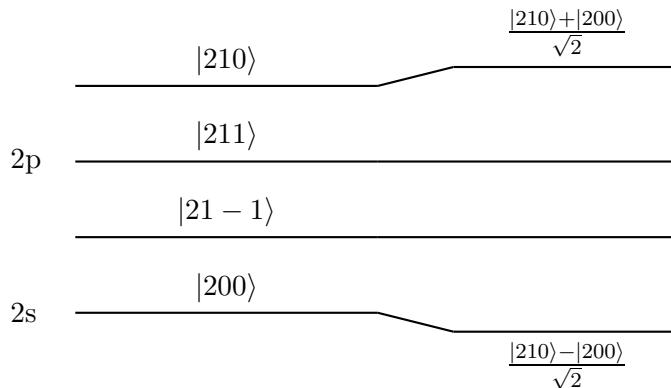
che è il complesso coniugato di $\langle 210|z|200\rangle$. Quindi possiamo concludere che la matrice di correzione è data da

$$W = eE \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & \alpha & 0 \end{bmatrix}$$

Procedendo a diagonalizzare la matrice si determinano i rispettivi autovettori

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}}_{\text{autovettori della matrice di Pauli } \sigma_1}; \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

i cui autovalori associati sono dati da $\Delta E = 0, 0, eE, -eE$ e quindi i livelli energetici si dividono nel seguente modo.



Abbiamo rispettivamente che due livelli si alzano e abbassano e altri due restano imperturbati. Lo splitting dei livelli è lineare rispetto alla perturbazione al primo ordine $\mathcal{O}(E)$.

5.4 Forze di Van der Waals per due atomi d'idrogeno

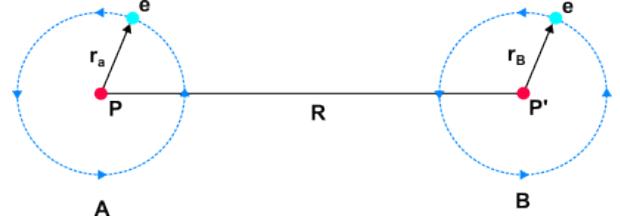
La caratteristica delle forze esercitate tra due atomi neutri cambia in funzione della distanza R che separa i due atomi. Consideriamo per esempio due atomi di idrogeno, quando R è dell'ordine atomico, la funzione d'onda dei due elettroni si sovrappongono, facendo attrarre i due atomi creando una molecola di H_2 . L'energia potenziale del sistema ha un punto di minimo per un certo valore R_e della distanza R tra gli atomi. L'origine dell'attrazione tra i due atomi è dovuta al fatto che i due elettroni oscillano tra di essi. In sostanza la funzione d'onda che descrive gli elettroni non è più localizzata attorno ad uno solo dei nuclei; una conseguenza di questo stato è che l'energia di stato fondamentale risulta essere più bassa dei singoli atomi disaccoppiati.

A grandi distanze il fenomeno cambia completamente. Gli elettroni non possono più spostarsi tra i due atomi, dato che l'ampiezza di probabilità del processo diminuisce al diminuire della

sovraposizione delle funzioni d'onda. L'effetto principale è dato dall'interazione elettrostatica tra i momenti di dipolo elettrico dei due atomi. Questo da luogo ad un'energia complessiva dovuta a forze attrattive e decresce come $1/R^6$. Tali forze prendono il nome di *forze di Van der Waals* e sono responsabili per i legami chimici.

5.4.1 Hamiltoniana delle interazione elettrostatiche

Dato che i due atomi sono neutri, a grande distanza l'interazione Coulombiana risulta essere nulla, dato che due elementi a carica neutra non si attraggono o respingono. Essendo però composti da particelle di carica opposta questi possiedono un momento di dipolo elettrico non nullo



$$\mathbf{d}_A = e\mathbf{r}_A \quad \text{e} \quad \mathbf{d}_B = e\mathbf{r}_B$$

Un atomo che possiede un momento di dipolo genera un potenziale elettromagnetico rilevabile anche a grande distanza e quindi l'atomo A risente del campo magnetico di B e viceversa. Di conseguenza abbiamo un'interazione elettrostatica tra i due dipoli:

$$\Delta\phi = \frac{\mathbf{d}_A \mathbf{d}_B}{R^3} - \frac{3(\mathbf{d}_A \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{R})}{R^5}$$

dove $|\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B| \ll R$. Da cui il potenziale d'interazione è

$$V = \frac{e^2}{R^3} [\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{n})(\mathbf{r}_B \cdot \mathbf{n})] \quad (5.38)$$

con $\mathbf{n} = \mathbf{R}/\|\mathbf{R}\|$. Se ipotizziamo che \mathbf{R} parallelo alla direzione \hat{u}_z possiamo scrivere (5.38) nella seguente forma

$$V = \frac{e^2}{R^3} [x_A x_B + y_A y_B - 2 z_A z_B]$$

La Hamiltoniana che descrive la dinamica del sistema è dunque data da

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}$$

che descrive il sistema imperturbato e la somma del potenziale d'interazione V

$$H = H_0 + V$$

Lo stato fondamentale per il sistema imperturbato H_0 è dato dal prodotto tensoriale degli stati fondamentali dei corrispettivi atomi A e B, ovvero

$$|0\rangle = |100\rangle_A \otimes |100\rangle_B$$

5.4.2 Correzioni al primo ordine $\mathcal{O}(E)$ per lo stato fondamentale

Per determinare le correzioni al primo ordine calcoliamo

$$\langle 0|V|0\rangle = 0$$

e risulta essere nulla, in quanto per come abbiamo definito il potenziale V , i termini $\langle 100|x_A|100\rangle, \dots, ecc\dots$ hanno come armonica sferica $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ e dato che i fattori di V sono funzioni dispari si ha per parità che tutti gli elementi sono nulli.

5.4.3 Correzioni al secondo ordine $\mathcal{O}(E)$ per lo stato fondamentale

Le correzioni al secondo ordine sono date da

$$E^{(2)} = \frac{e^4}{R^6} \sum_{\substack{nlm \\ n'l'm'}} \frac{|\langle nlm|_A \otimes \langle n'l'm'|_B) V(|100\rangle_A \otimes |100\rangle_B)|^2}{2E_1 - E_n - E_{n'}}$$

abbiamo che in generale la sommatoria restituisce un termine negativo, e quindi un energia negativa di conseguenza si ha una forza di natura attrattiva. Possiamo dunque riassumere che le forze di Van der Waals hanno un ordine di grandezza rispetto alla distanza di $\simeq 1/R^6$ e sono un effetto al secondo ordine della teoria delle perturbazioni.

5.5 Struttura fine dell'atomo d'idrogeno

5.5.1 Ripasso sull'atomo d'idrogeno

Sappiamo che la Hamiltoniana di un atomo d'idrogeno in un sistema imperturbato è data da

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

di cui conosciamo sia autostati e autovalori associati, ovvero $|nlm\rangle$ e $E_n = -E_0/n^2$. La Hamiltoniana H_0 che descrive l'interazione elettrone-protone è non relativistica, ovvero non consideriamo velocità prossime a quella della luce e l'energia cinetica è quella data dalla meccanica Newtoniana.

Nella descrizione dell'atomo d'idrogeno del modello di Bohr la quantizzazione della velocità cattura gli ordini di grandezza con cui si spartiscono i livelli di energia, infatti se consideriamo la velocità al livello fondamentale abbiamo che

$$v_1 = \frac{e^2}{\hbar} \equiv \frac{q^2}{4\pi\varepsilon\hbar}$$

se vogliamo considerare le correzioni relativistiche introduciamo la grandezza

$$\frac{v_1}{c} = \frac{e^2}{c\hbar} \equiv \frac{q^2}{4\pi\varepsilon c\hbar} \equiv \alpha = \frac{1}{137}$$

e prende il nome di *costante di struttura fine*. Mentre l'energia allo stato fondamentale

$$\frac{e^2}{a_0} = \frac{me^2}{\hbar^2} = \frac{m\alpha^2\hbar^2c^2}{\hbar^2} = \alpha^2 mc^2$$

Tali risultati ci dicono che la scala di energia dell'idrogeno è di un fattore α^2 più piccola dell'energia a riposo dell'elettrone. Tenendo conto delle correzioni relativistiche possiamo riscrivere i livelli energetici come

$$E_n = -\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \frac{1}{n^2} \quad (5.39)$$

Il momento angolare associato all'idrogeno è

$$p \simeq \frac{\hbar}{a_0} = \frac{me^2}{\hbar} = \frac{e^2}{\hbar c} mc \rightarrow p \simeq \alpha(mc)$$

La degenerazione dello spettro dell'atomo d'idrogeno è data dalla relazione

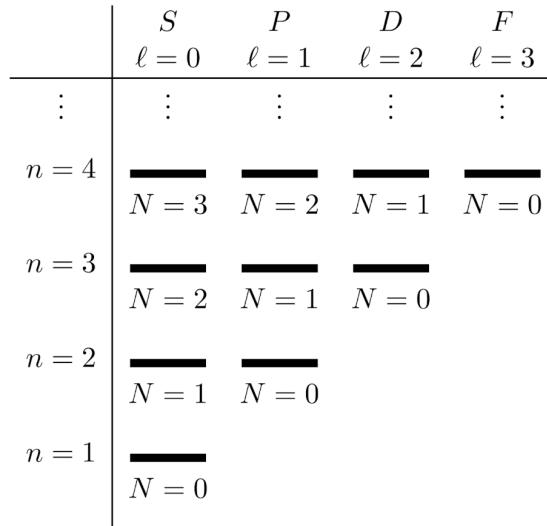
$$n = N + l + 1$$

dove $N \geq$ è un polinomio di grado r che compare nella funzione d'onda dove la dipendenza di r in prossimità dell'origine viene eliminata. Il numero quantistico $l \geq 0$ rappresenta il momento angolare dello stato. Per ogni n fissato, il valore di l è compreso tra zero e $n - 1$. Per ogni valore fissato di l l'autovalore di L_z è $m\hbar$ con m che varia tra $-l$ ed l :

$$n = 1, 2, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n - 1$$

$$m = -l, \dots, l \quad \# \text{ stati di energia } E_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

Gli stati dell'idrogeno possono essere riassunti nel seguente diagramma



Ogni autostato dell'atomo d'idrogeno è specificato dai tre numeri quantistici n, l, m descritti

dalle funzione d'onda

$$|nlm\rangle = A \left(\frac{r}{a_0} \right)^l \cdot \left(\text{Polinomio in } \frac{r}{a_0} \text{ di grado N} \right) \cdot e^{-r/a_0} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

dove A è la costante di normalizzazione e $N = n - (l+1)$. Per lo stato fondamentale con $n = 1, l = 0$ e $m = 0$ la funzione d'onda normalizzata è data da

$$|100\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Fino a questo punto nell'analisi di H_0 abbiamo ignorato lo spin dell'elettrone. Dato che un elettrone possiede spin $1/2$ è presente una degenerazione in più: ogni autostato di H_0 ha due stati di degenerazione, uno in cui si ha spin su e uno in cui si ha spin giù. Questi stati sono degeneri perché H_0 non ha termini dipendenza dallo spin.

Consideriamo due scelte differenti per la base degli stati dell'atomo d'idrogeno, entrambi che includono lo spin dell'elettrone.

Ricordiamo dalla trattazione dei momenti angolari accoppiati, che in generale per un momento j accoppiato di due sistemi, abbiamo le coppie di stati (j, m_j) , dove m_j varia da $-j$ a j con incremento intero. Tutti gli stati composti sono autostati di $\hat{\mathbf{J}}^2$ con autovalori $\hbar^2 j(j+1)$ e, per ogni stato, $\hbar m_j$ è l'autovalore di \hat{J}_z .

Dato che l'elettrone ha spin $1/2$ gli stati vengono indicati nel seguente modo

$$(s, m_s) \quad \text{con} \quad s = \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Nell'atomo d'idrogeno il momento angolare l può assumere diversi valori, ma lo spin dell'elettrone è sempre $1/2$. Per stati della base, questi sono descritti dai numeri quantici n, l, m_l e m_s . Dato che non combiniamo lo spin dell'elettrone con il suo momento angolare, gli stati forma una base disaccoppiata

$$\mathcal{B} = \{|nlm_l m_s\rangle\}$$

die elementi ortonormali tra loro.

Spesso è utile utilizzare una base alternativi dove gli stati sono autostati di $\hat{\mathbf{J}}^2$ e \hat{J}_z , dove il momento angolare totale $\hat{\mathbf{J}}$ è dato dalla somma del momento angolare orbitale $\hat{\mathbf{L}}$ e dallo spin della particella $\hat{\mathbf{S}}$:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Quando formiamo il prodotto tensoriale $l \otimes s$ stiamo considerando tutti i valori possibili di entrambi i numeri quantici. Tutti gli stati $l \otimes s$ sono autostati di $\hat{\mathbf{L}}^2$ e di $\hat{\mathbf{S}}^2$. Anche se gli stati non sono più autostati di \hat{L}_z ed \hat{S}_z lo sono ancora di $\hat{\mathbf{L}}^2$, quindi il numero quantistico l sopravvive. La base accoppiata è descritta dai numeri quantici (n, l, j, m_j) . I numeri (m_l, m_s) della base disaccoppiata sono stati sostituiti da (j, m_j) . Gli stati accoppiati sono combinazione lineare di quelli disaccoppiati per cui si hanno differsi valori di m_s e m_l , tali combinazioni restituiscono lo stesso valore $m_j = m_l + m_s$.

Per determinare tutti gli stati accoppiati dobbiamo calcolare il prodotto tensoriale di ogni multicoppia l dell'idrogeno con la coppia dello spin $1/2$. Le regole di addizione del momento

angolare fanno sì che il prodotto tensoriale assuma la forma

$$l \otimes \frac{1}{2} = \left(j = l + \frac{1}{2} \right) \oplus \left(j = l - \frac{1}{2} \right)$$

Per $l = 0$ otteniamo solo $j = 1/2$. Usando la notazione L_j della tabella precedente con $L_j = S, P, D, F$ per $l = 0, 1, 2, 3$. Il cambio della base è dato da

$$l \otimes \frac{1}{2} \rightarrow L(l)_{j=l+1/2} \oplus L(l)_{j=l-1/2}$$

o più esplicitamente

$$0 \otimes 1/2 \rightarrow S_{1/2}$$

$$1 \otimes 1/2 \rightarrow P_{3/2} \oplus P_{1/2}$$

$$2 \otimes 1/2 \rightarrow D_{5/2} \oplus D_{3/2}$$

$$3 \otimes 1/2 \rightarrow F_{7/2} \oplus F_{5/2}$$

Usando questa notazione i multistati della base accoppiata, il diagramma dell'energia degli autostati dell'atomo d'idrogeno diventa

	S $\ell = 0$	P $\ell = 1$	D $\ell = 2$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$n = 4$	$4S_{\frac{1}{2}}$	—	—
$n = 3$	$3S_{\frac{1}{2}}$ (2)	$3P_{\frac{3}{2}}$ (6) $3P_{\frac{1}{2}}$	$3D_{\frac{3}{2}}$ (10) $3D_{\frac{5}{2}}$
$n = 2$	$2S_{\frac{1}{2}}$ (2)	$2P_{\frac{3}{2}}$ (6) $2P_{\frac{1}{2}}$	—
$n = 1$	$1S_{\frac{1}{2}}$ (2)	—	—

Figura 5.1: Il numero di stati per ogni livello è segnato in parentesi

5.5.2 L'equazione di Pauli

Nell'atomo d'idrogeno l'accoppiamento tra spin e momento orbitale nasce dal fatto che l'elettrone si muove nel campo elettrico del protone. Dato che l'elettrone si muove relativamente al riferimento dove si ha il campo elettrico, nel riferimento dell'elettrone questo risulta essere soggetto ad un

campo magnetico \mathbf{B} . L'accoppiamento tra spin-momento è dovuto all'interazione tra momento di dipolo magnetico dell'elettrone $\boldsymbol{\mu}$ e il campo magnetico \mathbf{B} , dato da $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. In unità di Gauss, il momento magnetico per una spira in un piano attraversata da una corrente I è data da $\boldsymbol{\mu} = \frac{I}{c}\mathbf{a}$, dove \mathbf{a} è il vettore dell'area racchiusa dalla spira. Per una particella di carica q e massa m , questa possiede momento magnetico equivalente a quello della spira e dunque

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2mc}\mathbf{L}$$

dove \mathbf{L} è il momento angolare orbitale dovuto alla rotazione. Per una particella elementare, lo spin della particella e il momento magnetico si associano similmente al momento angolare, ma con un fattore di proporzionalità g

$$\boldsymbol{\mu} = g\frac{q}{2mc}\hat{\mathbf{S}}$$

dove $g = 2$ per un elettrone. Dato che $q = -e$, abbiamo che il momento di dipolo è dato da

$$\boldsymbol{\mu} = 2\frac{-e}{2m_e c}\hat{\mathbf{S}} = -2\frac{e\hbar}{2m_e c}\hat{\mathbf{S}} = -2\frac{e\hbar}{2m_e c}\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} = -\frac{e\hbar}{2m_e c}\boldsymbol{\sigma}$$

In termine numerici il fattore di proporzionalità è il *magnetone di Bohr* μ_B definito come

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \simeq 9.274 \times 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{gauss}} = 5.79 \times 10^{-9} \frac{\text{eV}}{\text{gauss}}$$

(nel sistema internazionale 1 Teslata = 10^4 gauss). L'effetto di accoppiamento tra elettrone e campo magnetico esterno è quindi descritto dalla Hamiltoniana H_B data da

$$H_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{e\hbar}{2m_e c}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$$

Ora vogliamo dimostra che l'accoppiamento, e il valore $g = 2$, compaiono naturalmente dall'equazione non relativistica di Pauli per un elettrone.

Consideriamo l'equazione indipendente dal tempo di Schrödinger per una particella libera

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Dato che una particella con spin 1/2 ha due gradi di libertà, l'equazione precedente può essere espressa in forma vettoriale come

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\mathbb{I}_{2 \times 2}\chi = E\chi \quad \text{con} \quad \chi = \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{bmatrix}$$

dove χ viene anche chiamato *spinore di Pauli*. Possiamo riscrivere la Hamiltoniana usando le matrici di Pauli ricordando l'identità

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \mathbb{I}_{2 \times 2} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})$$

considerando $\mathbf{a} = \mathbf{p} = \hat{\mathbf{p}}$, dove $\hat{\mathbf{p}}$ è l'operatore momento, e dato che $\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{p}} = 0$ abbiamo che la

relazione precedente diventa

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{p}}^2 \mathbb{I}_{2 \times 2}$$

di conseguenza possiamo riscrivere la Hamiltoniana nel seguente modo

$$H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (5.40)$$

Fino a questo punto ci siamo solo occupati di scrivere la fisica in un'altra forma, ma nuovi fenomeni emergono quando accoppiamo una particella carica ad un campo elettromagnetico esterno. In meccanica quantistica per tenere conto dell'accoppiamento sostituiamo la quantità di moto canonica con

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\boldsymbol{\pi}} \equiv \hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$$

dove q è la carica della particella ed \mathbf{A} il potenziale vettore, che è una funzione della posizione che diventa un operatore dato che la posizione è un operatore. Inoltre, se è presente un potenziale elettromagnetico scalare Φ questo contribuisce alla Hamiltoniana con un termine aggiuntivo $q\Phi(\hat{\mathbf{x}})$.

Sostituendo in (5.40) abbiamo che e con i termini aggiuntivi otteniamo quella che viene definita *Hamiltoniana di Pauli*

$$H_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) + q\Phi(\hat{\mathbf{x}}). \quad (5.41)$$

utilizzando l'identità delle matrici di Pauli usata in precedenza il termine di prodotto vettoriale sopravvive e possiamo esprimerla esplicitamente come

$$H_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m}[(\hat{\boldsymbol{\pi}} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})\mathbb{1} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}})] + q\Phi(\hat{\mathbf{x}}).$$

Abbiamo che $\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}} \neq 0$ perchè le singole componenti non commutano tra loro. Infatti

$$(\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}})_k = \epsilon_{ijk}\hat{\pi}_i\hat{\pi}_j = \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}[\hat{\pi}_i, \hat{\pi}_j].$$

dove il commutatore è dato da

$$[\pi_i, \pi_j] = \left[p_i - \frac{q}{c}A_i, p_j - \frac{q}{c}A_j \right]$$

Le componenti dell'operatore $\hat{\mathbf{p}}$ possono essere viste come delle derivate agenti sulle corrispondenti componenti spazialmente dipendenti di \mathbf{A} . Inoltre le componenti A_i , essendo funzioni della posizione, commutano tra di loro.

$$[\pi_i, \pi_j] = -\frac{\hbar}{i}\frac{q}{c}(\partial_i A_j - \partial_j A_i) = \frac{i\hbar q}{c}(\partial_i A_j - \partial_j A_i)$$

Possiamo scrivere esplicitamente le componenti del prodotto vettoriale sostituendo il risultato ottenuto

$$(\boldsymbol{\pi} \times \boldsymbol{\pi})_k = \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\frac{i\hbar q}{c}(\partial_i A_j - \partial_j A_i) = \frac{i\hbar q}{c}\epsilon_{ijk}\partial_i A_j = \frac{i\hbar q}{c}(\nabla \times \mathbf{A})_k$$

riassumibile come

$$\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}} = \frac{i\hbar q}{c}\mathbf{B}$$

In conclusione la Hamiltoniana di Pauli diventa

$$H_{Pauli} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - e\Phi(\hat{\mathbf{x}})$$

Il secondo termine nella Hamiltoniana di Pauli espansa fornisce informazioni sull'accoppiamento tra lo spin dell'elettrone e il campo magnetico come discusso ad inizio sezione.

5.5.3 L'equazione di Dirac

Anche se l'equazione di Pauli incorpora nella sua espressione l'accoppiamento tra lo spin dell'elettrone e il campo magnetico, non è un'equazione relativistica. Per poter includere la relatività al suo interno, bisogna modificare le matrici e lo spinore di Pauli, portandole ad uno spinore a quattro componenti. Questo è dovuto al fatto che nella teoria relativistica si deve tenere conto delle antiparticelle.

Iniziamo con l'analizzare le relazioni tra le energie e le quantità di moto relativistiche

$$E^2 - \mathbf{p}^2 c^2 = m^2 c^4 \quad \rightarrow \quad E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$$

Tale relazioni ci suggerisce che un'Hamiltoniana che tiene conto di fattori relativistici per una particella libera debba essere espressa come

$$H = \sqrt{\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4}$$

la cui equazione di Schrödinger associata è data da

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sqrt{\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4} \psi$$

Ipotizziamo che $p \ll mc$, e quindi espandiamo la Hamiltoniana utilizzando Taylor

$$\begin{aligned} H &= mc^2 \sqrt{1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m^2 c^2}} = mc^2 \left[1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m^2 c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m^2 c^2} \right)^2 + \dots \right] = \\ &= mc^2 + \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2m} - \frac{1}{8} \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{m^3 c^2} + \dots \end{aligned}$$

Se si ignora la massa costante a riposo, il primo termine coincide con quello della Hamiltoniana non relativistica e quello successivo è una correzione relativistica. Per piccoli valori della quantità di moto possiamo considerare il termine correttivo come una perturbazione.

Dirac voleva determinare una Hamiltoniana lineare rispetto ai momenti e priva di radici quadrate. Questo è possibile se si scrivono le energie relativistiche come quadrato di una funzione lineare rispetto ai momenti:

$$c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + m^2 c^4 = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2)^2 = (c\alpha_1 \hat{p}_1 + c\alpha_2 \hat{p}_2 + c\alpha_3 \hat{p}_3 + \beta mc^2)^2 \quad (5.42)$$

Espandendo i termini di destra ed uguagliando i coefficienti si trova che le seguenti relazioni sono verificate

$$\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = \beta^2 = 1$$

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = \{\alpha_i, \alpha_j\} = 0 \quad i \neq j$$

$$\alpha_i \beta + \beta \alpha_i = \{\alpha_i, \beta\} = 0$$

Le relazioni alla seconda e terza riga ci dicono che α e β non possono essere numeri, perché devono essere nulle. Di conseguenza si ha che α e β sono matrici hermitiane 2×2

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{bmatrix}$$

Usando la relazione (5.42) la Hamiltoniana di Dirac coincide con la funzione lineare del momento che è la radice quadrata di $c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + m^2 c^4$. Dunque abbiamo che

$$H_{Dirac} = c\alpha \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2$$

L'equazione di Dirac associata è

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (c\alpha \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)\Psi$$

dove Ψ è lo *spinore di Dirac*, che corrisponde a un vettore colonna costituito da quattro componenti che può essere visto come composizione di due spinori di Pauli χ e η a due componenti

$$\Psi = \begin{bmatrix} \chi \\ \eta \end{bmatrix}, \quad \chi = \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{bmatrix}, \quad \eta = \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{bmatrix}$$

L'accoppiamento al campo elettromagnetico viene tenuto conto considerando la trasformazione definita nella sezione precedente e quindi abbiamo che l'equazione di Schrödinger diventa

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[c\alpha \cdot \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \beta mc^2 + V(r) \right] \Psi$$

dove l'accoppiamento dell'elettrone viene introdotto considerando un potenziale scalare $\Phi(r)$

$$V(r) = -e\Psi(r) = -\frac{e^2}{r}$$

Il grande vantaggio dell'equazione di Dirac è che le correzioni della Hamiltoniana H_0 dell'idrogeno possono essere derivate in modo sistematico trovando l'appropriata Hamiltoniana H che agisce sullo spinore di Pauli χ . L'analisi può essere fatta considerando $\mathbf{A} = 0$, dato che la stazionarietà del protone non genera vettore potenziale. Il risultato dell'analisi dimostra che

$$H\chi = E\chi$$

dove

$$H = \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V}_{H_0} - \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}}_{\delta H_{rel}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2r} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}_{\delta H_{spin-orbita}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V}_{\delta H_{Darwin}} \quad (5.43)$$

Il primo termine correttivo corrisponde a quello dell'energia relativistica come visto in precedenza. Il secondo termine rappresenta l'accoppiamento spin-orbita ed infine abbiamo la correzione di *Darwin*, che come vedremo interagisce solo lo stato $l = 0$.

Ricordiamo che la scala energetica per gli autostati di H_0 è data da $\alpha^2 mc^2$. Vedremo che tutte le correzioni per alti livelli di energia sono dell'ordine di $\alpha^4 mc^2$ mentre di un fattore α^2 le più piccole. Questo ci suggerisce che per l'atomo d'idrogeno, il ruolo del parametro λ della teoria delle perturbazioni è dato dalla costante di struttura fine $\lambda \sim \alpha^2$.

Per le correzioni relativistiche, dove $p \simeq \alpha mc$, abbiamo che il primo termine diventa

$$\delta H_{rel} = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} \sim -\alpha^4 mc^2$$

Per la componente spin-orbita, riscriviamo il termine

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-\frac{e^2}{r} \right) = \frac{e^2}{r^3}$$

e quindi

$$\delta H_{spin-orbita} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

Stimiamo il prodotto spin e momento orbitale come $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \sim \hbar^2$, $r \sim a_0$, dove $a_0 = \hbar/mc\alpha$ e corrisponde al raggio di Bohr:

$$\delta H_{spin-orbita} \sim \frac{e^2}{m^2c^2} \frac{\hbar^2}{a_0^3} = \frac{\alpha \hbar c}{m^2c^2} \frac{\hbar^2}{a_0^3} = \alpha \left(\frac{\hbar}{mca_0} \right)^3 mc^2 = \alpha^4 mc^2$$

Possiamo valutare il termine di Darwin ponendo $V = -e^2/r$:

$$\delta H_{Darwin} = -\frac{e^2 \hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = \frac{e^2 \hbar^2}{8m^2c^2} (-4\pi \delta(\mathbf{r})) = \frac{\pi}{2} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2c^2} \delta(\mathbf{r})$$

Per stimare questo termine correttivo notiamo che data la funzione δ , l'integrale del valore di aspettazione introduce un fattore $|\psi(\mathbf{0})|^2 \sim a_0^{-3}$, e quindi abbiamo che

$$\delta H_{Darwin} \sim \frac{e^2 \hbar^2}{m^2c^2 a_0^3} \sim \alpha^4 mc^2$$

che coincide esattamente con la stessa combinazione di costanti che otteniamo per il termine correttivo spin-orbita.

5.5.4 Calcolo delle correzioni delle energie

La struttura fine dell'atomo di idrogeno è lo spettro dell'atomo che tiene in considerazione i termini correttivi determinati fino ad ora. Date le semplificazioni viste nella sezione precedente

abbiamo che il sistema è descritto dalla Hamiltoniana

$$H = \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V}_{H^{(0)}} - \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}}_{\delta H_{\text{rel}}} + \underbrace{\frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{r^3}}_{\delta H_{\text{spin-orbita}}} + \underbrace{\frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r})}_{\delta H_{\text{Darwin}}}. \quad (5.44)$$

in questa sezione studieremo ciascuno dei singoli termini e combineremo i risultati per determinare la struttura fine dell'atomo d'idrogeno.

Consideriamo i livelli energetici $|n l m s m_s\rangle$ dove $s = 1/2$ e $m_s = \pm 1$. Per l'atomo d'idrogeno sono presenti livelli di energia degeneri, senza spin la degenerazione è dell'ordine n^2 , ma introducendolo abbiamo una degenerazione di $2n^2$ e quindi lo stato fondamentale è degenero due volte.

Calcoliamo i termini correttivi al primo ordine dell'energia determinando le componenti della matrice perturbativa $2n^2 \times 2n^2$ date da

$$\langle n' l' m' s m'_s | V | n l m s m_s \rangle$$

diagonalizzandola otteniamo gli autovalori che correggono l'energia.

Per semplificare i conti possiamo scegliere una base particolare data dalle costanti del moto del sistema. La Hamiltoniana del sistema imperturbato H_0 è ha come costanti del moto

$$[L, H] = [S, H] = 0$$

Dato che H in riferimento al sistema perturbato contiene il termine $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, abbiamo che \mathbf{L} e \mathbf{S} non sono più costanti del moto. La costante del moto diventa il momento angolare totale del sistema $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ poichè

$$[\mathbf{L}^2, H] = 0 \rightarrow [\mathbf{L}^2, L_i] = 0$$

$$[\mathbf{S}^2, H] = 0 \rightarrow [\mathbf{S}^2, S_i] = 0$$

$$[\mathbf{J}^2, H] = 0$$

$$[\mathbf{J}_i, H] = 0 \rightarrow [J_i, \mathbf{J}^2] = 0$$

Le prime due righe ci dicono che $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ commuta con \mathbf{L}^2 e \mathbf{S}^2 . Dall'ultimo termine possiamo definire

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{(\mathbf{S} + \mathbf{L})^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2} = \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2}$$

Le costanti del moto sono dunque date da $\{\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, J_i, H\}$ e questo ci suggerisce di passare ad una base in cui consideriamo il momento angolare

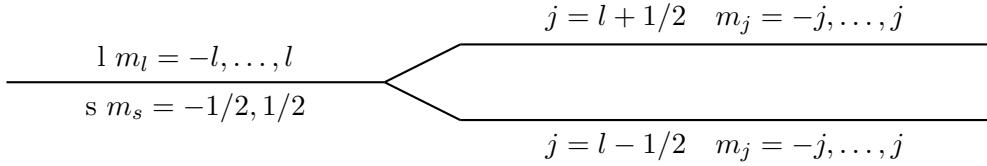
$$|n l s j m_j\rangle$$

L'utilizzo di osservabili compatibili, fa sì che possano essere diagonalizzate simultaneamente e in modo equivalente gli autostati della Hamiltoniana si organizzano in modo da essere autostati di

ciascun osservabile. Se prendiamo un certo livello n a cui è associato un determinatore valore l , avremo che

$$m = -l, \dots, l \quad \text{e per} \quad s = \frac{1}{2} \rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad |l - s| \leq j \leq l + s$$

Complessivamente abbiamo $2(2l + 1)$ stati di split del livello energetico.



Lo spin si combina aumentando o diminuendo il momento angolare di $\pm 1/2$ e ogni livello si suddivide in due. In generale uno stato è dato da

$$|nlsjm_j\rangle = R_{nl}(r)\{\text{momento angolare} + \text{spin}\}$$

dunque bisogna prendere le armoniche sferiche e gli stati con gli spin $\uparrow\downarrow$ e fare le opportune combinazioni lineari, gli elementi della matrice di perturbazione dipenderanno dalla componente radiale degli autostati.

Consideriamo il primo termine correttivo dato da δH_{rel} il contributo al termine matriciale sarà dato da

$$\begin{aligned} \langle \dots | -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^4} | \dots \rangle &= \langle \dots | -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right)^2 | \dots \rangle = \\ &= \langle \dots | -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n + \frac{e^2}{r} \right)^2 | \dots \rangle = \\ &= \delta_{jj'} \delta_{m_j m_{j'}} \delta_{ll'} \left(\frac{4n}{l+1/2} - 3 \right) \left(-\frac{E_n}{2mc^2} \right) \end{aligned}$$

Per il secondo termine correttivo $\delta H_{spin-orbita}$ dato dall'accoppiamento spin-orbita abbiamo che

$$\begin{aligned} \langle \dots | \frac{1}{2m^2c^2} \frac{e^2}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \dots \rangle &= \langle \dots | \frac{1}{2m^2c^2} \frac{e^2}{r^3} \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2}{2} | \dots \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \langle \dots | \frac{1}{2m^2c^2} \frac{e^2}{r^3} | \dots \rangle = \\ &= \frac{E_n^2}{mc^2} \frac{n(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}{l(l+1)(l+1/2)} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{m_j m_{j'}} \end{aligned}$$

Infine il terzo termine correttivo dato da δH_{Darwin} ci restituisce un contributo all'elemento matriciale

$$\langle \dots | \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} 4\pi e^2 \delta(\mathbf{r}) | \dots \rangle = \frac{E_n^2}{mc^2} 2n \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{m_j m_{j'}} \delta_{l0}$$

dove il termine δ_{l0} è dovuto al fatto che si valuta la funzione in $\mathbf{r} = 0$, di conseguenza il contributo è non nullo solo per $l = 0$ e quindi per $j = 1/2$.

Tutti i termini trovati sono diagonali rispetto alla base del momento angolare totale \mathbf{J} . Per l'atomo d'idrogeno i termini si combinano in modo tale che l'energia complessiva dipenda solo da j e non da l . La formula per un livello di energia è

$$E_{nj} = -\frac{E_0}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (5.45)$$

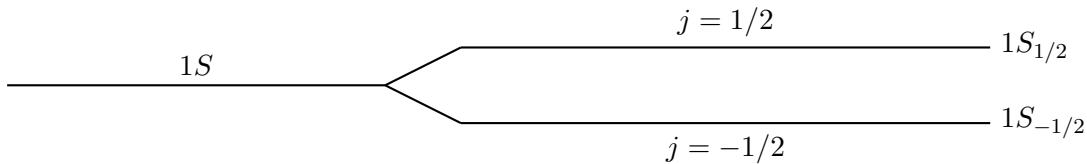
che corrisponde ad una correzione dell'ordine di α^2 dei livelli energetici.

L'equazione di Dirac ammette soluzione esatta e la formula esatta degli autostati energetici è data da

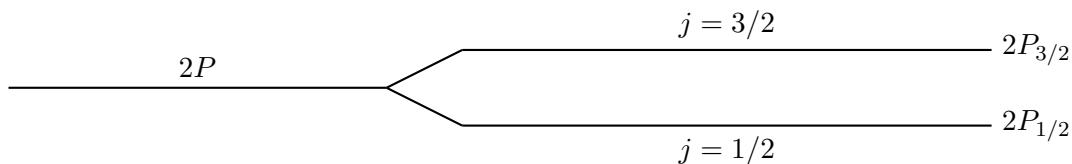
$$E_{nj} = mc^2 \left\{ \left[1 + \left(\frac{\alpha}{n - (j+1/2) + \sqrt{(j+1/2)^2 - \alpha^2}} \right)^2 \right]^{-1/2} - 1 \right\}$$

Esempio

Consideriamo il livello fondamentale per $n = 1, l = 0, j = 1/2$ e $m_j = \pm 1/2$ si ha degenerazione, ovvero il livello energetico si spezza in due

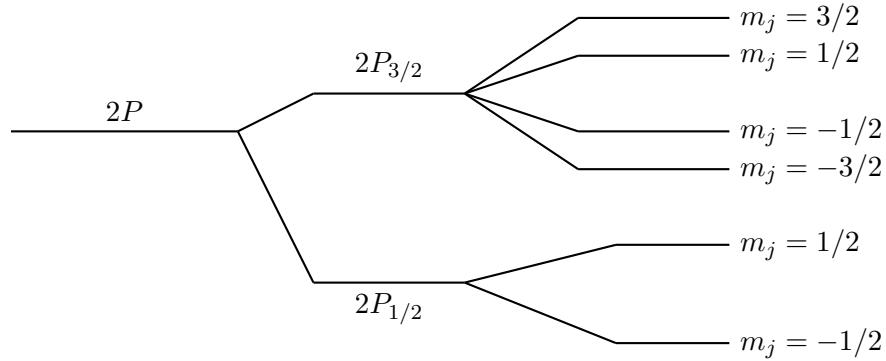


Se consideriamo invece $n = 2$ avremo due valori possibili del momento angolare $l = 0, 1$ che in notazione spettroscopica sono i livelli $2S$ e $2P$. Per il livello $2s$ abbiamo che questo coincide con il livello $1S_{1/2}$, ottenendo una degenerazione in due livelli energetici. Per il caso $2P$ abbiamo una degenerazione di sei livelli energetici dato che per $l = 1$ e $s = 1/2$ si ha $j = 1/2, 3/2$, di conseguenza il livello $2P$ si spezza in due a seconda del valore del momento



a loro volta il livello energetico $2P_{3/2}$ si divide in altri quattro livelli di energia dato che $m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$, mentre $2P_{1/2}$ in altri due dato che $m_j = -1/2, 1/2$.

Che graficamente possiamo rappresentare come



La struttura fine separa i livelli energetici dell'atomo d'idrogeno, ma li lascia degeneri. La degenerazione è dovuta al fatto che il numero quantico m_j essendo la proiezione del momento angolare in una direzione, fino a quando non viene rottata la simmetria sferica del problema, questo viene conservato.

Il modulo del momento può essere arbitrario, ma la proiezione nello spazio è rilevante e l'assenza di m_j nell'equazione dell'energia è spiegata dall'invarianza per rotazioni del problema.

5.6 Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo

Abbiamo discusso fin'ora della meccanica quantistica di sistema la cui Hamiltoniana è indipendente dal tempo, in questi casi la dipendenza temporale dei pacchetti d'onda può essere espressa mediante l'operatore di evoluzione temporale $\hat{U} = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ e poi sviluppato rispetto agli autostati della Hamiltoniana, $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, come $|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} c_n(0)|n\rangle$. Questa trattazione ci permette di descrivere la meccanica di un qualsiasi sistema quantistico isolato, ma non l'interazione con l'ambiente come per esempio la presenza di un campo elettromagnetico esterno. In questi casi è più conveniente descrivere le interazioni indotte di un piccolo sistema isolato, \hat{H}_0 , attraverso un'interazione dipendente dal tempo $V(t)$. Casi possibili sono per esempio quelli della risonanza magnetica, che descrive l'interazione dello spin di un sistema quantistico con campo magnetico esterno dipendente dal tempo, oppure possiamo considerare l'interazione di un atomo con un campo elettromagnetico esterno. In questa sezione ci occuperemo di sviluppare il formalismo necessario a studiare le perturbazioni dipendenti dal tempo.

5.6.1 Potenziali dipendenti dal tempo: Formalismo generale

Consideriamo la Hamiltoniana $\hat{H} = \hat{H}_0 + V(t)$ dove la dipendenza da tempo è descritta completamente dal potenziale $V(t)$. Dato che consideriamo un potenziale dipendente dal tempo abbiamo che l'energia del sistema non si conserva e di conseguenza l'equazione di Schrödinger è quella generale.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (5.46)$$

Assumiamo che il sistema si trovi inizialmente al tempo $t = 0$ in uno stato stazionario $|\varphi_i\rangle$, autostato del sistema imperturbato descritto dalla Hamiltoniana \hat{H}_0 e con autovalore E_i .

Se a un tempo $t > 0$ applichiamo una perturbazione, il sistema evolve passando dallo stato $|\varphi_i\rangle$ ad uno stato $|\varphi_f\rangle$ appartenente agli autostati della Hamiltoniana \hat{H} che descrive il sistema perturbato.

A differenza del caso di perturbazioni stazionarie non consideriamo più come cambiano i livelli energetici, ma la probabilità del passaggio di uno stato a un altro volta introdotto una perturbazione $V(t)$ nel sistema. La soluzione $|\psi(t)\rangle$ dell'equazione differenziale (5.46) corrisponde alla condizione iniziale

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle \quad (5.47)$$

ed è unica. La probabilità che il sistema si trovi nello stato $\mathcal{P}_{if}(t)$ è data da

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2$$

Il nostro problema da risolvere consiste nel trovare una soluzione di (5.46) che soddisfi le condizioni iniziali imposte da (5.47). Ipotizzando che la perturbazione $V(t) = \lambda\hat{W}(t)$ per un parametro $\lambda \in \mathbb{R}$, siccome in generale (5.46) non ha soluzioni esatte, vogliamo trovare delle soluzioni approssimate che possano essere espresse come serie di potenze in λ .

5.6.2 Soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger

Siano $c_n(t)$ i coefficienti della funzione d'onda $|\psi(t)\rangle$ espressa rispetto ad una base $\{|\varphi_n\rangle\}$ autostati di \hat{H}_0 :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\varphi_n\rangle$$

dove

$$c_n(t) = \langle\varphi_n|\psi(t)\rangle$$

L'equazione di Schrödinger diventa

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t)|\varphi_n\rangle &= \hat{H}_0 \sum_n c_n(t)|\varphi_n\rangle + \lambda \hat{W}(t) \sum_n c_n(t)|\varphi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t)E_n|\varphi_n\rangle + \lambda \sum_n c_n(t)\hat{W}(t)|\varphi_n\rangle \end{aligned} \quad (5.48)$$

Poichè la rappresentazione di un vettore dipende dai coefficienti espressi rispetto ad una base, procediamo a determinarli, calcolando

$$\begin{aligned} \langle\varphi_m| i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t)|\varphi_n\rangle &= \sum_n c_n(t)E_n \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle + \lambda \sum_n c_n(t) \langle\varphi_m|\hat{W}(t)|\varphi_n\rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow i\hbar \dot{c}_m(t) &= c_m(t)E_m + \lambda \sum_n c_n(t) \langle\varphi_m|\hat{W}(t)|\varphi_m\rangle \end{aligned} \quad (5.49)$$

dove i termini $\langle\varphi_m|\hat{W}(t)|\varphi_m\rangle$ sono gli elementi $W_{mn}(t)$ della matrice di perturbazione $\hat{W}(t)$. Quando $\lambda\hat{W}(t) = 0$, l'equazione (5.48) non è più legata al termine perturbativo e la sua soluzione si semplifica.

Da (5.49) coefficienti diventano un'equazione differenziale ordinaria al primo ordine con soluzione:

$$c_n(t) = b_n(t)e^{-iE_n t/\hbar}$$

Possiamo dunque riscrivere i coefficienti generici $c_m(t)$ in (5.49) come

$$i\hbar \dot{b}_m(t)e^{-iE_m t/\hbar} = \lambda \sum_n \hat{W}_{mn}(t)b_n(t)e^{-iE_n t/\hbar} \quad (5.50)$$

moltiplichiamo ambo i membri dell'equazione per un termine $e^{iE_m t/\hbar}$, ed introduciamo la frequenza angolare di Bohr:

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$$

relativa alla coppia di stati E_m e E_n . La frequenza angolare definita coincide con quella di un fotone che cambia livello energetico. L'equazione (5.50) assume la forma:

$$i\hbar \dot{b}_m(t)e^{-iE_m t/\hbar} = \lambda \sum_n \hat{W}_{mn}(t)b_n(t)e^{i\omega_{mn} t} \quad (5.51)$$

5.6.3 Equazioni della perturbazione

Il sistema di equazioni (5.51) è equivalente all'equazione di Schrödinger (5.46). In generale non siamo in grado di trovarne la soluzione, per questo motivo usiamo il fatto che $\lambda \ll 1$ per determinare una soluzione in forma di serie di potenze in λ :

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots$$

Sostituendo in (5.51) e raccogliamo gli elementi per gli stessi ordini in λ^r abbiamo che:

1. Per $r = 0$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_m^{(0)}(t) = 0 \quad (5.52)$$

di conseguenza possiamo concludere che b_n^0 sia indipendente dal tempo e dunque una costante.

2. per $r \neq 0$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_m^{(r)}(t) = \sum_n \hat{W}_{mn}(t)b_n^{(r-1)}(t)e^{i\omega_{mn} t} \quad (5.53)$$

Con la soluzione per l'ordine zero determinata in (5.52) e le condizioni iniziali, la relazione (5.53) ci permette di ottenere le soluzioni al primo ordine per $r = 1$, che quindi successivamente ci permette di ottenere quelle al secondo ordine e così via in modo ricorrenza fino all'ordine r -simo.

5.6.4 Soluzioni al primo ordine $\mathcal{O}(\lambda)$

Dato che vogliamo risolvere il problema con condizioni iniziali $|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle$, essendo il generico stato nel tempo esprimibile come

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t)|\varphi_m\rangle$$

imponendo la condizione iniziale abbiamo la seguente equazione

$$c_m(0) = \delta_{mi} = b_m(0) = \sum_r \lambda^r b_m^{(r)}(0) \quad (5.54)$$

la cui soluzione è data imponendo che $b_m^{(0)}(0) = \delta_{mi}$ coincidendo con la condizione iniziale, mentre i termini $b_m^{(r)}(0) = 0$ per $r > 0$. Le nuove condizioni iniziali saranno dunque date da

$$\begin{aligned} b_m^{(0)}(0) &= \delta_{mi} \\ b_m^{(k)}(0) &= 0 \quad r > 0 \end{aligned}$$

Dalla condizione (5.52) sappiamo che $b_m^0(t)$ è una costante di conseguenza dai risultati ottenuti per (5.54) possiamo concludere che

$$b_m^{(0)}(t) = \delta_{mi} \quad \forall t > 0 \quad (5.55)$$

Questo risultato ci permette di scrivere (5.53) nel seguente modo

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_m^{(1)}(t) = \sum_n \hat{W}_{mn} \delta_{ni} e^{i\omega_{mn} t} = e^{i\omega_{mi} t} \hat{W}_{mi}(t) \quad (5.56)$$

tale equazione ci permette di determinare i termini $b_m^{(1)}(t)$ integrando rispetto al tempo

$$b_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mi} t'} \hat{W}_{mi}(t') dt' \quad (5.57)$$

Se ora sostituiamo (5.55) e (5.57) nell'equazione dei $c_m(t)$ iniziali e poi li inseriamo nell'equazione che descrive lo stato al tempo t come combinazione lineare di autostati, otteniamo l'espressione di $|\psi(t)\rangle$ calcolato al primo ordine in λ .

5.6.5 La probabilità di transizione $\mathcal{P}_{if}(t)$

La probabilità che un sistema passi dallo stato iniziale $|\varphi_i\rangle$ allo stato finale $|\varphi_f\rangle$ è descritta dai coefficienti ottenuti a partire da (5.57). Dato che $c_f(t)$ e $b_f(t)$ hanno lo stesso modulo possiamo definire

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |b_f(t)|^2$$

Dato che $b_f^{(0)}(t) = 0$ abbiamo che

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2$$

Utilizzando la relazione (5.57) dove sostituiamo $\lambda \hat{W}$ con $\hat{W}(t)$, otteniamo che

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi} t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2 \quad (5.58)$$

La probabilità coincide con il modulo della trasformata di Fourier considerando la frequenza angolare uguale alla frequenza angolare di Bohr associata alla transizione di stato presa in considerazione.

5.7 Perturbazioni costanti (o sinusoidali)

Assumiamo che un sistema subisca una perturbazione del tipo

$$\hat{W}(t) = \frac{\hat{W}}{2}e^{i\omega t} + \frac{\hat{W}^\dagger}{2}e^{-i\omega t}$$

dove $\omega > 0$ è la frequenza angolare costante del sistema. Partendo da uno stato iniziale $|\varphi_i\rangle$ al tempo \bar{t} vogliamo determinare la probabilità che un sistema si trovi nello stato $|\varphi_f\rangle$ ad un tempo $t > \bar{t}$.

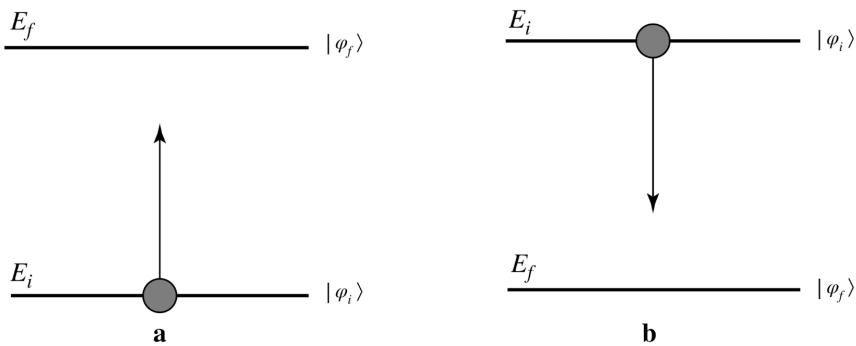
L'elemento della matrice $\hat{W}(t)$, dato da $W_{fi}(t)$ assume la forma

$$\begin{aligned} \hat{W}_{fi}(t) &= \frac{1}{2}e^{i\omega t}\langle\varphi_f|\hat{W}|\varphi_i\rangle + \frac{1}{2}e^{-i\omega t}\langle\varphi_f|W^\dagger|\varphi_i\rangle = \\ &= \frac{1}{2}e^{i\omega t}\hat{W}_{fi} + \frac{1}{2}e^{-i\omega t}\hat{W}_{fi}^\dagger \end{aligned} \quad (5.59)$$

dove W_{if} è un numero complesso indipendente dal tempo. Calcoliamo il vettore di stato approssimandolo al primo ordine in λ . Sostituendo (5.59) in (5.57) calcoliamo il termine $b_n^{(1)}(t)$ che ci permette di calcolare la probabilità di transizione di stato

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{if}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' \frac{1}{2} e^{i(\omega+\omega_{fi})t'} W_{fi}(t') + \frac{1}{2} e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'} W_{fi}^\dagger(t') \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{2i(\omega + \omega_{fi})} \omega_{fi}}_A + \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{2i(\omega_{fi} - \omega)} \omega_{fi}^\dagger}_B \right|^2 \end{aligned} \quad (5.60)$$

Da un punto di vista fisico se consideriamo $|\varphi_i\rangle$ e $|\varphi_f\rangle$ come livelli appartenenti ad uno spettro discreto, la probabilità $\mathcal{P}_{if}(t, \omega)$ rappresenta la probabilità di transizione tra i due livelli energetici corrispondenti, dove per tempi sufficientemente lunghi la particella oscilla tra di essi.



Se il livello di energia $E_i > E_f$ la transizione da $|\varphi_i\rangle$ a $|\varphi_f\rangle$ avviene dall'assorbimento di una quantità di energia $\hbar\omega$. Nel caso (b) in figura abbiamo che il passaggio di stato avviene per via dell'emissione di radiazione indotta da un quanto di energia $\hbar\omega$.

5.7.1 Natura della risonanza per la probabilità di transizione

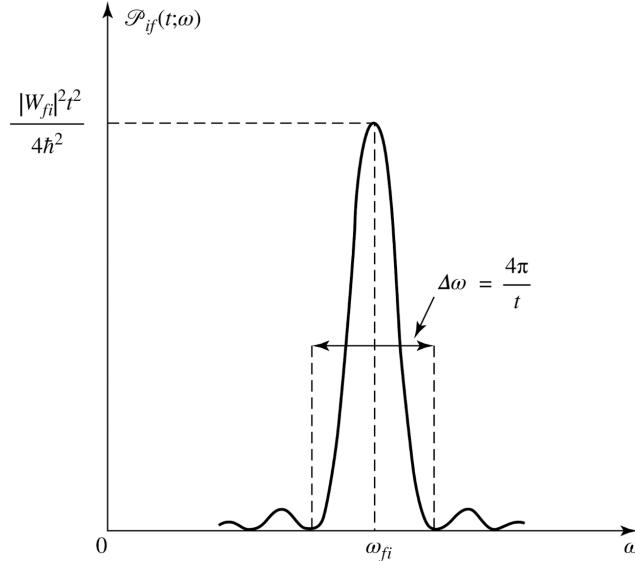
Se fissiamo il tempo t , la probabilità di transizione $\mathcal{P}_{if}(\omega)$ diventa funzione solo della variabile ω . La probabilità risulta essere massima quando

$$\omega \simeq \omega_{fi} \quad \text{o} \quad \omega \simeq -\omega_{if}$$

dove il primo caso è per l'assorbimento di radiazione e il secondo per l'emissione. Quando la frequenza angolare di Bohr associata alla coppia degli stati $|\varphi_i\rangle$ e $|\varphi_f\rangle$ coincide con quella della perturbazione si ottiene un fenomeno di risonanza.

Consideriamo il caso (a) in figura dove $\omega > 0$ e quindi $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar > 0$ e di conseguenza $E_f > E_i$. In questa casistica il termine B in (5.60) predomina e quindi possiamo approssimare la probabilità come

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{if}(\omega) &= \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2}}{\omega_{fi} - \omega} \left[e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}-\omega)t/2} \right] \right|^2 = \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin\left(\frac{(\omega_{fi}-\omega)t}{2}\right)}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right]^2 \end{aligned} \quad (5.61)$$



In figura abbiamo la funzione di probabilità rispetto alla frequenza angolare, per un tempo t fissato. Abbiamo che la probabilità è massima quando $\omega = \omega_{fi}$ ed è uguale a $\frac{|W_{fi}|^2 t^2}{4\hbar^2}$. Prendendo valori distanti da ω_{fi} , la probabilità diminuisce, tendendo a zero per $|\omega - \omega_{fi}| = 2\pi/t$. Quando $|\omega - \omega_{fi}|$ incrementa, questa oscilla tra i valori $|W_{fi}|^2/\hbar^2(\omega - \omega_{fi})^2$ e zero.

L'ampiezza di risonanza $\Delta\omega$ è approssimabile alla distanza tra i primi due punti di zero della funzione $\mathcal{P}_{fi}(t, \omega)$, simmetrici rispetto ω_{fi} . All'interno di questo intervallo la transizione di probabilità

assume i suoi valori maggiori. Dunque abbiamo che

$$\Delta\omega \simeq \frac{4\pi}{t} \quad (5.62)$$

Maggiore è il tempo t considerato e più piccola è l'ampiezza di risonanza.

5.7.2 Indeterminazione tempo-energia

Assumiamo di misurare una differenza di energia $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ applicando una perturbazione sinusoidale con frequenza angolare ω al sistema e procediamo a variare ω fino a quando non troviamo la frequenza di risonanza. Se effettuiamo l'esperimento in un arco di tempo Δt , l'incertezza ΔE della differenza $E_f - E_i$, usando (5.62), è dell'ordine di

$$\Delta E = \hbar\Delta\omega \simeq \frac{\hbar}{\Delta t} \quad \Rightarrow \quad \Delta E\Delta t \sim \hbar$$

Abbiamo che il prodotto $\Delta E\Delta t$ non può essere più piccolo di \hbar . In apparenza sembrerebbe il principio d'indeterminazione tra tempo ed energia, ma in questo caso l'intervallo di tempo non è una caratteristica dell'evoluzione libera del sistema, ma una grandezza esternamente imposta.

Se la perturbazione agisce per un tempo molto piccolo, esiste una probabilità che il sistema salti dal livello iniziale a quello finale per valori di ω che non sono necessariamente prossima alla frequenza di risonanza. Se Δt è molto grande allora $\Delta E \rightarrow 0$, di conseguenza la frequenza da applicare al sistema diventa uguale alla differenza di energia tra i livelli.

5.7.3 Limiti dell'approssimazione di risonanza

Nell'equazione (5.60) abbiamo due termini A e B che rispettivamente rappresentano l'assorbimento e l'emissione di radiazione, se consideriamo l'ipotesi in cui $\omega \simeq \omega_f$ abbiamo che il termine B, predomina all'interno dell'espressione e il termine A è di conseguenza trascurabile. Dato che i due termini in modulo quadro sono identici $|A|^2 = |B|^2$, possiamo ottenere un grafico simmetrico rispetto all'asse verticale dove $\omega = 0$.

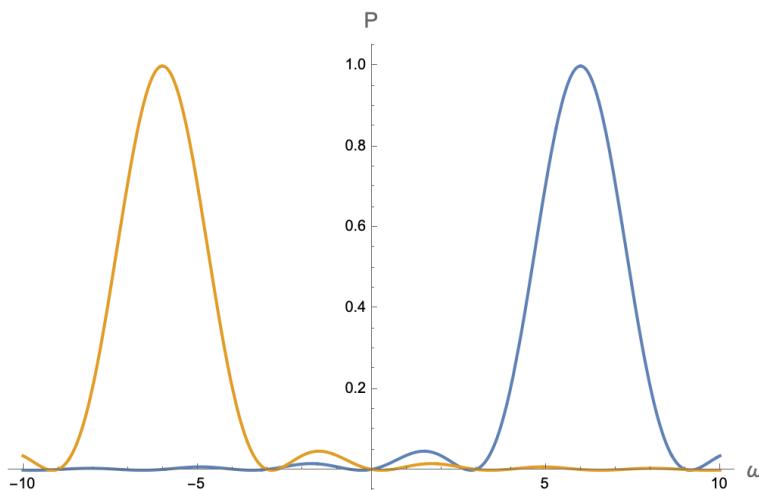


Figura 5.2: Alla sinistra si ha il termine A centrato su $-\omega_{fi}$, a destra il termine B centrato su ω_{fi} dell'equazione (5.60)

Se le due curve di ampiezza $\Delta\omega$, hanno come centro della distribuzione dei punti la cui distanza è maggiore dell'ampiezza $\Delta\omega$, in un intorno di $\omega = \omega_{fi}$, il termine A di (5.60) risulta essere trascurabile rispetto al termine B. Dunque possiamo utilizzare l'approssimazione di risonanza quando

$$2|\omega_{fi}| \gg \Delta\omega \quad (5.63)$$

e quindi dalla condizione (5.62) abbiamo che

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \simeq \frac{1}{\omega}$$

In conclusione si osserva che il risultato (5.61) è dunque valido solo se la perturbazione sinusoidale agisce per un tempo t maggiore di $1/\omega$. Fisicamente abbiamo che nell'intervallo di tempo $[0, t]$, la perturbazione deve compiere un certo numero di oscillazioni per apparire al sistema come una perturbazione sinusoidale. Se $t < 1/\omega$, la perturbazione appare al sistema come una variazione lineare rispetto al tempo o costante; in questi casi è necessario passare agli ordini successivi di perturbazione.

5.7.4 Interazione di un atomo con un onda elettromagnetica

Consideriamo una radiazione elettromagnetica che si propaga nel vuoto, definito un certo potenziale vettore \mathbf{A} l'equazione delle onde che descrive l'evoluzione dell'onda è data da

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (5.64)$$

Dato il vettore di polarizzazione $|\boldsymbol{\varepsilon}| = 1$, la soluzione dell'equazione (5.64) è data da

$$\mathbf{A} = A_0 \boldsymbol{\varepsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + A_0^* \boldsymbol{\varepsilon}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

dove $\omega = c|\mathbf{k}|$ e per cui vale la proprietà $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ a condizione che $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0$, ovvero la polarizzazione dell'onda è contenuta all'interno del piano ortogonale alla sua direzione di propagazione. Ipotizziamo che il vettore d'onda $\mathbf{k} = \hat{e}_y$ e la frequenza angolare sia $\omega = ck$, inoltre il campo elettrico si propaga lungo \hat{e}_z e anche la polarizzazione, mentre quello magnetico è parallelo alla direzione \hat{e}_x ; sotto tali ipotesi possiamo riscrivere la soluzione dell'equazione (5.64) come

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= A_0 \mathbf{e}_z e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \mathbf{e}_z e^{-i(ky - \omega t)} = \\ &= A_0 \mathbf{e}_z \sin(ky - \omega t) \end{aligned}$$

Il termine $A_0 \in \mathbb{C}$ il cui valore dipende dalla condizione iniziale del tempo. Abbiamo che campo magnetico ed elettrico sono espressi come

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2i\omega A_0 \cos(ky - \omega t) \mathbf{e}_z$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2ikA_0 \cos(ky - \omega t) \mathbf{e}_x$$

Sceglieremo come riferimento iniziale per il tempo affinchè la costante A_0 sia un numero immaginario puro, e definiamo le costanti

$$\mathcal{E} = 2i\omega A_0$$

$$\mathcal{B} = 2ikA_0$$

dove \mathcal{E} e \mathcal{B} sono due grandezze reali tali per cui

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{B}} = \frac{\omega}{k} = c \quad (5.65)$$

Le componenti del campo elettromagnetico assumono l'espressione

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E} \cos(ky - \omega t) \mathbf{e}_z$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{B} \cos(ky - \omega t) \mathbf{e}_x$$

fisicamente \mathcal{E} e \mathcal{B} rappresentano l'ampiezza del campo elettrico e del campo magnetico dell'onda planare considerata. Il vettore di Poynting \mathbf{G} associata all'onda piana è dato dall'equazione

$$\mathbf{G} = \varepsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$$

Considerando il tempo medio, otteniamo che il valore medio del vettore di Poynting è dato da

$$\overline{\mathbf{G}} = \varepsilon_0 c \frac{\mathcal{E}^2}{2} \mathbf{e}_y$$

dove $I = \| \overline{\mathbf{G}} \|$ è l'intensità della radiazione in un punto.

La Hamiltoniana d'interazione

Consideriamo un sistema in cui l'onda elettromagnetica precedentemente descritta interagisce con l'elettrone di un atomo situato ad una distanza r dall'origine O in cui è posto il nucleo. L'elettrone mantiene la sua distanza fissata per via del potenziale centrale $V(r)$ che il nucleo esercita su di esso. La Hamiltoniana che descrive la dinamica del sistema è data da

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(R) - \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) \quad (5.66)$$

l'ultimo termine rappresenta l'interazione tra lo spin dell'elettrone e del campo magnetico oscillante dell'onda piana. Sviluppando il quadrato abbiamo che i termini di ordine superiore al primo in \mathbf{A} , possono essere trascurati in quanto l'intensità dei termini di ordine superiore è trascurabile rispetto a quelli di primo e quindi possiamo approssimare nel seguente modo

$$[\mathbf{p} - q\mathbf{A}]^2 \simeq \mathbf{p}^2 - q\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$$

dove il prodotto tra momenti e potenziale vettore è commutativo. Di conseguenza l'equazione (5.66) diventa

$$\hat{H} = H_0 - \frac{q}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) - \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) \quad (5.67)$$

dove

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r)$$

e

$$W(t) \simeq W_I(t) + W_{II}(t) = -\frac{q}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) - \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$$

perturbazione periodica del sistema. Sostituendo in (5.67) la forma esplicita di potenziale vettore e campi definiti nella sezione precedente abbiamo la seguente espressione

$$\hat{H} = H_0 - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} p_z \cos(ky - \omega t) - \frac{q\mathcal{B}}{m} S_x \cos(ky - \omega t)$$

Valutiamo gli ordini di grandezza relativi agli elementi W_I e W_{II} confrontandoli tra loro

$$\frac{W_{II}}{W_I} \simeq \frac{\frac{q\mathcal{B}}{m} S_x}{\frac{q\mathcal{E}}{m\omega} p_z} = \frac{\hbar\omega}{cp_z} = \frac{k}{k_e} = \frac{\lambda}{\lambda_e}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione e λ_e quella dell'elettrone. Nello spettro considerato dalla fisica atomica, λ è molto più grande del raggio di Bohr a_0 , dunque

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (5.68)$$

ovvero la lunghezza d'onda λ della radiazione è molto più grande della dimensione di un atomo.

Se consideriamo y dell'ordine dell'atomo possiamo applicare la relazione (5.68), dove

$$ky \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1$$

In questo modo possiamo approssimare la perturbazione periodica $W(t)$ con Taylor, dove

$$\sin(ky - \omega t) = -\sin(\omega t) + ky \cos(\omega t) + o(ky)^2 \quad \text{e} \quad \cos(ky - \omega t) = \cos(ky - \omega t)$$

e quindi

$$W(t) = \underbrace{\frac{q\mathcal{E}}{m\omega} p_z \sin(\omega t)}_{=W_{DE}} - \underbrace{\frac{q\mathcal{E}}{mc} p_z y \cos(\omega t)}_{=W_{QE}} - \underbrace{\frac{q\mathcal{B}}{m} S_x \cos(\omega t)}_{=W_{DM}} \quad (5.69)$$

usando la relazione

$$p_z y = \frac{1}{2} (yp_z - zp_y) + \frac{1}{2} (yp_z + zp_y)$$

riscriviamo (5.69) come

$$W(t) = \underbrace{\frac{q\mathcal{E}}{m\omega} p_z \sin(\omega t)}_{=W_{DE}} - \underbrace{\frac{q\mathcal{E}}{2mc} (yp_z - zp_y) \cos(\omega t)}_{=W_{QE}} - \underbrace{\frac{q\mathcal{B}}{2m} (L_x + 2S_x) \cos(\omega t)}_{=W_{DM}}$$

dove il primo termine W_{DE} è dato dall'approssimazione di dipolo elettrico, il secondo W_{QE} è

l'approssimazione di quadripolo elettrico, mentre l'ultimo termine W_{DM} è l'approssimazione di dipolo magnetico. Data la condizione (5.68) e il suo derivato possiamo trascurare i termini legati a $W_{II}(t)$ e di conseguenza identificare la matrice di perturbazione come

$$W(t) \simeq W_{DE}(t)$$

L'elemento della matrice di perturbazione associato al passaggio da uno stato iniziale ad uno finale è dato da

$$\langle \varphi_f | W(t) | \varphi_i \rangle = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \sin(\omega t) \langle \varphi_f | p_z | \varphi_i \rangle \quad (5.70)$$

dove possiamo sostituire p_z usando la relazione

$$[z, H_0] = i\hbar \frac{\partial H_0}{\partial p_z} = i\hbar \frac{p_z}{m} \Rightarrow p_z = \frac{m}{i\hbar} [z, H_0]$$

di conseguenza il prodotto scalare tra stato iniziale e finale rispetto alla componente del momento lungo z può essere definito come

$$\langle \varphi_f | p_z | \varphi_i \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle \varphi_f | z H_0 - H_0 z | \varphi_i \rangle = -(E_f - E_i) \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle$$

dove E_f ed E_i sono autovalori di H_0 ed inoltre introducendo la velocità angolare di Bohr $w_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$, possiamo riscrivere il prodotto come

$$\langle \varphi_f | p_z | \varphi_i \rangle = im\omega_{fi} \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle$$

di conseguenza l'espressione (5.70) diventa

$$\langle \varphi_f | W(t) | \varphi_i \rangle = \frac{q\mathcal{E}}{m} \sin(\omega t) \frac{\omega_{fi}}{\omega} im \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle \quad (5.71)$$

La probabilità di transizione dallo stato iniziale a quello finale è descritta dall'equazione

$$\mathcal{P}_{if}(t, \omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2})t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right]^2 = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 \left[\frac{\sin(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2})t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right]^2 |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 \quad (5.72)$$

tale relazione è valida se ipotizziamo che la radiazione emessa sia perfettamente monocromatica, ma nel mondo reale questo non è possibile, in quanto le radiazioni in generale sono collezione di frequenze diverse la cui intensità è data da

$$I(\omega) = \frac{\varepsilon_0 c}{2} \mathcal{E}^2(\omega)$$

Se non si conosce la frequenza esatta della radiazione, l'equazione (5.72) va mediata rispetto alle frequenze possibili

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \frac{q^2}{2\varepsilon_0 c \hbar^2} |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 \int_0^{+\infty} d\omega \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 \left[\frac{\sin(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2})t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right] I(\omega) \quad (5.73)$$

Assumendo che la funzione integranda in (5.73) sia non nulla solo quando $\omega \simeq \omega_{fi}$, ovvero in presenza di risonanza, possiamo approssimare la probabilità come

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \frac{q^2 t}{4\epsilon_0 c \hbar^2} |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) \underbrace{\int_0^{+\infty} dx \frac{\sin^2(x)}{x^2}}_{=\pi} = \frac{4\pi}{\hbar^2} |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) \alpha t \quad (5.74)$$

dove α è la costante di struttura fine. Solitamente si definisce un rate di transizione $P(t)/t = a \in \mathbb{R}$. Nel caso in cui si abbia una condizione di parità per il termine $|\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 = 0$ si ha di conseguenza che $P(t) = 0$, in queste casistiche si considera un approssimazione al secondo termine W_{QE} della perturbazione periodica.

5.7.5 Transizioni di stato nello spettro continuo: densità di stati

Nel caso in cui l'energia finale E_f sia un elemento dello spettro continuo di H_0 , non possiamo misurare direttamente la probabilità di trovare il sistema in uno stato $|\varphi_f\rangle$ ben definito al tempo t . In questo caso la quantità $|\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$ corrisponde ad una densità di probabilità $d\mathbf{f}$ che ci dice la probabilità rispetto a cui partendo da un certo stato iniziale discreto, si finisce in uno stato finale, rappresentato da un intervallo di probabilità di ampiezza $d\mathbf{f}$.

Se consideriamo una perturbazione periodica o eventualmente costante ($\omega = 0$)

$$W(t) = \frac{W}{2} e^{i\omega t} + \frac{W^\dagger}{2} e^{-i\omega t}$$

casi fisici in cui si parte da uno stato discreto e si finisce in un intervallo di probabilità sono dati da fenomeni come

1. i decadimenti radioattivi;
2. assorbimento ed emissione di radiazione da un atomo;
3. scattering di particelle che interagiscono con potenziale.

Partiamo da uno stato iniziale $|i\rangle$ e ad un tempo t raggiungiamo lo stato finale $|f\rangle$ appartenente allo spettro continuo, per calcolare la probabilità che al tempo t , il sistema evolva in quel determinato intervallo di probabilità di stati finali, calcoliamo

$$\mathcal{P}(t) = \int d\mathbf{f} |\langle f | \psi_i(t) \rangle|^2 \quad (5.75)$$

dove abbiamo integrato rispetto a $d\mathbf{f}$ la probabilità che lo stato si trovi nella configurazione finale. Per ottenere la formula (5.75) si è assunto che gli stati finali f siano una base per lo spettro continuo, $\langle f | f' \rangle = \delta(f - f')$. In generale (5.75) è una distribuzione che va normalizzata. Inoltre $|f\rangle = |E, \beta\rangle$, dove E è l'energia e β altre grandezze come la quantità di moto, dunque

$$d\mathbf{f} = \rho(E, \beta) dE d\beta$$

dove $\rho(E, \beta)$ prende il nome di *densità degli stati*. Utilizzando quanto detto nella sezione sulle perturbazioni sinusoidali, possiamo riscrivere (5.75) nel seguente modo:

$$\mathcal{P}(\omega, t) = \frac{1}{4\hbar^2} \int |\langle f | W | i \rangle|^2 \left(\frac{\sin \left(\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} \right)}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} \right)^2 \rho(E, \beta) dE d\rho \quad (5.76)$$

possiamo ulteriormente semplificare l'equazione osservando che

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int dx f(x) \left(\frac{\sin(xt)}{x} \right)^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} t \int dy f\left(\frac{y}{t}\right) \left(\frac{\sin y}{y} \right)^2 \simeq t f(0) \int dy \left(\frac{\sin y}{y} \right)^2 = t f(0) \pi$$

e quindi (5.76) diventa

$$\mathcal{P}(\omega, t) = \frac{\pi t}{4\hbar^2} \int dE d\beta \rho(E, \beta) |\langle E \beta | W | i \rangle|^2 \delta\left(\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2}\right) =$$

dove

$$\delta\left(\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2}\right) = \delta\left(\frac{E_f - E_i - \hbar\omega}{2\hbar}\right)$$

ricordando che $\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}$ abbiamo che $\delta(f(x)) = \sum_{x_i} \frac{\delta(x-x_i)}{|f'(x_i)|}$ e quindi (5.76) assume l'espressione

$$\frac{2\pi t}{\hbar} \int d\beta |\langle E_f \beta | W | i \rangle|^2 \rho(E_f, \beta) \Big|_{E_f = E_i + \hbar\omega} \quad (5.77)$$

Per tempi molto grandi $t \rightarrow \infty$ la probabilità diventa lineare rispetto al tempo, di conseguenza possiamo definire la probabilità di transizione per unità di tempo

$$\mathcal{W}(i, f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_f \beta_f | W | i \rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f) \quad (5.78)$$

tale equazione prende il nome di *regola d'oro di Fermi*. Inoltre per tempi molto grandi abbiamo che l'energia viene conservata.

Approssimazione di Born

Consideriamo un potenziale $V(\mathbf{x})$ indipendente dal tempo, che perturba un sistema di una particella libera. La particella che interagisce con il potenziale viene diffusa in una certa direzione con angoli θ, ϕ ; qual è la probabilità che la particella finisca nell'elemento infinitesimo di angolo solido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$?

Assumiamo che lo stato iniziale è descritto da un onda piana in tre dimensioni

$$|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i/\hbar \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}$$

e che lo stato finale sia dato da

$$|\mathbf{p}'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i/\hbar \mathbf{p}' \cdot \mathbf{x}}$$

assumendo che i due stati siano ortonormali tra loro, ovvero

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \int \frac{d\mathbf{x}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i/\hbar (\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{x}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dy e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{y}} = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$$

e quindi adeguatamente normalizzati.

Definiamo la densità di probabilità che l'evoluto temporale finisce in un intervallo di stati finali

$$|\langle \mathbf{p}' | \psi(t) \rangle|^2 d\mathbf{p}'$$

dove $d\mathbf{p}' = (p')^2 dp' d\Omega$ in coordinate sferiche, e che possiamo riscrivere come

$$d\mathbf{p}' = (p')^2 d\Omega \frac{dp'}{dE'} dE' = dE' d\Omega (p'm)$$

considerando $(p')^2/2m = E$. Il termine $p'm = \rho(E, \beta) = m\sqrt{2mE}$ e rappresenta la densità di stati.

Applicando la regola d'oro di Fermi abbiamo che

$$\frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}' | V(x) | \mathbf{p} \rangle|^2 m \sqrt{2mE} \Big|_{E'=E}$$

dato che $E' = E \Rightarrow p' = p$, e l'equazione precedente diventa

$$\frac{\mathcal{P}}{td\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} m \sqrt{2mE} \left| \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{i\hbar(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{x}} \right|^2 \Big|_{p'=p} \quad (5.79)$$

dove il termine sotto modulo quadro è equivalente alla trasformata di Fourier.

Quando si calcola un processo di Scattering non serve calcolare il ratio definito in (5.79), ma la sezione d'urto. Ovvero

$$\frac{\# \text{ di particelle diffuse nell'unità di tempo}}{\frac{\# \text{ di particelle incidenti}}{\text{Area di tempo}}} = \frac{\text{rate}}{|\mathbf{J}|}$$

dove $|\mathbf{J}|$ rappresenta la corrente di probabilità

$$\mathbf{J} = |\text{ampiezza onda}|^2 \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathbf{p}}{m}$$

Quindi la sezione d'urto è data da

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^2} \left| \int d\mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{i\hbar(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{x}} \right|^2 \Big|_{p'=p} \quad (5.80)$$

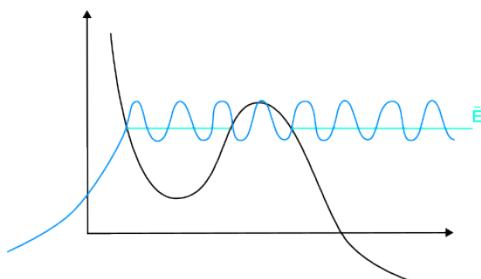
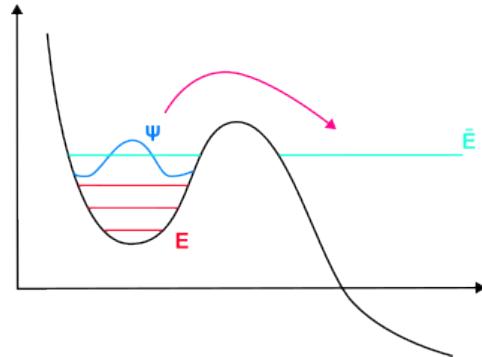
5.8 Stati Metastabili - Perturbazioni Casuali

Ogni volta che un livello dello spettro discreto è accoppiato a dei livelli dello spettro continuo per via di una perturbazione, si ha tipicamente che lo stato nello spettro discreto cambia.

5.8.1 Decadimenti effetto tunnel

Data una buca di potenziale da un lato non infinita, esiste una probabilità non nulla che la particella possa uscire dalla buca passando dall'altro lato. Possiamo immaginare dei livelli energetici associati alla particella nella buca, tali stati non sono propriamente autostati della Hamiltoniana che descrive il sistema perché non sono stabili, ma metastabili. La particella riesce a passare dall'altra parte della buca per l'effetto tunnel.

Dato \bar{E} come in figura, il moto può avvenire per ragioni non spaziali dato che $\bar{E} > V$. Un sistema di questo tipo non ha autostati discreti.

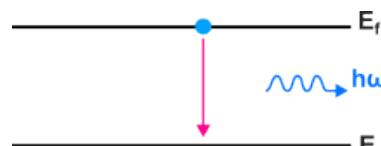


Quando $E > V$ si hanno soluzioni del sistema che oscillano e al di fuori della regione si hanno onde evanescenti che si annullano all'infinito. Se $E < V$ si hanno soluzioni con esponenziali reali che essendo definiti in una parte di spazio limitato non si azzerano mai, ma si raccordano ai bordi.

I processi di decadimento dei nuclei di una sostanza sono descritti nel medesimo modo dell'effetto tunnel. Se il picco del potenziale è molto grande allora possiamo vedere il sistema come costituito da due sistemi separati, dove in un sistema si ha la buca di potenziale con gli stati discreti e nell'altro un moto libero descritto da uno spettro continuo di stati. Nel caso in cui l'altezza è finita, anche se molto piccola, i due sistemi possono comunicare tra di loro e quindi si ha un livello discreto accoppiato ad un set di livelli continuo. Il livello inizialmente discreto si trasforma in un livello dello spettro continuo.

5.8.2 Descrizione del processo per un atomo

Se si ha una particella che si trova in un livello energetico eccitato in un atomo, questa può decadere allo stato fondamentale del sistema e nel farlo emette un fotone con frequenza $\hbar\omega = \Delta E$. Una fenomenologia di questo tipo può essere ricondotta ad un livello che si accoppia a molteplici fotoni liberi, ovvero tutti gli stati possibili che un fotone può assumere, essendo una



particella libera. L'accoppiamento del livello energetico al campo magnetico quantizzato permette il decadimento e l'emissione spontanea.

Il fatto che lo stato discreto quando viene accoppiato a dei livelli energetici dello spettro continuo cambia irreversibilmente il suo stato iniziale, fisicamente è interpretabile come il decadimento allo stato fondamentale.

Se prendiamo un potenziale V costante e una Hamiltoniana $H = H_0 + V$ dove H_0 è la Hamiltoniana imperturbata. Ipotizziamo che rispetto H_0 esistano due tipi di livelli energetici, quelli presenti all'interno della buca

$$H_0|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle$$

e quelli dello spettro continuo al di fuori della buca

$$H_0|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$$

dove α rappresenta un indice continuo e $E_\alpha \in \Delta$ che indica l'intervallo continuo che contiene lo stato iniziale E_i dello spettro discreto associato allo stato di partenza.

Assumiamo che $\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle = 1$ e $\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta(\alpha - \alpha')$, inoltre stati discreti e continui rappresentano livelli distinti $\langle\varphi_i|\alpha\rangle = 0$. La perturbazione V accoppia i livelli discreti e quelli continui, di conseguenza $\langle\varphi_i|V|\alpha\rangle \neq 0$. Onde evitare che V faccia comunicare uno stato con se stesso generando un cambio di livello, ipotizziamo che

$$\langle\varphi_i|V|\varphi_i\rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle\alpha|V|\alpha\rangle = 0$$



Per calcolare la probabilità di transizione da un livello discreto ad uno continuo applichiamo la regola d'oro di Fermi. Al primo ordine abbiamo che

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\alpha|V|\varphi_i\rangle|^2 \delta(E_i - E_\alpha) d\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\alpha|V|\varphi_i\rangle|^2 \delta(E_i - E_\alpha) \rho(E, \beta) d\beta$$

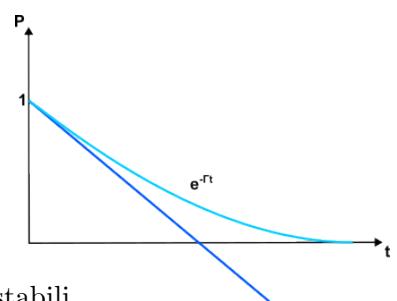
e quindi

$$\frac{\mathcal{P}}{t} = \Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle\alpha|V|\varphi_i\rangle|^2 \rho(E_i, \beta) d\beta$$

Dalla regola di Fermi otteniamo la probabilità che uno stato ad energia E_i appartenente allo spettro discreto passi allo spettro continuo, ma mantenendo il medesimo livello energetico dato che si ha la conservazione dell'energia $E_\alpha = E_i$.

Dato un tempo t , la probabilità che la transizione avvenga è descritta da $\mathcal{P}(t) = \Gamma t$, mentre quella che non avvenga è data da $\mathcal{P} = 1 - \Gamma t$ e fornisce una buona descrizione se $t \ll 1/\Gamma$. Una formula più accurata è data da

$$\mathcal{P} = e^{-\Gamma t}$$



e descrive sufficientemente bene il decadimento per stati metastabili.

Nella teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo si è sviluppato lo stato come

$$|\varphi\rangle = \sum_n b_n(t) e^{-i/\hbar E_n t} |n\rangle$$

dove $|n\rangle$ sono gli stati stazionari della Hamiltoniana imperturbata H_0 . Per una Hamiltoniana perturbata $H = H_0 + V$ si è trovata l'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \dot{b}_n(t) = \sum_m \langle n|V|m\rangle e^{i\omega_{mn}t} b_m(t)$$

Applichiamo la medesima formula al caso $\langle \varphi_i | V | \alpha \rangle \neq 0$, determinando

$$\begin{cases} i\hbar \dot{b}_i(t) = \int d\alpha \langle \varphi_i | V | \alpha \rangle e^{i/\hbar(E_i - E_\alpha)t} b_\alpha(t) \\ i\hbar \dot{b}_\alpha(t) = \langle \alpha | V | \varphi_i \rangle e^{i/\hbar(E_\alpha - E_i)t} b_i(t) \end{cases}$$

da cui deriviamo

$$b_\alpha(t) = -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \alpha | V | \varphi_i \rangle e^{i/\hbar(E_\alpha - E_i)t'} b_i(t')$$

dove si sono prese le condizioni iniziali $b_i(0) = 1$ e $b_\alpha(0) = 0$. Ricavato $b_\alpha(t)$ si procede a risolvere per $b_i(t)$.

$$\begin{cases} \dot{b}_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int d\alpha |\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2 \int_0^t dt' e^{i/\hbar(E_i - E_\alpha)t'} b_i(t') \\ b_i(0) = 1 \end{cases}$$

Per risolvere l'equazione precedente, consideriamo $t \gg 1$, e osserviamo che ad integrando si ha un esponenziale, questo fa sì che l'integrale abbia delle grandi oscillazioni e punti in cui si annulla, l'unico caso in cui l'integrale è non nullo è quando $t' \sim t$. Assumendo che l'integrale sia definito nella regione in cui non si annulla, abbiamo che

$$\dot{b}_i(t) = -\Delta b_i(t) \quad (5.81)$$

dove

$$\Delta = \frac{1}{\hbar^2} \int d\alpha |\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2 \int_0^t dt' e^{i/\hbar(E_i - E_\alpha)(t-t')}$$

risolvendo l'equazione differenziale in (5.81) si ha che

$$b_i(t) = b_i(0) e^{-\Delta t} = e^{-\Delta t} \quad (5.82)$$

Procediamo ora a calcolare esplicitamente Δ , partendo dalla sua componente dipendente dal tempo

$$\Delta \sim \int_0^t dt' e^{i\omega_{\alpha i}(t-t')} = \int_0^t d\tau e^{i\omega_{\alpha i}\tau} = -\frac{1}{i(\omega_{i\alpha} + i0)} \quad (5.83)$$

Complessivamente avremo che

$$\begin{aligned}
 \Delta &= -\frac{1}{i\hbar^2} \int d\alpha \frac{|\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2}{\omega_{\alpha i} + i0} = \\
 &= \frac{i}{\hbar^2} p.v. \left[\int d\alpha \frac{|\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2}{\omega_{\alpha i}} \right] + \frac{\pi}{\hbar^2} \int d\alpha |\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2 \delta \left(\frac{E_i - E_\alpha}{\hbar} \right) = \\
 &= \frac{i}{\hbar^2} p.v. \left[\int d\alpha \frac{|\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2}{\omega_{\alpha i}} \right] + \frac{\pi}{\hbar} \int d\alpha |\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_\alpha) = \\
 &= \frac{i}{\hbar^2} p.v. \left[\int d\alpha \frac{|\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2}{\omega_{\alpha i}} \right] + \frac{\pi}{\hbar} \int d\beta |\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E_i, \beta) = i \frac{\delta E}{\hbar} + \frac{\Gamma}{2} \quad (5.84)
 \end{aligned}$$

Osservazione. Gli strumenti matematici usati per ottenere (5.83) e (5.84) sono spiegati in dettaglio nel complemento A.

Utilizzando il risultato (5.84) esprimiamo (5.82) come

$$b_i(t) = e^{-\Delta t} = \exp \left[-\frac{\Gamma}{2}t - i \frac{\delta E}{\hbar} t \right] \quad (5.85)$$

determinando in questo modo i coefficienti dello stato i -esimo.

La probabilità che si resti nel medesimo stato al tempo t è data da

$$\mathcal{P}_{|i\rangle \rightarrow |i\rangle}(t) = |b_i(t)|^2 = e^{-\Gamma t} \sim e^{-t/\tau}$$

Dato che ora conosciamo i coefficienti $b_i(t)$ possiamo determinare i coefficienti di uno stato rispetto agli stati del sistema imperturbato

$$|\varphi\rangle = \sum_m \underbrace{b_m(t) e^{-i/\hbar E_m t}}_{=c_m(t)} |m\rangle$$

dove

$$c_m(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \delta E) - \frac{\Gamma}{2}t}$$

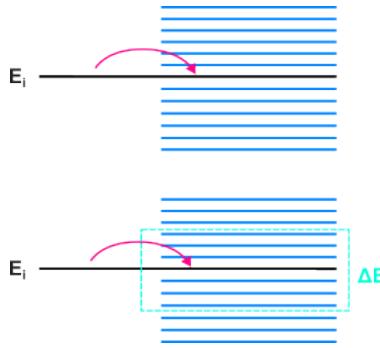
ottenuta utilizzando il risultato (5.84). Formalmente posto $E = E_m + \delta E + i\frac{\Gamma}{2}$ otteniamo lo stato stazionario è dato da $c_m(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$. Quando uno stato è metastabile parte dell'energia ha una componente immaginaria data dal rate di decadimento. Il termine

$$\delta E = p.v. \left[\int d\alpha \frac{|\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2}{E_i - E_\alpha} \right]$$

è un termine di correzione dell'energia simile a quanto definito per le correzioni al secondo ordine per sistemi perturbati e con spettro continuo.

5.8.3 Spessore delle righe spettrali nel continuo

La regola d'oro di Fermi non esprime la grandezza delle righe spettrali dato che l'energia risulta essere conservata. Nell'approssimazione migliore ottenuta si considerano le correzioni sull'energia come descrizione della larghezza delle righe spettrali.



L'approssimazione di Fermi ci dice che lo stato finale per una perturbazione non dipendente dal tempo deve avere la stessa energia dello stato iniziale, ma da quanto ottenuto nella sezione precedente sappiamo che lo stato finale può trovarsi entro un certo intervallo dell'energia

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{b}_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \alpha | V | \varphi_i \rangle = e^{i\omega_{\alpha i} t} b_i(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \alpha | V | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{\alpha i} t - \frac{i}{\hbar} \delta E t - \frac{\Gamma}{2} t} \\ b_\alpha(0) = 0 \end{array} \right.$$

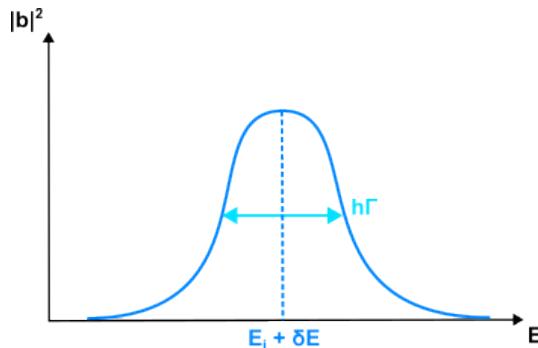
risolvendo abbiamo che

$$b_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \alpha | V | \varphi_i \rangle \frac{e^{i\omega_{\alpha i} t - \frac{i}{\hbar} \delta E t - \frac{\Gamma}{2} t} - 1}{i\omega_{\alpha i} - i\frac{\delta E}{\hbar} - \frac{\Gamma}{2}} =_{t \rightarrow \infty} \frac{|\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2}{E_\alpha - E_i - \delta E + \frac{\Gamma}{2}} \neq 0 \quad \forall \alpha$$

calcolando il quadrato della norma del coefficiente $b_\alpha(t)$

$$|b_\alpha(t)|^2 = \frac{|\langle \alpha | V | \varphi_i \rangle|^2}{(E_\alpha - E_i - \delta E)^2 + \frac{\hbar^2 \Gamma^2}{4}}$$

che rappresenta una distribuzione simile a quella di Cauchy(Lorentz).



Il grafico in figura rappresenta $|b_\alpha(t)|^2$ come larghezza di una riga spettrale fissata dal rate di decadimento $\hbar\Gamma$. L'unico caso in cui una riga spettrale è perfettamente monocromatica è quando $\Gamma = 0$ e quindi la probabilità di transizione ad un altro stato è $\mathcal{P} = 0$, di conseguenza lo stato iniziale è perfettamente stabile.

5.9 Teoria quantistica della radiazione

5.9.1 Campo elettromagnetico classico

Per studiare i fenomeni di radiazione dobbiamo prima discutere le proprietà dei vettori potenziale che soddisfano la proprietà

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

I campi magnetici derivabili da un potenziale vettore che soddisfa la precedente condizione vengono definiti *campi di radiazione*. Nella notazione cgs le trasformazioni di gauge hanno rappresentazione

$$\begin{cases} \phi \rightarrow \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\ \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla \Lambda \end{cases}$$

e scegliamo il potenziale $\phi = 0$, in modo che la trasformazione dipenda solo da $\Lambda(\mathbf{x})$, ma non dal tempo. In questo gauge il campo magnetico ed elettrico hanno rappresentazione

$$\begin{cases} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \end{cases}$$

che soddisfano le condizioni iniziali imposte. Dalle equazioni di Maxwell nel vuoto sappiamo che $\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ e sostituendo la definizione di campo magnetico rispetto al potenziale vettore otteniamo

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \iff \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (5.86)$$

ottenendo in questo modo l'equazione delle onde, la cui soluzione è data da

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\varepsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + \boldsymbol{\varepsilon}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (5.87)$$

dove $\boldsymbol{\varepsilon}$ è il vettore di polarizzazione. Sostituendo l'equazione (5.87) nell'equazione (5.86) affinché \mathbf{A} sia soluzione è necessario imporre la condizione che

$$\omega = c|\mathbf{k}|$$

La proprietà $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ è equivalente a chiedere che $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0$ ovvero il vettore d'onda \mathbf{k} è ortogonale al vettore di polarizzazione $\boldsymbol{\varepsilon}$. Per ogni \mathbf{k} fissato possiamo scegliere una base di versori $\{\boldsymbol{\varepsilon}_1, \boldsymbol{\varepsilon}_2\}$, ortogonali a \mathbf{k} , rappresentanti le polarizzazioni indipendente dell'onda. La combinazione lineare degli elementi della base ci restituisce tutti i possibili tipi di polarizzazione dell'onda.

La soluzione generale del problema si ottiene considerando la sovrapposizione lineare delle soluzioni dell'equazione dell'onda piana

$$\mathbf{A}(x, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 A_{\mathbf{k}r} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + A_{\mathbf{k}r}^* \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (5.88)$$

dove $A_{kr} \in \mathbb{C}$. Siccome \mathbf{k} è una variabile continua, la sommatoria andrebbe pensata come un integrale, ma nel caso dei campi è più comodo pensare a delle variabili discrete. Infatti trasformiamo il problema nel discreto considerando le onde vincolare all'interno di una scatola di volume finito $V = L^3$ e per cui \mathbf{A} soddisfa delle condizioni al contorno di periodicità

$$\mathbf{A}(x, y, z, t) = \mathbf{A}(x + L, y, z, t)$$

$$\mathbf{A}(x, y, z, t) = \mathbf{A}(x, y + L, z, t)$$

$$\mathbf{A}(x, y, z, t) = \mathbf{A}(x, y, z + L, t)$$

Tali condizioni fanno sì che il vettore d'onda è esprimibile come

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}[n_x, n_y, n_z] \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

In questo modo abbiamo che la radiazione ad un generico tempo t e opportunamente normalizzata, può essere espressa come serie di Fourier sull'intervallo $[0, L]$

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \left[\frac{\hbar c^2}{2\omega} \right]^{1/2} [a_{\mathbf{k}r} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t} + a_{\mathbf{k}r}^* \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}^*(\mathbf{x}) e^{i\omega t}] \quad (5.89)$$

dove

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}r}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \varepsilon_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

sono gli elementi della base di Fourier e rappresentano delle onde ortonormali periodiche.

$$\int_V d\mathbf{x} \mathbf{u}_{\mathbf{k}r}^* \mathbf{u}_{\mathbf{k}'r'} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{rr'}$$

L'informazione dinamica è data dagli elementi dipendenti dal tempo che garantiscono che \mathbf{A} soddisfi l'equazione delle onde. Il sistema può essere interpretato come costituito da sottosistemi riconducibili alle equazioni di un oscillatore armonico poiché i coefficienti

$$\sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega}} a_{\mathbf{k}r} e^{-i\omega t} = \mathcal{A}_{\mathbf{k}r}$$

soddisfano l'equazione

$$\ddot{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}r} + \omega^2 \mathcal{A}_{\mathbf{k}r} = 0 \quad \forall \mathbf{k}, r$$

di conseguenza l'intero sistema evolve come una collezione di infiniti oscillatori armonici disaccoppiati tra loro.

5.9.2 Quantizzazione della radiazione degli oscillatori armonici

Prendiamo i termini $\mathcal{A}_{\mathbf{k}r}$ e li trasformiamo in oscillatori quantistici con frequenza angolare $\omega_{\mathbf{k}}$, dove le rispettive energie sono date dalla relazione

$$E_{\mathbf{k}r} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(n_{\mathbf{k}r} + \frac{1}{2} \right)$$

L'energia complessiva portata dal campo elettromagnetico sarà data da

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(n_{\mathbf{k}r} + \frac{1}{2} \right)$$

Se consideriamo l'energia portata dal campo elettromagnetico in fisica è espressa come

$$\mathcal{E} = \int_V d\mathbf{x} \frac{1}{2}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)$$

nel sistema cgs normalizzato. Date le relazioni rispetto a cui campo magnetico ed elettrico sono espressi rispetto al vettore potenziale, possiamo derivarli direttamente sostituendo l'equazione (5.89) nelle rispettive espressioni per poi calcolare l'energia \mathcal{E} in questo modo abbiamo

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \omega_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}r} a_{\mathbf{k}r}^* + a_{\mathbf{k}r}^* a_{\mathbf{k}r})$$

Se promuoviamo i coefficienti $a_{\mathbf{k}r}$ e $a_{\mathbf{k}r}^*$ a degli operatori il complesso coniugato deve essere espresso come $a_{\mathbf{k}r}^\dagger$ e quindi l'energia può essere espressa come l'operatore Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \omega_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}r} \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}r})$$

dove per lo stesso oscillatore

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}r}, \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger] = 1 \quad \forall \mathbf{k}, r$$

mentre per oscillatori differenti

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}r}, \hat{a}_{\mathbf{k}'r'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{rr'} \quad \forall \mathbf{k}, \mathbf{k}', r, r'$$

usando le relazioni precedenti la Hamiltoniana è esprimibile come

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \hbar\omega_{\mathbf{k}} (2\hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}r} + 1) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}r} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.90)$$

Per ciascun valore fissato di \mathbf{k} abbiamo una Hamiltoniana associata a ciascun oscillatore quantistico, di conseguenza lo spazio di Hilbert del sistema complessivo è dato da $\mathcal{H} = \otimes_{\mathbf{k}r} \mathcal{H}_{\mathbf{k}r}$ dove $\mathcal{H}_{\mathbf{k}r}$ è lo spazio di Hilbert di un singolo oscillatore.

Su ciascuno degli spazi agiscono gli operatori $\{\hat{a}_{\mathbf{k}r}, \hat{a}_{\mathbf{k},r}^\dagger\}$ ed esiste uno fondamentale $|0\rangle_{\mathbf{k}r} \in \mathcal{H}_{\mathbf{k}r}$.

Se facciamo agire l'operatore $\hat{a}_{\mathbf{k}r}$ sullo stato fondamentale del corrispettivo oscillatore quantistico, abbiamo che

$$\hat{a}_{\mathbf{k}r}|0\rangle_{\mathbf{k}r} = 0 \quad \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger|0\rangle_{\mathbf{k}r} = \sqrt{1}|1\rangle_{\mathbf{k}r}$$

di conseguenza i due operatori agiscono come un operatore di innalzamento ed uno di abbassamento degli stati. In generale per gli stati eccitati vale la formula

$$|n\rangle_{\mathbf{k}r} = \frac{(\hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger)^n}{\sqrt{n}}|0\rangle_{\mathbf{k}r}$$

e per l'operatore di abbassamento si ha che

$$\hat{a}_{\mathbf{k}r}|n\rangle_{\mathbf{k}r} = \sqrt{n_{\mathbf{k}r}}|n_{\mathbf{k}r} - 1\rangle$$

Lo stato del sistema complessivo dato dallo spazio \mathcal{H} è espresso come prodotto tensoriale dei singoli stati di $\mathcal{H}_{\mathbf{k}r}$

$$|n_{\mathbf{k}_1 r_1}, n_{\mathbf{k}_2 r_2}, \dots\rangle = |n_{\mathbf{k}_1 r_1}\rangle \otimes |n_{\mathbf{k}_2 r_2}\rangle \otimes |n_{\mathbf{k}_3 r_3}\rangle \otimes \dots \quad (5.91)$$

e in linea di principio il prodotto tensoriale è costituito da un numero infinito di elementi.

Se definiamo lo stato fondamentale del sistema nel suo complessivo come $|0\rangle = \otimes_{\mathbf{k}r}|0\rangle_{\mathbf{k}r}$, il generico stato è esprimibile come

$$|n_{\mathbf{k}_1 r_1}, n_{\mathbf{k}_2 r_2}, \dots\rangle = \prod_{\mathbf{k}_i r_i} \frac{(\hat{a}_{\mathbf{k}_i r_i}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}_i r_i}}}{\sqrt{n_{\mathbf{k}_i r_i}}}|0\rangle \quad (5.92)$$

5.9.3 Energia degli stati

Applicando la Hamiltoniana \hat{H} allo stato fondamentale abbiamo che l'energia associata è data dall'espressione

$$\hat{H}|0\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}|0\rangle$$

Interpretiamo lo stato $|0\rangle$ come lo stato di vuoto in cui non è presente campo elettromagnetico. Se vogliamo vederlo dal punto di vista di una particella in questo stato non sono presenti fotoni. Formalmente avremmo che

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2} = +\infty$$

anche se il risultato è infinito in fisica siamo interessati alle differenze di energia. Per convezione poniamo l'energia dello stato fondamentale a zero $E = 0$. Sperimentalmente possiamo lavorare a volume costante considerando un sistema di specchi a distanza L , in cui è presente un campo elettromagnetico. L'energia $E \rightarrow \infty$, ma possiamo calcolare ΔE per $L \rightarrow L + \Delta L$, dato che singolarmente le energie sono infinite, ma la loro differenza no. Infatti

$$\Delta E \simeq \frac{1}{L^3}$$

Tale risultato ci dice che il campo magnetico a causa dell'energia di punto zero dei suoi oscillatori ha una sua energia in un volume finito la cui variazione può essere calcolata. La differenze di energia porta ad una forza $F \simeq 1/L^4$ che prende il nome di forza di Kasimir.

Stati Eccitati

Consideriamo lo stato eccitato $|1\rangle_{\mathbf{k}r}$ di un certo oscillatore armonico, l'energia associata è data da

$$\hat{H}|1\rangle_{\mathbf{k}r} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}|1\rangle_{\mathbf{k}r}$$

dato che $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$ l'energia associata coincide con quella di un fotone. Se prendiamo il secondo stato eccitato dell'oscillatore $|2\rangle_{\mathbf{k}r}$ si ha che

$$\hat{H}|2\rangle_{\mathbf{k}r} = 2\hbar\omega_{\mathbf{k}}|2\rangle_{\mathbf{k}r}$$

la cui energia corrisponde a quello di due fotoni con numero d'onda \mathbf{k} e polarizzazione r . Ogni oscillatore descrive uno specifico tipo di fotone dato da numero d'onda e polarizzazione. In generale uno stato con due fotoni possiamo descriverlo nei seguenti modi:

1. I due fotoni possiedono stessa polarizzazione e numero d'onda, allora

$$|2\rangle_{\mathbf{k}r} = \frac{\hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger}{\sqrt{2}} |0\rangle$$

Nel caso della fisica delle particelle di operatori $\hat{a}_{\mathbf{k}r}$ e $\hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger$, vengono interpretati come il primo distrugge un fotone mentre il secondo crea un fotone eccitando l'oscillatore.

2. I due fotoni hanno numero d'onda e polarizzazione distinte

$$|2\rangle_{\mathbf{k}r} = \hat{a}_{\mathbf{k}_1 r_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 r_2}^\dagger |0\rangle = \hat{a}_{\mathbf{k}_2 r_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1 r_1}^\dagger |0\rangle$$

In questo caso non è necessario normalizzare lo stato, inoltre gli operatori commutano tra loro per numeri quantici distinti e da un punto di vista dei fotoni, ci dice che l'ordine di creazione di questi ultimi non ha rilevanza.

Nel formalismo così costruito si ha che il campo elettromagnetico descritto dall'equazione (5.89) è diventato un operatore e la posizione \mathbf{x} è interpretabile come un parametro che identifica in quale punto dello spazio di sta sondando il campo elettromagnetico, analogamente è da considerarsi parametro anche il tempo t .

5.9.4 Emissione Spontanea

Data la Hamiltoniana di un atomo con un solo elettrone soggetto a un campo elettromagnetico esterno dipendente dal tempo

$$\hat{H}_{atom} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r})$$

dove $V(\mathbf{r})$ rappresenta il potenziale di legame con il nucleo. Espandendo il quadrato del termine di energia cinetica compaiono dei contributi per cui $\hat{H}_{atom} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{para} + \hat{H}_{dia}$, dove

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

che descrive il sistema imperturbato, mentre

$$\hat{H}_{para} = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(t)$$

rappresenta il termine paramagnetico dipendente dal tempo che compare dall'interazione dell'elettrone con il campo elettromagnetico esterno. Per quanto riguarda il termine dimagnetico \hat{H}_{dia} di ordine superiore al primo rispetto a \mathbf{A} , questo può essere trascurato nel caso in cui siamo interessati solo a descrivere l'assorbimento e l'emissione di fotoni, dato che fornisce un contributivo perturbativo trascurabile rispetto agli altri termini.

Nelle sezioni precedenti abbiamo quantizzato il campo elettromagnetico trasformando un operatore rispetto agli operatori d'innalzamento e riduzione

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}, r} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2V\omega_{\mathbf{k}}}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} [\hat{a}_{\mathbf{k}r} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}] \quad (5.93)$$

Lo spazio di Hilbert che descrive il sistema è dato dal prodotto tensoriale dello spazio di Hilbert che contiene lo stato $|\psi\rangle$ dell'elettrone e lo spazio di Hilbert del campo magnetico quantizzato

$$|\psi\rangle \otimes |n_{\mathbf{k}_1 r_1}, n_{\mathbf{k}_2 r_2}, \dots\rangle \quad (5.94)$$

dove $n_{\mathbf{k}_i r_i}$ rappresenta il numero di fotoni con vettore d'onda \mathbf{k}_i e polarizzazione r_i . Per il generico stato descritto da (5.94) siccome nella Hamiltoniana compaiono i termini $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ e \mathbf{A} avremo che l'operatore momento agisce sull'elemento $|\psi\rangle$, mentre gli operatori $\{\hat{a}_{\mathbf{k}r}, \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger\}$ agiscono sul termine $|n_{\mathbf{k}_1 r_1}, n_{\mathbf{k}_2 r_2}, \dots\rangle$.

Dato che l'operatore (5.93) dipende dal parametro \mathbf{x} , avremo che nel termine paramagnetico della Hamiltoniana l'operatore momento agisce anche sulle componenti esponenziali di $\hat{\mathbf{A}}$.

La Hamiltoniana d'interazione è data da

$$\hat{H} = -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}, r} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2V\omega_{\mathbf{k}}}} \left[(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} \hat{a}_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + (\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right] \quad (5.95)$$

dove rispettivamente possiamo associare ai due addendi della sommatoria l'operazione di distruzione o assorbimento di fotoni al primo, mentre al secondo l'emissione. Usando la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo sinusoidali esprimiamo (5.95) come

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, r} \left(\frac{W_{\mathbf{k}r}}{2} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + \frac{W_{\mathbf{k}r}^\dagger}{2} e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) \quad (5.96)$$

Processo di Assorbimento ed Emissione

Per descrivere il processo di assorbimento ed emissione di un fotone utilizziamo la regola d'oro di Fermi, corrispondente alla probabilità di transizione. Consideriamo l'assorbimento di un fotone con numero d'onda \mathbf{k} e polarizzazione r . Assumiamo che nello stato iniziale ci sono $n_{\mathbf{k}r}$ fotoni rispetto allo stato $|n\rangle_{\mathbf{k}r}$ allora dopo la transizione di stato ce ne saranno $n_{\mathbf{k}r} - 1$. Dunque se lo stato iniziale è dato dato da $|i, n_{\mathbf{k}r}\rangle$ e lo stato finale da $|f, n_{\mathbf{k},r} - 1\rangle$, l'ampiezza della probabilità di transizione dipende dagli elementi di matrice

$$\begin{aligned} W_{fi}^A &= \langle f, n_{\mathbf{k}r} - 1 | W_{\mathbf{k}r} | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle = -\frac{2e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{k}}}} \langle f, n_{\mathbf{k},t} - 1 | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \hat{a}_{\mathbf{k}r} | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle = \\ &= -\frac{2e}{m} \sqrt{\frac{\hbar n_{\mathbf{k}r}}{2V\omega_{\mathbf{k}}}} \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle \end{aligned} \quad (5.97)$$

dove l'ultimo termine di destra è stato ottenuto usando l'uguaglianza $\hat{a}_{\mathbf{k}r}|n_{\mathbf{k}r}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}r}}|n_{\mathbf{k},r} - 1\rangle$. Analogamente possiamo calcolare gli elementi matriciali per il processo di emissione, che a differenza di quello di assorbimento avrà uno stato iniziale $|i, n_{\mathbf{k}r}\rangle$ con un numero di fotoni $n_{\mathbf{k}r}$ e uno stato finale $|f, n_{\mathbf{k}+1}\rangle$ dove il numero di fotoni è cresciuto di una unità.

$$\begin{aligned} W_{fi}^E &= \langle f, n_{\mathbf{k}r} + 1 | W_{\mathbf{k}r}^\dagger | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle = -\frac{2e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{k}}}} \langle f, n_{\mathbf{k}r} + 1 | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \hat{a}_{\mathbf{k}r}^\dagger | i, n_{\mathbf{k}r} \rangle = \\ &= -\frac{2e}{m} \sqrt{\frac{\hbar(n_{\mathbf{k}r} + 1)}{2V\omega_{\mathbf{k}}}} \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle \end{aligned} \quad (5.98)$$

che abbiamo ottenuto applicando $a_{\mathbf{k}r}^\dagger |n_{\mathbf{k}r}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}r} + 1}|n_{\mathbf{k}r} + 1\rangle$. Nelle equazioni (5.97) e (5.98) la fisica del sistema viene descritta dai termini $n_{\mathbf{k}r}$ e $n_{\mathbf{k}r} + 1$ che esprimono i processi di assorbimento ed emissione.

Se partiamo da uno stato iniziale in cui non sono presenti fotoni $n_{\mathbf{k}r} = 0$ di conseguenza l'equazione (5.98) è non nulla, ovvero si ha una probabilità di emissione spontanea di fotoni. Utilizzando la regola d'oro di Fermi calcoliamo il rate totale con cui un fotone fotato di polarizzazione r è diffuso rispetto ad un angolo solido $d\Omega$. Definiamo il rate di transizione

$$dw = \frac{\pi}{2\hbar} |W_{fi}^E|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) d\alpha \quad (5.99)$$

se ipotizziamo che la radiazione sia contenuta in un volume finito si ha che

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} [n_x, n_y, n_z]$$

e quindi nell'elemento di volume $d^3k = k^2 dk d\Omega$, sono presenti $d\alpha = V/(2\pi)^3 d^3k$ dove quest'ultima relazione è ottenuta considerando il numero di stati in un salto discreto $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = (L/2\pi)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$. Con queste nuove informazioni possiamo riscrivere (5.99) nel seguente modo

$$dw = \frac{\pi}{2\hbar} |W_{fi}^E|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) \frac{V}{(2\pi)^3 c^3} \omega_{\mathbf{k}}^2 d\omega_{\mathbf{k}} d\Omega \quad (5.100)$$

dove si è usata la relazione $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$ per definire $d\omega_{\mathbf{k}}$. Usando la relazione $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$ possiamo riscrivere (5.100)

$$dw = \frac{V}{16\pi^2\hbar^2 c^3} |W_{fi}^E|^2 \omega_{\mathbf{k}}^2 d\Omega$$

Il termine $\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} | i \rangle$ può essere calcolando considerando l'approssimazione di dipolo dato che sulla distanza atomica la radiazione emessa ed assorbita ha una lunghezza d'onda molto più grande delle dimensioni atomiche. In sostanza abbiamo che

$$\frac{x}{\lambda} \simeq 10^{-3}$$

dunque il termine esponenziale $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \simeq 1$ usando l'espansione di Taylor. Esprimiamo l'operatore di momento come

$$\mathbf{p} = -\frac{im}{\hbar} [H, \mathbf{x}]$$

in questo modo

$$\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} | i \rangle \simeq -\frac{im}{\hbar} \langle f | H \mathbf{x} - \mathbf{x} H | i \rangle = -im\omega_{fi} \langle f | \mathbf{x} | i \rangle$$

In conclusione il rate di transizione rispetto ad un angolo solido $d\Omega$ è dato da

$$dW^E = \frac{e^2 \omega_{\mathbf{k}}^3}{8\pi^2 c^3 \hbar} |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}r} \cdot \mathbf{x} | i \rangle|^2 d\Omega \quad (5.101)$$

Se vogliamo calcolare la probabilità di emettere un fotone in una qualsiasi direzione e polarizzazione, sommiamo su tutte le possibili polarizzazioni ed integriamo rispetto a tutti i possibili angoli solidi

$$\int_{d\Omega} \sum_r dW^E$$

Utilizziamo la condizione

$$\sum_r \boldsymbol{\varepsilon}_i^r \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_j^r = (\delta_{ij} - n_i n_j)$$

dove $n_i = \mathbf{k}_i / ||\mathbf{k}_i||$ sono i versori dell'onda. Integrando rispetto all'angolo solido infinitesimo si ha che

$$\begin{aligned} \int d\Omega \left(\sum_r \boldsymbol{\varepsilon}_i^r \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_j^r \right) &= \int (\delta_{ij} - n_i n_j) d\Omega \\ &= \delta_{ij} \int d\Omega - \int d\Omega n_i n_j = 4\pi \delta_{ij} - \frac{4}{3} \pi \delta_{ij} = \frac{8}{3} \pi \delta_{ij} \end{aligned}$$

dove per calcolare il secondo integrale abbiamo considerato $\int d\Omega n_i n_j = \int \delta_{ij} k$ per ragioni di simmetria e $\int d\Omega = 3k \rightarrow k = (4/3)\pi$. In conclusione

$$\int_{d\Omega} \sum_r dW^E = \frac{e^2 \omega_{\mathbf{k}}^3}{3\pi c^3 \hbar} |\langle f | \mathbf{x} | i \rangle|^2 = \frac{4\alpha \omega_{\mathbf{k}}^3}{3c^2} |\langle f | \mathbf{x} | i \rangle|^2 \quad (5.102)$$

dove per ottenere l'ultimo termine abbiamo usato la definizione della costante di struttura fine $\alpha = e^2/(4\pi c\hbar)$. Dall'equazione (5.102) deduciamo che il rate di transizione totale è grande quando $\omega_{\mathbf{k}}$ è molto grande e di conseguenza si ha una differenza dei livelli significativa. Gli elettroni presenti ai livelli energetici più hanno una maggiore probabilità di decadere ai livelli di stato più bassi.

Proprietà di emissione e assorbimento

Se prendiamo in oggetto il rapporto tra la probabilità di emissione e assorbimento abbiamo che

$$\frac{W^E}{W^A} = \frac{n_{\mathbf{k}r} + 1}{n_{\mathbf{k}r}} \frac{|\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle|^2}{|\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle|^2} = \frac{n_{\mathbf{k}r} + 1}{n_{\mathbf{k}r}}$$

dove per definire il termine a denominatore abbiamo usato il fatto che gli stati iniziali e finali sono invertiti. Se consideriamo un numero di fotoni molto grande abbiamo che il rapporto $\frac{n_{\mathbf{k}r}+1}{n_{\mathbf{k}r}} \simeq 1$ e quindi la probabilità che si abbia un assorbimento e un emissione è la medesima.

Se vogliamo calcolare la densità di energia del sistema, abbiamo che

$$\rho(\omega)d\omega = 2 \underbrace{\frac{n_{\mathbf{k}r}}{V} \hbar \omega}_{(A)} \underbrace{\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk}_{(B)}$$

il termine 2 è dovuto al fatto che si possono avere due polarizzazioni possibili, il termine (A) è dato dalla densità di energia $\rho(\omega) = E/V$ che consideriamo l'energia trasportata da un numero $n_{\mathbf{k}r}$ di fotoni rispetto al volume, infine la componente del prodotto (B) è ottenuta considerando $d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 dk$ integrando rispetto all'angolo solido $d\Omega$.

Utilizzando la relazione $\omega = c|\mathbf{k}|$ riscriviamo i termini in \mathbf{k} rispetto ad ω

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{n_{\mathbf{k}r} \hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} d\omega$$

e quindi la densità di energia è data da

$$\rho(\omega) = \frac{n_{\mathbf{k}r} \hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \quad (5.103)$$

che si lega al numero di fotoni presenti nel sistema. L'intensità della radiazione è esprimibile come $I(\omega) = \rho(\omega)c$ e di conseguenza possiamo ricavare il numero di fotoni in funzione della intensità della radiazione

$$n(\omega) = \frac{\pi^2 c^2}{\hbar \omega^3} I(\omega) \quad (5.104)$$

e con questa informazione possiamo infine riscrivere l'emissione o assorbimento di un fotone come

$$W^{E/A} = n(\omega) W^{E \text{ spont}} = \frac{4\pi^2 \alpha}{3\hbar} |\langle f | \mathbf{x} | i \rangle|^2 I(\omega) \quad (5.105)$$

5.10 Simmetria e leggi di conservazione

5.10.1 Simmetrie in meccanica quantistica

In meccanica quantistica gli operatori unitari descrivono le trasformazioni di simmetria. Sono quegli operatori per cui vale la relazione

$$U^\dagger U = UU^\dagger = I$$

Per una trasformazione di simmetria (rotazione, traslazione) ha senso richiedere che l'ampiezza degli stati trasformati sia uguale a quella degli stati originali. Se consideriamo il cambio

$$|\alpha\rangle \rightarrow |\tilde{\alpha}\rangle \quad |\beta\rangle \rightarrow |\tilde{\beta}\rangle$$

si dovrà avere che

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\tilde{\alpha}|\tilde{\beta}\rangle$$

Tale condizione è soddisfatta in modo naturale se l'operatore che rappresenta la trasformazione è unitario, dato che per definizione questo preserva norma e prodotti scalari.

$$\begin{aligned} |\tilde{\alpha}\rangle &= U|\alpha\rangle \\ |\tilde{\beta}\rangle &= U|\beta\rangle \end{aligned} \Rightarrow \langle\tilde{\alpha}|\tilde{\beta}\rangle = \langle U\alpha|U\beta\rangle = \langle\alpha|U^\dagger U|\beta\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle$$

In realtà quello a cui siamo interessanti non è tanto preservare il prodotto scalare, ma la probabilità data da $|\langle\alpha|\beta\rangle|^2$ di conseguenza abbiamo bisogno d'imporre la condizione

$$|\langle\alpha|\beta\rangle| = |\langle\tilde{\alpha}|\tilde{\beta}\rangle|$$

Questa condizione è più generale in quanto ci permette di considerare il prodotto scalare coniugato

$$\langle\tilde{\alpha}|\tilde{\beta}\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle^*$$

che definisce un operatore antiunitario. Il teorema di Wigny garantisce che operatori unitari e antiunitari siano gli uniche categorie di operatori possibili che descrivono delle simmetrie in meccanica quantistica. In generale gli operatori unitari sono quelli usati per la maggiore, anche se esiste una categoria di problemi come quella del time-reversal che richiede l'uso di operatori antiunitari.

L'operatore di per sé non ha un significato fisico, ma il suo valore medio sì e quindi possiamo domandarci come questo cambi se effettuiamo su di esso una trasformazione con un operatore unitario.

$$\langle A \rangle_{trasf} = \langle \tilde{\alpha}|A|\tilde{\alpha}\rangle = \langle \alpha|U^\dagger AU|\alpha\rangle$$

questo ci suggerisce che se uno stato trasforma come $|\alpha\rangle \rightarrow U|\alpha\rangle$ allora un operatore cambia seguendo la legge

$$A \rightarrow U^\dagger AU$$

Quando introduciamo la discussione dinamica del sistema mediante l'operatore Hamiltoniano \hat{H} , le simmetrie diventano interessanti se la preservano

$$\hat{H} = U^\dagger \hat{H} U$$

Esempio di simmetria discreta

Un esempio di operatore unitario è dato dalla partìa $\hat{P} : \mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$, che soddisfa le proprietà

$$\hat{P}^2 = I = PP^\dagger = P^\dagger P$$

ovvero di essere unitario e inoltre è Hermitiano dato che preso uno stato $|\psi(\mathbf{x})\rangle$ si ha

$$\langle \psi | P \psi \rangle = \langle P \psi | \psi \rangle$$

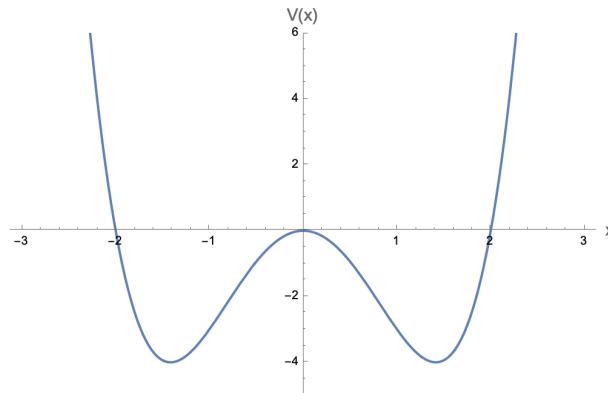
Essendo \hat{P} una simmetria, questo deve preservare la Hamiltoniana

$$\begin{aligned} P^\dagger H P &= H \Rightarrow H = PHP \\ \iff HP &= PHP^2 = PH \\ \iff HP - PH &= 0 \Rightarrow [P, H] = 0 \end{aligned}$$

ovvero su ha che P ed H si possono diagonalizzare simultaneamente, ovvero esiste una base di autofunzioni comuni ad H e a P . Dato che $P^2 = I$ l'operatore P ha autovalori ± 1 e quindi $P|\psi\rangle = \pm |\psi\rangle$ identificando le autofunzioni pari e dispari

$$P|\psi\rangle = \begin{cases} \psi(\mathbf{x}) = \psi(-\mathbf{x}) & \text{pari} \\ \psi(\mathbf{x}) = -\psi(-\mathbf{x}) & \text{dispari} \end{cases}$$

La parità rappresenterà una simmetria per potenziali come quello della doppia buca.



Da $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ oppure $[\mathbf{x}, \mathbf{p}] = i\hbar$ si vede subito che l'operatore momento trasforma come \mathbf{x}

$$P^\dagger p P = -p$$

cambiando segno.

Un altro esempio notevole è dato dall'inversione temporale $t \rightarrow -t$. Nel caso classico se $\mathbf{x}(t)$ è una soluzione dell'equazione del moto anche $\mathbf{x}(t)$ lo è, dato che l'equazione del moto è $m\ddot{\mathbf{x}} = -V(\mathbf{x})$, assumendo che il potenziale non dipenda esplicitamente dal tempo. In meccanica quantistica la trattazione è più complicata in quanto l'equazione di Schrödinger è lineare nel tempo

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi$$

Anche se H è indipendente dal tempo, se $\psi(\mathbf{x}, t)$ è soluzione in generale $\psi(\mathbf{x}, -t)$ non lo è, tuttavia può esserlo $\psi^*(\mathbf{x}, -t)$. L'inversione temporale in meccanica quantistica è implementata usando il complesso coniugato, quindi è necessario considerare un operatore antiunitario che soddisfi le condizioni

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &\rightarrow \mathbf{x} \\ \mathbf{p} &\rightarrow -\mathbf{p} \\ \mathbf{L} &\rightarrow -\mathbf{L} \end{aligned}$$

5.10.2 Leggi di conservazione

Consideriamo il caso di simmetrie continue (rotazioni, traslazione, ecc...). In meccanica classica si è visto che ad ogni simmetria continua è associata una grandezza conservata, ovvero per un sistema indipendente dal tempo (traslazioni temporali) si conserva l'energia, per uno invariante per traslazioni è conservata la quantità di moto ed infine per uno che non cambia rispetto alle rotazioni si conserva il momento angolare.

In generale, in meccanica quantistica la simmetria sarà associata a degli operatori unitari $U(\alpha)$ dipendenti da un parametro continuo che caratterizzano la trasformazione (quantità di moto, angoli di rotazione, ecc...) ed U dovrà soddisfare

$$U^\dagger H U = H$$

Definiamo *generatore infinitesimo* di una trasformazione la grandezza

$$U(\alpha) = e^{i/\hbar \alpha_i T_i} \tag{5.106}$$

dove α_i è un insieme di parametri in grado di descrivere tutte le trasformazioni. Per $\alpha = 0$ abbiamo che $U = I$, mentre per $\alpha \ll 1$ possiamo sviluppare in serie di Taylor il termine (5.106)

$$U = I - \frac{i}{\hbar} \alpha_i T_i + \mathcal{O}(\alpha^2) \tag{5.107}$$

Dato che $U(\alpha)$ è unitario il terminine T_i è Hermitiano

$$U^\dagger U = e^{i/\hbar \alpha_i T_i^\dagger} e^{-i/\hbar \alpha_i T_i} = I$$

e quindi dobbiamo avere che $T_i^\dagger = T_i$.

Consideriamo $\alpha \ll 1$ utilizzando la relazione (5.107) possiamo esprimere la condizione $U^\dagger HU = H$ nel seguente modo

$$\begin{aligned} (I + \frac{i}{\hbar} \alpha_i T_i) H (I - \frac{i}{\hbar} \alpha_i T_i) &= H + \mathcal{O}(\alpha^2) \iff \\ \iff H + \frac{i}{\hbar} \alpha_i [T_i, H] + \mathcal{O}(\alpha^2) &= H \quad \Rightarrow \quad [T_i, H] = 0 \end{aligned}$$

quindi per una simmetria i generatori commutano con la Hamiltoniana. Assumendo che U non dipenda esplicitamente dal tempo i T_i sono costanti del moto e possiamo definire il seguente teorema:

Teorema 5.10.1. *Ogni generatore di una simmetria continua in meccanica quantistica da origine a una legge di conservazione*

Dato che T_i è Hermitiano abbiamo che $[U, H] = 0$ di conseguenza se abbiamo uno stato di energia definita per cui

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

anche $U|n\rangle$ è autostato di H con energia E_n . Infatti

$$H(U|n\rangle) = U(H|n\rangle) = E_n(U|n\rangle)$$

Se U non lascia invariato lo stato $U|n\rangle \neq c|n\rangle$, si ha un nuovo stato la stessa energia, quindi possiamo desumere che le simmetrie sono responsabili per la degenerazione dei livelli energetici.

Esempio: invarianza per traslazioni

Per definizione una traslazione di quantità a dovrà mandare lo stato corrispondente ad una particella in \mathbf{x} nello stato corrispondente ad una particella in $\mathbf{x} + a$:

$$U(a)|x\rangle = |x + a\rangle$$

definito l'operatore U come

$$U(a) = e^{-i/\hbar(\hat{p}a)}$$

Formalmente abbiamo che $\hat{x}|x_0\rangle = x|x_0\rangle$ e quindi $\hat{x}|x_0 + a\rangle = (x_0 + a)|x_0 + a\rangle$ se applichiamo l'operatore posizione allo stato $U|x_0\rangle$ abbiamo che

$$\hat{x}(e^{-i/\hbar a \hat{p}}|x_0\rangle) = e^{-i/\hbar a \hat{p}}\hat{x}|x_0\rangle + [\hat{x}, e^{-i/\hbar a \hat{p}}]|x_0\rangle = (x_0 + a)e^{-i/\hbar a \hat{p}}|x_0\rangle$$

che mostra come $U|x_0\rangle$ è un autostato della posizione con autovalore $x_0 + a$. Presa una trasformazione infinesima con $a \ll 1$, abbiamo

$$U(a) = I - \frac{i}{\hbar} a \hat{p}$$

da cui concludiamo che il generatore delle trasformazioni è il momento \hat{p} . In un sistema quantistico invariante per traslazione nella direzione i-sima, il teorema precedente garantisce che p_i è una grandezza conservata.

Per una particella libera, la Hamiltoniana $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ è invariante rispetto all'operazione $x \rightarrow x+a$, poichè H non dipende esplicitamente da x e infatti il momento p è una grandezza conservata.

5.10.3 Rotazioni

Per individuare una rotazione in tre dimensioni abbiamo bisogno di tre parametri (come per esempio gli angoli di Eulero). In generale ci basta pensare di definire una direzione nello spazio identificata da un versore $\mathbf{n}(\theta, \varphi)$ dipendente da due parametri e di descrivere la rotazione attorno al vettore unitario mediante il parametro ψ .

Definiamo il vettore unitario

$$U(\alpha_i) = e^{-i/\hbar\alpha_i \hat{J}_i}$$

dove \hat{J}_i è il momento angolare generalizzato e corrisponde al generatore delle rotazioni infinitesime. In modo concreto se prendiamo come versore l'asse z e compiamo una rotazione infinitesima φ attorno ad esso l'operatore $U(\alpha_i)$ diventa

$$U(\varphi) = e^{-i/\hbar\varphi \hat{J}_z}$$

Scelte delle funzioni d'onda rispettivamente lineari in x, y e z costruiamo una loro combinazione lineare affinchè si abbia

$$x \pm iy \sim Y_{1,\mp 1} \rightarrow |1, \pm 1\rangle$$

$$z \sim Y_{1,0} \rightarrow |10\rangle$$

In forma matriciale sono rappresentati come

$$x - iy \rightarrow |11\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad x + iy \rightarrow |1-1\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad z \rightarrow |10\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Il momento angolare rispetto all'asse z è dato da

$$\hat{J}_z |1m\rangle = \hbar |1m\rangle$$

e ha rappresentazione matriciale

$$\hat{J}_z = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

e quindi il generatore infinitesimo assume l'espressione

$$U(\varphi) = e^{-i/\hbar\varphi \hat{J}_z} = \begin{bmatrix} e^{-i\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

agendo diagonalmente sui tre stati, ovvero

$$x - iy \rightarrow (x - iy)e^{-i\varphi}$$

$$x + iy \rightarrow (x + iy)e^{i\varphi}$$

$$z \rightarrow z$$

Il che equivale a compiere una rotazione di un angolo φ nel piano (x,y).

Per una direzione generico lungo **n** si ha che

$$U(\mathbf{n}, \psi) = e^{-i/\hbar\psi \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{n}}$$

Dato che $[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k$ si ha che le rotazioni non commutando tra di loro fanno sì che non si torni mai al punto di partenza se concatenate nella loro applicazione.

Esempio: rotazione dello stato di una particella con spin 1/2

Una particella di spin 1/2 possiede due stati possibili

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad |-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

la cui combinazione lineare forma il generico stato di spin che prende il nome di *spinore*

$$\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle = \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$

Per effettuare una rotazione di un angolo φ rispetto all'asse z utilizziamo l'operatore unitario

$$U(\varphi) = e^{i/\hbar\varphi J_z} = \begin{bmatrix} e^{-\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{\varphi/2} \end{bmatrix}$$

dove abbiamo usato la relazione $J_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_3$. Se compiano una rotazione di 2π lo spinore non torna in se stesso dato che $U(2\pi) = -I$.

5.11 Esempi ed Esercizi