

Capitolo 1

Le basi storiche della Meccanica quantistica

Alla fine del XIX secolo la Fisica aveva ottenuto successi impensabili, riuscendo a spiegare sia i fenomeni meccanici, tramite le leggi di Newton, che le leggi governanti le forze fondamentali che si pensava guidassero tutta la Natura, cioè la gravità (spiegata dalla famosa legge di gravitazione universale di Newton) e l'elettromagnetismo (spiegato brillantemente dalle equazioni di Maxwell). Sembrava che la coerenza di questo edificio lasciasse poco spazio a nuove scoperte fondamentali e che la Fisica dovesse limitarsi a studiare “applicazioni” di queste leggi a vari fenomeni. Per dirla con Lord Kelvin:

“Per me la Fisica costituisce un sistema perfettamente armonioso ed essenzialmente completo. All’orizzonte scorgo solamente due piccole nubi oscure: il risultato negativo dell’esperienza di Michelson e Morley e l’insufficienza della legge di Reileigh e Jeans se applicata alle frequenze dell’ultravioletto”

Furono proprio quelle due “piccole nubi oscure” le responsabili del ciclone che sconvolse la nostra conoscenza del mondo fisico nella prima metà del secolo XX. L’esperienza di Michelson e Morley diede infatti spunto ad Einstein per creare la teoria della **Relatività** e rivoluzionare il modo di concepire lo spazio, il tempo e la gravità, mentre dallo studio della radiazione di corpo nero, di cui la legge di Reileigh e Jeans si occupava, venne la prima idea, per opera di Max Planck nel 1900, che la luce potesse propagarsi per quanti, ponendo così le basi della rivoluzione **quantistica** della fisica del mondo atomico e subatomico.

In queste prime pagine cercheremo di delineare alcuni degli aspetti, dei fatti sperimentali e delle loro interpretazioni, che portarono poco per volta i ricercatori a con-

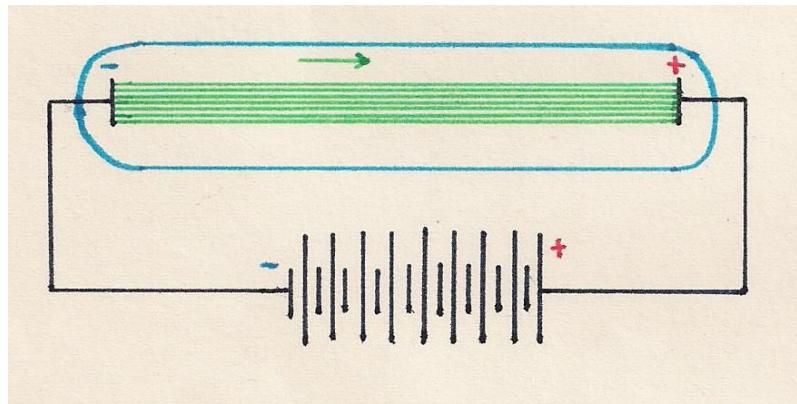


Figura 1.1: *Tubo di Geissler*

vincersi che per spiegare i fenomeni atomici occorreva una prospettiva completamente nuova e spesso in contraddizione con l'esperienza quotidiana.

1.1 La scoperta dell'elettrone

Per studiare le scariche nei gas rarefatti Geissler aveva inventato nel 1854 un dispositivo simile a quello di fig.1.1. Quando si fa nel tubo un vuoto molto spinto e si applica una forte tensione agli elettrodi, dalla superficie del catodo esce una radiazione che si propaga in linea retta verso l'anodo. Nel 1876 Goldstein diede a questa radiazione il nome di *raggi catodici*.

Apportando alcune modifiche al tubo di Geissler, Crookes creò il famoso tubo che porta il suo nome e che fu di fondamentale importanza per lo studio di tali raggi. Col suo tubo Crookes dimostrò (vedi fig.1.2):

1. che i raggi catodici si propagano in linea retta
2. che posseggono energia cinetica e quantità di moto
3. che sono deviati da un campo magnetico

Si tratta dunque di un fascio di particelle, caricate elettricamente e Perrin dimostrò che la loro carica era negativa. Thomson, partendo da questi presupposti riuscì a trovare il rapporto tra carica e massa per queste particelle. Costruì un apposito tubo (fig.1.3), che è alla base della tecnologia dei tubi catodici dei televisori. I raggi si propagano in linea retta e producono una macchia fluorescente in M . Se però sul

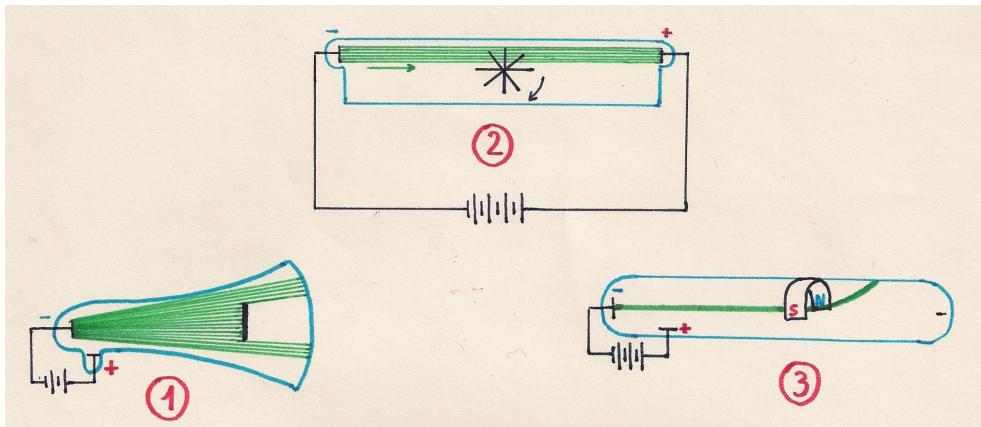


Figura 1.2: Esperienze di Crookes sui raggi catodici: (1) si propagano in linea retta; (2) posseggono energia cinetica e impulso; (3) sono deviati da un campo magnetico.

loro tragitto incontrano un campo elettrico, vengono deviati in N . Se le particelle hanno tutte la stessa carica q e la stessa massa m , misurando la deviazione del raggio catodico con questo dispositivo si può misurare che

$$\frac{q}{m} = 1.76 \cdot 10^8 \frac{\text{C}}{\text{g}}$$

Usando una camera di Wilson, Thomson fu in grado di stimare che la carica di queste particelle era compresa nell'intervallo $-2 \cdot 10^{-19} \text{ C} < q < -10^{-19} \text{ C}$, da cui si ha anche una stima della massa dell'ordine di 10^{-27} g . A queste particelle fu dato il nome di **elettroni**. Oggi, dopo le accurate misure di Millikan nel 1927, sappiamo che la carica di un elettrone è pari a $-e$, dove

$$e = 1.602189(5) \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

e che la massa dell'elettrone è pari a

$$m_e = 9.10953(5) \cdot 10^{-27} \text{ g}$$

Definito l'elettronvolt (eV) come l'energia acquisita da una carica e posta in una differenza di potenziale di 1 Volt,

$$1 \text{ eV} = 1.602189(5) \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

l'energia a riposo di un elettrone risulta essere di (1 MeV = 10^6 eV)

$$m_e c^2 = 0.511003(1) \text{ MeV}$$

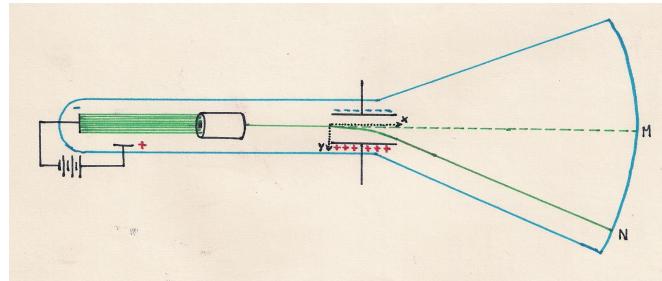


Figura 1.3: *Tubo di Thomson*

1.2 Modelli atomici di Thomson e di Rutherford

L'elettrone ha una massa 1840 volte più piccola di quella di un atomo di idrogeno e 1839 volte quella di uno ione H^+ (detto anche **protone**) che ha massa

$$m_p = 1.67265(1) \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad , \quad m_p c^2 = 938.280(3) \text{ MeV}$$

Thomson propose un modello atomico in cui “palle” delle dimensioni di circa $10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$ (1 Åmstrong) di carica positiva pari al numero atomico Z e massa pari al peso atomico A (come dati dalla tavola di Mendeleev) accoglievano al loro interno un numero di elettroni “come grani di pepe in un batuffolo di cotone” (come ebbe a dire lo stesso Thomson) che ne diminuivano la carica totale in modo da renderla uguale al numero atomico. Così ad esempio un atomo di ${}_{2}^{4}\text{He}$ è una palla di carica $+2e$ con due elettroni incastonati, risultando in una carica nulla, e di peso circa $4m_p$.

Questo modello atomico però non resse a un celebre esperimento condotto da Rutherford a Cambridge nel 1912. Rutherford bombardò un sottile foglio di oro con particelle α (cioè nuclei atomici di elio ionizzato ${}_{2}^{4}\text{He}^{++}$ ottenuti da sostanze radioattive) e notò che, anziché attraversare gli atomi e procedere diritte come ci si sarebbe aspettati nel modello di Thomson, una buona parte subiva forti deviazioni in tutte le direzioni. Ne concluse che gli atomi non avevano la struttura piena proposta da Thomson, ma erano costituiti da un nucleo centrale delle dimensioni dell'ordine di $10^{-13} \text{ cm} = 1 \text{ fm}$ (1 fermi) circondato da elettroni che gli ruotavano attorno come in un piccolo sistema planetario, governati dalle leggi dell'elettrostatica coulombiana.

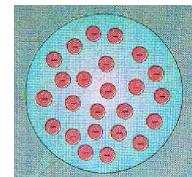


Figura 1.4: *Atomo di Thomson*

Il nucleo poteva essere ancora spiegato in termini di soli protoni ed elettroni: secondo Rutherford esso conteneva A protoni e $A - Z$ elettroni risultando così in un oggetto di massa circa pari ad $A m_p$ e carica Ze . Questa visione entrerà in crisi diversi anni dopo con la scoperta del neutrone. Oggi si ritiene che il nucleo atomico contenga Z protoni di massa m_p e $A - Z$ neutroni di massa $m_n = 1.674951(1) \cdot 10^{-24}$ g ovvero $m_n c^2 = 939.573(3)$ MeV.

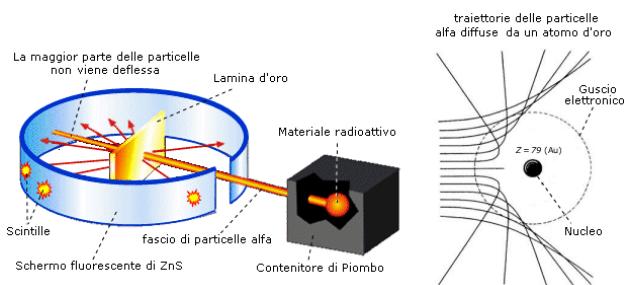


Figura 1.5: *Esperienza di Rutherford*

poco a poco perdere la sua energia cinetica finendo con lo spiraleggiare verso il nucleo. Un semplice calcolo indica che tale fenomeno porta l'elettrone a cadere sul nucleo in circa 10^{-8} secondi. Poiché la materia è composta da atomi stabili, il modello atomico di Rutherford risulta in netta contraddizione con l'esperienza e occorre trovare un modo di spiegare come l'elettrone non irraggi mantenendo la sua orbita stabile. Ciò sembra impossibile nell'ambito della meccanica e dell'elettromagnetismo classici.

L'atomo di Rutherford, sebbene rappresentasse un grosso passo avanti nella nostra comprensione della struttura della materia, era affatto da una inconsistenza grave, almeno se interpretata alla luce della fisica classica. Secondo le leggi di Maxwell infatti, una carica accelerata (tale è l'elettrone che ruota attorno al nucleo a causa della accelerazione centripeta) deve emettere radiazione e perciò a

1.3 La radiazione di corpo nero

Si dice **corpo nero** un corpo la cui superficie assorbe qualsiasi radiazione elettromagnetica che incida su di esso. La radiazione assorbita eccita le pareti, che possono essere pensate come oscillatori carichi che a loro volta emettono radiazioni di qualunque lunghezza d'onda. Dopo un certo tempo si raggiunge un equilibrio termico tra radiazione e pareti della scatola a una temperatura T . Operato un piccolo buco nella cavità, tale da non perturbare sensibilmente il sistema, se ne osserva la radiazione che esce, che si suppone essere un campione rappresentativo di quella che è in equilibrio termico dentro la scatola.

Le osservazioni sperimentali permettono di formulare le seguenti osservazioni:

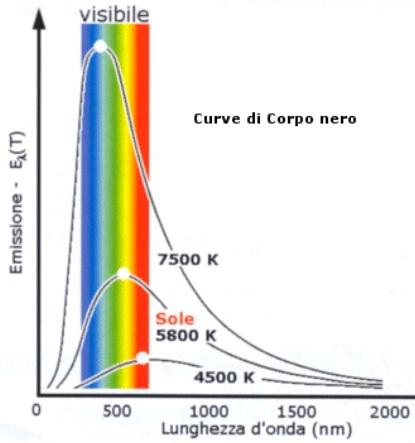


Figura 1.6: *Intensità della radiazione di corpo nero in funzione della lunghezza d'onda*

1. **Legge di Stefan-Boltzmann** - L'energia R irradiata per unità di tempo e unità di superficie è proporzionale alla quarta potenza della temperatura

$$R = \sigma T^4 \quad , \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}^4}$$

2. **Distribuzione di intensità in funzione della lunghezza d'onda** - Fissata una temperatura, la distribuzione dell'intensità di radiazione assume un andamento come quello di fig.1.6. Incrementando la temperatura, la forma della distribuzione rimane simile, ma le curve si innalzano e i massimi si spostano verso lunghezze d'onda minori.
3. **Legge dello spostamento di Wien** - I massimi della distribuzione $I(\lambda)$ di energia in funzione della lunghezza d'onda λ seguono una ben precisa legge di proporzionalità inversa con la temperatura

$$\lambda_{max} = \frac{\alpha}{T} \quad , \quad \alpha = 0.29 \text{ cm} \cdot \text{K}$$

I tentativi per giustificare teoricamente le leggi di Stefan-Boltzmann e di Wien e la forma di $I(\lambda)$ furono svariati. Tra essi spicca quello di Rayleigh e Jeans che, basandosi sui principi della fisica newtoniana e dell'elettromagnetismo classico proposero una legge per l'intensità di luce $I(\lambda)$ in funzione della lunghezza d'onda λ

$$I(\lambda) \propto \frac{T}{\lambda^4}$$

in accordo con l'esperimento a grandi λ , ma errata a piccoli λ . Sebbene il risultato sia incorretto, seguiamo il ragionamento di Rayleigh e Jeans, perché il loro approccio è sostanzialmente corretto, mancando però di una ipotesi fondamentale che non è compatibile con le leggi dell'elettromagnetismo.

Allo scopo vogliamo calcolare la densità di energia di radiazione contenuta nella cavità di frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$

$$\rho(\nu)d\nu = \bar{\epsilon}N(\nu)d\nu$$

ove $\bar{\epsilon}$ è l'energia media degli oscillatori delle pareti della cavità in risonanza con la frequenza ν e $N(\nu)d\nu$ è il numero di onde stazionarie all'interno della cavità, che assumiamo di forma cubica di lato L .

Le onde si propagano in tutte le direzioni con versore di propagazione di componenti $(\cos \theta_1, \cos \theta_2, \cos \theta_3)$. Se fossimo in una sola dimensione, un'onda stazionaria dovrebbe avere un numero intero di mezze lunghezze d'onda pari al lato L

$$n \frac{\lambda}{2} = L$$

ma a 3 dimensioni dobbiamo imporre questa condizione in tutte e tre le direzioni del cubo. Allora un'onda stazionaria risonante ha

$$n_i = \frac{2L}{\lambda} \cos \theta_i \quad , \quad i = 1, 2, 3$$

nodi, da cui, quadrando e sommando

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4L^2}{\lambda^2} = \frac{4\nu^2}{c^2} L^2$$

che rappresenta l'equazione dei punti a coordinate intere positive o nulle sulla sfera di raggio $R = \frac{2\nu L}{c}$. Il numero di onde stazionarie tra ν e $\nu + d\nu$ sarà pari al numero di punti a coordinate intere nell'ottante positivo del guscio sferico compreso tra R e $R + dR$, con $dR = \frac{2Ld\nu}{c}$. Quando tale numero è molto grande (limite termodinamico) esso approssima il volume dell'ottante suddetto:

$$\frac{1}{8}4\pi R^2 dR = \frac{1}{8}4\pi \left(\frac{2L\nu}{c}\right)^2 \frac{2Ld\nu}{c} = \frac{4\pi\nu^2}{c^3} L^3 d\nu$$

La densità di modi di vibrazione permessi sarà pari al numero di onde stazionarie diviso il volume della cavità cubica moltiplicato per 2 in quanto esistono due direzioni di polarizzazione indipendenti per le onde elettromagnetiche. Perciò

$$N(\nu)d\nu = 8\pi \frac{\nu^2 d\nu}{c^3}$$

La densità $\rho(\nu)$ si ottiene allora moltiplicando questo numero per il valor medio dell'energia di un oscillatore. Per calcolare $\bar{\varepsilon}$ usiamo la procedura di media statistica con la distribuzione di Boltzmann

$$f(\varepsilon) = Ce^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

ove $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/K è la costante di Boltzmann. Questa funzione in meccanica statistica dà la probabilità che un oscillatore del nostro ensemble abbia energia compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. Perciò il valor medio dell'energia degli oscillatori sarà

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon}$$

Introducendo la notazione (spesso usata in meccanica statistica) $\beta = 1/kT$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon} = -\frac{d}{d\beta} \log \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{d}{d\beta} \log \beta = \frac{1}{\beta} = kT$$

Si ottiene così il teorema fondamentale di meccanica statistica detto “di equipartizione dell'energia”. Grazie a questo risultato è possibile scrivere la densità di energia

$$\rho(\nu) d\nu = 8\pi kT \frac{\nu^2}{c^3} d\nu$$

e, ricordando che la frequenza è legata alla lunghezza d'onda da $\lambda = c/\nu$, quindi $d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$, definendo la densità di energia in funzione della lunghezza d'onda come $\rho(\lambda) d\lambda = -\rho(\nu) d\nu$ otteniamo la legge di Rayleigh e Jeans

$$\rho(\lambda) = 8\pi \frac{kT}{\lambda^4}$$

Questa legge, dedotta usando principi classici in cui la radiazione è trattata rigorosamente come un'onda che, ad ogni frequenza, può essere emessa con qualsiasi energia, porta a una evidente contraddizione con i dati sperimentali (vedi figura) e soprattutto al fatto che la formula diverge per piccole lunghezze

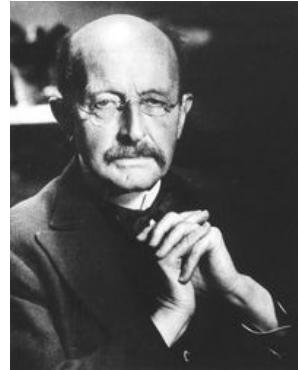


Figura 1.7: Max Planck (1858 - 1947)

d'onda, prevedendo quindi una emissione enorme per lunghezze d'onda corrispondenti all'ultravioletto e ai raggi X. Ci si riferì subito a questo problema come alla **catastrofe ultravioletta**, che una corretta teoria del corpo nero doveva evitare.

La soluzione arrivò nel 1900 con l'introduzione da parte di Planck di una nuova ipotesi, apparentemente solo tecnica, ma in realtà dalle implicazioni sconvolgenti. Planck ipotizzò che la radiazione potesse essere emessa dagli oscillatori delle pareti solo a pacchetti discreti detti **quanti** che, per ogni frequenza, potevano trasportare solo una ben precisa energia $\varepsilon = h\nu$ con h una costante universale. Ovvero la emissione a una data frequenza può solo essere del tipo

$$\varepsilon_n = n\varepsilon = nh\nu$$

La modifica che ciò comporta nei conti di Rayleigh e Jeans riguarda solo il calcolo del valor medio dell'energia degli oscillatori

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n}} = -\frac{d}{d\beta} \log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \log \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n = -\frac{d}{d\beta} \log \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \end{aligned}$$

ove nell'ultimo passaggio si è usata la risommazione della serie geometrica

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

Ciò porta al risultato

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \Rightarrow \quad \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

e, passando come prima dalla $\rho(\nu)$ alla $\rho(\lambda)$

$$\boxed{\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1}}$$

che è la nota **legge di Planck** per l'intensità di spettro di corpo nero. Essa risulta in perfetto accordo coi dati sperimentalisti se la costante h viene fissata al valore

$$h = 6.62618(4) \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$$

ed ha quindi le dimensioni di una energia per tempo, cioè di una azione. Essa viene detta **costante di Planck**. Spesso si usa una versione “ridotta” della costante di Planck

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054589(6) \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$$

Con questa assunzione non solo si da ragione dei dati sperimentali dello spettro di corpo nero, ma si possono giustificare le leggi empiriche di Stefan-Boltzmann e di Wien. Calcoliamo infatti la densità totale

$$\rho \equiv \int_0^\infty \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Posto per semplicità $a = \frac{8\pi h}{c^3}$ e $b = h/kT$

$$\begin{aligned} \rho &= a \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{b\nu} - 1} = a \int_0^\infty \frac{\nu^3 e^{-b\nu}}{1 - e^{-b\nu}} d\nu \\ &= a \int_0^\infty \nu^3 e^{-b\nu} \sum_{n=0}^\infty (e^{-b\nu})^n = a \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \nu^3 e^{-bn\nu} d\nu \\ &= -a \sum_{n=1}^\infty \frac{d^3}{d(bn)^3} \int_0^\infty e^{-bn\nu} d\nu = -a \sum_{n=1}^\infty \frac{d^3}{d(bn)^3} \frac{1}{bn} \\ &= \frac{6a}{b^4} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} \end{aligned}$$

La serie che qui compare converge a un valore particolare della funzione ζ di Riemann

$$\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

Perciò

$$\rho = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4$$

che da quindi proprio l’andamento della intensità totale di radiazione in termini di T^4 come osservato empiricamente da Stefan-Boltzmann. Inserendo i valori numerici delle costanti h, k, c si ottiene proprio il valore misurato sperimentalmente della costante σ summenzionata.

Se poi poniamo $\alpha = 8\pi hc$ e $\gamma = hc/kT$ possiamo riscrivere la legge di Planck nella forma

$$\rho(\lambda) = \frac{\alpha}{\lambda^5} (e^{\gamma/\lambda} - 1)^{-1}$$

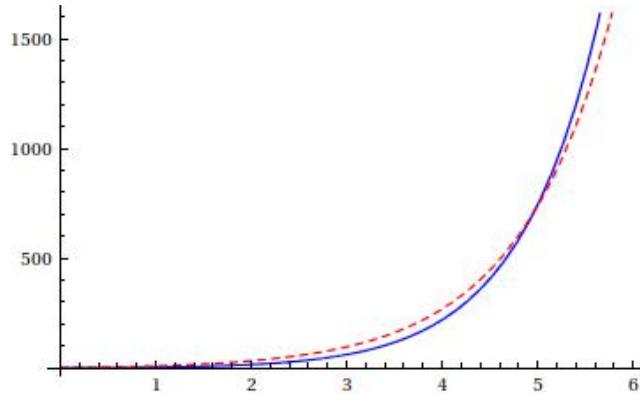


Figura 1.8: Funzioni xe^x (curva continua blu) e $5(e^x - 1)$ (curva tratteggiata rossa)

particolarmente utile per calcolarne la derivata

$$\frac{d\rho}{d\lambda} = -\frac{\alpha}{\lambda^6}(e^{\gamma/\lambda} - 1)^{-1} \left\{ 5 - \frac{\frac{\gamma}{\lambda}e^{\gamma/\lambda}}{e^{\gamma/\lambda} - 1} \right\}$$

che si annulla (fornendo la posizione dei massimi e minimi della funzione $\rho(\lambda)$) per $\lambda = \infty$ e per $\lambda = \lambda_{max}$ dato dalla soluzione dell'equazione trascendente

$$5(e^x - 1) = xe^x$$

ove si è posto $x = \gamma/\lambda$. Uno sguardo al grafico delle due funzioni da egualare (fig.1.8) ci convince subito che la soluzione diversa da 0 è unica e il suo valore numerico può essere calcolato con la precisione voluta. La soluzione $x_0 = 4.9651\dots$ ci permette di scrivere

$$\lambda_{max}T = \frac{hc}{kx_0} = \text{cost.}$$

fornendo così la legge di Wien

$$\lambda_{max} = \frac{\text{cost.}}{T}$$

Anche qui la sostituzione dei valori numerici delle costanti universali ci da un valore della costante di Wien in perfetto accordo col valore empirico.

Dunque l'ipotesi di Planck spiega con successo tutti i fenomeni relativi alla radiazione di corpo nero, ma per fare ciò si è dovuta accettare una ipotesi che non ha riscontro nella descrizione classica della radiazione da cariche oscillanti: che l'energia venga emessa tramite un numero intero di pacchetti che a una data frequenza

sono tutti uguali. Fu questo il primo segnale concreto che per spiegare la fisica dei fenomeni atomici occorreva allontanarsi dalle assunzioni convenzionali della fisica macroscopica.

1.4 Effetto fotoelettrico

Quando Newton studiò i fenomeni della luce da un punto di vista della scienza moderna, notando le leggi dell'ottica geometrica si formò l'idea che la luce fosse composta da corpuscoli. Questa ipotesi si scontrò con la visione alternativa che essa fosse composta da onde, proposta inizialmente da Huygens e poi comprovata con una serie di esperimenti, prima sulla diffrazione (Grimaldi, Bologna 1665) e poi, dissipando ogni dubbio, sull'interferenza (Young, 1801). La natura ondulatoria ebbe ulteriore supporto nell'ambito della teoria di Maxwell dei campi elettromagnetici, in cui appunto la luce è spiegata come un'onda elettromagnetica.

L'unico che ebbe il coraggio di dubitarne fu Einstein, nell'*annus mirabilis* 1905 (lo stesso anno in cui pubblicò anche il primo lavoro sulla Relatività e quello sul moto browniano che prova la natura corpuscolare della materia). I suoi dubbi si basavano principalmente sull'interpretazione dell'effetto fotoelettrico. Fino dal 1887 Hertz aveva messo in evidenza il fatto che, illuminando un metallo, questo emette elettroni. Se tale metallo costituisce l'armatura di un condensatore con una differenza di potenziale V , gli elettroni emessi si dirigono verso l'armatura carica positivamente e si riscontra passaggio di corrente nel circuito (fig.1.10). L'energia cinetica dell'elettrone

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2}m_e v^2 = eV$$

può quindi essere misurata dalla differenza di potenziale del condensatore.

Empiricamente si nota che:

- l'effetto fotoelettrico avviene solo se la radiazione ha una frequenza $\nu \geq \nu_0$, in cui la frequenza di soglia ν_0 dipende dal metallo usato;



**Solo due cose sono infinite,
l'universo e la stupidità umana, e
della prima non sono così sicuro**

Albert Einstein

Figura 1.9: *Albert Einstein (1879 - 1955)*

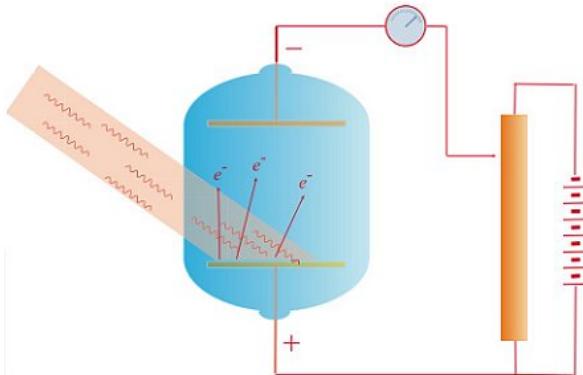


Figura 1.10: *Effetto fotoelettrico*

2. per valori maggiori di ν_0 si ha proporzionalità tra frequenza ed energia cinetica: $\varepsilon_c \propto (\nu - \nu_0)$, cioè l'energia degli elettroni emessi dipende dalla frequenza e non dall'intensità I della radiazione (fig.1.11)
3. il numero N di elettroni emessi è proporzionale all'intensità della radiazione: $N \propto I$ (ovviamente sempre a frequenza $\nu \geq \nu_0$)
4. il tempo intercorrente tra l'inizio dell'illuminazione e l'inizio dell'emissione di elettroni è indipendente dall'intensità della radiazione e sempre inferiore a 10^{-9} s.

La fisica classica è incapace di spiegare contemporaneamente questi 4 dati sperimentali. Infatti, l'ipotesi ondulatoria condurrebbe a queste considerazioni:

1. l'energia che giunge ad un dato atomo fa vibrare l'elettrone finché questo, raggiunta una soglia di intensità di radiazione, si stacca dall'atomo. Perciò l'effetto fotoelettrico si avrà solo se l'intensità I sarà maggiore di una certa soglia I_0 , non la frequenza.
2. l'energia cinetica sarà proporzionale all'intensità: $\varepsilon_c \propto (I - I_0)$
3. il tempo che trascorre tra l'inizio dell'illuminazione e l'inizio dell'emissione è relativamente lungo e dipende dall'intensità di radiazione.

Questi risultati in netto contrasto con l'esperienza indussero Einstein a pensare che, come esistevano dei "granelli" di materia (gli atomi e gli elettroni) dovessero esistere

anche dei “granelli di energia” (del resto nello stesso periodo stava meditando sull’equivalenza massa - energia $E = mc^2$) cui diede il nome di **fotoni**. Ogni fotone trasporta un quanto di energia $\varepsilon = h\nu$ come proposto da Planck e non ha massa a riposo. La Relatività lo obbliga pertanto a viaggiare sempre alla velocità della luce c .

Oltre all’energia il fotone trasporta anche un impulso. La relazione relativistica di mass-shell $\varepsilon = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$, nel caso di massa a riposo $m = 0$ si riduce a

$$\varepsilon = pc$$

che assieme alla relazione di Planck fornisce, per l’energia e il modulo dell’impulso di un fotone:

$$\varepsilon = h\nu \quad , \quad p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

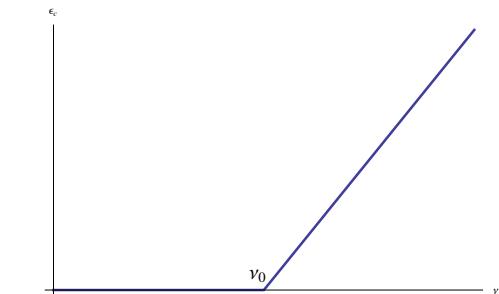


Figura 1.11: Relazione tra frequenza e corrente nell’effetto photoelettrico

Ogni “colore” ha perciò il suo tipo di fotoni, tutti uguali tra loro, ma con contenuto energetico diverso da quelli di un’altra frequenza. Con questa nuova ipotesi, le osservazioni sperimentali sull’effetto photoelettrico vengono spiegate egregiamente:

1. per staccare un elettrone da un atomo occorre una energia ε_0 . Perciò se un fotone si scontra con un elettrone di un atomo, si possono verificare due casi
 - (a) $h\nu < \varepsilon_0$: l’energia fornita è insufficiente e l’elettrone rimane nell’atomo
 - (b) $h\nu \geq \varepsilon_0 \equiv h\nu_0$: l’energia ceduta all’elettrone viene utilizzata in parte per staccarlo dall’atomo e in parte viene ceduta all’elettrone medesimo sotto forma di energia cinetica $\varepsilon_c = h(\nu - \nu_0)$
2. un maggior numero di fotoni, cioè maggiore intensità di radiazione, aumenta la probabilità di scontro e quindi il numero di elettroni emessi. Perciò $N \propto I$.
3. l’effetto di emissione è praticamente istantaneo: nel momento in cui si comincia a bombardare il metallo con fotoni, essi si scontrano con elettroni e iniziano a estrarli.

Dunque l’ipotesi di Einstein da spiegazione di tutti quei fenomeni relativi all’effetto photoelettrico che la fisica classica non riusciva a spiegare. Ciò a patto di rivoluzionare la visione classica e ammettere una natura corpuscolare della luce. Tuttavia nessuno

poteva mettere in dubbio il valore dell'esperienza di Young che all'inizio dell'800 aveva dato ragione all'ipotesi ondulatoria. Occorreva un passo avanti culturale tremendo per superare questo paradosso.

1.5 Effetto Compton

Un'altra evidenza della natura corpuscolare della luce venne dall'osservazione che nello spettro dei raggi X diffusi da una targhetta solida, oltre alla riga di lunghezza d'onda pari a quella incidente, si notava una seconda riga con $\lambda' > \lambda$. La differenza $\lambda' - \lambda$ dipende linearmente dal coseno dell'angolo θ di diffusione secondo la legge empirica

$$\lambda' - \lambda = \lambda_c(1 - \cos \theta)$$

dove la costante λ_c vale sperimentalmente $\lambda_c = 2.4 \cdot 10^{-10}$ cm. Si tratta di un fenomeno maggiormente visibile a grandi angoli θ .

Anche questo fenomeno non ha una spiegazione classica in termini di onde elettromagnetiche e viene invece spiegato molto semplicemente con un modello di urto elastico di un fotone γ e un elettrone e^- , cioè assumendo una natura corpuscolare per la radiazione elettromagnetica, come brillantemente trattato da Compton nel 1927.

Si consideri la conservazione dell'energia e di ciascuna componente dell'impulso nel piano del moto (vedi fig.1.12).

$$\begin{aligned} E_\gamma + E_e &= E'_\gamma + E'_e \\ \mathbf{p}_\gamma + \mathbf{p}_e &= \mathbf{p}'_\gamma + \mathbf{p}'_e \end{aligned}$$

dove le quantità non primarie si riferiscono a prima dell'urto e quelle primarie a dopo l'urto. Ovviamente, $E_\gamma = h\nu$ con ν frequenza della radiazione incidente e $E_e = m_e c^2$ in quanto l'elettrone è inizialmente fermo. In una trattazione relativistica, la conservazione dell'energia si scrive

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + M c^2$$

dove

$$M = \frac{m_e}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

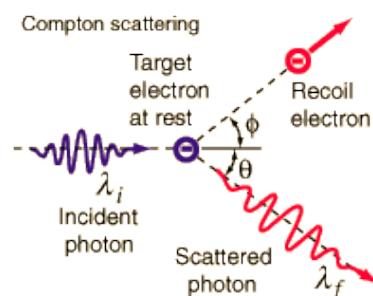


Figura 1.12: *Effetto Compton*

Elevando al quadrato

$$M^2 c^4 = h^2 (\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu') + 2m_e c^2 h(\nu - \nu') + m_e^2 c^4 \quad (1.1)$$

La conservazione dell'impulso nella direzione del raggio incidente dà

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + Mv \cos \phi$$

e quella nella direzione ad esso perpendicolare

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta - Mv \sin \phi$$

Anche in questo caso, elevando al quadrato, si perviene alla relazione

$$M^2 v^2 c^2 = h^2 (\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \theta) \quad (1.2)$$

Sottraendo ambo i membri delle equazioni (1.1) e (1.2) si ottiene

$$1 - \cos \theta = \frac{m_e c^2}{h} \frac{\nu - \nu'}{\nu \nu'}$$

che riscritta in termini di lunghezze d'onda anziché frequenze, diventa

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

in pieno accordo coi dati sperimentali anche per quanto riguarda la predizione della costante λ_c

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} \approx 2.43 \cdot 10^{-2} \text{ Å}$$

che viene detta *lunghezza d'onda Compton* dell'elettrone.

1.6 Atomo di Bohr

Abbiamo visto come l'atomo di Rutherford presentasse un grave problema di instabilità. Occorreva un modello di atomo che potesse risolvere questo problema.

Inoltre, le osservazioni relative all'emissione di luce dagli atomi, cioè gli studi di spettroscopia, avevano messo in evidenza un'altro aspetto inspiegabile classicamente, ovvero il presentarsi non di una radiazione continua, bensì di radiazioni a ben precise frequenze caratterizzanti di ogni materiale, che anzi vennero presto usate per comprendere la composizione chimica dei corpi radianti, per esempio delle stelle. In particolare, esaminando l'emissione da un gas di idrogeno opportunamente scaldato, nel 1885 Balmer scoprì che alcune righe spettrali osservate avevano frequenze date dalla serie

$$\nu_n = cR \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) , \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

ove la costante R , detta costante di Rydberg, vale empiricamente $R = 109677.576 \text{ cm}^{-1}$. Poco dopo, Lyman si accorse che un'altra sequenza di righe spettrali dell'idrogeno poteva essere riassunta nella formula

$$\nu_n = cR \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) , \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Procedendo allo stesso modo furono scoperte altre serie di righe:

$$\nu_n = cR \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right) , \quad n = 4, 5, 6, \dots , \quad \text{serie di Paschen}$$

$$\nu_n = cR \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n^2} \right) , \quad n = 5, 6, 7, \dots , \quad \text{serie di Brackett}$$

$$\nu_n = cR \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{n^2} \right) , \quad n = 6, 7, 8, \dots , \quad \text{serie di Pfund}$$



NIELS BOHR
7 | 10 | 1885 – 18 | 11 | 1962

Everything we call
real is made of
things that cannot
be regarded as real.

If quantum mechanics
hasn't profoundly
shocked you,
you haven't
understood
it yet.

Figura 1.13: Niels Bohr (1885 - 1962)

La serie di Paschen è la più bassa, quella di Lyman la più alta.

Rydberg e Ritz riassunsero tutti questi risultati in un'unica formula empirica

$$\nu_{m,n} = cR \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad , \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad n = m + 1, m + 2, \dots$$

Mancava però una interpretazione fisica di tutto ciò e la meccanica classica ancora una volta era incapace di formulare predizioni valide. Una proposta di soluzione venne dalla geniale intuizione del fisico danese Niels Bohr nel 1913. Bohr era stato studente di Rutherford a Cambridge dove apprese le sue idee sull'atomo “planetario”, ma, per giustificare la stabilità atomica che sarebbe stata compromessa dalla meccanica classica, adottò una serie di ipotesi *ad hoc* e cioè:

1. un atomo ha un insieme discreto di stati stazionari con energia E_1, E_2, E_3, \dots
2. l'emissione e l'assorbimento di radiazione per un atomo non avviene in forma continua, secondo l'elettrodinamica classica, ma solo quando l'elettrone passa da un'orbita stazionaria ad un'altra.
3. Nel passaggio da un'orbita stazionaria E_m ad un'altra E_n si emette o assorbe un fotone di energia $h\nu = |E_m - E_n|$
4. un elettrone in uno stato stazionario descrive un'orbita circolare governata dalle leggi della meccanica classica, che però non sono valide nelle transizioni da uno stato stazionario ad un altro.
5. Le orbite stazionarie vengono determinate dalla condizione che il modulo del momento angolare orbitale $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ dell'elettrone sia quantizzato, cioè sia un multiplo intero di \hbar

$$|\mathbf{l}| = n\hbar$$

Ogni orbita sarà quindi caratterizzata da un preciso valore del momento angolare e può quindi essere etichettata dal numero $n = 1, 2, 3, \dots$. L'energia di un elettrone nell' n -esima orbita è data dalla somma di energia cinetica e potenziale coulombiano tra le due cariche $+e$ del protone e $-e$ dell'elettrone.

$$E_n = T_n + V_n = \frac{1}{2}m_e v_n^2 - \frac{e^2}{r_n}$$

Per orbite circolari l'accelerazione è puramente centripeta e l'equazione del moto fornisce

$$\frac{e^2}{r_n^2} = \frac{m_e v_n^2}{r_n} \quad \Rightarrow \quad m_e v_n^2 = \frac{e^2}{r_n} \quad (1.3)$$

e perciò l'energia può riscriversi in una qualunque delle due forme

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{2} m_e v_n^2$$

La quantizzazione del momento angolare può rileggersi come

$$v_n = \frac{n\hbar}{m_e r_n}$$

che, inserita nella (1.3) da

$$r_n = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} n^2$$

I raggi delle orbite risultano dunque quantizzati in modo proporzionale a n^2 . Conseguentemente le velocità decrescono come $1/n$

$$v_n = \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{n}$$

Si noti come $v_1 \approx 2.2 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$, più di 1/100 della velocità della luce. L'approssimazione non-relativistica con cui stiamo trattando la dinamica è perciò valida. Inoltre, la dimensione "tipica" di un atomo di idrogeno può essere stimata a grandi linee dal raggio dell'orbita fondamentale $r_1 \approx 0.53 \text{ \AA}$.

Inserendo questi risultati nella formula per l'energia si ottengono i livelli energetici delle varie orbite

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Grazie a questa formula è possibile dare una spiegazione alle serie di Rydberg e Ritz. Le frequenze osservate nello spettro di emissione dell'idrogeno sono tutte e sole quelle corrispondenti ai salti da un'orbita n -esima all'orbita m -esima. La differenza di energia viene emessa con un fotone di frequenza

$$\nu_{m,n} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} = \frac{\pi m_e e^4}{\hbar^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

prevedendo quindi non solo la corretta formula, ma anche il giusto valore della costante di Rydberg.

Le energie degli stati legati, in cui l'elettrone è in orbita attorno al nucleo, sono tutte negative. Ciò significa che abbiamo posto il livello zero di energia pari all'energia di fuga dell'elettrone dall'atomo. Energie positive rappresenteranno invece elettroni che passano in prossimità di un protone, ma non ne vengono catturati

ma solo deviati lungo orbite iperboliche che non risultano quantizzate. L'energia per ionizzare un atomo di idrogeno, cioè strappare l'elettrone all'attrazione del protone, è pari alla differenza tra l'energia di fuga e quella dell'orbita fondamentale $E_1 = -13.59\text{eV}$, cioè

$$E_{ion} = E_\infty - E_1 = 13.59\text{ eV}$$

in perfetto accordo coi dati sperimentali.

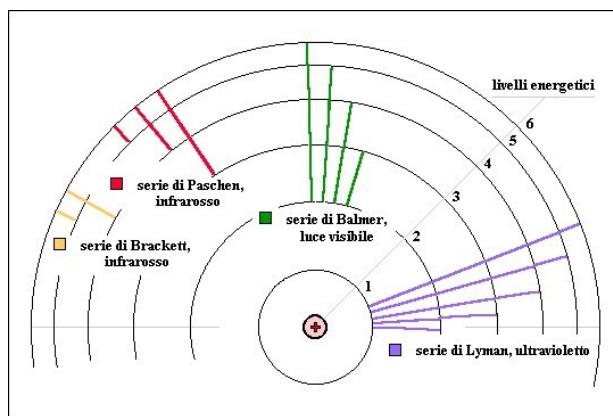


Figura 1.14: *Modello atomico di Bohr*

Capitolo 2

Le basi della Meccanica ondulatoria

2.1 Ipotesi di de Broglie



Figura 2.1: *Louis-Victor Pierre Raymond, Duc de Broglie (1892 - 1987)*

simile, talvolta presentandosi come corpuscolo e talaltra come onda.

Concretamente, la proposta dice che a una particella di energia E può essere associata un'onda di frequenza ν ad essa legata dalla relazione di Planck

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

(in seguito troveremo spesso conveniente introdurre la quantità $\omega = 2\pi\nu$, il numero di cicli o *frequenza angolare*, al posto della frequenza). Come proposto da Einstein per i fotoni, anche per le particelle assumeremo una relazione tra impulso e lunghezza d'onda

$$p = |\mathbf{p}| = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

Spesso si introduce un altro vettore, il cosiddetto *vettore d'onda*

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$$

che ha come direzione la direzione di propagazione dell'onda, e modulo $k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, in modo da poter rappresentare un'onda piana come

$$e^{\pm i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} = e^{\pm \frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}-Et)}$$

e scrivere

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \frac{\mathbf{k}}{k}$$

Per i fotoni, che non hanno massa a riposo e che viaggiano alla velocità della luce, la relazione tra energia e impulso è $E = pc$ da cui si deduce la relazione ben nota tra frequenza e lunghezza d'onda

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \omega = c|\mathbf{k}|$$

Ovviamente quest'ultima non è più vera per le particelle massive, come gli elettroni. La corretta relazione è ora

$$\nu = \frac{E}{\lambda p}$$

in cui le esperessioni per l'energia e l'impulso dipendono dalla forma specifica dell'hamiltoniana del sistema. Per particelle libere non relativistiche, per esempio

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

e quindi

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{2.1}$$

L'ipotesi di De Broglie fu presto confermata da un celebre esperimento realizzato da **Davisson e Germer** (1927) che mandarono un fascio di elettroni su un bersaglio

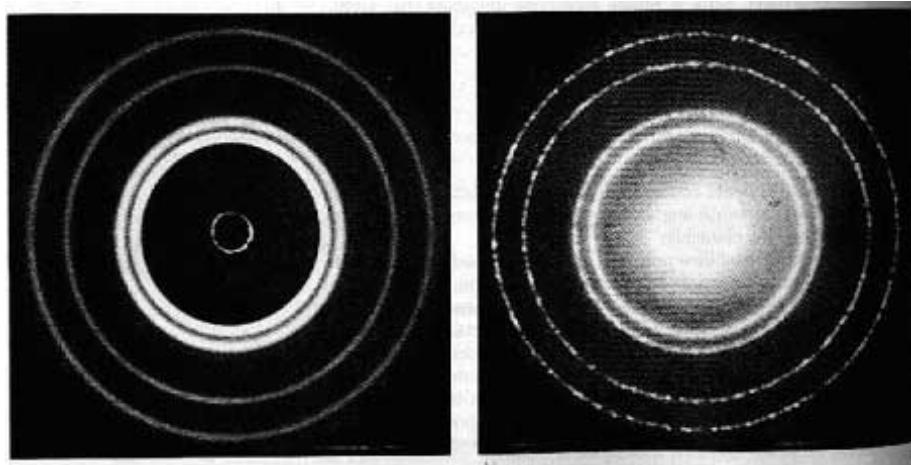


Figura 2.2: *Figure di diffrazione di Davisson e Germer: a sinistra con raggi X, a destra con elettroni.*

di nichel cristallino, similmente a quanto si faceva da tempo con i raggi X, osservando le figure di diffrazione tipiche di un'onda che attraversa una struttura reticolare. Almeno in questo caso, si dava evidenza di un comportamento ondulatorio dell'elettrone. Nel 1947 Fermi e Marshall ripeterono un simile esperimento coi neutroni.

L'interpretazione dell'elettrone come onda serve anche a giustificare l'ipotesi di quantizzazione del momento angolare nell'atomo di Bohr. Infatti l'onda elettronica che percorre l'orbita circolare di raggio r e quindi di circonferenza $2\pi r$ deve avere lungo questo percorso esattamente un numero intero di lunghezze d'onda, altrimenti si distruggerebbe per autointerferenza. La richiesta

$$2\pi r = n\lambda$$

tenendo conto che $\lambda = 2\pi\hbar/p$ fornisce, per il modulo del momento angolare $l = pr$

$$l = n\hbar$$

cioè la quantizzazione proposta da Bohr.

2.2 Discussione critica dell'esperienza della doppia fenditura

Per capire meglio il significato delle onde associate a luce e materia, cioè a ogni particella fisica, occorre riconsiderare criticamente l'esperienza della doppia fenditura di Young, che, a partire dagli anni '60 del XX secolo, è stata ripetuta anche su elettroni (tra cui l'esperimento di Merli, Missiroli e Pozzi a Bologna nel 1974), su neutroni, su interi atomi e perfino su molecole complesse, confermando che gli stessi fenomeni ondulatori della luce si manifestano anche per particelle¹ massive. Per fissare le idee parleremo in quanto segue di luce e fotoni, sottintendendo però che possono essere sostituiti nell'esperimento da fasci di particelle, per esempio elettroni, mostrando gli stessi fenomeni.

Da una sorgente posta a sufficiente distanza si faccia pervenire della luce su uno schermo in cui sono praticate due piccole fenditure circolari. Dietro lo schermo a una certa distanza si ponga una lastra fotografica, o un rilevatore di tipo elettronico (per esempio un fotomoltiplicatore) che possa rilevare la radiazione incidente e misurarne l'intensità (vedi fig.2.3).

I risultati ottenibili con questo esperimento possono essere schematizzati come segue:

1. Chiudendo una delle due fenditure si osserva dall'altra una singola figura di diffrazione con un grande spot al centro, corrispondente alle ipotetiche traiettorie classiche rettilinee, contornata da una regione di diffrazione; la stessa cosa si osserva aprendo solo l'altra fenditura.
2. Se però entrambe le fenditure sono aperte, non si osserva sul rivelatore una intensità di radiazione pari alla somma delle due intensità misurate per le singole fenditure, ma una figura di massimi e minimi complicati tipica di una frangia di interferenza (Young 1801).
3. Oggi siamo in grado di riprodurre questo esperimento con tecniche molto più sofisticate in grado di emettere verso l'apparato un solo fotone alla volta. Inoltre i moderni rivelatori sono in grado di rivelare l'impatto di un singolo fotone con molta precisione anche per quanto ne riguarda la localizzazione. Aspettando un tempo sufficiente tra l'emissione di un fotone e il successivo tale da assicurare che non esiste alcuna interazione col precedente, si osserva che, dopo

¹Nel seguito indicheremo con la parola *particella* un sistema quantistico. Esso può manifestarsi come *onda* quando ne si enfatizza l'aspetto ondulatorio, oppure come *corpuscolo* quando ne si sottolinea il comportamento quale "punto materiale".

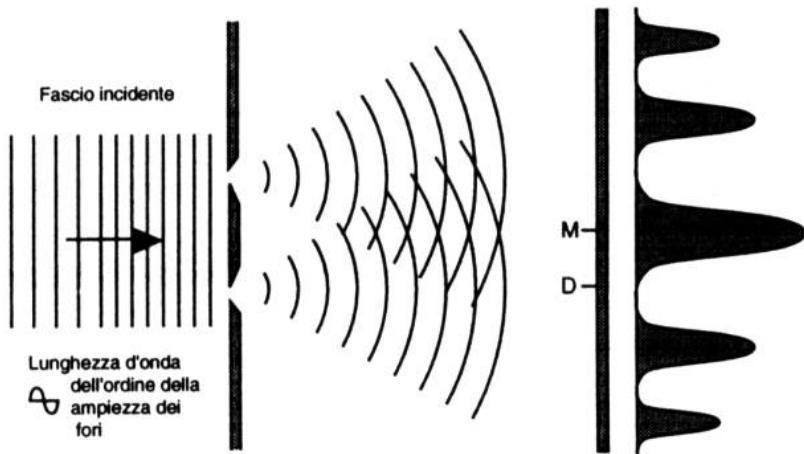


Figura 2.3: *Esperimento della doppia fenditura*

aver lanciato verso l'apparato un gran numero di fotoni, viene a ricostruirsi la figura di interferenza.

4. Il singolo fotone non lascia sul rilevatore una frangia d'interferenza debolissima, bensì una traccia quasi puntiforme ben localizzata e la frangia d'interferenza si forma come somma di tantissimi puntini lasciati dagli impatti dei singoli fotoni.
5. Gli stessi risultati si osservano con altri tipi di particelle (per esempio elettroni, ecc...).

Le possibili interpretazioni di questo esperimento sono cruciali per comprendere la natura dei sistemi quantistici e procedere con l'elaborazione di una teoria che li possa descrivere in modo adeguato.

- L'esperienza di diffrazione di Davisson e Germer ha come risultato sperimentale delle figure ad anelli concentrici che sono facilmente spiegabili con un comportamento ondulatorio della particella. Tuttavia si potrebbe obiettare che per qualche ragione non nota le particelle, interagendo con gli atomi del bordo della fenditura, vengono vincolate a percorrere solo certe traiettorie e non altre. Ciò potrebbe spiegare l'esperimento di Davisson e Germer e anche l'osservazione sperimentale 1 qui sopra nell'ambito di una ipotesi corpuscolare. Ma

la osservazione 2 dissipà ogni dubbio: una ipotesi corpuscolare porterebbe ad una intensità misurata somma delle due intensità ottenute aprendo alternativamente solo la prima o la seconda fenditura. La figura di interferenza si può giustificare solo nell'ambito di una ipotesi ondulatoria.

- Si potrebbe a questo punto pensare che il fenomeno ondulatorio sia di natura statistica o collettiva. Quando molte particelle dello stesso tipo si trovano insieme, interagiscono l'una con l'altra e in qualche modo determinano un comportamento che, mediato sui grandi numeri, appare come ondulatorio. Ciò però può essere facilmente smentito grazie all'osservazione 3. Anche la singola particella segue una traiettoria dettata dal moto ondulatorio, perfino quando è emessa in condizione di non interagire con le altre: la natura ondulatoria è una caratteristica della singola particella.
- A questo punto si potrebbe fare l'ipotesi che le particelle siano da identificarsi con le loro onde di De Broglie, cioè che siano costituite da onde di materia - energia che si propagano secondo qualche opportuna equazione delle onde. Se così fosse, nella parte 4 dell'esperimento le particelle si "spappolerebbero" ognuna in un'onda di intensità piccolissima e la frangia di interferenza si produrrebbe come somma delle tante piccole onde ricevute dal rivelatore, corrispondenti ognuna a una particella che da sola disegna una debolissima frangia, poi ribadita dalla successiva e così via fino a diventare visibile per somma di "annerimenti". Ciò che si osserva è invece, per ogni singola particella, l'annerimento localizzato di una singola macchiolina e il disegno della frangia si forma come somma di tantissimi puntini (fig.2.4). Ciò contraddice l'ipotesi dell'onda materiale.
- Non resta che l'ipotesi che l'onda associata a una particella abbia un significato di tipo *probabilistico*, ovverosia che essa determini la probabilità di trovare la particella in punti diversi dello spazio. In effetti sul moto della particella tra la sua emissione e l'impatto sulla lastra non effettuiamo alcuna misura di posizione e l'onda ci dirà dove è più o meno probabile che la particella si trovi. Solo nel momento dell'impatto si determina la posizione della particella, che risulta essere una a caso (pesato dalle probabilità date dall'onda) delle possibili posizioni della particella. Particelle successive non interagenti si comportano quindi come tiri di dadi successivi e non correlati e giustamente per la legge dei grandi numeri dopo che molte particelle hanno impattato, tutti gli eventi compatibili con la probabilità data sono rappresentati e danno quindi una buona

rappresentazione dell'onda stessa (della sua frangia di interferenza, per essere più precisi) composta da innumerevoli singoli puntiformi.

Perciò adotteremo questa interpretazione probabilistica, avanzata da Max Born, delle onde di de Broglie per i microsistemi, essendo l'unica che sopravvive a tutte le critiche provenienti dall'esperimento delle due fenditure. In altre parole una particella quantistica è un "ente" non meglio definito che si manifesta nello spazio-tempo localizzandosi, quando effettuiamo una misura di posizione, come corpuscolo in un punto dello spazio non determinato con una probabilità il cui valore è appunto legato alla forma dell'onda ad esso associata. L'evoluzione temporale, quella che classicamente sarebbe la legge del moto, è ora sostituita da una equazione delle onde che governa come varia nel tempo la probabilità di trovare la particella in un dato punto.

Che la misura trovi effettivamente la particella in quel punto o altrove è un processo probabilistico e non deterministico nel senso abituale di questo termine. Detto altrimenti, possiamo pensare che una particella non abbia una definita traiettoria, ma possa seguire una infinità di diverse traiettorie, ognuna delle quali con un proprio "peso" probabilistico e la traiettoria seguita effettivamente sarà conosciuta solo dopo un processo di misura, cioè una detezione in un apparato sperimentale macroscopico.

Questa interpretazione della meccanica quantistica come "teoria delle misure" viene ulteriormente corroborata da un'altra raffinazione dell'esperimento della doppia fenditura. Poiché il fotone, per poter creare la frangia di interferenza, sembra dover passare da entrambe le fenditure, potremmo immaginare di "fregarlo" mettendo un opportuno apparato subito dietro una delle due fenditure che lancia un segnale se il fotone è passato di lì. Se vediamo il segnale, il fotone sarà passato per la fenditura monitorata, altrimenti sarà passato dall'altra. Ma

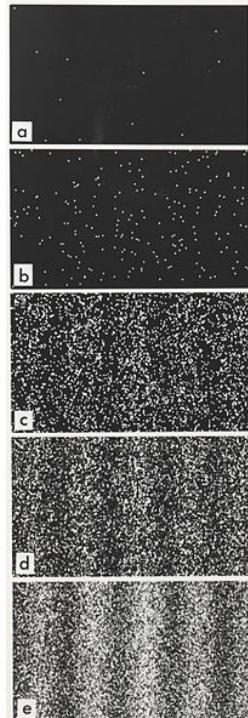


Figura 2.4: *Gli elettroni arrivano sul rivelatore come corpuscoli: (a) dopo 10 elettroni; (b) dopo 200; (c) dopo 6000; (d) dopo 40000; (e) dopo 160000 (da Tanamura et. al., 1989)*

nel momento stesso in cui montiamo tale apparato, l'esperimento dà un risultato tutto diverso: la frangia di interferenza è sparita! Dunque la nostra misura modifica lo stato del fotone.

Tra l'altro, il fatto che la particella sia rilevabile solo attraverso una interazione con un macroapparato ci dice che una teoria quantistica corretta deve per forza contenere al suo interno anche le leggi classiche. Questa richiesta costituisce in pratica il *principio di corrispondenza* di Bohr.

2.3 La funzione d'onda

Al concetto classico di traiettoria sostituiremo perciò quello quantistico di *stato variabile nel tempo*. Le onde di De Broglie di una particella saranno pertanto descritte in generale da una **funzione d'onda** $\psi(\mathbf{x}, t) \in \mathbb{C}$.

- Dalla funzione d'onda dovremo poter estrarre tutte le informazioni fisiche misurabili sul sistema nello stato che essa rappresenta, ovvero tutte le **osservabili**. Essa, come visto con l'esperienza della doppia fenditura, deve poter descrivere un singolo sistema quantistico e non solo un insieme statistico di tali sistemi.
- Il modulo quadrato di tale funzione sarà proporzionale alla **densità di probabilità** $\mathcal{P} \propto |\psi|^2$ di trovare il corpuscolo associato al sistema in un punto \mathbf{x} dello spazio al tempo t , ovvero

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t)d^3x \propto |\psi(\mathbf{x}, t)|^2d^3x$$

rappresenterà la probabilità che la particella si trovi in un cubetto $d^3x = dx_1dx_2dx_3$ centrato sul punto identificato dal vettore \mathbf{x} .

- Poiché la probabilità totale deve sommare a 1

$$\int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{P}(\mathbf{x}, t)d^3x = 1$$

se la nostra funzione d'onda è *a quadrato sommabile*, cioè tale che

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

potremo definire una funzione d'onda *normalizzata*

$$\check{\psi}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{C}}\psi(\mathbf{x}, t)$$

per la quale

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

possa essere direttamente interpretata come densità di probabilità di posizione. Alla funzione $\check{\psi}$ sarà allora dato il nome di *ampiezza di probabilità* di posizione e al numero C , che rappresenta la costante di proporzionalità tra $|\psi|^2$ e \mathcal{P} , quello di *costante di normalizzazione* della funzione d'onda.

- La funzione d'onda così definita deve avere alcune proprietà caratterizzanti:

1. ψ è definita a meno di un fattore di modulo 1, cioè di una fase $e^{i\alpha}$ (con α costante reale arbitraria) poiché tale fattore non altera il valore della densità di probabilità $|\check{\psi}|^2$ che è l'unica ad avere significato fisico.
2. $|\psi|^2$ prenderà valori maggiori dove si ha maggior probabilità di localizzare il sistema e valori minori dove è improbabile trovarlo; tenderà a zero dove il sistema non può stare e dovrà annullarsi identicamente in tutte quelle regioni di spazio dove, per una qualunque ragione fisica, è proibita l'esistenza del sistema;
3. ψ potrà in generale essere una funzione complessa, ma dovrà essere continua, perché non ha senso parlare di una probabilità destra e sinistra in un punto;
4. inoltre ψ dovrà essere una funzione a un sol valore (monodroma), in quanto non avrebbe senso attribuire a uno stesso punto due diverse probabilità di trovarvi il sistema;
5. $|\psi|^2$ dovrà essere una funzione ovunque limitata $|\psi|^2 < M < \infty$, altrimenti non potrebbe essere normalizzata per assumere il ruolo di densità di probabilità;
6. la sua evoluzione temporale deve essere governata da una opportuna equazione differenziale, e perciò si richiede che ψ sia derivabile sia rispetto alle \mathbf{x} che rispetto a t .

2.4 Principio di sovrapposizione

Un altro principio fondamentale della meccanica quantistica è il **principio di sovrapposizione**:

1. funzioni d'onda che differiscono solo per la normalizzazione (cioè per una arbitraria costante moltiplicativa) descrivono lo stesso sistema fisico;

2. se un sistema fisico può stare sia in uno stato descritto da ψ_1 che in uno descritto da ψ_2 , allora può stare anche in qualunque stato descritto da una combinazione lineare delle due

$$\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$$

con $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ arbitrari.

Tale principio, noto come **principio di sovrapposizione** significa, in termini matematici, che l'insieme di tutte le funzioni d'onda di un sistema quantistico è uno *spazio vettoriale lineare* su \mathbb{C} .

Supponiamo che ψ_1 sia uno stato di definito impulso p_1 e ψ_2 di definito impulso p_2 . Sia $N = |\alpha|^2 + |\beta|^2$ la normalizzazione di ψ (assunte $\psi_{1,2}$ già normalizzate). Allora lo stato ψ avrà un impulso che potrà assumere sia il valore p_1 (con probabilità $|\alpha|^2/N$) o p_2 (con probabilità $|\beta|^2/N$). Dunque il principio di sovrapposizione ha come implicazione che possono esistere stati in cui certe quantità fisiche non hanno un valore ben definito, ma un intero spettro di possibili valori tra cui il sistema può scegliere con una certa probabilità.

2.5 Onda piana e particella libera

Classicamente una particella libera di massa m presenta un ben definito impulso $p = mv$ che si conserva lungo tutto il moto rettilineo uniforme di velocità v , che per semplicità supporremo per ora lungo l'asse x . Allora, secondo l'ipotesi di De Broglie, assoceremo a tale particella un'onda monocromatica, cioè un'onda piana, di lunghezza ben definita $\lambda = h/p$.

Sappiamo che una radiazione elettromagnetica monocromatica è rappresentata da una funzione oscillante (per esempio sinusoidale) di argomento $kx - \omega t$, essendo $k = 2\pi/\lambda$ il numero d'onda. Per analogia, assumeremo che l'onda della nostra particella sia pure una funzione oscillante di $kx - \omega t$, cioè una delle 4 funzioni

$$\begin{array}{ll} A \sin(kx - \omega t) & B \cos(kx - \omega t) \\ Ce^{i(kx - \omega t)} & De^{-i(kx - \omega t)} \end{array}$$

con A, B, C, D costanti di normalizzazione.

Vogliamo investigare se una di queste funzioni proposte possa soddisfare una equazione differenziale di evoluzione. Tale equazione, per ottemperare al principio di sovrapposizione, dovrà essere lineare. Inoltre gli eventuali parametri che in essa compaiono, non potranno essere composti da espressioni contenenti quantità dinamiche, come per esempio l'impulso p , altrimenti l'equazione sarebbe soddisfatta solo per

quel valore del parametro dinamico, impedendo la sovrapposizione lineare con altre onde con valori differenti del parametro, violando così il principio di sovrapposizione.

Il primo tipo di equazione che può venire in mente, per analogia con le onde elettromagnetiche, è la famosa equazione delle onde

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

con γ parametro da determinarsi. Tutte le nostre 4 funzioni soddisfano questa equazione, purché sia

$$\omega^2 = \gamma k^2 \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{p^2}{4m^2}$$

Dunque il parametro γ risulterebbe espressione di una quantità dinamica e ne concludiamo che l'equazione delle onde non può essere quella da noi cercata. Per intuire quale possa essere l'equazione da cercare, osserviamo che ogni derivata temporale fa comparire a fattore moltiplicativo un ω mentre quella spaziale fa comparire un k . Ora la relazione (2.1)

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

valida per particelle massive, ci suggerisce di cercare qualcosa che sia del primo ordine nelle derivate temporali e del secondo nelle derivate spaziali. Proviamo dunque un'equazione del tipo

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

con γ da determinarsi. Ovviamente le funzioni sin e cos non possono soddisfare questa equazione, mentre essa è soddisfatta dalla terza funzione $Ce^{i(kx-\omega t)}$ a patto che sia²

$$-i\omega = -\gamma k^2 \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{i\hbar}{2m}$$

Questa volta il parametro γ non contiene quantità dinamiche e perciò possiamo assumere questa equazione come l'equazione fondamentale che governa il moto dell'onda rappresentante la nostra particella, che riscriveremo nella forma

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

Questa è l'equazione di Schrödinger per una particella libera unidimensionale

²Anche la quarta funzione soddisfa la stessa equazione con $\gamma = -\frac{i\hbar}{2m}$ e rappresenterebbe un'onda che si propaga in direzione opposta.

Si noti che il ragionamento ora fatto non va considerato assolutamente come una “dimostrazione” dell’equazione di Schrödinger, ma solo come una serie di considerazioni di plausibilità. Questa equazione infatti è da considerare come la legge fondamentale della meccanica quantistica, un po’ come la legge di Newton $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ è la legge fondamentale della meccanica classica. Essa rappresenta quindi dal punto di vista logico un postulato da cui partire per trarre deduzioni che verranno poi confermate o smentite dall’esperimento. Schrödinger diede anche un argomento di plausibilità dell’equazione molto più raffinato basato sull’approccio di Hamilton-Jacobi alla meccanica, ma non tratteremo qui questo aspetto.

Se sostituiamo la nostra onda piana $\psi = Ce^{i(kx - \omega t)}$ nell’equazione di Schrödinger, ottenendo

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

e cioè

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

osserviamo che riotteniamo la relazione classica tra energia e impulso della particella libera. Questo suggerisce una curiosa via per costruire l’equazione di Schrödinger attraverso la sostituzione delle quantità classiche con operatori differenziali

$$\begin{aligned} E &\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ p &\rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

Questo sarà, come vedremo più avanti, uno dei passi fondamentali nella costruzione di una teoria quantistica.

Ci siamo finora limitati a un moto unidimensionale. Se vogliamo più coerentemente trattare il moto della nostra particella libera nello spazio tridimensionale dovremo assumere che l’onda piana sia descritta da

$$\psi(\mathbf{x}, t) = Ce^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)}$$

e che

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

portando alla generalizzazione tridimensionale della equazione di Schrödinger libera

$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$

in cui si è introdotto l'operatore laplaciano $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. La relazione tra quantità classiche e operatori differenziali sarà quindi

$$\begin{aligned} E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \mathbf{p} &\rightarrow -i\hbar \boldsymbol{\nabla} \end{aligned}$$

ove $\boldsymbol{\nabla}$ indica l'operatore gradiente, ovvero il 3-vettore di componenti $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$.

Per completare la trattazione dell'onda piana dobbiamo fare due precisazioni. La prima riguarda il fatto che l'onda si propaga con una velocità pari alla velocità di fase

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{p}{2m}$$

mentre la velocità associata alla partecilla è la velocità di gruppo

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

doppia della precedente. Attenzione dunque a non confondere questi due concetti.

La seconda osservazione riguarda la non localizzabilità dell'onda piana. Dalla forma dell'onda si vede che

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

e quindi l'integrale di normalizzazione

$$\int |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x$$

diverge, non permettendo una buona identificazione della nostra funzione oscillante come una funzione d'onda. Se è vero che per una completa interpretazione probabilistica si deve richiedere la quadrato-sommabilità della funzione d'onda, è anche vero però che per una funzione a quadrato non-sommabile possiamo dare sempre una interpretazione relativa di tipo probabilistico. Il rapporto

$$\frac{\int_{\Omega_1} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x}{\int_{\Omega_2} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x}$$



Figura 2.5: *Erwin Schrödinger (1887 - 1961)*

su due regioni di spazio Ω_1 e Ω_2 diverse è comunque pari al rapporto tra la probabilità di trovare la particella nella regione Ω_1 e quella di trovarla nella regione Ω_2 . Premesso ciò possiamo renderci conto che la costanza del modulo quadro della funzione d'onda piana equivale a dire che la probabilità di localizzare la particella in qualunque punto dello spazio è la stessa, ovvero che la particella di definito impulso \mathbf{p} è completamente delocalizzata nello spazio e il valore di \mathbf{x} per essa sarà assolutamente indeterminato.

2.6 Pacchetto d'onde

La realtà è che per quanto si cerchi di creare un'onda monocromatica, ci sarà sempre una minima dispersione e quindi l'onda descrivente una particella fisica di impulso $\mathbf{p} \pm \Delta\mathbf{p}$ sarà in realtà una sovrapposizione di onde piane con impulsi vicini ma non coincidenti compresi tra $\mathbf{p} - \Delta\mathbf{p}$ e $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$. Dunque per descrivere correttamente una particella dovremo utilizzare una somma su più impulsi determinati con un “errore” $\Delta\mathbf{p}$. In accordo con il principio di sovrapposizione e grazie alla linearità dell'equazione di Schrödinger che da esso discende, possiamo allora rappresentare la funzione d'onda di una particella libera più “realistica” come una somma su tutti gli impulsi, cioè su tutte le onde piane, determinate dal numero d'onda \mathbf{k} , ciascuna con un suo peso $C(\mathbf{k})$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int C(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d^3 k$$

Ritornando per semplicità a una dimensione, la funzione d'onda di pacchetto si scrive

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} C(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk$$

ove abbiamo evidenziato che ω dipende da k , secondo la relazione $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$. Abbiamo anche supposto che il peso delle onde piane con k esterno all'intervallo $[k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k]$ sia praticamente nullo. Supponiamo inoltre che la funzione $C(k)$ sia lentamente variabile all'interno di questo intervallo, in modo da essere approssimabile al valore costante $C = C(k_0)$. Infine supponiamo $\xi = \Delta k = k - k_0$ piccolo (onda quasi monocromatica), sicché possiamo sviluppare

$$\omega(k) = \omega_0 + \omega_1 \xi + \dots$$

ove

$$\omega_0 = \omega(k_0) = \frac{\hbar k_0^2}{2m} \quad , \quad \omega_1 = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m}$$

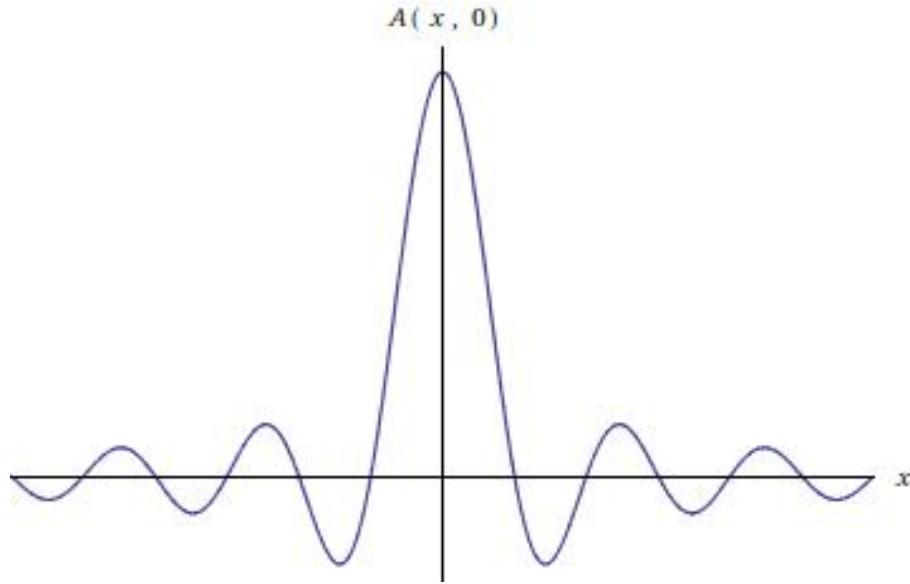


Figura 2.6: Andamento della funzione $A(x, 0)$

La funzione d'onda diventa

$$\psi(x, t) = C e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i(x - \omega_1 t)\xi} d\xi$$

Effettuando l'integrale otteniamo l'equazione d'onda del pacchetto quasi monocromatico

$$\psi(x, t) = 2C \frac{\sin[(x - \omega_1 t)\Delta k]}{x - \omega_1 t} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$$

che è composta da un fattore rapidamente oscillante $e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$ che da solo rappresenterebbe l'onda perfettamente monocromatica corrispondente a una particella non localizzabile, moltiplicato per un fattore che ne modula la forma e che può essere considerato come l'ampiezza della funzione d'onda. La forma di tale ampiezza all'istante $t = 0$ in cui il pacchetto viene prodotto

$$A(x, 0) = 2C \frac{\sin(x\Delta k)}{x}$$

è quello di una funzione massima in $x = 0$ dove vale $2C\Delta k$, annullantesi nei punti

$$x_n = \frac{n\pi}{\Delta k} \quad , \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots$$

tra i quali oscilla tra massimi e minimi di ampiezza decrescente (vedi fig.2.6). L'intervallo $[-\pi/\Delta k, \pi/\Delta k]$ in cui è sensibilmente diversa da zero ha ampiezza

$$\Delta x = \frac{2\pi}{\Delta k}$$

e questa può essere considerata con buona approssimazione l'estensione spaziale del pacchetto, che ci darà la zone in cui è sensibilmente diversa da zero la probabilità di localizzare la particella. Infatti

$$|\psi(x, t)|^2 = |A(x, t)|^2$$

essendo $|e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}|^2 = 1$. Al variare del tempo la forma di $A(x, t)$ rimane invariata ma si sposta lungo l'asse x con velocità

$$\omega_1 = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} = \frac{p_0}{m}$$

che è la velocità di gruppo del treno d'onde, nonché la velocità che avrebbe la particella se fosse classica.

Si noti come la funzione d'onda del pacchetto sia ora a quadrato sommabile in $(-\infty, +\infty)$ e quindi normalizzabile

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 4|C|^2 \Delta k \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} d\eta$$

in cui si è posto $\eta = (x - \omega_1 t) \Delta k$. L'integrale è calcolabile con tecniche di integrazione sul piano complesso e dà come risultato π . Quindi la funzione d'onda normalizzata per il pacchetto descritto è

$$\psi_{\text{norm}}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi \Delta k}} \frac{\sin(x - \omega_1 t) \Delta k}{x - \omega_1 t} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$$

Essa descrive una particella sostanzialmente localizzata in un intervallo $\Delta x \approx 2\pi/\Delta k$ attorno alla posizione "classica". Il suo impulso è determinato a meno di $\Delta p = \hbar \Delta k$. Perciò vale la relazione

$$\Delta x \Delta p \approx h$$

Vediamo da questo esempio come la meccanica ondulatoria realizzi automaticamente il *princípio di indeterminazione* di Heisenberg, su cui torneremo ampliamente in seguito.

In realtà la costanza di Δx per questo pacchetto idealizzato non è vera se non al primo ordine in Δk come abbiamo supposto nei conti. Al secondo ordine avremmo delle correzioni che tenderebbero ad allargare nel tempo l'indeterminazione sulla localizzazione del pacchetto.

2.7 Equazione di Schrödinger in un campo di forze

Supponiamo di avere una particella materiale, descritta da una funzione d'onda ψ , soggetta a un campo di forze \mathbf{F} . Se le forze non dipendono dalle velocità è definibile un potenziale V tale che $\mathbf{F} = -\nabla V$. L'equazione di Schrödinger può essere costruita formalmente sostituendo alla relazione classica

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

gli operatori differenziali

$$\begin{aligned} E &\rightarrow \mathbf{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \mathbf{p} &\rightarrow \mathbf{p} = -i\hbar \mathbf{\nabla} \\ \mathbf{x} &\rightarrow \mathbf{x} = \mathbf{x} \end{aligned}$$

dove nell'ultima riga intendiamo che l'osservabile posizione \mathbf{x} è semplicemente rappresentata dall'operatore moltiplicativo $\mathbf{x}\psi = \mathbf{x}\psi$. L'equazione di Schrödinger è dunque

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

Più in generale, supponiamo di avere un sistema ad N gradi di libertà con coordinate generalizzate $q = (q_1, \dots, q_N)$ la cui dinamica è descritta classicamente da una lagrangiana $\mathcal{L}(q, \dot{q})$. Alle coordinate generalizzate possiamo associare i momenti coniugati $p = (p_1, \dots, p_N)$

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

e costruire la funzione hamiltoniana

$$H(p, q) = p \cdot \dot{q} - \mathcal{L}$$

È noto che essa rappresenta l'energia totale del sistema. Allora adotteremo come regola generale per costruire l'equazione di Schrödinger di tale sistema la semplice relazione $E = H$, interpretata però a livello di operatori differenziali agenti sulla funzione d'onda

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathbf{H}\psi$$

in cui l'operatore \mathbf{H} è ottenuto dalla funzione $H(p, q)$ con le sostituzioni formali $p_i \rightarrow \mathbf{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$ e considerando le q come operatori moltiplicativi $\mathbf{q}_i = q_i$. Questa è la forma più generale dell'equazione di Schrödinger per un sistema quantistico

non relativistico. Ricordiamo ancora una volta che questa equazione rappresenta un principio primo della meccanica quantistica e non può essere dedotta. La procedura qui indicata è da considerarsi come una regola per scrivere l'equazione, ma non una sua deduzione formale.

2.8 Equazione di continuità

Moltiplichiamo l'equazione di Schrödinger di un sistema in presenza di potenziale V per ψ^* ad ambo i membri

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

poi prendiamone la complessa coniugata e moltiplichiamola per ψ (assumendo che il potenziale sia reale)

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

Infine sottraiamo membro a membro le due equazioni ottenute

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla \cdot (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ricordando che la densità di probabilità è definita come $\mathcal{P} = |\psi|^2 = \psi^*\psi$ e ponendo $\mathcal{J} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \text{Re}(\psi^*\mathbf{v}\psi)$ (ove l'operatore velocità \mathbf{v} è definito da $\mathbf{v} \equiv \mathbf{p}/m$) l'equazione (2.2) si scrive come

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathcal{J} = 0$$

ovvero nella forma di una tipica equazione di continuità in cui alla densità di probabilità \mathcal{P} viene affiancata la densità di corrente di probabilità \mathcal{J} . Come tutte le equazioni di continuità, essa rappresenta una legge di conservazione, in questo caso la conservazione della probabilità totale 1. Si noti che se il potenziale V fosse stato complesso (più precisamente un operatore ad autovalori complessi) l'equazione di continuità non sarebbe stata valida e pertanto la probabilità totale del sistema non si sarebbe conservata, cosa assai difficile da immaginare.

Capitolo 3

Formalismo della Meccanica quantistica

Nei capitoli precedenti abbiamo imparato a considerare un sistema quantistico come caratterizzato da uno *stato* descritto da una *funzione d'onda* che si richiede contenga tutte le informazioni disponibili sul sistema in quello stato. Tuttavia, procedendo con l'indagine, ci siamo imbattuti nel principio di sovrapposizione, che caratterizza fortemente gli stati di un sistema come elementi di uno spazio vettoriale. La caratterizzazione di questo spazio e degli operatori che agiscono su di esso per produrre le osservabili fisiche porta l'attenzione verso la definizione e le proprietà degli spazi di Hilbert, quali strumenti fondamentali per formulare in modo completo i concetti di base della Meccanica quantistica (nel seguito abbreviata MQ). Essi sono ampiamente illustrati nelle dispense di Metodi Matematici allegate a questo corso, che si consiglia di leggere prima di affrontare questo capitolo.

"A theory with mathematical beauty is more likely to be correct than an ugly one that fits some experimental data."

Paul A.M. Dirac (1902-1984)

Dirac gave general formulation of quantum mechanics, and his relativistic equation for the electron had profound and long-lasting consequences. (Photo Ramsey & Muspratt, 1934.)

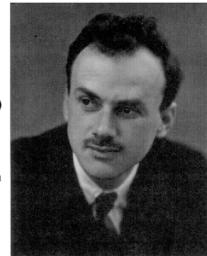


Figura 3.1: *Paul Adrien Maurice Dirac (1902 - 1984)*

3.1 Richiami di Meccanica classica hamiltoniana

Sia dato un sistema fisico a N gradi di libertà, descritto classicamente da coordinate generalizzate lagrangiane $q = (q_1, \dots, q_N)$ e da una lagrangiana $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ e quindi,

introdotti i momenti coniugati $p = (p_1, \dots, p_N)$

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}$$

da una hamiltoniana

$$H(p, q, t) = p \cdot \dot{q} - \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$$

per la quale le equazioni del moto classico si scrivono

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad , \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

Ricordiamo la definizione di parentesi di Poisson di due grandezze $f(p, q, t)$ e $g(p, q, t)$

$$\{f, g\}_P = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) = -\{g, f\}_P \quad (3.1)$$

tali che

$$\{q_i, p_j\}_P = \delta_{i,j}$$

e con le quali è possibile scrivere l'evoluzione temporale di una qualunque grandezza fisica come

$$\frac{df}{dt} = \{H, f\}_P + \frac{\partial f}{\partial t}$$

In un sistema isolato, cioè non soggetto a forze esterne, sia la lagrangiana che l'hamiltoniana non dipendono esplicitamente dal tempo, perciò $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$. Ciò implica che anche $\frac{df}{dt} = 0$, poiché ovviamente $\{H, H\}_P = 0$ e quindi l'hamiltoniana (energia totale del sistema) si conserva. Inoltre, ogni quantità F non esplicitamente dipendente dal tempo avrà un'evoluzione temporale data da $\frac{dF}{dt} = \{H, F\}_P$ e se inoltre ha parentesi di Poisson nulle con l'hamiltoniana è una quantità conservata del sistema $\frac{dF}{dt} = 0$.

3.2 Postulati della MQ

Nel seguito riassumiamo tutti i fatti scoperti finora su un sistema quantistico in un insieme coerente di postulati che stanno alla base del formalismo della teoria della MQ.

Definizione. Un **raggio** in uno spazio di Hilbert \mathcal{H} è una classe di equivalenza di vettori che differiscono l'uno dall'altro per una costante arbitraria non nulla $\alpha \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ moltiplicativa:

$$|\psi\rangle \simeq \alpha|\psi\rangle$$

Postulato n.1: descrizione degli stati di un sistema

A ciascun sistema fisico quantistico si fa corrispondere uno spazio di Hilbert \mathcal{H} complesso e separabile. A ciascun stato del sistema si fa corrispondere, a un fissato tempo t , un raggio in \mathcal{H} .

Lo stato dipende in generale dal tempo t , anche se per non appesantire la notazione indicheremo questa dipendenza solo quando strettamente necessario.

Normalmente indicheremo lo stato con un vettore appartenente al raggio. Nel caso questo vettore non sia normalizzato a 1, lo si potrà sempre normalizzare dividendolo per la sua norma

$$|\check{\psi}\rangle = \frac{|\psi\rangle}{\|\psi\|}$$

sempre che $\|\psi\| < \infty$. Vedremo in seguito come trattare stati non normalizzabili in cui $\|\psi\| = \infty$, che in linea di principio non fanno parte rigorosamente di \mathcal{H} , che è uno spazio normato.

Da questo postulato discende immediatamente la forma tradizionale del *principio di sovrapposizione*, cioè che se un sistema può stare in uno stato $|\psi_1\rangle$ e anche in uno stato $|\psi_2\rangle$, esso può stare anche in ogni stato che sia combinazione lineare $\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle$, con arbitrari coefficienti complessi α, β .

Gli stati di un sistema corrispondono dunque a vettori normalizzati e la fase complessiva del vettore non ha in generale senso fisico: $|\psi\rangle$ e $e^{i\alpha}|\psi\rangle$, dove $|e^{i\alpha}| = 1$, descrivono lo stesso stato. La fase relativa nella sovrapposizione di due stati è invece rilevante fisicamente: possiamo identificare $a|\psi\rangle + b|\varphi\rangle$ con $e^{i\alpha}(a|\psi\rangle + b|\varphi\rangle)$ in quanto appartenenti alla stessa classe di equivalenza, ma non con $a|\psi\rangle + e^{i\alpha}b|\varphi\rangle$.

Definizione. Un'osservabile è una proprietà di uno stato fisico che in principio può essere misurata.

Postulato n.2: descrizione delle osservabili fisiche

Ogni grandezza osservabile $F(p, q, t)$ del sistema fisico si rappresenta, nel formalismo matematico della MQ, con un operatore lineare hermitiano F che opera sullo spazio di Hilbert \mathcal{H} del sistema considerato.

L'insieme degli autovalori di F , detto *spettro*, può essere discreto o continuo, o presentare entrambe le situazioni.

Si noti come in MQ la descrizione di uno stato e delle osservabili su di esso sia ben distinta: lo stato è descritto da un vettore in \mathcal{H} , mentre le osservabili sono operatori

agenti su tale vettore. In meccanica classica lo stato è invece caratterizzato proprio dalle osservabili, che sono funzioni a valori reali.

L'operatore hermitiano F soddisfa l'equazione agli autovalori

$$F|k\rangle = f_k|k\rangle$$

in cui gli autovettori $|k\rangle$ sono tutti tra loro ortogonali e ammette una decomposizione spettrale

$$F = \sum_k f_k E_k = \sum_k f_k |k\rangle\langle k|$$

dove i proiettori $E_k = |k\rangle\langle k|$ realizzano le proiezioni ortogonali sullo spazio di autovettori appartenenti all'autovalore f_k . Essi soddisfano le relazioni

$$E_k E_{k'} = \delta_{k,k'} E_k \quad , \quad E_k^\dagger = E_k$$

Postulato n.3: misura di osservabili fisiche

Una misura è un processo nel quale una informazione relativa allo stato di un sistema fisico è acquisita da un osservatore.

La misura di una osservabile F su uno stato $|\psi\rangle$ generico proietta tale stato su un autovettore $|k\rangle$ dell'operatore F e il risultato della misura è il valore del corrispondente autovalore f_k . L'autovalore f_k è ottenuto con una probabilità

$$\mathcal{P}_k = \|E_k|\psi\rangle\|^2 = \langle\psi|E_k|\psi\rangle$$

ovvero:

- $\mathcal{P}_k = |\langle k|\psi\rangle|^2$ nel caso di autovalori discreti non degeneri
- $\mathcal{P}_k = \sum_{i=1}^{g_k} |\langle k_i|\psi\rangle|^2$ (dove g_k è il grado di degenerazione dell'autovalore f_k e $\{|k_i\rangle\}$ una base ortonormale dell'autospazio di f_k) nel caso di autovalori discreti degeneri
- nel caso di autovalori continui si parlerà invece di densità di probabilità $\rho(k) = |\langle k|\psi\rangle|^2$ e la probabilità di misurare il sistema con F compresa tra $f(k)$ e $f(k) + dk$ sarà $\rho(k)dk = |\langle k|\psi\rangle|^2 dk$.

Da qui si comprende perché si scelgono, per le osservabili fisiche, operatori hermitiani: essi infatti hanno autovalori reali, come ci si aspetta che siano le misure sulle quantità fisiche.

Se poi lo spettro di F è discreto, si osserverà per la quantità fisica F un fenomeno di quantizzazione dei valori possibili (come abbiamo visto per esempio con le energie nell'atomo di Bohr).

I numeri complessi $\langle k|\psi \rangle$ sono spesso detti *ampiezze di probabilità*.

Dopo una misura di F che abbia dato come risultato l'autovalore f_k il sistema si trova (**collassa**) nello stato rappresentato dall'autostato $|k\rangle$. In caso di degenerazione, il sistema si trova nella proiezione dello stato originario $|\psi\rangle$ nell'autospazio di f_k . Di conseguenza, ripetendo la misura immediatamente dopo, si ha la certezza di ottenere f_k di nuovo, poiché il sistema si è ridotto all'autostato $|k\rangle$.

Postulato n.4: Dinamica ed evoluzione temporale degli stati

La dinamica descrive come uno stato evolve nel tempo. In meccanica quantistica, l'evoluzione temporale di un sistema chiuso è descritta da un operatore *unitario*.

L'evoluzione temporale di uno stato $|\psi(t)\rangle$ è data dall'equazione di Schrödinger

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

ove \mathbf{H} è l'operatore hamiltoniano

$$\mathbf{H} = H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

ottenuto considerando come operatori le osservabili posizione q e momento coniugato p nella hamiltoniana del sistema.

Vedremo come questa forma astratta dell'equazione di Schrödinger possa essere ricondotta a quella introdotta per l'evoluzione delle funzioni d'onda nel precedente capitolo.

Una osservazione importante è che gli operatori \mathbf{q}_i e \mathbf{p}_j in generale non commutano: $[\mathbf{q}, \mathbf{p}] \neq 0$, come avremo modo di vedere. Ciò non è un problema per hamiltoniane del tipo “cinetico” + “potenziale”

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{q})$$

ma in casi più complicati potrebbero apparire prodotti delle \mathbf{q} per le \mathbf{p} nell'espressione dell'hamiltoniana. Come definire allora il prodotto quantistico? $\mathbf{q}\mathbf{p}$ oppure $\mathbf{p}\mathbf{q}$? È evidente che optare per una scelta piuttosto che l'altra porta a due hamiltoniane

quantisticamente diverse. La soluzione parte dalla constatazione, che sarà chiara quando otterremo le forme esplicite di tali operatori, che nessuno dei due prodotti ora menzionati è hermitiano. Tuttavia, la loro combinazione simmetrica

$$\frac{1}{2}\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\} = \frac{\mathbf{qp} + \mathbf{pq}}{2}$$

(ove $\{\cdot, \cdot\}$ rappresenta l'anticommutatore) lo è ed è indifferente all'ordine di \mathbf{p} e \mathbf{q} . Quindi adotteremo la convenzione di intendere eventuali prodotti qp nella hamiltoniana come simmetrizzati per poter dare un significato quantistico univoco all'operatore H .

Postulato n.5: Sistemi composti

Consideriamo un sistema composto di due sottoparti A e B. Sia \mathcal{H}_A lo spazio di Hilbert degli stati del sistema A e \mathcal{H}_B lo spazio di Hilbert degli stati del sistema B. Lo spazio di Hilbert degli stati del sistema AB è allora il prodotto tensoriale $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$. Se il sistema A è preparato nello stato $|\psi\rangle_A$ e il sistema B è preparato nello stato $|\phi\rangle_B$, allora lo stato del sistema composto sarà il prodotto $|\psi, \phi\rangle_{AB} \equiv |\psi\rangle_A \otimes |\phi\rangle_B$.

Si ricorda velocemente che il prodotto tensoriale agisce in modo tale che se $\{|i\rangle_A\}$ denota una base ortonormale per \mathcal{H}_A e $\{|\mu\rangle_B\}$ una base ortonormale per \mathcal{H}_B , allora gli stati $|i, \mu\rangle_{AB} \equiv |i\rangle_A \otimes |\mu\rangle_B$ sono una base ortonormale per $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$, dove il prodotto interno su $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ è definito da

$${}_{AB}\langle i, \mu|j, \nu\rangle_{AB} = \delta_{i,j}\delta_{\mu,\nu}$$

Soffermandosi sul concetto di spazio degli stati di un sistema composito, si definisce come prodotto tensoriale operatoriale $M_A \otimes N_B$ l'operatore che applica M_A al sistema A e N_B al sistema B. Nella pratica, l'azione di tale operatore sulla base $|i, \mu\rangle_{AB}$ è

$$M_A \otimes N_B |i, \mu\rangle_{AB} = M_A |i\rangle_A \otimes N_B |\mu\rangle_B$$

Un operatore che agisca banalmente sul sistema A, può essere denotato con $I_A \otimes N_B$, dove I_A è l'identità su \mathcal{H}_A . Analogamente, un operatore che agisca banalmente su B si denota con $M_A \otimes I_B$.

Osservazioni

I cinque assiomi enunciati forniscono una descrizione matematica completa della meccanica quantistica. Analizzando però queste asserzioni, emergono due stranezze

lampanti: la prima è che l'equazione per la dinamica (ovvero quella di Schrödinger) sia lineare, mentre dalla meccanica classica ci si è abituati a vedere equazioni non lineari per descrivere l'evoluzione temporale di un sistema. La seconda, molto più "stra-vagante", è che vengano presentati due modi decisamente differenti di cambiare lo stato di un sistema, ovvero l'evoluzione temporale ed il processo di misurazione. Guardando al primo dei due, esso ha chiaramente una forma deterministica, in quanto l'evoluzione temporale descritta da un operatore unitario fa sì che, noto lo stato iniziale $|\psi(t_0)\rangle$, la teoria permetta di predire lo stato $|\psi(t)\rangle$ ad un tempo successivo $t > t_0$. Dall'altra parte tuttavia, compare la misurazione, che presenta un aspetto solamente probabilistico: la teoria non ci permette di fare previsioni riguardo i risultati di una misurazione, ma soltanto di assegnare ad essi una probabilità. Chiaramente ciò è fonte di non pochi atteggiamenti dubbi nei confronti della meccanica quantistica, che non spiega perché il processo di misura sia soggetto a natura probabilistica (a differenza degli altri processi di evoluzione o alterazione del sistema) ma addirittura introduce il concetto come assioma. Lo stesso A. Einstein fu un agguerrito sostenitore dell'incompletezza della meccanica quantistica e non sembrò mai disposto ad accettarne la vera natura. Tuttavia, i dati sperimentali ad oggi sono nettamente in favore della teoria dei quanti, ed essa riveste un ruolo essenziale nella fisica moderna, costituendone le fondamenta.

3.3 Operatori e probabilità di transizione

Nel caso finito dimensionale (si vedano le dispense di Metodi Matematici allegate) è immediato rendersi conto che, data una base ortonormale $\{|i\rangle\}$, non necessariamente coincidente con la base di autovalori di F , l'espressione

$$F_{ij} = \langle j|F|i\rangle$$

rappresenta l'elemento i, j -simo della matrice corrispondente a F . Nel caso infinito dimensionale si può procedere analogamente e chiedersi quale sia il significato fisico dei numeri

$$F_{k,k'} = \langle k'|F|k\rangle$$

Diciamo che l'azione di F sullo stato $|k\rangle$ da in generale un nuovo stato $|\psi\rangle = F|k\rangle$ che si può espandere nella base $|k\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_k \langle k|\psi\rangle |k\rangle$$

Se ora moltiplichiamo scalarmente per $\langle k'|$ avremo una misura di quanto lo stato $|\psi\rangle$ possiede come componente nella direzione $|k'\rangle$. Coerentemente con il postulato

mentre nel membro di destra dobbiamo inserire un set completo di autostati $|\mathbf{x}'\rangle$ in modo da ottenere

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} \langle \mathbf{x} | \mathsf{H} | \mathbf{x}' \rangle \psi(\mathbf{x}', t) d^3x$$

che, ricordando la (3.2) fornisce

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \mathsf{H}_{(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}, t)$$

cioè proprio l'equazione di Schrödinger tradizionale sulle funzioni d'onda nello spazio delle coordinate, dove

$$\mathsf{H}_{(\mathbf{x})} = H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = H(-i\hbar \nabla, \mathbf{x})$$

che per una particella non relativistica in un potenziale $V(\mathbf{x})$ si legge

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

come già visto a suo tempo.

Per un sistema a N gradi di libertà descritto da coordinate lagrangiane q_i e momenti coniugati p_i la generalizzazione è immediata

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(q, t) = H \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, q, t \right) \psi(q, t)$$

Abbiamo così dimostrato l'equivalenza della formulazione astratta della MQ qui illustrata con la originale formulazione a funzioni d'onda proposta da Schrödinger nel 1926.

3.9 Valori medi e scarti quadratici medi

Definiamo **valor medio** di una osservabile F , rappresentata da un operatore hermitiano F , sullo stato $|\psi\rangle$ la quantità

$$\langle \mathsf{F} \rangle = \frac{\langle \psi | \mathsf{F} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

³Il valor medio è una operazione lineare

$$\langle a\mathsf{F} + b\mathsf{G} \rangle = a\langle \mathsf{F} \rangle + b\langle \mathsf{G} \rangle$$

³Si noti che il valor medio è una operazione su un operatore F dipendente dallo stato $|\psi\rangle$ su cui agisce. Sarebbe più corretto indicarlo con $\langle \mathsf{F} \rangle_\psi$, ma per non appesantire la notazione, faremo riscorso a tale scrittura solo in caso di ambiguità.

ma si ponga attenzione che il valor medio di una potenza non è la potenza del valor medio, per esempio

$$\langle F^2 \rangle \neq \langle F \rangle^2$$

Accanto al valor medio di un insieme di valori, è d'uso definire lo **scarto quadratico medio** come la misura dell'incertezza con cui il valor medio è determinato

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

Ci chiediamo se esistono stati sui quali ripetute misure di F danno sempre lo stesso risultato f , che ovviamente sarà in questo caso identificabile con $\langle F \rangle$ e per le quali quindi si può azzerare lo scarto ΔF . Perché ciò si verifichi deve essere

$$(\Delta F)^2 = \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle = \frac{\langle \psi | (F - f)^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0$$

L'operatore $F - f$ è palesemente hermitiano, perciò possiamo applicarlo una volta al ket e una al bra, ottenendo

$$(\Delta F)^2 = \frac{\| (F - f) | \psi \rangle \| ^2}{\| \psi \| ^2} = 0$$

che implica che lo stato $(F - f) | \psi \rangle$ ha norma nulla e perciò coincide con il vettore nullo, da cui

$$F | \psi \rangle = f | \psi \rangle$$

Abbiamo dunque provato il fondamentale

Teorema. *Una misura di una osservabile F su un sistema in uno stato $|\psi\rangle$ fornisce il valore f con certezza se e solo se $|\psi\rangle$ è un autostato di F e f il suo corrispondente autovalore.*

Sia allora

$$F | k \rangle = f_k | k \rangle$$

l'equazione agli autovalori per F . Il valor medio come definito sopra fornisce

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{k'} \sum_k c_{k'}^* c_k \langle k' | F | k \rangle}{\sum_{k'} \sum_k c_{k'}^* c_k \langle k' | k \rangle} = \frac{\sum_k f_k |c_k|^2}{\sum_k |c_k|^2} = \sum_k f_k |a_k|^2$$

Se ora richiamiamo la nozione di valor medio in teoria della probabilità

$$\langle F \rangle = \sum_k \phi_k \mathcal{P}_k$$



Figura 3.2: *Duetto per violino e pianoforte: Einstein e Ehrenfest* (schizzo di Emilio Segrè)

ove ϕ_k sono i possibili valori che F può assumere e \mathcal{P}_k le corrispondenti probabilità (tali che, ovviamente, $\sum_k \mathcal{P}_k = 1$) notiamo subito il parallelismo tra \mathcal{P}_k e $|a_k|^2$, in perfetta coerenza col postulato della misura.

Nello spazio delle coordinate il valor medio si ottiene dalla formula

$$\langle F \rangle = \frac{\int \psi^*(q, t) \mathsf{F}_{(q)} \psi(q, t) dq}{\int |\psi(q, t)|^2 dq}$$

dove $\mathsf{F}_{(q)} = F(\mathbf{p}_{(q)}, \mathbf{q}_{(q)}, t) = F(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, q, t)$.

3.10 Teorema di Ehrenfest

L'evoluzione temporale di qualunque quantità in MQ è dettata dall'equazione di Schrödinger. Questo è vero anche per i valori medi. Calcoliamo perciò

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F \rangle_\psi &= \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) \mathsf{F} |\psi\rangle + \langle \psi | \frac{\partial \mathsf{F}}{\partial t} |\psi\rangle + \langle \psi | \mathsf{F} \frac{d}{dt} |\psi\rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \mathsf{H} \mathsf{F} |\psi\rangle + \langle \frac{\partial F}{\partial t} \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \mathsf{F} \mathsf{H} |\psi\rangle \end{aligned}$$

e dunque

$$\langle \dot{\mathsf{F}} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\mathsf{F}, \mathsf{H}] \rangle + \langle \frac{\partial \mathsf{F}}{\partial t} \rangle$$

(3.6)

dove con \dot{x} indichiamo la derivata temporale di x .

Tutte le quantità fisiche F sono, in formulazione hamiltoniana, funzioni delle coordinate q e dei momenti coniugati p ed eventualmente del tempo t . Corrispondentemente, gli operatori quantistici che le rappresentano sono funzioni degli operatori q e p e di t

$$F = F(q, p, t)$$

Ricordiamo che una funzione di un operatore può essere definita come il suo formale sviluppo in serie

$$f(q) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n q^n \quad , \quad g(p) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n p^n$$

che permette anche di definire, sempre formalmente, la derivata di una funzione di un operatore rispetto all'operatore

$$\frac{d}{dq} f(q) = \sum_{n=0}^{\infty} n f_n q^{n-1} \quad , \quad \frac{d}{dp} g(p) = \sum_{n=0}^{\infty} n g_n p^{n-1}$$

Ovviamente $[q, f(q)] = 0$ e $[p, f(p)] = 0$ e più in generale

$$\begin{aligned} [q, f(q)g(p)] &= f(q)[q, g(p)] \quad , \quad [q, g(p)f(q)] = [q, g(p)]f(q) \\ [p, f(q)g(p)] &= [p, f(q)]g(p) \quad , \quad [p, g(p)f(q)] = g(p)[p, f(q)] \end{aligned}$$

Rimangono quindi da calcolare i commutatori $[q, f(p)]$ e $[p, f(q)]$. Per fare ciò, occorre conoscere i commutatori tra una coordinata e le potenze dei momenti, e viceversa

$$\begin{aligned} [q, p^2] &= p[q, p] + [q, p]p = 2i\hbar p \\ [q, p^3] &= p[q, p^2] + [q, p]p^2 = 2i\hbar p^2 + i\hbar p^2 = 3i\hbar p^2 \\ &\dots \\ [q, p^n] &= i\hbar n p^{n-1} \end{aligned}$$

Quindi il commutatore

$$[q, g(p)] = \sum_{n=0}^{\infty} g_n [q, p^n] = i\hbar \sum_{n=0}^{\infty} n g_n p^{n-1} = i\hbar \frac{d}{dp} g(p)$$

e più in generale

$$[q, f(q)g(p)] = i\hbar f(q) \frac{d}{dp} g(p) \quad , \quad [q, g(p)f(q)] = i\hbar \left(\frac{d}{dp} g(p) \right) f(q)$$

da cui è possibile mostrare che

$$[\mathbf{q}, F(\mathbf{q}, \mathbf{p})] = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$$

Procedendo analogamente si può far vedere che

$$[\mathbf{p}, \mathbf{q}^n] = -i\hbar n \mathbf{q}^{n-1}$$

e quindi

$$[\mathbf{p}, f(\mathbf{q})] = -i\hbar \frac{d}{d\mathbf{q}} f(\mathbf{q})$$

e più in generale

$$[\mathbf{p}, g(\mathbf{p})f(\mathbf{q})] = -i\hbar \left(\frac{d}{d\mathbf{p}} g(\mathbf{p}) \right) f(\mathbf{q}) \quad , \quad [\mathbf{p}, f(\mathbf{q})g(\mathbf{p})] = -i\hbar f(\mathbf{q}) \frac{d}{d\mathbf{p}} g(\mathbf{p})$$

da cui è possibile mostrare che

$$[\mathbf{p}, F(\mathbf{q}, \mathbf{p})] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$$

L'hamiltoniana è funzione di entrambi \mathbf{p} e \mathbf{q} : $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. Applicando le regole ora trovate alla (3.6) nel caso delle osservabili \mathbf{q} e \mathbf{p} stesse si ottiene

$$\langle \dot{\mathbf{q}} \rangle = \langle \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \rangle \quad , \quad \langle \dot{\mathbf{p}} \rangle = -\langle \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \rangle$$

Ricordando le equazioni del moto classiche in forma hamiltoniana

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad , \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

si vede immediatamente come esse siano sostituite, in MQ, da analoghe equazioni per i valori medi. Utilizzando poi le stesse regole di commutazione per una generica grandezza $F(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$

$$F(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \sum_{n,m=0}^{\infty} F_{n,m}(t) \mathbf{p}^n \mathbf{q}^m$$

e ricordando la definizione delle parentesi di Poisson (3.1), si perviene alla dimostrazione del cruciale

Teorema. (di Ehrenfest). *I valori medi delle osservabili fisiche evolvono nel tempo come le corrispondenti quantità classiche*

$$\boxed{\dot{\langle F \rangle} = \langle \{F, H\}_P \rangle + \frac{\partial \langle F \rangle}{\partial t}} \quad (3.7)$$

Un confronto tra la (3.7) e la (3.6) giustifica, tra l'altro, la già vista regola di quantizzazione

$$\boxed{\{\cdot, \cdot\}_P \rightarrow -\frac{i}{\hbar} [\cdot, \cdot]}$$

3.11 Principio di Heisenberg generalizzato

Si considerino due osservabili F e G e uno stato $|\psi\rangle$, che supponiamo normalizzato a 1, e si definiscano i vettori

$$|f\rangle = (F - \langle F \rangle)|\psi\rangle \quad , \quad |g\rangle = (G - \langle G \rangle)|\psi\rangle$$

Gli scarti quadratici medi di questi due operatori saranno allora

$$(\Delta F)^2 = \langle f|f \rangle \quad , \quad (\Delta G)^2 = \langle g|g \rangle$$

La diseguaglianza di Schwarz ci fornisce

$$(\Delta F)^2(\Delta G)^2 \geq |\langle f|g \rangle|^2$$

Poiché per qualunque numero complesso z vale la relazione

$$|z|^2 = [(Re z)^2 + (Im z)^2] \geq (Im z)^2 = \frac{(z - z^*)^2}{(2i)^2}$$

prendendo nel nostro caso $z = \langle f|g \rangle$

$$(\Delta F)^2(\Delta G)^2 \geq \frac{(\langle f|g \rangle - \langle g|f \rangle)^2}{(2i)^2}$$

Ora

$$\langle f|g \rangle = \langle \psi | (F - \langle F \rangle)(G - \langle G \rangle) | \psi \rangle = \langle FG \rangle - \langle F \rangle \langle G \rangle$$

e analogamente $\langle g|f \rangle = \langle GF \rangle - \langle G \rangle \langle F \rangle$. Perciò

$$(\Delta F)^2(\Delta G)^2 \geq \frac{\langle [F, G] \rangle^2}{(2i)^2}$$

da cui la *relazione di Heisenberg generalizzata*

$$\Delta F \Delta G \geq \left| \frac{\langle [F, G] \rangle}{2i} \right|$$

Poiché due operatori hermitiani sono diagonalizzabili simultaneamente se e solo se commutano, questa relazione ci dice subito che due grandezze commutanti potranno essere determinate simultaneamente con la precisione voluta. Tuttavia grandezze non commutanti non potranno essere determinate simultaneamente a meno di una incertezza proporzionale al loro commutatore.

L'incertezza può essere ridotta a zero per entrambi gli operatori solo se essi commutano. Ciò è in sintonia con il fatto che due operatori ammettono la stessa base ortonormale di autovettori se e solo se commutano. Detto in altro modo, due osservabili possono essere misurate contemporaneamente con incertezza piccola a piacere solo se i corrispondenti operatori sono commutanti. La contemporanea diagonalizzabilità di due operatori e la contemporanea misurabilità delle corrispondenti osservabili sono concetti equivalenti.

Se ora consideriamo gli operatori
posizione

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$$

e impulso

$$\mathbf{p} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}\right)$$

conoscendone il commutatore $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$ possiamo calcolarne la relazione di Heisenberg

$$\Delta x_i \cdot \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$$

Più in generale si avrà che per un sistema descritto da coordinate generalizzate q_i e momenti coniugati p_i il commutatore è sempre

$$[q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

da cui segue la relazione di indeterminazione

$$\Delta q_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$$

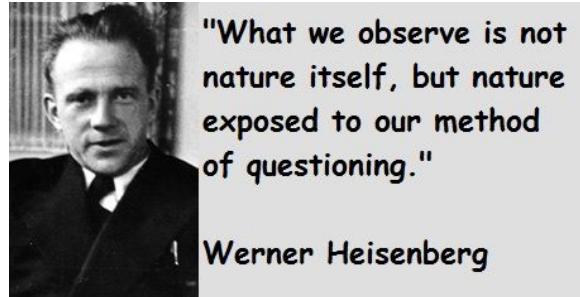


Figura 3.3: Werner Heisenberg (1901 - 1976)

È questo il **principio di indeterminazione di Heisenberg**.

Su questo “principio”, che nonostante il nome viene qui dedotto dai postulati della MQ come teorema, si sono spesi fiumi di parole, soprattutto sulle conseguenze per la filosofia della conoscenza. Astenedoci dall’entrare in questo, per altro interessantissimo, problema, vogliamo tuttavia sottolineare come esso metta in crisi il concetto classico di traiettoria, basato sulla conoscibilità contemporanea di posizione e velocità (o equivalentemente, impulso). La traiettoria caratterizzante un moto classico è perciò un concetto da abbandonare in MQ.

Ciò che si può calcolare e confrontare con la misura sperimentale è invece la probabilità che un sistema transisca da un certo stato in un altro per effetto di perturbazioni esterne, tra cui le misure effettuate dall’osservatore. La legge dei grandi numeri assicura che tale probabilità sarà riflessa nella statistica dei risultati di misura quando se ne consideri una notevole quantità, cosa frequente nel mondo quantistico a causa del gran numero di particelle normalmente coinvolte in un processo.

3.12 Insieme completo di osservabili commutanti

Una osservabile F determina, tramite la diagonalizzazione del corrispondente operatore hermitiano F , un sistema ortonormale di autovettori che, se non c’è degenerazione, descrive tutto lo spazio di Hilbert. Se però esiste qualche autospazio di F degenere (cioè di dimensione maggiore di 1), la base ortonormale in questo sottospazio non può essere determinata univocamente da F . Se k è il numero quantico associato agli autovalori di F , esistono in altre parole altri indici, che indichiamo genericamente con l , che indicano i vettori ortonormali nello spazio di Hilbert completo del sistema, che non sono determinabili da F

$$F|\psi_{k,l}\rangle = f_k|\psi_{k,l}\rangle$$

Un’altra osservabile G il cui operatore G commuti con F , avrà lo stesso sistema di autovettori e sarà misurabile simultaneamente ad F . Nel caso vi sia degenerazione, può avvenire che G “risolva” le degenerazioni di F , ovvero presenti autospazi di dimensione 1 laddove F presenta degenerazione

$$G|\psi_{k,l}\rangle = g_l|\psi_{k,l}\rangle$$

In questo caso l’ambiguità nella scelta della base di autovettori di F in un suo autospazio degenere può essere rimossa adottando la base non ambigua di G in quel sottospazio, ovvero scegliendo vettori della base che siano contemporaneamente autovettori di F e di G . Se questa scelta di diagonalizzazione simultanea di F e G porta

a una rimozione di tutte le degenerazioni si dice che il sistema costituito dalle osservabili mutualmente commutanti F e G è un **insieme completo di osservabili commutanti** (nel seguito denominato **ICOC**).

Se G non basta a rimuovere tutte le degenerazioni del sistema, occorrerà cercare un'altra osservabile M commutante con F e con G che sia in grado di distinguere gli autovettori che sono degeneri sia per F che per G . In questo caso l'ICOC è composto dall'insieme $\{F, G, M\}$. Se nemmeno questa terza osservabile risolve tutte le degenerazioni se ne cercherà una quarta, e così via.

Se una delle osservabili scelte è l'energia, che corrisponde all'operatore hamiltoniano H , le altre osservabili nell'ICOC devono commutare con H , il che significa che sono costanti del moto. In questo caso, quindi, la scelta delle osservabili dell'ICOC va effettuata all'interno delle grandezze che siano quantità conservative del sistema classico.

Attenzione a non confondere il concetto di completezza di uno spazio di Hilbert con il concetto ora introdotto di insieme completo di osservabili.

3.13 Equazione di Schrödinger stazionaria

Se H non dipende esplicitamente da t , le soluzioni dell'equazione di Schrödinger per un sistema a N gradi di libertà descritti da coordinate lagrangiane q_i possono essere fattorizzate

$$\Psi(q, t) = \psi(q)\phi(t)$$

e, inserite nell'equazione stessa, danno

$$\frac{i\hbar}{\phi(t)} \frac{d\phi}{dt} = \frac{H\psi(q)}{\psi(q)}$$

Il primo membro dipende solo da t e il secondo solo dalle q . Perciò essi possono rimanere uguali al variare di t o delle q solo se entrambi sono uguali a una costante, che chiameremo E . La parte temporale deve perciò soddisfare

$$i\hbar \frac{d\phi}{dt} = E\phi(t)$$

da cui la soluzione

$$\phi(t) = A e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

in cui A è una costante arbitraria. Se vogliamo normalizzare tale parte temporale, basta porre $A = 1$, poiché $|e^{-\frac{i}{\hbar} Et}| = 1$. La parte spaziale deve invece soddisfare l'equazione

$$H\psi(q) = E\psi(q)$$

cioè l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana H , da cui vediamo che il significato fisico di E è quello di energia totale del sistema nello stato $|\psi\rangle$. I possibili valori di E , chiamiamoli E_n saranno quindi determinati dall'equazione agli autovalori di H , detta anche equazione di Schrödinger indipendente dal tempo o **equazione di Schrödinger stazionaria**

$$\boxed{\mathsf{H}\psi_{n,(k)}(q) = E_n\psi_{n,(k)}(q)} \quad (3.8)$$

dove gli autostati $\psi_{n,k_1\dots k_N}$ sono etichettati da un indice n (discreto o continuo) corrispondente agli autovalori E_n e da un eventuale altro insieme di indici $(k) = \{k_1, \dots, k_N\}$ corrispondenti a possibili degenerazioni dell'autospazio di E_n , normalmente detto **livello di energia n -simo**.

L'ambiguità nella scelta degli $\psi_{n,(k)}$ può essere rimossa se si identificano altri operatori $\mathsf{G}_1, \dots, \mathsf{G}_N$ che commutino con H (e quindi rappresentino costanti del moto) che costituiscano un ICOC= $\{\mathsf{H}, \mathsf{G}_1, \dots, \mathsf{G}_N\}$. Se, accanto alla (3.8) consideriamo anche le equazioni agli autovalori

$$\mathsf{G}_i\psi_{n,(k)}(q) = g_{k_i}\psi_{n,(k)}(q)$$

le funzioni d'onda $\psi_{n,(k)}$ saranno determinate univocamente e identificate dagli indici $n, k_1 \dots k_N$ che vengono frequentemente detti numeri quantici dello stato corrispondente alle $\psi_{n,(k)}$ che viene anche indicato semplicemente come $|n, k_1 \dots k_N\rangle$. Inoltre le $\psi_{n,(k)}$ potranno essere singolarmente normalizzate costituendo così un sistema ortonormale che descrive tutto lo spazio di Hilbert.

La funzione d'onda completa di definita energia E_n , ovvero corrispondente al livello n -simo, si scrive quindi

$$\Psi_n(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \sum_{(k)} A_{n,(k)}\psi_{n,(k)}(q) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\Psi_n(q)$$

dove $A_{n,(k)}$ sono dei coefficienti della sovrapposizione di autofunzioni normalizzate $\psi_{n,(k)}$. Questo stato ha una dipendenza temporale data semplicemente da una fase $e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$ che, come sappiamo, è irrilevante nella definizione di uno stato quantistico in quanto ha modulo quadro 1. Infatti la corrispondente densità di probabilità è

$$|\Psi_n(q, t)|^2 = \sum_{(k)} |A_{n,(k)}\psi_{n,(k)}(q)|^2$$

che, come si vede chiaramente, non dipende da t . Per questo motivo gli stati di definita energia sono detti **stati stazionari**. Si noti che la somma è solo sugli indici di degenerazione (k) e solo in tal caso la fase che da la dipendenza temporale di Ψ_n può essere fattorizzata davanti a tutta la somma.

Un generico stato è la sovrapposizione di autostati di definita energia

$$\Psi(q, t) = \sum_n B_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \Psi_n(q)$$

dove l'indice n etichetta le possibili energie corrispondenti agli stati stazionari $\Psi_n(q)$. Nel caso uno stato sia sovrapposizione di più livelli energetici, le corrispondenti fasi $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ assumono valori diversi (perché diverse sono le E_n) e non possono essere fattorizzate. La dipendenza temporale di un tale stato è dunque non banale e lo stato non è stazionario.

3.14 Stati quasi stazionari e vita media

Si supponga che, in un sistema isolato, con uno spettro di energie continuo, uno stato abbia energia definita a meno di una incertezza ΔE , ovvero costituisca un pacchetto di onde stazionarie

$$\Psi(q, t) = \int_0^\infty C(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \Psi_E(q) dE$$

o, a livello di stati ket

$$|\Psi(t)\rangle = \int_0^\infty C(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} |E\rangle dE \quad (3.9)$$

ove $|E\rangle$ rappresentano gli autostati dell'hamiltoniana H . ⁴

$$\mathsf{H}|E\rangle = E|E\rangle$$

Supponendo $|\Psi\rangle$ opportunamente normalizzato, sarà

$$\int_0^\infty |C(E)|^2 dE = 1$$

Gli autostati stazionari $|E\rangle$ sono ortonormalizzati dalla richiesta

$$\langle E|E'\rangle = \delta(E - E')$$

accompagnata dalla completezza

$$\int_0^\infty |E\rangle\langle E| dE = \mathbf{I}$$

⁴Abbiamo qui usato il valore stesso di E come numero quantico anziché n , cosa conveniente nel caso continuo.

I coefficienti dello sviluppo $C(E)$ possono essere pensati come una specie di funzione d'onda nello spazio delle energie per il sistema e vengono dette *funzioni in rappresentazione energia*. $|C(E)|^2$ darà la distribuzione di probabilità di trovare energia E in seguito a una misura sullo stato $|\Psi\rangle$.

Il valore di aspettazione su $|\Psi\rangle$ è allora

$$\langle H \rangle = \int E |C(E)|^2 dE \equiv E_0$$

Su un gran numero di misure, otterremo una distribuzione statistica di energie $E = E_0 \pm \Delta E$. Quando la dispersione è piccola: $\Delta E \ll E_0$ si dice che $|\Psi\rangle$ è uno **stato quasi stazionario**. In tal caso avremo una distribuzione fortemente piccata attorno a E_0 . Assumeremo che tale distribuzione sia lorentziana⁵

$$|C(E)|^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}$$

(3.10)

Essa viene di solito detta *legge di Breit e Wigner* e può essere ricavata da una funzione in rappresentazione energia dello stato $|\Psi\rangle$ del tipo

$$C(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{\Gamma}}{(E - E_0) + i\frac{\Gamma}{2}}$$

Si noti come, nel limite di $\Gamma \rightarrow 0$, la distribuzione (3.10) tenda a una delta di Dirac

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0} |C(E)|^2 = \delta(E - E_0)$$

producendo una distribuzione di energie infinitamente piccata in E_0 , ovvero uno stato di definita energia (stazionario) $|\Psi_{E_0}\rangle$.

Si noti che in una distribuzione lorentziana il valor medio $\langle H \rangle$ e la varianza $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$ divergono. Dunque per definire il valore di aspettazione $\langle E \rangle$ e l'incertezza ΔE non si possono usare le formule tradizionali. Però possiamo ancora definire il valore di aspettazione come la moda o la mediana, entrambe coincidenti e uguali a E_0 . Notiamo inoltre che il parametro Γ ha il significato di semilarghezza della curva lorentziana a mezza altezza e perciò assumeremo $\Delta E = \Gamma$ come stima della nostra incertezza sulla misura di E .

⁵Ciò si giustifica dall'osservazione che l'intensità delle righe spettrali atomiche decresce dal centro della riga proprio con una legge di tipo lorentziano.

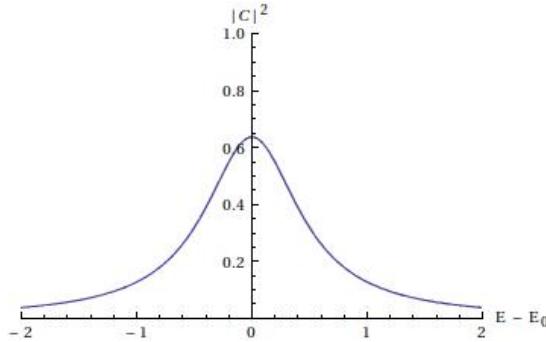


Figura 3.4: *Distribuzione di Breit e Wigner ($\Gamma = 1$)*

La dipendenza temporale dello stato quasi stazionario è data dall'integrale (3.9). La probabilità che ha il sistema di trovarsi dopo un tempo t ancora nello stato $|\Psi(0)\rangle$ è data da

$$W(t) = |\langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle|^2$$

Calcoliamo dunque l'ampiezza

$$\langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle = \int_0^\infty |C(E)|^2 e^{\frac{i}{\hbar} Et} dE = \frac{\Gamma}{2\pi} \int_0^\infty \frac{e^{\frac{i}{\hbar} Et}}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} dE$$

L'integrale può essere valutato approssimativamente per $\Gamma \ll E_0$ usando tecniche nel piano complesso (lemma di Jordan) e fornisce

$$\langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle = e^{-\frac{\Gamma}{2\hbar} t} e^{\frac{i}{\hbar} E_0 t}$$

e la probabilità cercata risulta

$$W(t) = e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} t}$$

La probabilità di permanenza del sistema nel suo stato iniziale decresce dunque col tempo secondo una legge esponenziale. Dopo un tempo

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}$$

tale probabilità è diminuita di un fattore $\frac{1}{e} \approx \frac{1}{3}$. Al tempo τ così definito viene dato il nome di vita media. Questo perché se il sistema è costituito da un insieme di N particelle (con N molto grande) che hanno una probabilità di decadere (cioè transire in un altro stato dopo un tempo t) nel tempo τ metà delle particelle iniziali saranno decadute. Nel caso dei decadimenti, si assume che la probabilità di decadere di una particella tra un tempo t e $t + dt$ è indipendente da t e ciò implica proprio la forma lorentziana della distribuzione.

3.15 Relazione di indeterminazione energia-tempo

La vita media di uno stato è dunque intrinsecamente connessa con la larghezza Γ della distribuzione lorentziana, ovvero con la indeterminazione ΔE dell'energia dello stato quasi stazionario

$$\tau \Delta E = \hbar$$

Prendendo la vita media come misura della durata media temporale Δt di uno stato quasi stazionario, abbiamo la relazione

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar$$

che suggerisce un principio di indeterminazione anche per la coppia energia-tempo.

Più formalmente questa relazione può essere ottenuta considerando uno stato $|\Psi(t)\rangle$ che non sia autostato di H . Il valor medio dell'energia su questo stato sarà

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

e non dipende dal tempo se il sistema è isolato. L'energia in questo stato è definita a meno di una indeterminazione

$$\Delta E = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}$$

Sia ora F una generica osservabile non dipendente esplicitamente dal tempo. Il valor medio $\langle F \rangle$, per il teorema di Ehrenfast, si evolve come

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, F] \rangle \quad (3.11)$$

e l'incertezza nella misura di F è data dallo scarto quadratico medio

$$\Delta F = \sqrt{\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2}$$

connesso a quello di H dalla relazione generale di indeterminazione tra operatori non commutanti

$$\Delta H \Delta F \geq \frac{1}{2} |\langle [H, F] \rangle| \quad (3.12)$$

Combinando le (3.11) e (3.12) si ha

$$\Delta H \Delta F \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle F \rangle \right|$$

Se ora indichiamo con Δt l'intervallo di tempo in cui il valor medio di F varia di una quantità pari a ΔF

$$\Delta t = \frac{\Delta F}{\left| \frac{d}{dt} \langle F \rangle \right|}$$

possiamo riscrivere la relazione di indeterminazione come

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

Questa relazione di indeterminazione può essere interpretata come il tempo Δt che in media può sopravvivere uno stato di un sistema che abbia energia definita con un'incertezza ΔE . In MQ può essere violata la conservazione rigorosa dell'energia totale di un sistema isolato di una violazione ΔE , ma solo per un tempo minore o uguale a Δt . Per esempio posso creare una coppia virtuale elettrone - positrone dal vuoto, per la quale occorre una energia $2m_e c^2 \approx 1.022$ MeV, ma tale coppia dovrà annichilirsi e sparire nel vuoto entro un tempo $\Delta t = \hbar/2\Delta E \approx 3 \cdot 10^{-21}$ s

3.16 Parità

Consideriamo ora la trasformazione discreta P che manda

$$\mathbf{x} \xrightarrow{P} -\mathbf{x}$$

Essa è detta *inversione spaziale* o **parità** ed equivale a scambiare una terna cartesiana destrorsa con una sinistrorsa.

Pensandola come un operatore applicato ad uno stato, vogliamo trovare i suoi autovalori

$$P|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

Applicando però la trasformazione di parità due volte di seguito si ritorna al punto di partenza

$$P^2 = 1 \quad \text{ovvero} \quad P^2|\psi\rangle = |\psi\rangle$$

D'altro canto

$$P^2|\psi\rangle = \lambda P|\psi\rangle = \lambda^2|\psi\rangle$$

Ne segue che

$$\lambda^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \lambda = \pm 1$$

e quindi ci sono solo due autovalori possibili $\lambda = \pm 1$.

Teorema. (del minimo) *Se $V(x)$ ha un minimo assoluto V_{min} , allora tutti gli autovalori E dell'hamiltoniana*

$$\mathsf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

sono tali che $E \geq V_{min}$.

Per dimostrarlo, basta integrare l'equazione di Schrödinger moltiplicata per ψ^* su tutto l'asse reale

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) dx + \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) |\psi(x)|^2 dx = E \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2$$

per rendersi conto che questa non è altro che la relazione

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$$

dove $T = p^2/2m$ è l'energia cinetica. Ora se $V(x) \geq V_{min}$ il valor medio del potenziale è maggiore di

$$\langle V \rangle \geq \int_{-\infty}^{+\infty} V_{min} |\psi(x)|^2 dx = V_{min}$$

D'altro canto una integrazione per parti e l'annullarsi di $\psi(x)$ all'infinito mostrano che

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d}{dx} \psi(x) \right|^2 dx \geq 0$$

dunque

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle \geq V_{min}$$

◆

4.2 Buca di potenziale infinita

Il più semplice esempio di potenziale confinante è quello della buca di potenziale infinita, definita come (fig.4.1)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{per } x < 0 \text{ o } x > L \end{cases}$$

Nella regione esterna all'intervallo $[0, L]$ l'energia potenziale sarebbe infinita e quindi il sistema fisico non può esistere. La probabilità di trovarlo qui è nulla, e quindi anche la funzione d'onda deve annullarsi identicamente

$$\psi(x) = 0 \quad \text{per} \quad x < 0 \text{ o } x > L$$

Inoltre la funzione d'onda deve essere dappertutto continua, per evitare di avere probabilità a più valori nei punti di raccordo, e perciò la soluzione interna all'intervallo $[0, L]$ deve raccordarsi con continuità con la soluzione $\psi = 0$ esterna nei punti $x = 0, L$. Ciò implica le condizioni al contorno

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

Nella regione interna, l'equazione agli autovalori per l'energia è

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

ovvero

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

con

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

La soluzione generale di questa equazione è

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

La condizione di annullamento in $x = 0$ fornisce

$$\psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = B = 0$$

Dunque $B = 0$ e la soluzione accettabile dal punto di vista fisico è

$$\psi(x) = A \sin kx$$

La condizione di annullamento in L comporta

$$\psi(L) = A \sin kL = 0$$

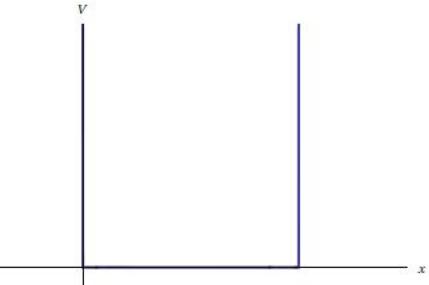


Figura 4.1: *Buca di potenziale infinita*
Inoltre la funzione d'onda deve essere
dappertutto continua, per evitare di ave-
re probabilità a più valori nei punti di raccordo, e perciò la soluzione interna all'inter-
vallo $[0, L]$ deve raccordarsi con continuità con la soluzione $\psi = 0$ esterna nei punti
 $x = 0, L$. Ciò implica le condizioni al contorno

da cui, essendo evidentemente $A \neq 0$ (altrimenti la soluzione sarebbe identicamente nulla ovunque, overro non esisterebbe il sistema), discende la quaqtizzazione di k

$$k = k_n = \frac{\pi}{L} n \quad \text{con} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Tuttavia, la soluzione con $n = 0$ va di nuovo esclusa, in quanto annullerebbe identicamente tutta la funzione d'onda. Le soluzioni con k negativo non fanno altro che duplicare quelle con k positivo e sono ridondanti (o meglio le potremmo vedere come una degenerazione di grado 2 rimuovibile affiancando all'energia un altro numero quantico, la parità definita come il segno di k). Quindi ci possiamo tranquillamente restringere alle soluzioni con $n = 1, 2, 3, \dots$ per le quali

$$k = k_n = \frac{\pi}{L} n \quad , \quad E = E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

Pertanto in questo sistema i livelli energetici risultano quantizzati. La funzione d'onda dell' n -simo stato stazionario va normalizzata calcolandone la norma quadrata

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \int_0^L |A \sin \frac{\pi n}{L} x|^2 dx = 1$$

Con il cambiamento di variabile $y = \frac{n\pi}{L}x$ nell'integrale

$$\begin{aligned} 1 &= |A|^2 \frac{L}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 y dy = |A|^2 \frac{L}{2n\pi} \int_0^{n\pi} (1 - \cos 2y) dy \\ &= |A|^2 \frac{L}{2n\pi} \left(n\pi - \frac{1}{2} [\sin 2y]_{y=0}^{y=n\pi} \right) = |A|^2 \frac{L}{2} \end{aligned}$$

da cui

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Perciò la funzione d'onda stazionaria normalizzata è (fig.4.2)

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$$

È immediato verificare che tale sistema di funzioni è ortonormale e completo in $\mathbb{L}^2(0, L)$. L'ortogonalità si verifica calcolando l'integrale

$$\begin{aligned}\langle \psi_n | \psi_m \rangle &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi}{L} x \sin \frac{m\pi}{L} x dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \left(\cos \frac{(n-m)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+m)\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{1}{L} \left[\sin \frac{(n-m)\pi x}{L} \right]_0^L - \frac{1}{L} \left[\sin \frac{(n+m)\pi x}{L} \right]_0^L\end{aligned}$$

Questo integrale è evidentemente 0 se $n \neq m$. Se però $n = m$ il primo termine dell'integranda diventa $\cos \frac{(n-n)\pi x}{L} = 1$ e il suo integrale diventa L . In conclusione

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{m,n}$$

La completezza si ottiene verificando che

$$\frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi}{L} x \sin \frac{n\pi}{L} x' = \delta(x - x')$$

cosa che si lascia al lettore come esercizio (Suggerimento: esprimere $\sin y$ in termini di esponenziali $e^{\pm iy}$).

Un generico stato $\Psi(x, t)$ si scriverà, in questa base, come

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{n\pi}{L} x e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

ovvero tramite una serie di Fourier delle ψ_n . Se si vuole sapere qual è il peso della componente n -sima della base nello stato Ψ bisognerà calcolare il prodotto scalare di Ψ con ψ_n

$$\langle \psi_n | \Psi \rangle = B_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

La probabilità che, effettuando una misura di energia sul sistema preparato nello stato Ψ si ottenga E_n sarà

$$\frac{|\langle \psi_n | \Psi \rangle|^2}{|\langle \Psi | \Psi \rangle|^2} = \frac{|B_n|^2}{\sum_{m=1}^{\infty} |B_m|^2}$$

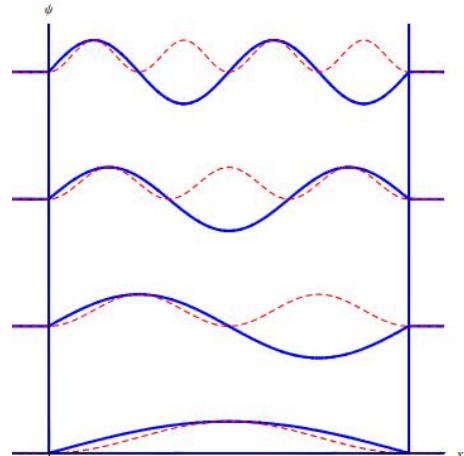


Figura 4.2: Funzioni d'onda ψ (curve blu continue) e densità di probabilità $|\psi|^2$ (curve rosse tratteggiate) per i primi 4 stati della buca di potenziale infinita.

Il valor medio $\langle x \rangle$ della posizione su uno stato stazionario è

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \langle \psi_n | x | \psi_n \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} \left(\frac{L}{n\pi} \right)^2 \int_0^{n\pi} y \sin^2 y dy \\ &= \frac{L}{n^2\pi^2} \int_0^{n\pi} y(1 - \cos 2y) dy = \frac{L}{n^2\pi^2} \left(\frac{1}{2} [y^2]_0^{n\pi} - \int_0^{n\pi} y \cos 2y dy \right)\end{aligned}$$

L'integrale è valutabile per parti e fornisce

$$\langle x \rangle = \frac{L}{n^2\pi^2} \left(\frac{n^2\pi^2}{2} - \frac{1}{4} [\cos 2y]_0^{n\pi} - \frac{1}{2} [y \sin 2y]_0^{n\pi} \right) = \frac{L}{2}$$

cioè il valor medio della posizione della particella sta nel centro dell'intervallo ammesso e non cambia nel tempo.

4.3 Potenziale deltiforme

Si consideri una buca di potenziale molto stretta, ma anche molto profonda. Nel limite in cui la buca diventa infinitamente stretta e infinitamente profonda, il potenziale può essere simulato da una delta di Dirac

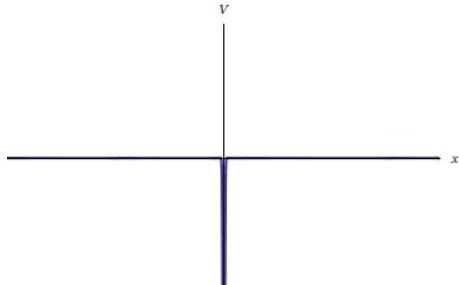
$$V(x) = -\alpha\delta(x)$$

con α costante positiva. Il segno meno davanti ad α sta a indicare che si tratta di un potenziale attrattivo. Ci chiediamo se questo potenziale ammetta stati legati (cioè nei quali il moto non può estendersi fino all'infinito) e quali siano le caratteristiche invece degli stati non legati (cioè quelli in cui il moto, provenendo dall'infinito può tornarvi per riflessione o essere trasmesso all'infinito nell'altra direzione).

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo si scrive in questo caso

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.1)$$

Figura 4.3: *Potenziale deltiforme attrattivo*



4.3.1 Stati legati

Cominciamo ad esaminarla per eventuali stati legati, che avremo per energie negative $E < 0$.

Per $x \neq 0$ il potenziale è identicamente nullo e l'equazione si riduce in questo caso a

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k^2\psi = 0$$

con

$$k = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

La soluzione generale di tale equazione è una combinazione lineare dei due esponenziali

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-kx} + Be^{kx} & \text{per } x < 0 \\ Fe^{-kx} + Ge^{kx} & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

Le soluzioni fisicamente accettabili sono quelle che

- vanno a zero a $x \rightarrow \pm\infty$, perché la probabilità di trovare la particella legata al potenziale all'infinito deve essere nulla per uno stato legato, e ciò comporta $A = G = 0$.
- per le quali la funzione d'onda è continua in $x = 0$, il che comporta $B = F$.

Dunque la funzione d'onda per lo stato legato di questo sistema è

$$\psi(x) = Be^{-k|x|} = \begin{cases} Be^{kx} & \text{per } x < 0 \\ Be^{-kx} & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

La normalizzazione si ottiene ponendo a 1 la norma quadrata data dall'integrale

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 2|B|^2 \int_0^{+\infty} e^{-2kx} dx = \frac{|B|^2}{k}$$

e quindi

$$B = \sqrt{k}$$

Perciò esiste uno e un solo stato legato del sistema con funzione d'onda normalizzata pari a

$$\psi(x) = \sqrt{k}e^{-k|x|}$$

Si noti come questa funzione sia ovunque continua e a quadrato sommabile, ma abbia derivata discontinua in $x = 0$. Ciò è dovuto al fatto che mentre la richiesta

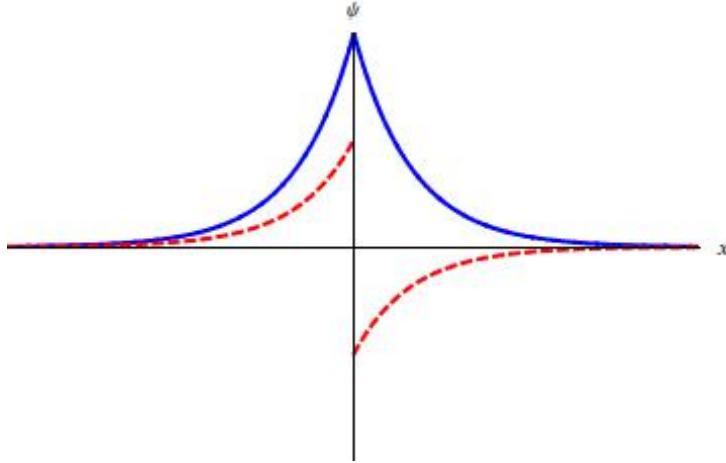


Figura 4.4: Funzione d'onda dello stato legato nel potenziale deltiforme (curva blu continua) e sua derivata (curva rossa tratteggiata)

di continuità per la funzione d'onda deve essere vera ovunque, per evitare che la probabilità destra in un punto sia diversa da quella sinistra, la derivata deve essere continua (per garantire una buona definizione della densità di corrente di probabilità) in tutti i punti tranne quelli in cui il potenziale è infinito, come appunto è nel nostro caso per $x = 0$.

Per elaborare meglio questo punto integriamo ambo i membri della (4.1) da $-\epsilon$ a $+\epsilon$ e poi facciamo tendere $\epsilon \rightarrow 0$

$$\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \psi''(x)dx + \frac{2m\alpha}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x)\psi(x)dx = -\frac{2mE}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \psi(x)dx$$

Il primo termine, una volta integrato, dà la derivata prima di ψ , nel secondo termine agisce la delta di Dirac e nel membro di destra avremo la primitiva di ψ , chiamiamola ϕ , che, come ψ , deve essere continua in $x = 0$

$$\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon) + \frac{2m\alpha}{\hbar^2} \psi(0) = k^2[\phi(\epsilon) - \phi(-\epsilon)]$$

Nel limite $\epsilon \rightarrow 0$ il membro di destra si annulla, $\psi(0) = \sqrt{k}$ e

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi'(\pm\epsilon) = \psi'_\pm$$

dà le derivate destra e sinistra di ψ in $x = 0$. Quindi il salto Δ nella funzione ψ' nella sua discontinuità in $x = 0$ è dato da

$$\Delta = \psi'_+ - \psi'_- = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\sqrt{k} \quad (4.2)$$

Se invece di avere un potenziale a delta avessimo avuto una qualunque funzione $V(x)$ finita, integrando da $-\epsilon$ a ϵ e poi mandando $\epsilon \rightarrow 0$ avremmo ottenuto, per il contributo del termine potenziale esattamente zero, il che ci avrebbe portato a dire che

$$\psi'_+ = \psi'_-$$

ovvero, ove il potenziale è finito la derivata destra e sinistra di ψ coincidono e dunque ψ è continua. Invece, nel punto da noi esaminato ora, il potenziale è infinito e la derivata della funzione d'onda presenta una discontinuità

$$\Delta = -2k\sqrt{k} \quad (4.3)$$

come si ottiene inserendo in questa espressione la forma esplicita della funzione d'onda. Comparando le (4.2) e (4.3) si ottiene

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

e quindi l'esistenza di uno e un solo stato legato, qualunque sia il valore di $\alpha > 0$, avente energia

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

La densità di probabilità di trovare la particella legata in un punto x è data da

$$|\psi(x)|^2 = ke^{-2k|x|}$$

Essa decresce in modo esponenzialmente rapido man mano che x si allontana da zero, ove è massima e pari a k . Tuttavia essa non è del tutto nulla per $x \neq 0$, come ci si aspetterebbe classicamente. Rimane una certa possibilità per la particella di "tremolare" attorno alla posizione $x = 0$.

Esercizio. Calcolare $\langle x \rangle$ e $\langle p \rangle$ per questo stato. Calcolare anche Δx e Δp e verificare il principio di indeterminazione.

4.3.2 Stati del continuo

Prendiamo ora in considerazione stati in cui l'energia sia maggiore dell'energia potenziale all'infinito, cioè $E > 0$. Per $x \neq 0$ l'equazione (4.1) diventa

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

con

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} > 0$$

Essa ha soluzioni generali

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{per } x < 0 \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

che rappresentano onde monocromatiche procedenti da sinistra verso destra nel caso e^{ikx} e da destra verso sinistra nel caso opposto e^{-ikx} . Come sappiamo, tali onde non sono normalizzabili. Tuttavia, ricordando che l'interpretazione probabilistica sussiste per onde non normalizzabili in senso relativo, possiamo chiederci quale sia il rapporto tra un'onda incidente e una riflessa o trasmessa.

La richiesta di continuità in $x = 0$ si traduce in

$$F + G = \psi(0) = A + B$$

La derivata di questa funzione è

$$\psi'(x) = \begin{cases} ik(Ae^{ikx} - Be^{-ikx}) & \text{per } x < 0 \\ ik(Fe^{ikx} - Ge^{-ikx}) & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

e quindi

$$\Delta = ik(F - G - A + B)$$

La condizione (4.2) si traduce allora in

$$ik(F - G - A + B) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2}(A + B)$$

ovvero, posto $\beta = \frac{m\alpha}{\hbar^2 k}$

$$F - G = A(1 + 2i\beta) - B(1 - 2i\beta)$$

Per fissare le idee immaginiamo un'onda piana che incida sul potenziale localizzato in $x = 0$ provenendo da sinistra (cioè da $x = -\infty$). Essa, interagendo col potenziale, può essere riflessa e tornare a $-\infty$, oppure può oltrepassare il punto $x = 0$ e procedere verso $+\infty$. In questo modello ovviamente $G = 0$, perché non consideriamo un'onda proveniente da destra, ma gli altri coefficienti sono tutti a priori diversi da zero e la precedenti condizioni diventano

$$\begin{aligned} F &= A + B \\ F &= A(1 + 2i\beta) - B(1 - 2i\beta) \end{aligned}$$

che, risolvendo in B e F danno

$$B = \frac{i\beta}{1 - i\beta} A \quad , \quad F = \frac{1}{1 - i\beta} A$$

Riassumendo, abbiamo un'onda incidente

$$\psi_{inc}(x) = Ae^{ikx}$$

un'onda riflessa

$$\psi_{rifl}(x) = Be^{-ikx}$$

e un'onda trasmessa oltre il potenziale

$$\psi_{tras}(x) = Fe^{ikx}$$

per le quali possiamo definire le densità di probabilità (in generale $\rho = |\psi|^2$)

$$\rho_{inc}(x) = |A|^2 \quad , \quad \rho_{rifl}(x) = |B|^2 \quad , \quad \rho_{tras}(x) = |F|^2$$

e le densità di correnti (o flussi) di probabilità (in generale $j = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$)

$$j_{inc}(x) = \frac{\hbar k}{m}|A|^2 \quad , \quad j_{rifl}(x) = \frac{\hbar k}{m}|B|^2 \quad , \quad j_{tras}(x) = \frac{\hbar k}{m}|F|^2$$

Definiamo **coefficiente di riflessione** il rapporto

$$R = \frac{j_{rifl}(x)}{j_{inc}(x)} = \frac{|B|^2}{|A|^2}$$

del modulo quadro dell'onda riflessa rispetto a quella incidente. Questo rapporto misura che probabilità ha una particella di impulso definito $\hbar k$ (onda Ae^{ikx}) che

arriva sul potenziale deltiforme da $-\infty$ di essere riflessa indietro (onda $B e^{-ikx}$) verso $-\infty$.

Parimenti, definiamo **coefficiente di trasmissione** il rapporto

$$T = \frac{j_{tras}(x)}{j_{inc}(x)} = \frac{|F|^2}{|A|^2}$$

che misura la probabilità che la stessa particella sia invece in grado di superare il potenziale ed essere trasmessa nella regione $x > 0$ per procedere verso $+\infty$.

Grazie alle esperessioni precedenti, questi due coefficienti possono essere calcolati nel potenziale deltiforme

$$R = \frac{\beta^2}{1 + \beta^2} \quad , \quad T = \frac{1}{1 + \beta^2}$$

e, ovviamente, $R + T = 1$ (l'onda incidente o è riflessa o è trasmessa).

Ricordando la legge dei grandi numeri, se invio verso un potenziale deltiforme un fascio di particelle, R darà la percentuale di quante di esse verranno riflesse indietro, mentre T ci dirà quante vengono trasmesse oltre il potenziale. Reinserendo i parametri originali al posto di β , le formule per i coefficienti di riflessione e di trasmissione per un potenziale deltiforme sono

$$R = \left(1 + \frac{2\hbar^2 E}{m\alpha^2} \right)^{-1} \quad , \quad T = \left(1 + \frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 E} \right)^{-1}$$

Si noti che il coefficiente di trasmissione cresce al crescere dell'energia.

4.4 Buca rettangolare simmetrica

Il problema di una buca unidimensionale rettangolare e simmetrica è molto importante in MQ. Molti sistemi di cui si hanno poche informazioni fisiche possono essere simulati in prima approssimazione con una tale buca. Ma essa è anche alla base della trattazione di parecchi problemi realistici, quali ad esempio le giunzioni PNP o NPN in semiconduttori, ove gli elettroni inizialmente in moto in un mezzo avente un certo potenziale di ambiente, passano in un altro materiale con potenziale diverso, per poi tornare nel mezzo iniziale. Queste applicazioni giustificano lo studio del presente modello, che ha anche una grande valenza didattica perché esemplifica molto bene cosa accade in presenza di potenziali attrattivi generici.

e imponiamo le condizioni di continuità in $\pm L$ per ψ e ψ'

$$\psi_2(\pm L) = \psi_3(\pm L) \quad , \quad \psi'_2(\pm L) = \psi'_3(\pm L)$$

I conti che scaturiscono da queste condizioni sono piuttosto pesanti e quindi li omettiamo in questa trattazione. Citiamo tuttavia i risultati per il calcolo dei coefficienti di riflessione e trasmissione

$$T = \left(1 + \frac{V_0^2 \sin^2 2qL}{4E(E + V_0)} \right)^{-1} \quad , \quad R = \left(1 + \frac{4E(E + V_0)}{V_0^2 \sin^2 2qL} \right)^{-1}$$

Ovviamente $T + R = 1$. Si noti che quando $\sin 2qL = 0$, cioè per

$$q = q_n = \frac{n\pi}{2L}$$

il coefficiente di trasmissione diventa pari a 1 e non c'è riflessione. Per questi valori dell'impulso dell'onda incidente, essa viene totalmente trasmessa e non c'è per niente onda riflessa. Le energie corrispondenti a questi stati a trasmissione totale sono

$$E_n = \frac{\hbar^2 q_n^2}{2m} - V_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} - V_0$$

e costituiscono, in un certo senso, una continuazione dei livelli discreti della buca nella regione delle energie continue. Ad essi ci si riferisce talvolta come ai *livelli virtuali* della buca e i corrispondenti stati vengono detti *stati virtuali*.

4.5 Barriera di potenziale: l'effetto tunnel

Studiamo ora un problema analogo a quello della buca rettangolare, ma in un certo senso ad essa opposto: il problema della barriera finita di potenziale, ovvero di un potenziale (fig.4.7)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } |x| > L \\ V_0 & \text{per } |x| \leq L \end{cases}$$

con $V_0 > 0$. Ovviamente in questo problema non ci aspettiamo stati legati e lo

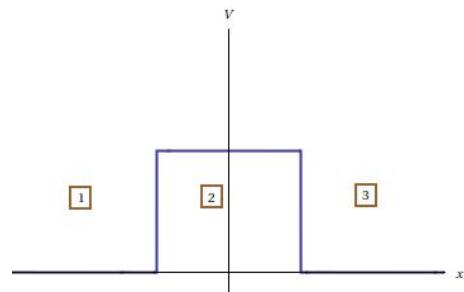


Figura 4.7: *Barriera di potenziale rettangolare*

scopo è quello di calcolare i coefficienti di riflessione e trasmissione per onde incidenti.

Classicamente ci attendiamo che una particella proveniente da $x = -\infty$ può procedere verso $x = +\infty$ solo se la sua energia è $E > V_0$. In caso contrario la particella rimbalza contro la barriera di potenziale e viene riflessa verso $-\infty$. Ci chiediamo quale sia il comportamento quantistico di questo sistema. Nel caso $E > V_0$ non ci attendiamo grosse novità rispetto alle soluzioni del continuo della buca rettangolare: esisterà un fenomeno di trasmissione e riflessione parziale delle onde. Il caso interessante qui è invece quello, che andremo a studiare in dettaglio, di $0 < E < V_0$, cioè di quelle energie che classicamente non permetterebbero alla particella proveniente dalla regione [1] di procedere nella regione [3].

Per $E < V_0$ l'equazione di Schrödinger diventa

$$\begin{aligned} \text{regioni [1] e [3]} &\rightarrow \psi'' + k^2\psi = 0 \\ \text{regione [2]} &\rightarrow \psi'' - \eta^2\psi = 0 \end{aligned}$$

con

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \eta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

Le soluzioni sono dunque funzioni oscillanti nelle regioni [1] e [3] e come nei casi precedenti prendiamo l'onda incidente proveniente da $-\infty$. Nella regione [2] avremo invece soluzioni esponenziali smorzate. La soluzione che ci interessa è dunque

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{nella regione [1]} \\ Ce^{\eta x} + De^{-\eta x} & \text{nella regione [2]} \\ Fe^{ikx} & \text{nella regione [3]} \end{cases}$$

e la sua derivata prima

$$\psi'(x) = \begin{cases} ik(Ae^{ikx} - Be^{-ikx}) & \text{nella regione [1]} \\ \eta(Ce^{\eta x} - De^{-\eta x}) & \text{nella regione [2]} \\ ikFe^{ikx} & \text{nella regione [3]} \end{cases}$$

Imponendo la continuità di ψ e ψ' in $x = L$ troviamo

$$\begin{aligned} Ce^{\eta L} + De^{-\eta L} &= Fe^{ikL} \\ \eta(Ce^{\eta L} - De^{-\eta L}) &= ikFe^{ikL} \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} C &= \frac{F}{2} \left(1 + \frac{ik}{\eta} \right) e^{(ik-\eta)L} \\ D &= \frac{F}{2} \left(1 - \frac{ik}{\eta} \right) e^{(ik+\eta)L} \end{aligned}$$

mentre la continuità in $-L$ fornisce

$$\begin{aligned} Ae^{-ikL} + Be^{ikL} &= Ce^{-\eta L} + De^{\eta L} \\ ik(Ae^{-ikL} - Be^{ikL}) &= \eta(Ce^{-\eta L} - De^{\eta L}) \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} A &= \frac{C}{2} \left(1 + \frac{ik}{\eta} \right) e^{(ik-\eta)L} + \frac{D}{2} \left(1 - \frac{ik}{\eta} \right) e^{(ik+\eta)L} \\ B &= \frac{C}{2} \left(1 - \frac{ik}{\eta} \right) e^{(-ik-\eta)L} + \frac{D}{2} \left(1 + \frac{ik}{\eta} \right) e^{(-ik+\eta)L} \end{aligned}$$

Sostituendo poi a C e D in queste ultime espressioni i loro valori ottenuti dalla continuità in L si ottiene

$$\begin{aligned} A &= \frac{F}{4ik\eta} e^{2ikL} [(\eta + ik)^2 e^{-2\eta L} - (\eta - ik)^2 e^{2\eta L}] \\ B &= \frac{F}{2ik\eta} (\eta^2 + k^2) \sinh 2\eta L \end{aligned}$$

È ora possibile calcolare il modulo quadro di A e B

$$\begin{aligned} |A|^2 &= \frac{|F|^2}{4\sigma^2} [4\sigma^2 + (1 + \sigma^2)^2 \sinh^2 2\eta L] \\ |B|^2 &= \frac{|F|^2}{4\sigma^2} (1 + \sigma^2)^2 \sinh^2 2\eta L \end{aligned}$$

in cui si è posto

$$\sigma^2 = \frac{\eta^2}{k^2} = \frac{V_0 - E}{E}$$

Da qui è immediato trovare i coefficienti di riflessione e trasmissione

$$\begin{aligned} R &= \frac{(1 + \sigma^2)^2 \sinh 2\eta L}{4\sigma^2 + (1 + \sigma^2)^2 \sinh^2 2\eta L} \\ T &= \frac{4\sigma^2}{4\sigma^2 + (1 + \sigma^2)^2 \sinh^2 2\eta L} \end{aligned}$$

Come al solito, $R + T = 1$.

Il risultato qui ottenuto è sorprendente e importantissimo. Contrariamente alla fisica classica, la particella in MQ può passare attraverso la barriera di potenziale anche se la sua energia non sarebbe sufficiente a superarla! Il coefficiente di trasmissione è molto sensibile al valore di

$$\eta L = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} L$$

che lega insieme i valori fisici in gioco, cioè la massa m della particella, il dislivello di energia $V_0 - E$, la larghezza $2L$ della barriera e la costante di Planck \hbar .

Un banale conto con quantità macroscopiche mostra quale sia l'effettiva incidenza del coefficiente di trasmissione nei fenomeni della fisica quotidiana. Prendiamo per esempio

- $m \sim 10^6 \text{g}$ = massa di una automobile
- $2L \sim 100\text{m} = 10^5 \text{cm}$ = larghezza e $a = 50\text{m} = 5 \cdot 10^3 \text{cm}$ = altezza di una collina che schematizziamo come una barriera di potenziale gravitazionale rettangolare, perciò con $V_0 = mga = 981 \cdot 5 \cdot 10^9 \text{g} \cdot \text{cm}^2/\text{s} \sim 5 \cdot 10^{12} \text{erg}$.
- $E = \frac{1}{2}mv^2 \sim 5 \cdot 10^{12} \text{erg}$ di energia cinetica dell'auto che si suppone viaggiare a $100\text{Km/h} \sim 3 \cdot 10^3 \text{cm/s}$, quindi dello stesso ordine di grandezza del potenziale. Supponiamo che l'auto arrivi quasi in cima alla collina ma non riesca a superarla per un'inezia, diciamo $V_0 - E \sim 1 \text{ erg}$.

ricordando $\hbar \sim 10^{-34} \text{J s}$ e inserendo i dati nella formula per T si ottiene

$$T \sim 10^{-6 \cdot 10^{33}}$$

dunque la totale impossibilità pratica che una automobile riesca a superare la collina sebbene le manchi solo una quantità risibile (1 erg) di energia.

Invece se si inseriscono dati tipici di un sistema quantistico, per esempio di un elettrone, cioè

- massa $m \sim 10^{-27} \text{g}$
- larghezza della buca di dimensioni atomiche $\sim 10^{-8} \text{cm}$
- potenziali dell'ordine di $\sim 10 \text{eV}$, come quelli di ionizzazione atomici, con per esempio $V_0 - E \sim 1 \text{eV}$

la probabilità che la particella attraversi la barriera è

$$T \approx \frac{2}{3}$$

La probabilità che ha un elettrone di superare la barriera, sebbene la sua energia sia di 1/10 inferiore a quella necessaria per superare classicamente la barriera, risulta in questo caso doppia della probabilità che esso sia riflesso.

Questo fenomeno, noto come **effetto tunnel** è forse a tutt'oggi il più sfruttato della MQ in applicazioni tecnologiche. Esso sta infatti alla base di applicazioni nel campo dell'elettronica che sono venute a far parte della nostra vita quotidiana, come la realizzazione di componenti elettronici quali per esempio i *diodi*. Che ci sia della MQ dentro ogni nostro computer, televisore o telefonino è uno dei grandi trionfi di questa difficile ma utilissima teoria.

4.6 Oscillatore armonico

L'oscillatore armonico è il moto unidimensionale di un punto materiale di massa m in un potenziale della forma

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

e quindi soggetta a una forza descritta dalla legge di Hooke delle forze elastiche

$$F = -\frac{dV}{dx} = -kx$$

e infatti nacque come modello per lo studio di molle e pendoli.

Il moto classico, descritto dall'equazione di Newton

$$m\ddot{x} + kx = 0$$

è noto corrispondere a un andamento oscillatorio

$$x(t) = A \sin(\omega t + \beta)$$

di frequenza

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

e ampiezza A legata all'energia totale E del sistema

$$A = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

Esso riveste grande importanza in meccanica classica a causa del fatto che qualunque moto di un sistema lagrangiano nell'intorno di una posizione di equilibrio stabile è approssimabile proprio da un oscillatore armonico. È dunque naturale domandarsi come questo sistema si comporti in presenza della quantizzazione.

L'oscillatore armonico quantitativo riveste una importanza ancora maggiore di quello classico. Esso è infatti alla base di una enorme quantità di problemi quantitativi. Basti pensare a tutte le "piccole vibrazioni" attorno a posizioni di equilibrio stabile che si possono avere in MQ: atomi che si muovono attorno alla loro posizione di equilibrio in molecole (per esempio le vibrazioni relative dei due nuclei della molecola H_2) oppure degli atomi attorno alla loro posizione di equilibrio in un cristallo (fononi).

Il formalismo degli operatori di innalzamento e abbassamento, che nasce nella trattazione operatoriale dell'oscillatore armonico, ha aperto la strada alla trattazione operatoriale di moltissimi sistemi, portando alla fondazione della Teoria dei campi quantitativi, che è la base di spiegazione di tutti i fenomeni di fisica particolare oggi noti e sperimentabili.

Insomma, siamo di fronte al primo vero modello quantitativo di ampio respiro che si possa risolvere esattamente in MQ.

L'hamiltoniana dell'oscillatore armonico unidimensionale è dunque

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

oppure, in forma realizzata sullo spazio delle coordinate

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Si tratta di una hamiltoniana pari e perciò le sue soluzioni sono pari o dispari. Esse dovranno annullarsi all'infinito ove il potenziale diverge e pertanto proibisce la presenza della particella. Ci aspettiamo dunque che gli stati dell'oscillatore armonico siano tutti legati e quindi non degeneri e discreti. Inoltre, per il teorema del minimo, gli autovalori dell'hamiltoniana saranno tutti positivi.

Ci sono almeno due modi di studiare la quantizzazione di un oscillatore armonico. Data la loro rilevanza li esamineremo entrambi.

4.6.1 Metodo algebrico

Il primo metodo è di importanza cruciale per gli sviluppi relativi alla teoria dei campi e a buona parte della fisica moderna e fa uso degli operatori e stati astratti nello spazio di Hilbert.

Consideriamo dunque l'equazione agli autovalori

$$H|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle$$

dove $|\nu\rangle$ saranno gli autovettori, che sappiamo già essere in numero discreto e non degeneri (dunque non c'è bisogno di altro numero quantico all'infuori di E_ν per identificarli univocamente). Essi saranno, per note proprietà degli operatori hermitiani tutti ortogonali tra loro e li supporremo ortonormalizzati

$$\langle \nu | \nu' \rangle = \delta_{\nu, \nu'}$$

È conveniente introdurre nuovi operatori adimensionali

$$\tilde{p} = \frac{p}{\sqrt{m\hbar\omega}} \quad , \quad \tilde{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$$

per i quali le relazioni di commutazione canoniche $[x, p] = i\hbar$ diventano

$$[\tilde{x}, \tilde{p}] = i$$

e l'hamiltoniana può essere posta nella forma

$$H = \hbar\omega\tilde{H}$$

con

$$\tilde{H} = \frac{1}{2}(\tilde{p}^2 + \tilde{x}^2)$$

e l'equazione agli autovalori diventa

$$\tilde{H}|\nu\rangle = \varepsilon_\nu|\nu\rangle$$

con $E_\nu = \hbar\omega\varepsilon_\nu$.

Si definiscano ora gli operatori (non hermitiani)

$$a = \frac{\tilde{x} + i\tilde{p}}{\sqrt{2}} \quad , \quad a^\dagger = \frac{\tilde{x} - i\tilde{p}}{\sqrt{2}i}$$

o, in forma inversa

$$\tilde{x} = \frac{a^\dagger + a}{\sqrt{2}} \quad , \quad \tilde{p} = \frac{a^\dagger - a}{\sqrt{2}i}$$

Un semplice calcolo mostra che

$$[a, a^\dagger] = 1$$

Inoltre possiamo calcolare $a^\dagger a$

$$a^\dagger a = \frac{1}{2}(\tilde{x} - i\tilde{p})(\tilde{x} + i\tilde{p}) = \frac{1}{2}(\tilde{x}^2 + i[\tilde{x}, \tilde{p}] + \tilde{p}^2) = \tilde{H} - \frac{1}{2}$$

perciò possiamo riscrivere l'hamiltoniana adimensionale semplicemente in termini di questi operatori come

$$\tilde{H} = a^\dagger a + \frac{1}{2}$$

Introduciamo ora l'ulteriore operatore hermitiano

$$N = a^\dagger a$$

con il quale l'hamiltoniana diventa semplicemente

$$\tilde{H} = N + \frac{1}{2}$$

N commuta ovviamente con \tilde{H} . I commutatori di N con a e a^\dagger sono particolarmente interessanti

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

Consideriamo l'equazione agli autovalori per N . Poiché esso commuta con l'hamiltoniana, può essere diagonalizzato simultaneamente ad essa e ha gli stessi autovettori

$$N|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$$

e una volta trovati gli autovalori di N quelli dell'hamiltoniana sono

$$\varepsilon_\nu = \nu + \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Per risolvere l'equazione agli autovalori e determinare lo spettro di \hat{N} si procede con un insieme di osservazioni che conduce necessariamente al risultato:

1. Lo spettro v è tutto positivo o al più nullo. Infatti

$$\nu = \langle \nu | N | \nu \rangle = \langle \nu | a^\dagger a | \nu \rangle$$

ma, detto $|\psi\rangle = a|\nu\rangle$ questo coincide con la norma quadrata $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$ e quindi

$$\nu \geq 0$$

2. In particolare, detto $|0\rangle$ un eventuale autovettore di \mathbf{N} per $\nu_0 = 0$

$$\mathbf{N}|0\rangle = 0|0\rangle = 0$$

(da non confondersi col vettore nullo) avremo che $a|0\rangle = 0$. Infatti

$$\|a|0\rangle\|^2 = \langle 0|a^\dagger a|0\rangle = \langle 0|\mathbf{N}|0\rangle = 0$$

e l'unico vettore in \mathcal{H} a norma nulla è il vettore nullo. Viceversa, sia $|\phi\rangle$ un vettore tale che $a|\phi\rangle = 0$. Moltiplicando a sinistra per a^\dagger avremo $a^\dagger a|\phi\rangle = \mathbf{N}|\phi\rangle = 0$ e perciò $|\phi\rangle$ è autovettore di \mathbf{N} con autovalore 0: $|\phi\rangle \propto |0\rangle$.

3. Lo stato $a|\nu\rangle$ appartiene all'autospazio di $\nu - 1$. Infatti consideriamo l'azione di \mathbf{N} su $|\psi\rangle = a|\nu\rangle$, utilizzando il commutatore $[\mathbf{N}, a] = -a$

$$\mathbf{N}|\psi\rangle = \mathbf{N}a|\nu\rangle = a\mathbf{N}|\nu\rangle - a|\nu\rangle = (\nu - 1)|\psi\rangle$$

Dunque, poiché ci aspettiamo che gli autostati dell'oscillatore armonico siano non degeneri, avremo necessariamente

$$a|\nu\rangle \propto |\nu - 1\rangle$$

Supponendo che sia $|\nu\rangle$ che $|\nu - 1\rangle$ siano normalizzati, avremo che

$$\|a|\nu\rangle\| = \sqrt{\langle \nu | a^\dagger a | \nu \rangle} = \sqrt{\langle \nu | \mathbf{N} | \nu \rangle} = \sqrt{\nu}$$

e dunque

$$a|\nu\rangle = \sqrt{\nu}|\nu - 1\rangle$$

4. Analogamente, $|\chi\rangle = a^\dagger|\nu\rangle$ appartiene all'autospazio di $\nu + 1$

$$\mathbf{N}|\chi\rangle = \mathbf{N}a^\dagger|\nu\rangle = a^\dagger\mathbf{N}|\nu\rangle + a^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)|\chi\rangle$$

e quindi

$$a^\dagger|\nu\rangle \propto |\nu + 1\rangle$$

Calcolando la norma

$$\|a^\dagger|\nu\rangle\| = \sqrt{\langle \nu | a a^\dagger | \nu \rangle} = \sqrt{\langle \nu | a^\dagger a | \nu \rangle + \langle \nu | \nu \rangle} = \sqrt{\nu + 1}$$

perveniamo in questo caso a

$$a^\dagger|\nu\rangle = \sqrt{\nu + 1}|\nu + 1\rangle$$

5. Supponiamo per assurdo che esista un autovalore ν di \mathbf{N} non intero

$$\mathbf{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$$

Chiamiamo n la parte intera di ν : $\lfloor \nu \rfloor = n$. Applicando \mathbf{a} ottengo un vettore proporzionale a $|\nu - 1\rangle$, che avrà autovalore $\nu - 1$ e così via, dopo n applicazioni

$$\mathbf{a}^n|\nu\rangle \propto |\nu - n\rangle$$

Ora se applico nuovamente \mathbf{a} a questo vettore, ottengo un vettore proporzionale a un autovettore con autovalore negativo, il che è escluso poiché deve essere $\nu \geq 0$. Dunque abbiamo dimostrato per assurdo che lo spettro di \mathbf{N} è costituito da interi non negativi.

6. Se \mathbf{N} non è l'operatore nullo, avrà allora almeno un autovalore intero n diverso da 0. Prendendo questo e applicando ripetutamente \mathbf{a} , si generano nuovi stati proporzionali ad autovettori di \mathbf{N} con autovalori $n-1, n-2, \dots$ fino ad arrivare a 0, sul quale una ulteriore applicazione di \mathbf{a} crea il vettore nullo e quindi tronca la sequenza. Dunque l'autovettore $|0\rangle$ esiste ed è quello con autovalore di \mathbf{N} più basso possibile. Ripartendo ora da $|0\rangle$ con applicazioni ripetute di \mathbf{a}^\dagger possiamo ricostruire l'intero spettro di \mathbf{N} che è evidentemente costituito da tutti gli interi n . Gli autospazi corrispondenti a tali autovalori n , che indicheremo con $|n\rangle$, sono tutti non-degeneri, perciò la soluzione dell'equazione agli autovalori di \mathbf{N} è

$$\mathbf{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad \text{con} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Ora che abbiamo stabilito lo spettro di \mathbf{N} è banale tornare all'originale problema dello spettro dell'hamiltoniana

$$\mathbf{H} = \hbar\omega \left(\mathbf{N} + \frac{1}{2} \right)$$

e affermare che gli autovalori possibili per l'hamiltoniana sono

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

Lo stato fondamentale $|0\rangle$ (detto spesso stato di **vuoto**, per un motivo che sarà chiaro tra breve) ha dunque una energia non nulla, che sarà chiamata **energia del vuoto**

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

il che potrebbe sembrare sorprendente dal punto di vista classico, ma non se si tiene conto del principio di indeterminazione: una particella con energia 0 sarebbe infatti costretta a giacere esattamente sul minimo di potenziale $x = 0$, dunque avrebbe una posizione perfettamente stabilita e non dovrebbe presentare alcuna vibrazione, quindi dovrebbe avere energia cinetica e velocità nulla. Il suo impulso dunque sarebbe anch'esso ben definito $p = 0$, il che contraddice in principio di indeterminazione, che si salva invece proprio grazie all'esistenza di una energia non nulla per lo stato fondamentale.

Dalla formula per gli autovalori è immediato rendersi conto che gli stati successivi a $|0\rangle$ sono tutti tra loro separati per l'aggiunta di un quanto di energia $\hbar\omega$. Da qui il nome a prima vista curioso di **operatore di creazione** per a^\dagger , che innalza dallo stato $|n\rangle$ allo stato $|n+1\rangle$, ovvero "crea" un quanto $\hbar\omega$ da aggiungere all'energia di $|n\rangle$ per ottenere quella di $|n+1\rangle$.

Analogamente l'operatore a "toglie" un quanto $\hbar\omega$ a uno stato $|n\rangle$ per ottenere l'energia dello stato $|n-1\rangle$ e per questo motivo viene chiamato **operatore di distruzione**.

L'operatore $N = a^\dagger a$ applicato a uno stato $|n\rangle$ ci dice il numero n di quanti $\hbar\omega$ che esso contiene in aggiunta all'energia del vuoto. Seguendo Planck, possiamo pensare a questi quanti come a particelle create dall'operatore a^\dagger a partire da uno stato fondamentale che ne contiene 0 e che per questo motivo viene chiamato "vuoto" (sebbene abbia una energia residua per non violare il principio di indeterminazione, appunto l'energia del vuoto). All'operatore N viene spesso dato il nome di **operatore numero di quanti**.

4.6.2 Metodo analitico

Scriviamo l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo nello spazio delle coordinate

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi = E\psi$$

Conviene introdurre, analogamente a quanto fatto nel metodo algebrico, una opportuna variabile adimensionale

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

e introdurre la costante $\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$, anch'essa adimensionale, con il che l'equazione diventa

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (\xi^2 - \varepsilon)\psi \quad (4.4)$$

Questa equazione non è fuchsiana a causa della singolarità essenziale all'infinito. Tuttavia possiamo studiare meglio questo comportamento all'infinito considerando l'equazione asintotica in cui ξ è considerato molto grande cosicché ε possa essere trascurato rispetto a ξ^2

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} \approx \xi^2 \psi \quad (4.5)$$

Proviamo a scrivere la soluzione asintotica come

$$\psi(\xi) \approx Ae^{a\xi^2}\xi^\rho [1 + O(\xi^{-1})]$$

Calcolando le derivate

$$\begin{aligned} \psi' &= 2Aa\xi e^{a\xi^2}\xi^\rho [1 + O(\xi^{-1})] \\ \psi'' &= A(2a + (2a\xi)^2)e^{a\xi^2}\xi^\rho [1 + O(\xi^{-1})] = (2a + (2a\xi)^2)\psi \end{aligned}$$

e inserendo nella (4.5), otteniamo

$$2a + 4a^2\xi^2 = \xi^2$$

da cui la condizione (si ricordi che siamo sempre in regime $\xi \rightarrow \infty$ e quindi il termine $2a$ è trascurabile rispetto agli altri due)

$$4a^2 = 1$$

che determina $a = \pm 1/2$, mentre A resta come costante arbitraria. Quindi la soluzione generale della (4.5) è

$$\psi \approx Ae^{-\frac{\xi^2}{2}} + Be^{\frac{\xi^2}{2}}$$

La soluzione $\psi = e^{\xi^2/2}$ non è accettabile perché diverge all'infinito, mentre noi vogliamo funzioni d'onda che si annullino all'infinito per descrivere stati legati. Perciò assumiamo che asintoticamente la soluzione sia del tipo

$$\psi \approx Ae^{-\xi^2/2}$$

e che quindi la soluzione dell'equazione completa (4.4) sia

$$\psi(\xi) = Ae^{-\xi^2/2}H(\xi)$$

con $H(\xi)$ che ha l'andamento asintotico

$$H(\xi) \approx \xi^\rho [1 + O(\xi^{-1})] \quad (4.6)$$

Tenendo presente che

$$\begin{aligned}\psi'(\xi) &= A(-\xi H + H')e^{-\xi^2/2} \\ \psi''(\xi) &= A(\xi^2 H - 2\xi H' - H + H'')e^{-\xi^2/2}\end{aligned}$$

sostituendo nella (4.4) si ottiene l'equazione per $H(\xi)$

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + (\varepsilon - 1)H = 0 \quad (4.7)$$

Di questa dobbiamo cercare soluzioni che si comportino, per $\xi \rightarrow \infty$, secondo la (4.6).

La (4.7) è una equazione regolare in $\xi = 0$, così come in qualunque altro punto finito del piano complesso. Quindi può essere rappresentata, attorno a $\xi = 0$, da una serie di potenze avente raggio di convergenza infinito

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$$

L'andamento asintotico di $H(\xi)$ può quindi essere di tipo potenza solo se la serie si tronca a un polinomio

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k \underset{\xi \rightarrow \infty}{\sim} a_n \xi^n + O(\xi^{n-1})$$

ovvero $\rho = n = 1, 2, 3, \dots$. Sostituendo questo comportamento asintotico di H nella (4.7) e tenendo conto solo dei termini dominanti, otteniamo la condizione

$$(-2n + \varepsilon - 1)\xi^n + O(\xi^{n-1}) = 0$$

da cui $\varepsilon = 2n + 1$, che, ritradotto nei parametri dell'oscillatore armonico fornisce

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

L'equazione (4.7) si riscrive dunque

$$H'' - 2\xi H' + 2nH = 0$$

Nell'appendice ?? questa equazione compare come l'equazione le cui soluzioni polinomiali sono i polinomi ortogonali di Hermite $H_n(\xi)$. Dunque, oltre ad aver rivisto

la quantizzazione degli stati dell'oscillatore armonico, siamo ora in grado di scrivere esplicitamente le funzioni d'onda stazionarie

$$\psi_n(\xi) = Ae^{-\xi^2/2}H_n(\xi)$$

Esse sono ovviamente ortogonali, grazie all'ortogonalità generalizzata dei polinomi di Hermite

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi)H_{n'}(\xi)e^{-\xi^2}d\xi = \sqrt{\pi}2^n n! \delta_{n,n'}$$

nella quale compare proprio il fattore $e^{-\xi^2}$ necessario per tener conto della parte esponenziale della ψ_n in modo da ottenere

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi)\psi_{n'}(\xi)d\xi = N_n \delta_{n,n'}$$

dove N_n sarà la normalizzazione di ψ_n da calcolare. Ripristinati gli originari parametri fisici e variabili dell'oscillatore armonico e calcolata N_n potremo esprimere la funzione d'onda stazionaria dell'autostato n -simo di energia $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ come

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)}$$

Grazie a questa formula è possibile calcolare i valori medi delle grandezze più significative $\langle x \rangle, \langle p \rangle$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x\psi_n(x)^2dx \quad , \quad \langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x) \frac{d}{dx} \psi_{n'}(x) dx$$

ecc... Questo compito è lasciato al lettore come esercizio (per fare il conto conviene sempre passare dalle x alle ξ e poi sfruttare le regole di ortogonalità e le proprietà dei polinomi di Hermite).

5.3 Operatore momento angolare

L'operatore momento angolare è definito come

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} = -i\hbar \mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla}$$

quindi è importante conoscere le componenti in coordinate polari dell'operatore $\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla}$, che possono essere espresse come

$$(\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla})_i = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k}$$

Applicando dunque ciò alle componenti di $\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla}$ e riscrivendole pazientemente in coordinate sferiche, otteniamo

$$\begin{aligned} (\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla})_1 &= x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} = -\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \\ (\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla})_2 &= x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_3} = \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \\ (\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla})_3 &= x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned}$$

L'operatore $(\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla})^2$ è pure molto importante nella teoria dei momenti angolari, poiché ci fornisce l'operatore quadrato del momento angolare

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 (\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla})^2$$

La sua espressione in coordinate polari si ottiene dalla somma dei quadrati degli operatori qui sopra ottenuti

$$(\mathbf{x} \times \boldsymbol{\nabla})^2 = \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

ovvero

$$\boxed{\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)}$$

Infine il quadrato dell'impulso $\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \boldsymbol{\nabla}^2$ è legato al **laplaciano**

$$\boldsymbol{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$$

che, in coordinate polari, si scrive

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(\mathbf{x} \times \nabla)^2}{r^2}\end{aligned}\quad (5.1)$$

e da ciò segue l'importante relazione

$$\boxed{\mathbf{p}^2 = \mathbf{p}_r^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}} \quad (5.2)$$

5.3.1 Operatore \mathbf{L}_3 : spettro e autofunzioni

Passando a coordinate polari, vediamo quale può essere la quantizzazione della componente \mathbf{L}_3 del momento angolare. Scegliamo \mathbf{L}_3 solo per semplicità di calcolo, vista la forma particolarmente facile in coordinate polari

$$\mathbf{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

ma gli stessi risultati valgono per qualsiasi componente.

Ora, l'equazione agli autovalori per \mathbf{L}_3 è

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \phi} = l_3 \psi$$

la cui soluzione immediata è

$$\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} l_3 \phi}$$

Dal punto di vista fisico, la variabile ϕ è un angolo, che va da 0 a 2π e quindi le autofunzioni di \mathbf{L}_3 devono essere funzioni periodiche di tale variabile

$$\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$$

Tale condizione impone allora

$$\frac{2\pi l_3}{\hbar} = 2\pi m$$

con m intero. Gli autovalori di \mathbf{L}_3 sono perciò dati da

$$l_3 = m\hbar \quad , \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

e lo spettro di \mathbf{L}_3 è discreto e non degenere. La normalizzazione delle funzioni d'onda è banale e si ottiene, per le autofunzioni ortonormalizzate

$$\psi_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

5.3.2 Operatore L^2

L'operatore L^2 in coordinate polari si scrive come

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$$

e la sua equazione agli autovalori è

$$L^2\psi(\theta, \phi) = \lambda\psi(\theta, \phi)$$

Le soluzioni devono avere la proprietà di essere periodiche in ϕ e comunque essere funzioni limitate

$$\begin{aligned}\psi(\theta, \phi + 2\pi) &= \psi(\theta, \phi) \\ |\psi(\theta, \phi)| &< M\end{aligned}$$

nell'insieme di variabilità delle coordinate, che è $0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Cerchiamo soluzioni fattorizzate

$$\psi(\theta, \phi) = u(\theta)f(\phi)$$

con

$$\begin{aligned}f(\phi + 2\pi) &= f(\phi) \\ |u(\theta)| &< M\end{aligned}$$

Pertanto l'equazione agli autovalori diventa

$$\sin^2\theta \frac{1}{u} \frac{d^2u}{d\theta^2} + \cos\theta \sin\theta \frac{1}{u} \frac{du}{d\theta} + \frac{\lambda}{\hbar^2} \sin^2\theta = -\frac{1}{f} \frac{d^2f}{d\phi^2}$$

Il membro a sinistra dipende solo da θ , mentre quello di destra solo da ϕ . Il solo modo perché siano uguali al variare indipendente di θ e ϕ è di richiedere che entrambi siano uguali a una costante m^2 . Il membro di destra allora diventa

$$\frac{d^2f}{d\phi^2} + m^2f = 0$$

che si integra subito

$$f(\phi) = Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi}$$

La condizione di periodicità impone

$$e^{\pm 2\pi im} = 1$$

che può essere soddisfatta solo se m è un intero

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

e quindi

$$f(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

cioè abbiamo, per la parte in ϕ , le stesse funzioni d'onda di L_3 , come deve essere perché i due operatori comutano e quindi ammettono una stessa base di autofunzioni ortonormali. Rimane la parte in θ , per la quale l'equazione differenziale diventa

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + \cot\theta \frac{du}{d\theta} + \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) u = 0$$

Per risolverla, poniamo $x = \cos\theta$. x è dunque una variabile compresa tra -1 e 1 .

Poiché

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta} &= \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin\theta \frac{d}{dx} \\ \frac{d^2}{d\theta^2} &= \sin^2\theta \frac{d^2}{dx^2} - \cos\theta \frac{d}{dx} \end{aligned}$$

e posto $\lambda/\hbar^2 = l(l+1)$, con l per ora parametro arbitrario reale, l'equazione si trasforma nella cosiddetta *equazione di Legendre*

$$(1-x^2) \frac{d^2u}{dx^2} - 2x \frac{du}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) u = 0$$

Riscritta nella forma *standard*

$$u'' + p(x)u' + q(x)u = 0 \quad (5.3)$$

con

$$p(x) = -\frac{2x}{1-x^2}, \quad q(x) = \frac{l(l+1)(1-x^2)-m^2}{(1-x^2)^2}$$

vediamo di risolverla usando il metodo illustrato nel capitolo sulle equazioni differenziali delle dispense di Metodi Matematici. Si vede innanzitutto che i suoi coefficienti $p(x)$ e $q(x)$ presentano poli del primo e secondo ordine rispettivamente in $x = \pm 1$. Cominciamo col vedere come si comportano le soluzioni nell'intorno del punto $x = 1$. I coefficienti dei termini singolari sono $p_0 = 1$ e $q_0 = -m^2/4$. L'equazione indiciale è pertanto

$$\rho^2 - \frac{m^2}{4} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho_{1,2} = \pm \frac{m}{2}$$

e i due esponenti caratteristici differiscono per un intero. Le due soluzioni linearmente indipendenti si possono scrivere come

$$\begin{aligned} u_1(x) &= (1-x)^{\frac{m}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x-1)^n \\ u_2(x) &= au_1(x) \log(x-1) + (1-x)^{-\frac{m}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} d_n (x-1)^n \end{aligned}$$

La seconda soluzione non è però accettabile per noi, perché presenta una singolarità logaritmica in $x = 1$ ed è a più valori nel piano complesso, appunto per la presenza del logaritmo. Dunque assumiamo come *ansatz* per la soluzione la $u_1(x)$ e sostituiamola nell'eq.(5.3). Come illustrato nel caso generale nell'app.??, questa soluzione porta a una relazione di ricorrenza.

Consideriamo innanzitutto per semplicità il caso $m = 0$, per il quale la relazione di ricorrenza è

$$c_n[(n(n+1) - l(l+1)] + 2(n+1)^2 c_{n+1} = 0$$

da cui

$$c_{n+1} = \frac{l(l+1) - n(n+1)}{2(n+1)^2} c_n = -\frac{(n-l)(n+l+1)}{2(n+1)^2} c_n$$

Ovviamente c_0 è arbitrario e lo fisseremo come $c_0 = 1$. Una iterazione della formula dei coefficienti fornisce

$$\begin{aligned} c_0 &= 1 \\ c_1 &= -\frac{(-l)(l+1)}{2 \cdot 1^2} \\ c_2 &= -\frac{(1-l)(l+2)}{2 \cdot 2^2} c_1 = \frac{(1-l)(l+2)}{2 \cdot 2^2} \frac{(-l)(l+1)}{2 \cdot 1^2} \\ c_3 &= -\frac{(2-l)(l+3)}{2 \cdot 3^2} c_2 = -\frac{(2-l)(l+3)}{2 \cdot 3^2} \frac{(1-l)(l+2)}{2 \cdot 2^2} \frac{(-l)(l+1)}{2 \cdot 1^2} \\ &\dots \\ c_n &= (-1)^n \frac{-l(l+1)}{2 \cdot 1^2} \frac{(-l+1)(l+2)}{2 \cdot 2^2} \dots \frac{(-l+n-1)(l+n)}{2n^2} \end{aligned}$$

Introdotto il *simbolo di Pochhammer* (vedi le dispense di Metodi Matematici)

$$(a)_n = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} = (a+n-1)(a+n-2)\dots(a+1)a$$

i coefficienti c_n si possono scrivere come

$$c_n = (-1)^n \frac{(-l)_n(l+1)_n}{2^n n!^2}$$

e quindi la soluzione per $m = 0$ può essere presentata come

$$u(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-l)_n(l+1)_n}{n!^2} \left(\frac{1-x}{2}\right)^n$$

La soluzione così determinata è regolare in $x = 1$

$$u(1) = 0$$

ma ha una singolarità in $x = -1$ dove la serie diverge. Questo a meno che la serie si tronchi, il che succede per l intero positivo o nullo, valore per cui

$$(-l)_n = 0 \quad \text{se} \quad n > l$$

in quanto per $n > l$ esiste sempre almeno un fattore in $(-l)_n$ che si annulla, portando così all'annullarsi di tutti i coefficienti c_n con $n > l$. La soluzione $u(x)$ diventa in questo caso un polinomio di grado l , che come si può vedere nell'appendice ??, si può identificare con un *polinomio di Legendre* $P_l(x)$.

Per m generico i calcoli sono un po' più tediosi, ma sostanzialmente identici e portano alla seguente espressione finale per la soluzione (qui esponiamo quella per $m \geq 0$)

$$u(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-l+m)_n(l+1+m)_n}{(1+m)_n} \frac{1}{n!} \left(\frac{1-x}{2}\right)^n$$

La stessa condizione di prima che il primo simbolo di Pochhammer nella sommatoria debba essere un intero negativo affinché la serie si tronchi garantendo la convergenza in $x = -1$, ora è $-l + m \leq 0$ ovvero

$$l \geq m$$

In questo caso la serie si tronca a un polinomio di grado $l - m$. Concludendo, le soluzioni fisicamente accettabili dell'equazione di Legendre per l, m interi positivi sono

$$u(x) = P_l^m(x) = C_{lm} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{n=0}^{l-m} \frac{(-l+m)_n(l+1+m)_n}{(m+1)_n} \frac{1}{n!} \left(\frac{1-x}{2}\right)^n$$

con $m \leq l$. A queste soluzioni dell'equazione di Legendre regolari in $x = \pm 1$ viene dato il nome di *funzioni associate di Legendre* $P_l^m(x)$. Esse sono legate ai polinomi di Legendre dalla relazione

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

che permette di definirle per tutti gli m tali che $0 \leq m \leq l$. Tuttavia è possibile considerare anche soluzioni dell'equazione di Legendre per $m < 0$, grazie alla simmetria $m \rightarrow -m$ dell'equazione stessa. Le soluzioni per m negativo si potranno ottenere da quelle a m positivo semplicemente grazie alla proprietà di simmetria

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(x) \quad (5.4)$$

Infatti è facile convincersi per sostituzione diretta che se P_l^m è soluzione dell'equazione di Legendre, anche P_l^{-m} definita dalla (5.4) lo è. Quindi è possibile estendere la definizione delle $P_l^m(x)$ a tutto l'insieme di valori interi di m tali che $-l \leq m \leq l$.

Ritorniamo alla determinazione dello spettro di L^2 . La restrizione $l \geq m$, quando si considerino anche valori negativi di m , va letta in realtà come una restrizione sui possibili valori di m a fissato l

$$-l \leq m \leq l$$

l può assumere tutti i valori interi positivi

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

e quindi lo spettro di L^2 è dato da

$$\boxed{\lambda = l(l+1)\hbar^2}$$

A fissato l il parametro m può assumere $2l+1$ diversi valori, perciò diremo che lo spazio di autovettori di L^2 corrispondente all' l -simo autovalore è $2l+1$ volte degenere.

Le autofunzioni

$$\psi_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

dove N_{lm} è una normalizzazione da determinarsi, sono le autofunzioni di L^2 e sono appunto in numero di $2l+1$ in corrispondenza all' l -simo autovalore $l(l+1)\hbar^2$.

Se si fissa la normalizzazione N_{lm} in modo tale che

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{lm}(\theta, \phi)|^2 = 1$$

si ottengono delle autofunzioni ortonormalizzate che indicheremo col simbolo

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

e che vengono dette **armoniche sferiche**. Esse sono contemporaneamente autofunzioni di L^2

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

e autofunzioni di L_3 (infatti la parte in θ si fattorizza e la parte in ϕ è proprio l'autofunzione di L_3 a parte la normalizzazione)

$$L_3 Y_l^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_l^m(\theta, \phi)$$

Non entriamo nel dettaglio del calcolo del fattore di normalizzazione N_{lm} ma diamo il risultato per la generica funzione armonica sferica normalizzata

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l+m} \sin^{2l} \theta e^{im\phi}$$

Le armoniche sferiche, essendo autofunzioni di operatori hermitiani, soddisfano la relazione di ortogonalità

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_l^m(\theta, \phi)^* Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) = \delta_{m,m'} \delta_{l,l'}$$

e quella di completezza

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \phi)^* Y_l^m(\theta', \phi') = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\phi - \phi')$$

Esse ubbidiscono anche alla relazione di simmetria

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_l^m(\theta, \phi)^*$$

che permette di scrivere le Y_l^m con m negativo quando siano note quelle con m positivo.

È noto anche un interessante *teorema di addizione*

$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^m(\theta', \phi')^* = P_l(\cos \gamma)$$

dove $\cos \gamma = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$.

Concludiamo dando l'espressione esplicita delle prime armoniche sferiche

$$\begin{aligned}
Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\
Y_2^0 &= \mp \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
Y_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\
Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}
\end{aligned}$$

Capitolo 7

Algebra dei momenti angolari

Abbiamo avuto modo di apprezzare l'importanza della teoria dei momenti angolari in MQ nella trattazione dei problemi centrali. Ci chiediamo se esista una formulazione alternativa di tipo algebrico che parta definendo gli operatori di momento angolare attraverso le loro parentesi di commutazione e ne deduca le regole di quantizzazione su stati astratti dello spazio di Hilbert. Questa trattazione offre una maggiore generalità e ci porterà alla possibilità di introdurre una più vasta classe di momenti angolari, non tutti connessi al moto spaziale delle particelle, ma a loro proprietà intrinseche. In altre parole introduciamo grazie a questo formalismo il concetto cruciale di **spin** delle particelle.

7.1 Operatori di innalzamento e abbassamento

Si definiscano i due operatori

$$J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$$

tali che $J_{\pm}^{\dagger} = J_{\mp}$. Dalle relazioni di commutazione

$$[J_j, J_k] = i\epsilon_{jkl}J_l$$

si ricavano le regole di commutazione

$$\begin{aligned}[J_+, J_-] &= 2J_3 \\ [J_3, J_{\pm}] &= \pm J_{\pm}\end{aligned}$$

oltre ovviamente, a $[J_{\pm}, J^2] = [J_3, J^2] = 0$.

Chiamiamo $|j, m\rangle$ gli autostati contemporaneamente di J^2 e J_3

$$\begin{aligned} J^2|j, m\rangle &= j(j+1)|j, m\rangle \\ J_3|j, m\rangle &= m|j, m\rangle \end{aligned}$$

che assumiamo essere ortonormalizzati

$$\langle j, m|j', m'\rangle = \delta_{j,j'}\delta_{m,m'}$$

Supponiamo di non sapere nulla sulla quantizzazione di j e m , che per il momento per noi sono solo numeri reali (j deve essere positivo perché ci aspettiamo che la lunghezza quadrata di un vettore, come J^2 , debba essere positiva).

Iniziamo con il ricavare una importante relazione

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_3^2$$

e anche

$$J_+J_- = J_1^2 + J_2^2 + i[J_1, J_2] = J^2 - J_3^2 + J_3 \quad (7.1)$$

$$J_-J_+ = J_1^2 + J_2^2 - i[J_1, J_2] = J^2 - J_3^2 - J_3 \quad (7.2)$$

Investighiamo ora l'azione di J_\pm su un autovettore $|j, m\rangle$

$$J^2 J_+ |j, m\rangle = J_+ J^2 |j, m\rangle = j(j+1) J_+ |j, m\rangle$$

Dunque $J_+ |j, m\rangle$ appartiene allo stesso autospazio j di J^2 cui appartiene $|j, m\rangle$ ed è con esso degenero.

La degenerazione viene risolta da J_3

$$J_3 J_+ |j, m\rangle = J_+ J_3 |j, m\rangle + J_+ |j, m\rangle = (m+1) J_+ |j, m\rangle$$

Quindi $J_+ |j, m\rangle$ appartiene all'autospazio di J_3 con autovalore $m+1$. J_+ è quindi un operatore di innalzamento

$$J_+ |j, m\rangle = N_{j,m}^+ |j, m+1\rangle$$

Analogamente

$$J_- |j, m\rangle = N_{j,m}^- |j, m-1\rangle$$

Per calcolare le norme $N_{j,m}^\pm$ utilizziamo il fatto che $J_+^\dagger = J_-$ e le relazioni (7.1,7.2)

$$\begin{aligned} |N_{j,m}^+|^2 &= \|J_+ |j, m\rangle\|^2 = \langle j, m|J_- J_+ |j, m\rangle = \langle j, m|(J^2 - J_3^2 - J_3) |j, m\rangle \\ &= j(j+1) - m(m+1) \end{aligned}$$

e analogamente

$$|N_{j,m}^-|^2 = j(j+1) - m(m-1)$$

Le norme devono essere sempre positive o nulle

$$\begin{cases} j(j+1) - m(m+1) \geq 0 \\ j(j+1) - m(m-1) \geq 0 \end{cases}$$

e ciò implica che

$$-j \leq m \leq j$$

Dunque lo spettro di J_3 è limitato dai valori di quello di J^2 . Consideriamo lo stato

$$|j, m_0\rangle$$

e chiamiamo k l'intero¹ $k = \lfloor m_0 - j \rfloor + 1$. Costruiamo lo stato

$$J_-^k |j, m_0\rangle = N_{j,m_0} N_{j,m_0-1} \dots N_{j,m_0-k} |j, m_0 - k\rangle$$

Esso avrà autovalore di J_3 pari a $m = m_0 - k \leq -j$. Se $m_0 - j$ non è intero, allora $m < -j$ e tale stato non può esistere, in quanto lo spettro di m è limitato inferiormente da $-j$, a meno che la sua norma si annulli, il che però succede solo per $N_{j,-j}^-$. Dunque $m_0 - j$ deve essere intero e il valore minimo di m deve essere proprio pari a $-j$. Perciò lo stato con m minimo in un autospazio j è

$$|j, -j\rangle$$

Applicando ora a tale autovettore gli operatori di innalzamento J_+ , otteniamo via via gli stati successivi

$$\begin{aligned} |j, -j+1\rangle &\propto J_+ |j, -j\rangle \\ |j, -j+2\rangle &\propto J_+^2 |j, -j\rangle \end{aligned}$$

....

Questa sequenza deve a sua volta troncarsi quando m raggiunge il suo valore massimo che non può superare j e un ragionamento analogo (anche $N_{j,j}^+ = 0$) ci porta a concludere che deve essere

$$2j = \text{intero}$$

¹Con $\lfloor x \rfloor$ indichiamo qui la parte intera di x .

ovvero che gli unici valori ammessi per j sono interi o semiinteri

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

A fissato j poi esistono valori di m che partono da $-j$ e raggiungono $+j$ con salti di interi e il loro numero totale è $2j + 1$

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

Dunque anche m è semiintero se j è semiintero e intero se j è intero.

Esempio. Se $j = 0$ esiste solo $m = 0$. Non c'è degenerazione e lo stato è $|0, 0\rangle$. Nel caso $j = \frac{1}{2}$ invece abbiamo $m = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, dunque $2j + 1 = 2$ autovalori possibili di J_3 . Nel caso $j = 1$ avremo $m = -1, 0, 1$ e così via.

La novità di questo tipo di quantizzazione è che compaiono come possibili anche numeri quantici j semiinteri, il che non succedeva nella quantizzazione analitica del momento angolare orbitale $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$. Ci chiediamo se questo è solo un artefatto del metodo algebrico di quantizzazione o se corrisponde a un nuovo fenomeno fisico che non ha riscontro in meccanica classica.

7.2 Spin

Nel 1922 Stern e Gerlach realizzarono un importante esperimento che consisteva nell'inviare un fascio di particelle atomiche o elettroni attraverso un campo magnetico perpendicolare alla direzione del fascio. Se le particelle possiedono un dipolo magnetico, esse interagiranno col campo magnetico esterno e, a seconda dell'orientazione del dipolo rispetto alla direzione del campo esterno, verranno più o meno deviate dalla loro traiettoria rettilinea. Classicamente ci si aspetterebbe che le particelle vengano diffuse con continuità in una regione dello schermo di raccolta. Invece, si osserva che le particelle seguono alcune precise traiettorie deviate e vanno a impattare sullo schermo solo in alcuni punti (o meglio in piccole frange di differazione attorno ad alcuni punti precisi). In particolare, se si effettua l'esperimento con un fascio di elettroni, metà di questi deviano la loro traiettoria più in alto (lungo la direzione del campo magnetico) e metà più in basso.

Ciò può essere spiegato dicendo che il dipolo magnetico \mathbf{m} delle particelle ha interagito con il campo magnetico esterno \mathbf{B} secondo l'hamiltoniana

$$H_{int} = -\gamma \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$$

da cui è immediato ottenere

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2\epsilon_{ijk}\sigma_k$$

in compatibilità con l'algebra dei momenti angolari, ma anche la interessante proprietà di anticommutazione

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}$$

dalla quale, tra l'altro, si vede subito che $\sigma_i^2 = \mathbf{1}_2$. In analogia agli operatori di innalzamento e abbassamento S_\pm si definiscono anche le matrici $\sigma_\pm = \frac{1}{2}(\sigma_1 \pm i\sigma_2)$

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

La rappresentazione di spin 1/2 dei momenti angolari è quindi in corrispondenza 1:1 con l'algebra delle matrici hermitane 2×2 a traccia nulla e viene indicata col nome di algebra $su(2)$.

7.3 Composizione di momenti angolari

La composizione di diversi momenti angolari è un argomento di notevole importanza. Si pensi, per esempio, alla semplice domanda: qual è il momento angolare totale misurabile per un elettrone, che ha spin 1/2 e momento angolare orbitale l attorno al nucleo? Oppure, che momento angolare può avere un nucleo atomico composto da un protone e un neutrone, entrambi particelle di spin 1/2? Per rispondere a queste domande, si consideri in generale un sistema nel quale sono definiti due momenti angolari indipendenti, cioè agenti su spazi interni diversi, $\mathbf{J}^{(1)}$ e $\mathbf{J}^{(2)}$, entrambi commutanti con l'hamiltoniana e perciò conservati e buoni numeri quantici

$$[\mathbf{H}, \mathbf{J}^{(1)}] = [\mathbf{H}, \mathbf{J}^{(2)}] = [\mathbf{J}^{(1)}, \mathbf{J}^{(2)}] = 0$$

Dunque uno stato del sistema, a fissato livello energetico n , potrà essere descritto tramite i numeri quantici j_1, m_1 e j_2, m_2 .

Si consideri ora la somma di questi due momenti angolari

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)}$$

Anch'essa soddisfa la stessa algebra dei momenti angolari e commuta con la stessa hamiltoniana, dunque sarà possibile utilizzarne nella descrizione dello stato anche i suoi numeri quantici j, m .

Ovviamente questi 6 numeri quantici j_1, j_2, j e m_1, m_2, m non sono indipendenti. Supposto di partire da due momenti angolari fissati j_1 e j_2 (per esempio due particelle

di cui si sa lo spin) la scelta degli ulteriori parametri descriventi lo stato può cadere sulle terze componenti m_1, m_2 , oppure su j, m . Lavorando a j_1, j_2 fissati non è necessario considerare l'intero spazio di Hilbert, ma ci si può limitare al sottospazio di fissati j_1 e j_2 di cui l'insieme dei vettori

$$|m_1, m_2\rangle$$

costituisce una base. Tale spazio ha dimensione $d = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Si tratta di mostrare che anche l'insieme dei vettori $|j, m\rangle$ costituisce una base in questo sottospazio.

Il primo passo consiste nel determinare quali valori di j sono compatibili con i valori prefissati di j_1 e j_2 dati e quali sono i legami tra m e m_1, m_2 . Ciò può essere ottenuto osservando che gli autovalori di \mathbf{J}^2 saranno limitati da quelli di $(\mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)})^2$ che possono nel migliore dei casi essere diretti parallelamente e sommare a $j_1 + j_2$ oppure nel peggiore essere diretti antiparallelamente e sommare a $|j_1 - j_2|$. Più precisamente

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}^{(1)})^2 + (\mathbf{J}^{(2)})^2 + 2\mathbf{J}^{(1)} \cdot \mathbf{J}^{(2)}$$

ed essendo

$$\mathbf{J}^2 |j, m\rangle = \lambda_j^2 |j, m\rangle \quad , \quad \lambda_j = \sqrt{j(j+1)}$$

e contemporaneamente

$$\begin{aligned} & [(\mathbf{J}^{(1)})^2 + (\mathbf{J}^{(2)})^2 + 2\mathbf{J}^{(1)} \cdot \mathbf{J}^{(2)} \cos \theta] |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \\ &= (\lambda_{j_1}^2 + \lambda_{j_2}^2 + 2\lambda_{j_1}\lambda_{j_2} \cos \theta) |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \end{aligned}$$

ove θ è l'angolo compreso tra $\mathbf{J}^{(1)}$ e $\mathbf{J}^{(2)}$, si ha

$$\lambda_j^2 = \lambda_{j_1}^2 + \lambda_{j_2}^2 + 2\lambda_{j_1}\lambda_{j_2} \cos \theta$$

Essendo $-1 \leq \cos \theta \leq 1$ ciò implica

$$(\lambda_{j_1} - \lambda_{j_2})^2 \leq \lambda_j^2 \leq (\lambda_{j_1} + \lambda_{j_2})^2$$

e quindi

$$|\lambda_{j_1} - \lambda_{j_2}| \leq \lambda_j \leq \lambda_{j_1} + \lambda_{j_2}$$

(il modulo è necessario per prendere tutte le radici positive) il che può realizzarsi solo se

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \tag{7.3}$$

Lo stesso discorso può essere fatto sulle terze componenti, con in più il fatto che ora esse sono tutte dirette lungo lo stesso asse e quindi si sommano algebricamente

$$m = m_1 + m_2$$

Ora i numeri quantici m_i ($i = 1, 2$) prendono valori da $-j_i$ a j_i spaziati di interi. Ne risulta che anche m sarà spaziato di interi. Esso può però appartenere a vari j comaptibili con la (7.3), che pertanto saranno anch'essi spaziati di interi. Il numero totale di vettori nella base ortonormale $|j, m\rangle$ è quindi valutabile. Supponiamo per fissare le idee che $j_1 \geq j_2$

$$\sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_2+1) + 2 \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} j = (2j_2+1)(2j_1+1) = d$$

Dunque anche l'insieme ortonormale di vettori $|j, m\rangle$ costituisce una base completa nel sottospazio di fissati j_1, j_2 . La trasformazione tra le due basi è data da

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle m_1, m_2 | j, m \rangle |m_1, m_2\rangle$$

Ai coefficienti $\langle m_1, m_2 | j, m \rangle$ di questa trasformazione si da il nome di **coefficienti di Clebsch-Gordan**.

Poiché $m = m_1 + m_2$, tutti i coefficienti di Clebsch-Gordan con $m \neq m_1 + m_2$ sono automaticamente nulli

$$\langle m_1, m_2 | j, m \rangle = 0 \quad \text{se} \quad m \neq m_1 + m_2$$

La regola generale di decomposizione dei momenti angolari spesso si scrive in una notazione di prodotti tensoriali e somme dirette di autospazi. Si denota con (j) l'autospazio di J^2 di autovalore $j(j+1)$. All'interno di una rappresentazione (j) , che è un sottospazio di dimensione $d = 2j+1$ e pertanto isomorfo a \mathbb{C}^{2j+1} , vi sono $2j+1$ vettori di base $|j, m\rangle$. La regola di somma dei momenti angolari risulta in questa notazione

$$(j_1) \otimes (j_2) = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (j)$$

e ci dice come il prodotto tensoriale di due rappresentazioni dell'algebra dei momenti angolari si decompone in somme dirette di rappresentazioni del momento angolare somma.

7.3.1 Esempio di calcolo dei coefficienti di Clebsch-Gordan

Esemplifichiamo questa teoria nel caso in cui due particelle di spin $\frac{1}{2}$ formino uno stato legato. Che spin può avere questo stato? Come classifichiamo i suoi stati di momento angolare?

Innanzitutto descriviamo la regola di somma dei momenti angolari in questo caso

$$\left(\frac{1}{2}\right) \otimes \left(\frac{1}{2}\right) = (0) \oplus (1)$$

Ogni rappresentazione di spin $\frac{1}{2}$ ha una base bidimensionale data dai vettori

$$|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \equiv |\uparrow\rangle \quad , \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |\downarrow\rangle$$

Dunque il prodotto tensoriale delle due rappresentazioni $(\frac{1}{2})$ ha come base $|m_1, m_2\rangle$

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle$$

ovviamente di dimensione $2 \cdot 2 = 4$. La base $|j, m\rangle$ contiene due rappresentazioni: la (0) che ha come base l'unico vettore

$$|0, 0\rangle$$

e la (1) che è invece tridimensionale

$$|1, 1\rangle, \quad |1, 0\rangle, \quad |1, -1\rangle$$

per un totale di 4 dimensioni, come deve essere. Per determinare i coefficienti di Clebsch-Gordan, ovverosia per trovare le combinazioni lineari dei vettori $|m_1, m_2\rangle$ che danno i $|j, m\rangle$ si procede constatando innanzitutto che la relazione $m = m_1 + m_2$ impone necessariamente che

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

Ora applichiamo a questa equazione tra stati l'operatore J_- a sinistra e anche a destra, dove però lo scriviamo come $J_-^{(1)} + J_-^{(2)}$

$$J_-|1, 1\rangle = J_-^{(1)}|\uparrow\uparrow\rangle + J_-^{(2)}|\uparrow\uparrow\rangle$$

ovvero

$$\sqrt{2}|1, 0\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle)$$

da cui

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle)$$

Applicando nuovamente J_- alla stessa maniera a questo stato possiamo ottenere

$$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

che può anche essere ottenuta direttamente dalla $m = m_1 + m_2$, confermando così in due modi la procedura. Rimane lo stato $|0,0\rangle$. L'esame della $m = m_1 + m_2$ ci dice che deve essere per forza una combinazione lineare di $|\uparrow\downarrow\rangle$ e $|\downarrow\uparrow\rangle$

$$|0,0\rangle = \alpha|\uparrow\downarrow\rangle + \beta|\downarrow\uparrow\rangle$$

Questo stato deve essere normalizzato

$$\langle 0,0|0,0\rangle = \alpha^2 + \beta^2 = 1$$

e ortogonale all'altro stato con $m = 0$, cioè $|1,0\rangle$

$$\langle 1,0|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) = 0$$

da cui $\beta = -\alpha$ e $\alpha = 1/\sqrt{2}$

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Riassumendo, la composizione di due momenti angolari $(\frac{1}{2})$ da le rappresentazioni $(0) = scalare$ e $(1) = vettoriale$ con la seguente trasformazione di base

$$\begin{aligned} |1,1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) \\ |1,-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ |0,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned}$$

La rappresentazione di momento angolare $(\frac{1}{2})$ è detta anche rappresentazione *spinoriale*.

Capitolo 6

Potenziali centrali

Il problema del moto di un corpo soggetto a un campo di forze a simmetria centrale riveste un ruolo particolarmente importante nella nostra comprensione del mondo fisico. I potenziali newtoniano e coulombiano sono di tipo centrale e così si suppone siano anche i potenziali delle altre forze nucleari e subnucleari. Grazie alla riduzione al centro di massa è possibile ricondurre a potenziali centrali tutti i problemi a due corpi. Tra questi primeggia indubbiamente la soluzione esatta dell'atomo di idrogeno, che aprì la strada alle ricerche sulle strutture dei livelli atomici e della fisica molecolare.

L'hamiltoniana di un problema centrale può essere scritta come

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (6.1)$$

dove $r = |\mathbf{x}|$ è la distanza della particella locata in \mathbf{x} dal centro del potenziale. Essa commuta con il momento angolare, che si conserva

$$[H, L^2] = [H, L_3] = [L^2, L_3] = 0$$

e un sistema completo di operatori commutanti è proprio costituito dall'hamiltoniana, dal quadrato del momento angolare e dalla sua terza componente.

Un potenziale centrale è trattabile agevolmente se si scelgono coordinate polari, scegliendo il centro da cui emana il potenziale come origine delle coordinate

$$\begin{aligned} r &= |\mathbf{x}| \\ \theta &= \arccos \frac{x_3}{r} \\ \phi &= \arctan \frac{x_2}{x_1} \end{aligned}$$

6.1 Separazione delle variabili

Ricordando l'esperessione del quadrato dell'impulso in coordinate polari, eq.(5.2) possiamo riesprimere l'hamiltoniana (6.1) come

$$\mathsf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathsf{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo, ovvero l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana, è

$$\mathsf{H}\psi = E\psi$$

Le autofunzioni $\psi(r, \theta, \phi)$ possono essere trovate anche in questo caso con una procedura di separazione delle variabili

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \phi) &= R(r)Y(\theta, \phi) \\ -\frac{\hbar^2 r^2}{R(r)} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + 2mr^2[V(r) - E] &= -\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \mathsf{L}^2 Y(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Il primo membro dipende solo da r e il secondo solo da θ e ϕ . Dunque essi possono essere uguali al variare indipendente di r o di θ, ϕ solo se sono separatamente uguali a una costante λ . Per il membro di destra ciò significa

$$\mathsf{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi)$$

e dunque riconosciamo l'equazione agli autovalori per l'operatore L^2 le cui autofunzioni sappiamo essere le armoniche sferiche, la cui degenerazione è risolta affiancando l'operatore L_3 che commuta con L^2 e anche con l'hamiltoniana, poiché è una costante del moto

$$\begin{aligned} \mathsf{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \\ \mathsf{L}^3 Y_l^m(\theta, \phi) &= m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Il membro di sinistra invece dipende solo da r e può essere scritto come

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R(r) + V(r)R(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R(r) = ER(r)$$

ovvero

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} + \left(\frac{2m[E - V(r)]}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_l = 0$$

che è una equazione differenziale omogenea del secondo ordine, alla quale possono essere applicati i metodi di soluzione illustrati nell'app. ?? se la singolarità di $V(r)$ si comporta come un polo al più di ordine 2. Il pedice apposto a R_l sta ad indicare che l'equazione, e quindi la soluzione, dipende dal valore di l . Ridefinendo la funzione $R_l(r) = \chi_l(r)/r$ e quindi

$$\frac{dR_l}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d\chi_l}{dr} - \frac{\chi_l}{r^2} \quad , \quad \frac{d^2R_l}{dr^2} = \frac{1}{r} \frac{d^2\chi_l}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi_l}{dr} + \frac{2\chi_l}{r^3}$$

si perviene a una equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \chi_l(r) + V_{eff}^{(l)}(r) \chi_l(r) = E \chi_l(r) \quad (6.2)$$

ove si è posto

$$V_{eff}^{(l)}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

ovverosia la somma del potenziale centrale con quello centrifugo dovuto al momento angolare orbitale posseduto dalla particella. Si vede come la (6.2) sia in pratica una equazione di Schrödinger stazionaria unidimensionale nella variabile r (anche se è bene porre attenzione che è definita solo sulla semiretta positiva di r). Dunque ad essa si applicano le considerazioni viste per i potenziali unidimensionali e la trattazione di questa parte del problema sarà dello stesso tipo, sebbene con potenziali più complicati per la presenza del termine centrifugo.

La soluzione dell'equazione di Schrödinger stazionaria sarà quindi in generale

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = C_{n,l,m} R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

dove $C_{n,l,m}$ è un fattore di normalizzazione e n è un numero quantico opportuno per etichettare le soluzioni radiali $R_{n,l}(r)$ corrispondenti alle energie E_n . La soluzione generale dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo sarà poi

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

6.2 Buca di potenziale sferica

Il primo problema che affrontiamo è quello della buca di potenziale sferica, ovvero di una regione sferica di raggio a entro la quale le particelle sono soggette a un

Si può quindi usare la separazione delle variabili ponendo

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \psi(\mathbf{x})\Phi(\mathbf{X})$$

I due fattori soddisfano le equazioni

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_R}\nabla_{\mathbf{x}}^2 + V(\mathbf{x})\right)\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x})$$

per quanto riguarda il moto relativo e

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{X}}^2\Phi(\mathbf{X}) = E_{bar}\Phi(\mathbf{X})$$

per quanto riguarda il moto del baricentro, dove $E = E_{tot} - E_{bar}$. Si vede subito che la seconda equazione fornisce il moto quantistico di un corpo libero di energia cinetica pari all'energia E_{bar} . Se ci poniamo in un sistema di riferimento solidale con il baricentro del sistema, questo moto può semplicemente essere annullato e rimane solo l'equazione dei moti relativi.

6.5 Atomo idrogenoide

L'applicazione più importante del moto dei due corpi è la trattazione dell'atomo idrogenoide. Parliamo di atomo idrogenoide e non di atomo d'idrogeno H perché studiamo un problema leggermente più generale e cioè il moto di un elettrone singolo attorno a un nucleo che può essere un protone di carica $e = -1.6 \cdot 10^{-19} C$, ma anche un nucleo più complesso di numero atomico Z e peso atomico A , perciò con carica Ze . Il nostro calcolo si applica quindi altrettanto bene a uno ione ${}^3_2He^+$ o ${}^4_2He^+$ o ${}^5_3Li^{++}$, ecc... così come al deuterio ${}^2_1H \equiv D$ (idrogeno “pesante” il cui nucleo è composto di un protone e un neutrone, ma attorno a cui ruota sempre un singolo elettrone) o al trizio 3_1H .

Il potenziale sentito dall'elettrone è dunque

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

e la massa ridotta m_R

$$\frac{1}{m_R} = \frac{1}{Zm_p + (A - Z)m_n} + \frac{1}{m_e}$$

con $m_p = 1.672 \cdot 10^{-24} \text{g} = 938.2 \text{ MeV}/c^2$, $m_n = 1.674 \cdot 10^{-24} \text{g} = 939.6 \text{ MeV}/c^2$ e $m_e = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{g} = 0.511 \text{ Mev}/c^2$. Da questi numeri si vede che, essendo la massa di un elettrone circa 1840 volte più piccola di quella del protone, nel caso dell' ${}^1\text{H}$ ($Z = A = 1$) la massa ridotta è quasi identica a quella dell'elettrone stesso, con uno scarto dell'ordine di 10^{-3} :

$$\begin{aligned} m_e &= 9.109 \cdot 10^{-28} \text{g} \\ m_R &= 9.104 \cdot 10^{-28} \text{g} \end{aligned}$$

e nei casi con Z, A più alti il valore sarà ancora più prossimo a m_e . Per esempio per il deuterio ${}^2\text{H}$ abbiamo $m_R = 9.107 \cdot 10^{-28} \text{g}$.

Il problema è a simmetria sferica, dunque l'equazione di Schrödinger stazionaria può essere separata in una parte angolare, che, come già sappiamo, ha come soluzioni le funzioni armoniche sferiche, e una parte radiale che possiamo scrivere come

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left[\frac{2m_R}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (6.8)$$

o alternativamente, detta $\chi(r) = rR(r)$

$$\frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} + \left[\frac{2m_R}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi(r) = 0 \quad (6.9)$$

Siamo interessati a stati legati del sistema, che saranno eventualmente possibili per energie minori del valore asintotico del potenziale a $r \rightarrow \infty$, valore che viene convenzionalmente posto uguale a zero, implicando con ciò che stati legati avranno energie negative e stati del continuo non legati avranno energie positive.

Per studiare le (6.8,6.9), poniamo

$$\rho = kr \quad \text{con} \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2m_R E}}{\hbar}$$

da cui

$$\frac{d^2 \chi}{d\rho^2} = \frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 \chi}{dr^2}$$

e, per brevità

$$\lambda = \frac{2Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{m_R}{2E}} = \frac{2Ze^2 m_R}{\hbar^2 \kappa}$$

con il che l'equazione (6.9) diventa

$$\frac{d^2 \chi}{d\rho^2} - \left(1 - \frac{\lambda}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \chi = 0$$

Per rappresentare uno stato legato, χ deve tendere a zero per $\rho \rightarrow \infty$ e nella regione asintotica deve soddisfare l'equazione

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} \chi$$

e quindi l'andamento asintotico di χ sarà

$$\chi \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} e^{\pm \rho} \rho^\beta [1 + O(\rho^{-1})]$$

La prima delle due possibilità, cioè quella col segno + a esponente, esplode all'infinito e non è quindi accettabile come stato fisico. Assumeremo quindi che l'andamento asintotico sia

$$\chi \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\rho} \rho^\beta [1 + O(\rho^{-1})]$$

e conseguentemente poniamo

$$\chi(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho} \zeta(\rho)$$

in cui si assume che le $\zeta(\rho)$ abbiano andamento asintotico

$$\zeta(\rho) = \rho^\beta [1 + O(\rho^{-1})]$$

Inserendo questa forma nella (6.9) otteniamo l'equazione che deve essere soddisfatta dalle ζ

$$\zeta'' - \zeta' + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \zeta = 0 \quad (6.10)$$

Questa equazione ha singolarità in $\rho = 0, \infty$ ed è una equazione in forma standard con $p(\rho) = -1$ e $q(\rho) = \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}$. Nell'origine la singolarità è fuchsiana, con $p_0 = 0$ e $q_0 = -l(l+1)$. L'equazione indiciale

$$\gamma^2 - \gamma - l(l+1) = 0$$

ha soluzioni

$$\gamma_1 = l+1 \quad , \quad \gamma_2 = -l$$

e quindi esisteranno due soluzioni di cui una si annulla nell'origine, come deve essere, poiché $R(\rho)$ deve essere finita nell'origine e $\chi = rR$ deve essere ivi nulla. L'altra soluzione ha nell'origine una singolarità e dunque è da scartare fisicamente.

Dunque la soluzione è del tipo

$$\zeta(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k$$

con $c_0 \neq 0$. Questa serie è convergente fino all'altra singolarità, cioè all'infinito. Perché la χ non esploda all'infinito la soluzione si deve troncare a una potenza finita n' , in modo da essere vinta dall'esponenziale decrescente $e^{-\rho/2}$. Dunque deve essere un polinomio. Inserendo quindi il comportamento

$$\zeta(\rho) = \rho^{l+1+n'} + O(\rho^{l+n'})$$

nell'equazione (6.10) e considerando solo i termini dominanti troviamo che

$$2(\lambda - n' - l - 1)\rho^{l+1+n'} + O(\rho^{n'+l}) = 0$$

e perciò $\lambda = n' + l + 1$, con $n' \geq 0$ intero.

Ora, ponendo $n = n' + l + 1$, vediamo che $\lambda = n$, ovvero che le energie sono quantizzate

$$E = E_n = -\frac{m_R Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (6.11)$$

Si noti che anche la scelta della variabile adimensionale ρ dipende da n , attraverso la sua dipendenza da E_n

$$\rho_n = \frac{\sqrt{-2m_R E_n}}{\hbar} r$$

ovvero la coordinata radiale adimensionalizzata è scelta in modo diverso per ogni stato. La scelta per $n = 1$ è

$$\rho \equiv \rho_1 = \frac{\sqrt{-2m_R E_1}}{\hbar} r = \frac{m_R Z e^2}{\hbar^2} r = \frac{r}{a} Z$$

ove il parametro $a = \frac{m_e}{m_R} a_0$ e

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

pari al raggio della prima orbita nel modello di Bohr, viene detto appunto *raggio di Bohr*. I casi successivi sono semplicemente

$$\rho_n = \frac{\rho}{n}$$

L'equazione (6.10), una volta tenuto conto di questa quantizzazione, diventa

$$\zeta''(\rho_n) - \zeta'(\rho_n) + \left(\frac{n}{\rho_n} - \frac{l(l+1)}{\rho_n^2} \right) \zeta(\rho_n) = 0$$

Posto $\zeta(\rho_n) = \rho_n^{l+1} L(\rho_n)$, le funzioni (polinomiali) $L(\rho_n)$ soddisfano l'equazione

$$\rho_n L''(\rho_n) + [2l + 2 - \rho_n] L'(\rho_n) + (n - l - 1) L(\rho_n) = 0$$

che è l'equazione differenziale per i polinomi di Laguerre (vedi app.??)

$$x L_{\bar{n}}^{\alpha''} + (\alpha + 1 - x) L_{\bar{n}}^{\alpha'} + \bar{n} L_{\bar{n}}^{\alpha} = 0$$

con $\alpha = 2l + 1$, $\bar{n} = n - l - 1$ e $x = \rho_n = \rho_1/n$, da cui possiamo scrivere che

$$\zeta(\rho_n) = \rho_n^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho_n)$$

Ricostruendo $\chi(\rho_n) = \chi_{n,l}(\rho_n)$ e poi $R_{n,l}(\rho_n)$, si perviene alla funzione d'onda di uno stato idrogenoide

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nl} e^{-\frac{\rho}{2n}} \left(\frac{\rho}{n}\right)^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{\rho}{n}\right) Y_l^m(\theta, \phi)$$

ove N_{nl} è un coefficiente di normalizzazione (che non dipende da m perché le armoniche sferiche sono già normalizzate). La normalizzazione della funzione d'onda è data richiedendo che sia 1 l'integrale

$$|N_{nl}|^2 \int_0^\infty dr |\chi(\rho_n)|^2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 = 1$$

La parte angolare da già 1, poiché le $Y_l^m(\theta, \phi)$ sono già normalizzate, dunque ciò che rimane da calcolare è

$$|N_{nl}|^2 \frac{\sqrt{-2m_R E_n}}{\hbar} \int_0^\infty d\rho |\chi_{nl}(\rho_n)|^2 = 1$$

Ora

$$\int_0^\infty d\rho_n |\chi_{nl}(\rho_n)|^2 = \int_0^\infty d\rho_n e^{-\rho_n} \rho_n^{2l+2} (L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho_n))^2 = \int_0^\infty d\rho_n e^{-\rho} \rho_n^{\alpha+1} (L_{\bar{n}}^{\alpha}(\rho_n))^2$$

non è la formula di normalizzazione dei polinomi di Laguerre che avrebbe ρ_n^α e non $\rho_n^{\alpha+1}$. Può però essere ricondotta a tale normalizzazione utilizzando la relazione di ricorrenza

$$(\bar{n} + 1) L_{\bar{n}+1}^{\alpha}(x) = (2\bar{n} + \alpha + 1 - x) L_{\bar{n}}^{\alpha}(x) - (\bar{n} + \alpha) L_{\bar{n}-1}^{\alpha}(x)$$

che permette di esprimere $\rho_n L_n^\alpha$ in termini di polinomi di Laguerre contigui. Le relazioni di ortogonalità mandano a 0 gli integrali con polinomi di grado diverso e alla fine rimane un solo integrale da cui si ricava che

$$N_{nl} = \sqrt{\frac{Z}{a}} \frac{1}{n!} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}$$

La condizione $n' \geq 0$, tradotta sull'intero n , è $n \geq l+1$, che, visto che è n a determinare le energie, va letta come una restrizione sui possibili l a fissato n

$$l \leq n-1$$

Il numero n è detto *numero quantico principale* e fissa il livello energetico

$$E_n = -\frac{m_R Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

che, tra l'altro, coincide con la formula trovata da Bohr con il suo modello precedente alla MQ. Per ogni livello energetico ci sono n^2 stati degeneri distinti dai valori possibili del momento angolare L^2 e della sua terza componente L_3

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad \text{con} \quad 0 \leq l \leq n-1$$

$$L_3 = m\hbar \quad \text{con} \quad |m| \leq l$$

Come ben sappiamo, l fissa il quadrato del momento angolare $\hbar^2 l(l+1)$ dello stato, dunque rappresenta $2l+1$ stati degeneri distinti per i valori $m\hbar$ con $-l \leq m \leq l$ della terza componente del momento angolare. Tutti questi stati hanno la medesima energia E_n e dunque un livello energetico contrassegnato da n ha una degenerazione pari a

$$\mathcal{N}_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n = n + 2 \frac{n(n-1)}{2} = n^2$$

Il primo livello energetico, o stato fondamentale, per $n = 1$, ha energia

$$E_1 = -\frac{m_R Z^2 e^4}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2 e^4}{2a} \approx -\frac{m_R}{m_e} Z^2 \cdot 13.59 \text{ eV}$$

Le energie dei livelli superiori saranno pertanto

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = -\frac{m_R}{m_e} \frac{Z^2 \cdot 13.59 \text{ eV}}{n^2}$$

Per $n = 1$ c'è un solo valore possibile $l = 0$, e quindi anche $m = 0$. Lo stato è non degenere. La funzione d'onda radiale è

$$\chi_{1,0}(\rho) = N_{10}\rho e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

poiché $L_1^0(\rho) = 1$, ed è una "onda *s*" (*s* sta per *sharp*), che viene identificata dagli spettroscopisti e dai chimici col simbolo $(1s)$.

Per $n = 2$, possiamo avere $l = 0, 1$. Per $l = 0$ abbiamo l'onda $(2s)$

$$\chi_{2,0}(\rho_2) = N_{20}\rho_2 e^{-\frac{1}{2}\rho_2}(2 - \rho_2)$$

mentre per $l = 1$ abbiamo il primo esempio di "onda *p*", denotata $(2p)$ (qui *p* sta per *principal*)

$$\chi_{2,1}(\rho_2) = N_{21}\rho_2^2 e^{-\frac{1}{2}\rho_2}$$

in quanto di nuovo $L_0^3 = 1$, alla quale dobbiamo moltiplicare le tre possibili parti angolari

$$\begin{aligned}\psi_{2,1,1} &= N_{21}\chi_{2,1}Y_1^1 \\ \psi_{2,1,0} &= N_{21}\chi_{2,1}Y_1^0 \\ \psi_{2,1,-1} &= N_{21}\chi_{2,1}Y_1^{-1}\end{aligned}$$

La degenerazione totale del livello 2 è 4.

Per $n = 3$ abbiamo la possibilità di $l = 0, 1, 2$. Per $l = 0$ abbiamo l'onda $(3s)$

$$\chi_{3,0}(\rho_3) = N_{30}\rho_3 e^{-\frac{1}{2}\rho_3} \left(3 - 3\rho_3 + \frac{1}{2}\rho_3^2 \right)$$

mentre per $l = 1$ abbiamo l'onda $(3p)$

$$\chi_{3,1}(\rho_3) = N_{31}\rho_3^2 e^{-\frac{1}{2}\rho_3}(4 - \rho_3)$$

da moltiplicare per le parti angolari Y_1^1, Y_1^0, Y_1^{-1} . Infine per $l = 2$ troviamo la prima onda *d* (qui *d* sta per *diffuse*) che viene denotata $(3d)$

$$\chi_{3,2}(\rho_3) = N_{32}\rho_3^3 e^{-\frac{1}{2}\rho_3}$$

alla quale dovremo moltiplicare le armoniche sferiche delle parti angolari $Y_2^2, Y_2^1, Y_2^0, Y_2^{-1}, Y_2^{-2}$. In tutto la degenerazione del livello 3 è 9.

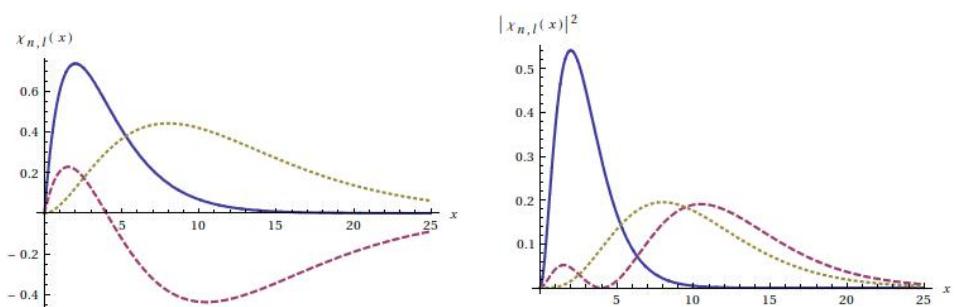


Figura 6.1: Funzioni d'onda radiali e densità di probabilità radiali dell'atomo idrogenoide per $n = 1, 2$

cioè la terza componente dello spin dell'elettrone si conserva in una transizione atomica di dipolo.

Faremo ampio uso di queste regole nello studio dettagliato degli stati più bassi dell'atomo d'idrogeno. Le transizioni permesse sono quelle indicate in fig.10.1, mentre quelle ivi non indicate sono possibili solo come transizioni di quadrupolo e perciò un milione di volte più deboli.

10.3 Atomo H in campo magnetico

Supponiamo di immergere un atomo di idrogeno in un campo magnetico \mathbf{B} costante, nel qual caso possiamo scegliere il potenziale vettore come

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{x}$$

Infatti calcolando

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{2}\nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{x})$$

grazie alla identità vettoriale

$$\nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{x}) = \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{x}) - \mathbf{x}(\nabla \cdot \mathbf{B}) + (\mathbf{x} \cdot \nabla)\mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{x}$$

e al fatto che \mathbf{B} è costante (perciò sia $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ che $(\mathbf{x} \cdot \nabla)\mathbf{B} = 0$) e che $\nabla \cdot \mathbf{x} = 3$, vediamo proprio che

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{2}(3\mathbf{B} - \mathbf{B}) = \mathbf{B}$$

L'hamiltoniana del sistema sarà

$$H = \frac{1}{2m_R} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

ovvero

$$H = \frac{1}{2m_R} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{2c}\mathbf{B} \times \mathbf{x} \right)^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

Sfruttando di nuovo una identità vettoriale (si noti che \mathbf{p} e \mathbf{x} sono operatori non commutanti)

$$\mathbf{p} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{x}) + (\mathbf{B} \times \mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} = 2\mathbf{B} \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{p}) = 2\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$$

Quindi avremo

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_R} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{2m_R c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \frac{e^2}{4c^2} B^2$$

Il termine proporzionale a B^2 è una costante e quindi la possiamo ignorare, perché le Hamiltoniane sono definite a meno di una costante arbitraria. Ponendo

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m_R} - \frac{Ze^2}{r} \\ H_{orb} &= \frac{e}{2m_R c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \end{aligned}$$

possiamo vedere questo problema come una perturbazione dell'atomo d'idrogeno da parte dell'accoppiamento tra campo magnetico e momento angolare orbitale

$$H = H_0 + H_{orb}$$

Ricordiamo che il momento magnetico generato da una corrente nel circuito \mathcal{C} è definito da

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2c} \oint_{\mathcal{C}} \mathbf{x} \times \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) d^3x$$

dove \mathbf{x} indica il vettore che punta all'elemento di volume d^3x e $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ è la densità di corrente. Una carica puntiforme in un punto \mathbf{x}_0 ha una densità di carica

$$\rho(\mathbf{x}, t) = q\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(t))$$

e se si muove con velocità \mathbf{v} lungo una traiettoria $\mathbf{x}(t)$ avrà una densità di corrente

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = q\mathbf{v}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(t))$$

Una carica puntiforme di massa m_R in moto circolare uniforme genera quindi un momento magnetico pari a

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2c} \mathbf{x} \times \mathbf{v} = \frac{q}{2m_R c} \mathbf{x} \times \mathbf{p} = \frac{q}{2m_R c} \mathbf{L}$$

L'elettrone, visto come una carica in moto, crea quindi un momento magnetico

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_R c} \mathbf{L}$$

antiparallelo a \mathbf{L} . E' tale *momento magnetico orbitale* dell'elettrone che si accoppia col campo magnetico producendo la perturbazione dei livelli energetici

$$H_{orb} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

L'azione del campo magnetico \mathbf{B} sul momento magnetico orbitale dell'elettrone è ben espressa considerando la coppia agente su $\boldsymbol{\mu}$ a causa di \mathbf{B}

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$$

che, per come è diretta, tende a far allineare $\boldsymbol{\mu}$ a \mathbf{B} . Infatti è questa la configurazione di energia minima, come appare chiaro dall'espressione di H_{orb} .

La quantità

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e\hbar}{2m_e c} \approx 0.927 \cdot 10^{-20} \text{erg/gauss}$$

viene detta *magnetone di Bohr* e può essere pensata come l'unità di misura dei momenti magnetici su scala atomica. Infatti (assumendo $m_R \approx m_e$) si ha

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}$$

Tuttavia, questo non è l'unico modo di interagire dell'elettrone con il campo \mathbf{B} . Come abbiamo visto, l'esperimento di Stern e Gerlach mostra che l'elettrone debba avere uno spin $s = \frac{1}{2}$, e quindi la sua terza componente potrà assumere solo i valori $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Quindi uno stato atomico imperturbato dell'idrogeno è descritto dai numeri quantici

$$|n, l, m, m_s\rangle$$

e la vera degenerazione del livello energetico E_n è $2n^2$. Come lo spin sia legato al momento magnetico intrinseco dipende dal tipo di particella e da fattori sulla struttura delle particelle elementari che esulano da questo corso. In generale si dice *rapporto giromagnetico* la costante di proporzionalità g tra momento magnetico e momento angolare in unità di μ_B/\hbar . Il momento magnetico orbitale dell'elettrone quindi è, come abbiamo visto

$$\boldsymbol{\mu}_{orb} = -g_{orb} \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}$$

con rapporto giromagnetico $g_{orb} = 1$. Ora, l'esperimento indica che il rapporto giromagnetico associato allo spin dell'elettrone è invece

$$g_e = 2$$

ovvero è doppio di quello orbitale¹. Il momento magnetico di spin è dunque

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\frac{\mu_B}{\hbar} 2\mathbf{S} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma}$$

ove $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ sono le matrici di Pauli. L'hamiltoniana di interazione tra il momento magnetico di spin e il campo magnetico esterno è

$$H_s = -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{B} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

Dunque l'hamiltoniana totale da considerare per l'interazione tra un atomo idrogeenoide e un campo magnetico esterno costante e debole è

$$H = H_0 + H_{orb} + H_s$$

o esplicitamente

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_R} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{2m_R c} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$$

e se prendiamo il campo esterno lungo l'asse x_3

$$H = H_0 + \frac{e}{2m_R c} B (\mathbf{L}_3 + 2\mathbf{S}_3)$$

10.4 Effetto Zeemann normale

Ora possiamo attaccare il problema quantistico che è quello di risolvere l'equazione agli autovalori

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Possiamo semplificare il problema scegliendo il campo magnetico costante \mathbf{B} diretto lungo l'asse x_3 , in modo che $H_P = \frac{e}{2\mu c} B (\mathbf{L}_3 + 2\mathbf{S}_3)$. Poiché

$$[H_0, \mathbf{L}_3] = [H_0, \mathbf{S}_3] = 0$$

avremo che gli autostati $|n, l, m, m_s\rangle$ di H_0 sono anche autostati di \mathbf{L}_3 e \mathbf{S}_3

$$\begin{aligned} H_0 |n, l, m, m_s\rangle &= E_n^{(0)} |n, l, m, m_s\rangle \\ \mathbf{L}_3 |n, l, m, m_s\rangle &= m\hbar |n, l, m, m_s\rangle \\ \mathbf{S}_3 |n, l, m, m_s\rangle &= m_s \hbar |n, l, m, m_s\rangle \end{aligned}$$

¹Questo valore, che viene giustificato dall'esperimento in MQ non-relativistica, può essere invece dedotto dalla teoria nel caso relativistico, che non trattiamo in questo corso (equazione di Dirac), risultando proprio pari a 2. In realtà considerando sia gli effetti relativistici che la quantizzazione del campo elettromagnetico, passando cioè alla Quantoelettrodinamica (QED), si ha una piccola correzione a questa costante, che diventa $g_e = 2.0023193043617(15)$. Uno dei più grandi successi della fisica teorica è stato il calcolo precisissimo di questa costante in QED.

con

$$E_n^{(0)} = -\frac{m_R Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Pertanto gli autostati di H_0 sono anche autostati di H e si ha

$$\mathsf{H}|n, l, m, m_s\rangle = \left(E_n + \frac{e\hbar}{2m_R c} B(m + 2m_s) \right) |n, l, m, m_s\rangle = E_{n,m,m_s} |n, l, m, m_s\rangle \quad (10.3)$$

Dunque in presenza di campo magnetico costante gli stati che corrispondevano nell'atomo imperturbato a uno stesso livello energetico si differenziano risolvendo in parte la loro degenerazione. Infatti la degenerazione in m viene rimossa, come mostrato dalla (10.3), ma la degenrazione in l rimane intatta. Dunque un livello energetico n , che contiene nella situazione imperturbata $2n^2$ stati degeneri viene ora suddiviso in $2(2n - 1)$ livelli distinti (tanti infatti sono i possibili m e m_s a fissato n). La separazione tra questi livelli è costante

$$\Delta = \frac{e\hbar}{2\mu c} B = \mu_B B$$

Al livello E_{n,m,m_s} corrispondono ancora $n - |m|$ stati degeneri, che sono tanti quanti gli l per i quali esiste il valore m (ricordiamo che $|m| \leq l$).

Quindi l'effetto di inserire un atomo d'idrogeno in un campo magnetico debole è quello di separare i livelli (il che sarà visto come una separazione delle righe spettrali) secondo lo schema

$$E_n \rightarrow E_{n,m,m_s} = E_n + \mu_B B(m + 2m_s) \quad (10.4)$$

Si noti che in questo contesto il livello fondamentale E_1 che ha $l = 0$ e perciò anche $m = 0$ dovrebbe rimanere imperturbato e non dividersi, se non per causa dello spin m_s . Dunque lo stato fondamentale, che era degenere di ordine 2, a causa dello spin sù o giù dell'elettrone, ora si divide in due stati non degeneri di cui quello con spin antiparallelo al campo magnetico ha energia più bassa di quello parallelo. Tuttavia la regola di selezione $\Delta m_s = 0$ vieta che ci siano transizioni tra questi due stati, almeno nell'approssimazione di dipolo. I salti energetici possibili, proporzionali alle frequenze delle righe spettrali, sono dati, sempre a causa del fatto che $\Delta m_s = 0$, da

$$E_{n',m',m'_s} - E_{n,m,m_s} = \Delta E_{n',n} + \mu_B B \Delta m$$

dove con $\Delta E_{n',n}$ denotiamo il salto energetico tra i livelli di Bohr n' e n dell'atomo imperturbato. Poiché $\Delta m = 0, \pm 1$, vediamo subito che, sempre nell'approssimazione

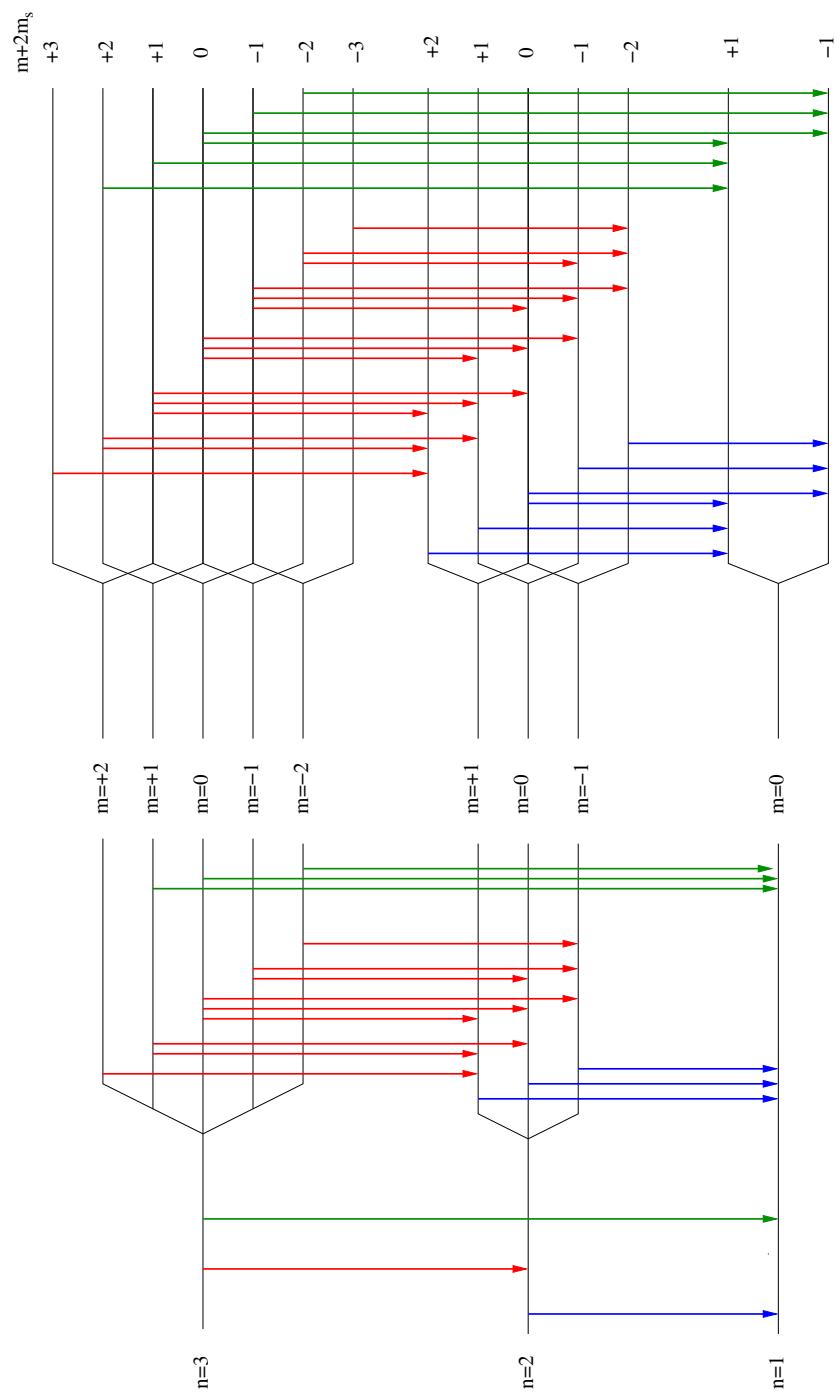


Figura 10.2: *Effetto Zeemann normale*
192

di dipolo, ogni riga spettrale si divide in 3 righe, come illustrato in fig.10.2. Una rimane nella posizione della riga imperturbata (per $\Delta m = 0$), mentre le altre due si pongono ai due lati di questa a distanza proporzionale a $\mu_B B$. Questo fatto rappresenta una eccezionale possibilità di misura di campi magnetici attraverso la spettroscopia anche quando questi siano fisicamente inaccessibili al laboratorio, cosa assai frequente in Astrofisica, per esempio.

10.5 Struttura fine dell'atomo d'idrogeno

In realtà non c'è bisogno di attivare un campo magnetico esterno per notare dei microscopici sdoppiamenti delle righe spettrali. Un campo magnetico è sempre presente a causa del moto stesso dell'elettrone attorno al protone.

Gli effetti che portano allo sdoppiamento delle righe spettrali dell'atomo di idrogeno, noti come effetti di **struttura fine**, sono dovuti a vari fenomeni:

- le prime **correzioni relativistiche** al moto dell'elettrone attorno al nucleo. La velocità media dell'elettrone in un atomo di idrogeno è di circa $c/200$, quindi agli effetti pratici del calcolo dei livelli energetici di Bohr è insignificante. Tuttavia, vedremo che gli effetti magnetici sul moto dell'elettrone sono dello stesso ordine di grandezza delle correzioni relativistiche, quindi occorre tenerne conto per un calcolo corretto.
- gli effetti del campo magnetico prodotto dal fatto che, dal punto di vista dell'elettrone, il protone che gli ruota attorno crea una spira di corrente elettrica e quindi un campo magnetico che va ad interagire col momento di dipolo magnetico dell'elettrone, proporzionale al suo spin. A questo fenomeno si da il nome di **interazione spin-orbita**.
- ulteriori correzioni (**Lamb shift**) dovute agli effetti della quantizzazione del campo elettromagnetico stesso, che qui non tratteremo, essendo di ordine ancora superiore alle precedenti e per il fatto che una loro trattazione può essere correttamente svolta solo considerando una teoria in cui sia la materia che il campo elettromagnetico sono quantizzati, ovvero la quantolettrodinamica (QED) sviluppata da Feynman e altri tra la fine degli anni '40 e i primi anni '50 del XX secolo.
- La **struttura iperfine** dovuta alle due diverse orientazioni dello spin relativo tra protone ed elettrone. Lo stato $|\downarrow\uparrow\rangle$ risulta avere una energia leggermente