

# 1) CORSO DI MECCANICA QUANTISTICA

con basi di algebra lineare

# 2) CORSO DI FISICA QUANTISTICA

Leonardo Castellani

*Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica  
Università del Piemonte Orientale, viale T. Michel 11, 15121 Alessandria, Italy*

*INFN, Sezione di Torino, via P. Giuria 1, 10125 Torino, Italy*

*Arnold-Regge Center, via P. Giuria 1, 10125 Torino, Italy*

## Abstract

**1)** Si richiamano le definizioni e le principali proprietà degli spazi vettoriali complessi con prodotto scalare, e degli operatori lineari che agiscono in questi spazi. I principi della meccanica quantistica vengono poi formulati nel linguaggio dell' algebra lineare. Seguono le trattazioni quantistiche dell' oscillatore armonico, del momento angolare e dell' atomo di idrogeno. Si trattano poi i sistemi composti, gli stati prodotto e gli stati intrecciati. Segue una breve introduzione allo spin dell' elettrone, e alla descrizione quantistica di particelle identiche. Viene derivato il principio di esclusione, e applicato agli orbitali atomici. L' approssimazione di campo centrale permette di spiegare varie proprietà degli atomi con più elettroni, e quindi della tavola periodica di Mendeleev. Il corso si chiude con la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, uno dei metodi di risoluzione approssimata dell' equazione di Schrödinger.

**2)** Si approfondisce la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, includendo le correzioni al secondo ordine e il caso degenere. Dopo un richiamo di meccanica classica e di elettromagnetismo, si studia l' atomo di idrogeno in un campo magnetico uniforme (effetto Zeeman) e in un campo elettrico uniforme (effetto Stark). Vengono poi esposti due altri metodi di approssimazione: il metodo variazionale e la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, con applicazioni. Seguono considerazioni sull' operatore di evoluzione, e sulle rotazioni in meccanica quantistica. Chiude il corso una introduzione ai quantum bits e una descrizione del teletrasporto quantistico.

marzo 2023

---

leonardo.castellani@uniupo.it

# Contents

<b>1 Dalle funzioni d' onda ai vettori ket</b>	<b>1</b>
<b>2 Spazi vettoriali complessi</b>	<b>1</b>
2.1 Vettori linearmente indipendenti . . . . .	1
2.2 Base . . . . .	1
2.3 Operatori lineari . . . . .	2
2.4 Rappresentazione matriciale di un operatore lineare . . . . .	2
2.5 Somma e prodotto di operatori, commutatore . . . . .	3
2.6 Operatore inverso . . . . .	4
2.7 Cambio di base . . . . .	4
<b>3 Prodotto scalare</b>	<b>6</b>
3.1 Base ortonormale . . . . .	7
3.2 Operatore aggiunto . . . . .	7
3.3 Operatore ket-bra . . . . .	8
3.4 Relazione di completezza . . . . .	8
3.5 Autovalori e autovettori di un operatore . . . . .	10
3.6 Operatori hermitiani . . . . .	11
3.7 Operatori unitari . . . . .	11
3.8 Rappresentazione spettrale di un operatore normale . . . . .	12
3.9 Funzioni di operatori . . . . .	12
3.10 Spazi vettoriali a infinite dimensioni . . . . .	12
<b>4 Le regole della meccanica quantistica</b>	<b>13</b>
4.1 Regola 1: STATO FISICO . . . . .	13
4.2 Regola 2: OSSERVABILI E RISULTATI DI MISURA . . . . .	13
4.3 Regola 3: MISURE E PROBABILITA' . . . . .	13
4.4 Regola 4: EVOLUZIONE DELLO STATO FISICO . . . . .	13
<b>5 Approfondimenti ed esempi</b>	<b>14</b>
5.1 Approfondimento 1: normalizzazione del vettore di stato . . . . .	14
5.2 Approfondimento 2: autovalori degeneri . . . . .	15
5.3 Approfondimento 3: autovalori continui . . . . .	16
5.4 Approfondimento 4: osservabili commutanti . . . . .	16
<b>6 Posizione e quantità di moto: gli operatori osservabili <math>X</math> e <math>P_x</math></b>	<b>18</b>
6.1 Autovalori e autovettori di $X$ . . . . .	18
6.2 Autovalori e autovettori di $P_x$ . . . . .	19
<b>7 Regole di quantizzazione</b>	<b>21</b>
<b>8 Generalizzazione a più gradi di libertà</b>	<b>21</b>

<b>9</b>	<b>Valori medi e indeterminazione</b>	<b>22</b>
9.1	Valor medio di una variabile statistica . . . . .	22
9.2	Valor medio di un' osservabile in uno stato $ \psi\rangle$ . . . . .	23
9.3	Scarto quadratico medio: indeterminazione . . . . .	23
9.4	Principio di indeterminazione . . . . .	24
9.5	Evoluzione nel tempo dei valori medi . . . . .	24
<b>10</b>	<b>Sistemi conservativi</b>	<b>25</b>
10.1	Soluzioni dell' equazione di Schrödinger . . . . .	25
10.2	Costanti del moto . . . . .	26
<b>11</b>	<b>Limite classico della meccanica quantistica</b>	<b>26</b>
<b>12</b>	<b>Oscillatore armonico</b>	<b>29</b>
12.1	Oscillatore armonico classico . . . . .	29
12.2	Oscillatore armonico quantistico . . . . .	30
12.3	Notazioni . . . . .	30
12.4	Autovalori e autovettori di $N$ . . . . .	31
12.5	Autovalori e autovettori di $H$ . . . . .	32
12.6	Autofunzioni . . . . .	34
12.6.1	Polinomi di Hermite . . . . .	34
12.7	Grafici . . . . .	35
12.8	Esercizi . . . . .	37
<b>13</b>	<b>Momento angolare</b>	<b>38</b>
13.1	Momento angolare classico . . . . .	38
13.2	Momento angolare quantistico . . . . .	38
13.3	Definizioni e notazioni . . . . .	39
13.4	Autovalori di $\vec{J}^2$ e $J_z$ . . . . .	39
13.5	Autovettori di $\vec{J}^2$ e $J_z$ . . . . .	41
13.6	I sottospazi $\mathcal{E}(j)$ . . . . .	42
13.7	Momento angolare orbitale . . . . .	43
13.8	Autofunzioni . . . . .	43
13.9	Autovalori e autofunzioni di $\vec{L}^2$ e $L_z$ . . . . .	44
13.9.1	Armoniche sferiche . . . . .	44
13.10	Esercizi . . . . .	45
<b>14</b>	<b>Atomo di idrogeno</b>	<b>46</b>
14.1	Particella in un potenziale centrale . . . . .	46
14.2	Equazione radiale per potenziale centrale . . . . .	47
14.3	Equazione radiale per l' atomo di idrogeno . . . . .	48
14.4	Definizioni . . . . .	48
14.5	Soluzione dell' equazione radiale . . . . .	49
14.6	Quantizzazione dell' energia . . . . .	50
14.7	Spettro e funzioni radiali . . . . .	51

14.8 Autofunzioni . . . . .	52
14.9 Espressioni esplicite per le autofunzioni fino a $n = 2$ , e grafici del loro modulo quadro . . . . .	53
<b>15 Sistemi composti</b>	<b>56</b>
15.1 Prodotto scalare . . . . .	58
15.2 Operatori su $V^1 \otimes V^2$ . . . . .	58
15.3 Esempio: due oscillatori armonici indipendenti . . . . .	59
15.4 Stati prodotto e stati intrecciati . . . . .	61
<b>16 Spin dell' elettrone</b>	<b>63</b>
16.1 Teoria di Pauli per l' elettrone . . . . .	65
<b>17 Particelle identiche</b>	<b>66</b>
<b>18 Addizione di momenti angolari</b>	<b>68</b>
18.1 Addizione di due spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	68
18.2 Il caso generale . . . . .	70
<b>19 Atomi con più elettroni</b>	<b>71</b>
19.1 Approssimazione di campo centrale . . . . .	71
19.2 Configurazioni elettroniche dei vari elementi . . . . .	73
<b>20 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo</b>	<b>75</b>
20.1 Soluzione approssimata dell' equazione agli autovalori per $H(\lambda)$ . . . . .	75
20.2 Applicazione: l' oscillatore anarmonico . . . . .	77
20.3 Correzioni al second' ordine . . . . .	78
20.4 Perturbazione di uno stato degenere . . . . .	78
<b>21 Richiamo di meccanica classica hamiltoniana</b>	<b>79</b>
21.1 Parentesi di Poisson . . . . .	79
<b>22 Richiamo di elettromagnetismo</b>	<b>80</b>
22.1 Potenziale elettromagnetico . . . . .	81
22.2 Hamiltoniana per una particella carica in un campo elettromagnetico $\vec{A}, \phi$ . . . . .	81
<b>23 Atomo di idrogeno in campo magnetico uniforme: effetto Zeeman</b>	<b>82</b>
<b>24 Operatore parità</b>	<b>84</b>
24.1 Autovalori e autovettori di $P$ , stati pari e stati dispari . . . . .	84
24.2 Operatori pari e operatori dispari . . . . .	85

<b>25 Atomo di idrogeno in campo elettrico uniforme: effetto Stark</b>	<b>86</b>
25.1 Correzione all' energia dello stato fondamentale . . . . .	86
25.2 Suscettività elettrica lineare dello stato fondamentale . . . . .	87
25.3 Effetto Stark a livello $n = 2$ . . . . .	88
<b>26 Metodo variazionale</b>	<b>90</b>
26.1 Applicazione a un esempio semplice . . . . .	91
<b>27 Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo</b>	<b>93</b>
27.1 Probabilità di transizione . . . . .	95
27.2 Perturbazione (co)sinusoidale: modello semplificato per radiazione incidente su un atomo . . . . .	95
27.2.1 Risonanza . . . . .	96
27.2.2 Validità dell' approssimazione risonante . . . . .	97
27.2.3 Perturbazione costante . . . . .	97
<b>28 Operatore di evoluzione</b>	<b>98</b>
28.1 Rappresentazione di Heisenberg . . . . .	99
28.2 Evoluzione degli operatori nella rappresentazione di Heisenberg . . . . .	100
<b>29 Rotazioni geometriche e rotazioni di ket</b>	<b>100</b>
29.1 Rotazioni geometriche $\mathcal{R}$ . . . . .	100
29.1.1 Gruppo delle rotazioni . . . . .	101
29.1.2 Rotazioni intorno a un asse . . . . .	102
29.1.3 Rotazioni infinitesime . . . . .	102
29.2 Rotazioni in meccanica quantistica . . . . .	102
29.2.1 Rotazioni $R$ sui ket . . . . .	102
29.2.2 $R$ è unitario . . . . .	103
29.2.3 $R$ è una rappresentazione di $\mathcal{R}$ . . . . .	103
29.3 Espressione di $R$ in termini del momento angolare . . . . .	104
29.4 Rotazioni di osservabili . . . . .	105
29.4.1 Osservabili scalari . . . . .	106
29.4.2 Osservabili vettoriali . . . . .	106
29.5 Invarianza sotto rotazioni e conservazione del momento angolare . . . . .	106
<b>30 Quantum bits</b>	<b>108</b>
<b>31 Bibliografia</b>	<b>108</b>
<b>A Numeri complessi</b>	<b>108</b>
<b>B Formule utili di calcolo vettoriale</b>	<b>108</b>
<b>C Normalizzazione di <math>Y_l^l</math></b>	<b>109</b>
<b>D Coordinate sferiche</b>	<b>109</b>

# 1 Dalle funzioni d' onda ai vettori ket

Data la linearità delle equazioni di Maxwell per il campo elettromagnetico, la somma di due soluzioni è ancora una soluzione (**principio di sovrapposizione**). Il campo elettrico  $\vec{E}(x, y, z, t)$  d'altra parte, può considerarsi la funzione d' onda del fotone: il suo modulo quadro è proporzionale all'intensità del campo, e quindi alla probabilità di trovare il fotone in un intorno del punto  $x, y, z$  al tempo  $t$ . E' quindi naturale aspettarsi che per le funzioni d' onda delle particelle valga il principio di sovrapposizione: una combinazione lineare di funzioni d' onda è ancora una funzione d' onda. Questa è anche una fondamentale proprietà dei **vettori**, e pertanto tratteremo le funzioni d' onda  $\psi(x, y, z)$  come vettori, indicati dal simbolo  $|\psi\rangle$ . Alla somma di due funzioni d' onda  $\psi_1(x, y, z) + \psi_2(x, y, z)$  corrisponde così la somma dei due vettori  $|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$ , al prodotto di un numero (complesso)  $c$  con una funzione d' onda  $\psi(x, y, z)$  corrisponde il vettore  $c|\psi\rangle$  etc.

Le funzioni d' onda in generale dipendono dal tempo, e quindi anche i vettori che corrispondono alle funzioni d' onda dipendono in generale dal tempo.

$$\psi(x, y, z, t) \longleftrightarrow |\psi(t)\rangle \quad (1.1)$$

Il linguaggio della meccanica quantistica diventa allora quello dell'**algebra lineare**. Gli stati fisici di un sistema quantistico vengono descritti da vettori, chiamati **vettori di stato** o vettori *ket*. L'insieme di questi vettori forma uno spazio vettoriale *complesso*, poiché i vettori (e le funzioni d' onda) possono essere moltiplicati per numeri complessi.

## 2 Spazi vettoriali complessi

I vettori si sommano tra loro e si moltiplicano per numeri (complessi) con le usuali proprietà distributive etc. Per esempio  $c(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = c|\psi_1\rangle + c|\psi_2\rangle$ . Il *vettore nullo*  $|0\rangle$  è definito da  $|\psi\rangle + |0\rangle = |\psi\rangle$  per ogni  $|\psi\rangle$  appartenente allo spazio vettoriale. In seguito indicheremo il vettore nullo semplicemente con il simbolo 0.

### 2.1 Vettori linearmente indipendenti

I vettori  $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots |u_n\rangle$  si dicono *linearmente indipendenti* se nessuno di questi può essere espresso come combinazione lineare degli altri. Il numero massimo di vettori linearmente indipendenti in un dato spazio vettoriale  $V$  è la *dimensione* di  $V$ .

### 2.2 Base

Se la dimensione di  $V$  è  $N$ , una collezione di  $N$  vettori linearmente indipendenti  $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots |u_N\rangle$  individua una *base* per  $V$ . Ogni vettore  $|v\rangle$  di  $V$  può allora

esprimersi in un unico modo come combinazione lineare dei vettori di base

$$|v\rangle = v_1|u_1\rangle + v_2|u_2\rangle + \cdots + v_N|u_N\rangle \quad (2.1)$$

**Esercizio 2.1:** dimostrarlo.

I numeri (complessi)  $v_1, \dots, v_N$  sono le **componenti** del vettore  $|v\rangle$  sulla base  $\{|u_i\rangle\}$ . Il vettore  $|v\rangle$  può allora essere rappresentato dalla colonna (matrice  $N \times 1$ ):

$$|v\rangle \longrightarrow \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_N \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Il vettore nullo è rappresentato da una colonna di zeri.

### 2.3 Operatori lineari

Un operatore  $A$  su  $V$  trasforma un vettore in un altro vettore:

$$A|v\rangle = |w\rangle \quad (2.3)$$

Un operatore *lineare* trasforma una combinazione lineare di vettori nella stessa combinazione lineare dei vettori trasformati:

$$A(\alpha|v\rangle + \beta|z\rangle) = \alpha A|v\rangle + \beta A|z\rangle \quad (2.4)$$

L'azione di un operatore lineare su un qualunque  $|v\rangle$  è *determinata dalla sua azione sui vettori di base*. Infatti:

$$A|v\rangle = A(v_1|u_1\rangle + \cdots + v_N|u_N\rangle) = v_1A|u_1\rangle + \cdots + v_NA|u_N\rangle \quad (2.5)$$

Quindi basta conoscere gli  $A|u_j\rangle$  per determinare  $A|v\rangle$ .

### 2.4 Rappresentazione matriciale di un operatore lineare

Anche il vettore  $A|u_j\rangle$  può essere espanso come combinazione lineare dei vettori della base:

$$A|u_j\rangle = A_{1j}|u_1\rangle + \cdots + A_{Nj}|u_N\rangle = \sum_i A_{ij}|u_i\rangle \quad (2.6)$$

I coefficienti di questa espansione individuano una matrice quadrata  $A_{ij}$ , che *rappresenta* l'operatore lineare  $A$  sulla base  $\{|u_i\rangle\}$ . La regola per costruire questa matrice è semplice: **le sue colonne sono formate dalle componenti dei vettori  $A|u_j\rangle$** .

**Esempio:** in uno spazio vettoriale a 3 dimensioni, con vettori di base  $|u_1\rangle$ ,  $|u_2\rangle$ ,  $|u_3\rangle$ , definiamo l'azione di un operatore lineare  $A$  tramite la sua azione sui vettori di base come segue:

$$A|u_1\rangle = |u_1\rangle + 2|u_3\rangle \quad (2.7)$$

$$A|u_2\rangle = 4|u_1\rangle + 3i|u_2\rangle - 5|u_3\rangle \quad (2.8)$$

$$A|u_3\rangle = (1 + 2i)|u_1\rangle + 7|u_2\rangle \quad (2.9)$$

La sua matrice rappresentativa è

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 & 1+2i \\ 0 & 3i & 7 \\ 2 & -5 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

**Esercizio 2.2 :** Dimostrare che le componenti del vettore  $|w\rangle = A|v\rangle$  possono ottersi applicando la matrice che rappresenta  $A$  al vettore colonna che rappresenta  $|v\rangle$ , cioè:

$$w_i = \sum_{j=1}^N A_{ij} v_j \quad (2.11)$$

## 2.5 Somma e prodotto di operatori, commutatore

Dati due operatori  $A$  e  $B$ , la loro somma  $A + B$  è definita da:

$$(A + B)|v\rangle = A|v\rangle + B|v\rangle \quad (2.12)$$

La sua rappresentazione matriciale è la somma delle matrici che rappresentano  $A$  e  $B$ . L'operatore nullo  $\mathbf{0}$  è tale che  $\mathbf{0}|v\rangle = 0$  per ogni  $|v\rangle$ .

Dati due operatori  $A$  e  $B$ , il loro prodotto  $AB$  è definito come segue

$$AB|v\rangle \equiv A(B|v\rangle) \quad (2.13)$$

cioè si applica prima  $B$  a  $|v\rangle$  e al vettore risultante si applica  $A$ . L'operatore identità  $I$  è definito da  $I|v\rangle = |v\rangle$  per ogni  $|v\rangle$ , e soddisfa  $AI = IA = A$ .

**Esercizio 2.3 :** La matrice che rappresenta  $I$  è la matrice diagonale con elementi sulla diagonale tutti uguali a 1.

**Esercizio 2.4 :** La matrice che rappresenta  $AB$  viene ottenuta moltiplicando (prodotto righe per colonne) la matrice che rappresenta  $A$  per la matrice che rappresenta  $B$ .

Due operatori  $A$  e  $B$  sono uguali se la loro azione su tutti i vettori è uguale (o equivalentemente se la loro differenza è l'operatore nullo).

In genere gli operatori non commutano, cioè  $AB \neq BA$ , come si può capire bene considerando la loro rappresentazione matriciale (il prodotto di matrici in genere

non commuta). La differenza tra  $AB$  e  $BA$  viene chiamata *commutatore* e indicata come segue:

$$[A, B] \equiv AB - BA \quad (2.14)$$

**Nota:** dalla definizione di sopra seguono immediatamente le proprietà:

$$[A, B] = -[B, A] \quad \text{antisimmetria} \quad (2.15)$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \quad \text{derivazione} \quad (2.16)$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad \text{derivazione} \quad (2.17)$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \quad \text{identità di Jacobi} \quad (2.18)$$

La seconda proprietà si chiama proprietà di derivazione perché  $A$  agisce come la derivata su un prodotto, e analogamente per la terza proprietà.

## 2.6 Operatore inverso

L'operatore *inverso*  $A^{-1}$  è definito da

$$A^{-1}A = AA^{-1} = I \quad (2.19)$$

La matrice che lo rappresenta è quindi l' inversa della matrice che rappresenta  $A$ . Questa esiste solo se il suo determinante è diverso da zero, e si ha:

$$A_{ij}^{-1} = \frac{\text{Cof}(A)_{ji}}{\det(A)} \quad (2.20)$$

dove  $\text{Cof}(A)_{ij}$  è il determinante della sottomatrice di  $A$  ottenuta togliendo la  $i$ -esima riga e la  $j$ -esima colonna, moltiplicato per  $(-1)^{i+j}$ . La matrice  $\text{Cof}(A)$  viene anche detta matrice dei *cofattori* di  $A$ .

## 2.7 Cambio di base

La rappresentazione matriciale di vettori e operatori *dipende dalla scelta della base*. Un vettore  $|v\rangle$  ha componenti  $v_i$  rispetto a una base  $\{|u_i\rangle\}$ , e componenti  $v'_i$  rispetto a un'altra base  $\{|u'_i\rangle\}$ :

$$|v\rangle = \sum_i v_i |u_i\rangle = \sum_i v'_i |u'_i\rangle \quad (2.21)$$

Che relazione intercorre tra  $v_i$  e  $v'_i$ ? Questa è determinata dalla relazione tra le basi  $\{|u_i\rangle\}$  e  $\{|u'_i\rangle\}$ . La base  $\{|u_i\rangle\}$  può sempre esprimersi in termini di combinazioni lineari di elementi della base  $\{|u'_i\rangle\}$ , e queste combinazioni definiscono un operatore (o matrice) di cambiamento di base  $S$  tale che

$$|u_i\rangle = \sum_k S_{ki} |u'_k\rangle = S |u'_i\rangle \quad (2.22)$$

$$\implies |u'_i\rangle = \sum_k S_{ki}^{-1} |u_k\rangle = S^{-1} |u_i\rangle \quad (2.23)$$

Sostituendo questa espressione per  $|u_i\rangle$  in (2.21) si trova

$$|v\rangle = \sum_i v_i \sum_k S_{ki} |u'_k\rangle = \sum_k \sum_i S_{ki} v_i |u'_k\rangle \implies v'_k = \sum_i S_{ki} v_i \quad (2.24)$$

Analogamente possiamo chiederci come cambia la matrice che rappresenta un operatore lineare  $A$  se si cambia la base. Usando (2.23), (2.6) e (2.22) si trova

$$A|u'_j\rangle = \sum_k S_{kj}^{-1} A |u_k\rangle = \sum_k \sum_l S_{kj}^{-1} A_{lk} |u_l\rangle = \sum_k \sum_l \sum_i S_{kj}^{-1} A_{lk} S_{il} |u'_i\rangle \quad (2.25)$$

e quindi sulla nuova base  $\{|u'_k\rangle\}$  l'operatore  $A$  è rappresentato dalla matrice

$$A'_{ij} = \sum_k \sum_l S_{kj}^{-1} A_{lk} S_{il} \implies \quad (2.26)$$

che può riscriversi sotto forma matriciale come

$$A' = SAS^{-1} \quad (2.27)$$

Quindi la matrice  $A'$  che rappresenta l'operatore lineare  $A$  nella base  $|u'_i\rangle$  è ottenuto con una trasformazione di similitudine  $S$  sulla matrice che rappresenta  $A$  nella base  $|u_i\rangle$ , dove  $S$  è la matrice di cambiamento di base, definita in (2.22).

**Nota :** le proprietà di una matrice che sono indipendenti dalla scelta della base sono proprietà *intrinseche*, cioè *proprietà dell'operatore* rappresentato da  $A$ . Per esempio il determinante e la traccia di una matrice non cambiano sotto cambio di base: si può allora parlare di *determinante* e *traccia di un operatore*. Ricordiamo che  $\det(AB) = \det(A)\det(B)$  e  $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$ , che implica anche  $\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(BCA) = \text{Tr}(CAB)$ .

**Esercizio :** dimostrare che il determinante e la traccia di una matrice non dipendono dalla base scelta.

Ricordiamo che la traccia di una matrice  $A$  è definita da  $\sum_i A_{ii}$ .

### 3 Prodotto scalare

Nello spazio vettoriale complesso della meccanica quantistica si definisce un prodotto scalare tra due vettori  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$ :

$$(|\psi\rangle, |\phi\rangle) \in C \quad (3.1)$$

che soddisfa alle seguenti proprietà:

$$(|\psi\rangle, |\phi\rangle) = (|\phi\rangle, |\psi\rangle)^* \quad (3.2)$$

$$(|\psi\rangle, c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle) = c_1(|\psi\rangle, |\phi_1\rangle) + c_2(|\psi\rangle, |\phi_2\rangle) \quad (3.3)$$

$$(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle, |\phi\rangle) = c_1^*(|\psi_1\rangle, |\phi\rangle) + c_2^*(|\psi_2\rangle, |\phi\rangle) \quad (3.4)$$

$$(|\psi\rangle, |\psi\rangle) \geq 0 \quad (= 0 \text{ se e solo se } |\psi\rangle = 0) \quad (3.5)$$

La prima generalizza la commutatività dell' usuale prodotto scalare in spazi vettoriali reali alla  $*$ -commutatività (lo scambio dei vettori produce una coniugazione) in spazi vettoriali complessi. La seconda esprime la linearità del prodotto scalare nel suo secondo argomento, e usando la prima proprietà si dimostra la terza (  $*$ -linearità del prodotto scalare nel primo argomento). Dalla prima proprietà si deduce che il prodotto scalare di un vettore con se stesso,  $(|v\rangle, |v\rangle)$ , è reale, e anche  $\geq 0$  per la quarta proprietà. La *norma*  $\|v\|$  del vettore  $|v\rangle$  è definita da:

$$\|v\| \equiv \sqrt{(|v\rangle, |v\rangle)} \quad (3.6)$$

e generalizza la nozione di “lunghezza” ai vettori complessi. In particolare la norma è nulla solo per il vettore nullo. Due vettori si dicono *ortogonal*i se il loro prodotto scalare è nullo.

In termini delle funzioni d’ onda corrispondenti, il prodotto scalare viene definito dall’ integrale su tutto il volume dello spazio:

$$(|\psi\rangle, |\phi\rangle) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, y, z) \phi(x, y, z) dx dy dz \quad (3.7)$$

E’ semplice verificare che soddisfa alle quattro proprietà di sopra.

Nelle notazioni dei fisici il prodotto scalare tra  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$  viene usualmente indicato con

$$\langle \psi | \phi \rangle \quad (3.8)$$

(notazione “bra-ket” di Dirac). Nel seguito useremo entrambe le notazioni  $( , )$  e  $\langle | \rangle$ , a seconda della convenienza grafica.

Possiamo definire una applicazione lineare dai vettori ai numeri complessi, associata a un vettore  $|\psi\rangle$ , e che denotiamo con il simbolo

$$\langle \psi | \quad (3.9)$$

Questo simbolo prende il nome di **bra**, ed è un' applicazione che agisce su ogni vettore  $|\phi\rangle$  semplicemente dando come risultato il numero complesso  $\langle\psi|\phi\rangle$ . Quindi possiamo considerare il simbolo  $\langle\psi|\phi\rangle$  sia come prodotto scalare tra due vettori ket ( $|\psi\rangle, |\phi\rangle$ ), sia come azione del bra  $\langle\psi|$  sul vettore  $|\phi\rangle$ . Le applicazioni che portano vettori in numeri si chiamano anche *funzionali*. Possono sommarsi e moltiplicarsi per numeri complessi e quindi possono considerarsi vettori, di uno spazio vettoriale chiamato *spazio duale*.

### 3.1 Base ortonormale

Il prodotto scalare permette di costruire basi ortonormali  $\{|u_i\rangle\}$ , i cui elementi siano tutti di norma = 1 e ortogonali tra loro:

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.10)$$

con  $\delta_{ij} = 0$  per  $i \neq j$  e  $\delta_{ij} = 1$  per  $i = j$ .

Usando una base ortonormale  $\{|u_i\rangle\}$ , la componente  $v_i$  del vettore  $|v\rangle$  può ottenersi dal prodotto scalare:

$$v_i = \langle u_i | v \rangle \quad (3.11)$$

e la matrice rappresentativa di un operatore lineare  $A$  diventa uguale a :

$$A_{ij} = (\langle u_i |, A | u_j \rangle) = \langle u_i | A | u_j \rangle \quad (3.12)$$

Inoltre il prodotto scalare di due vettori può esprimersi in termini delle loro componenti:

$$\langle v | w \rangle = \sum_i v_i^* w_i \quad (3.13)$$

come si dimostra facilmente sostituendo nel prodotto scalare le espressioni  $|v\rangle = \sum_j v_j |u_j\rangle$  e  $|w\rangle = \sum_k w_k |u_k\rangle$  e usando le relazioni di ortonormalità (3.10) degli elementi di base  $|u_i\rangle$ . Notiamo che l' equazione di sopra può anche scriversi come:

$$\langle v | w \rangle = \sum_i \langle v | u_i \rangle \langle u_i | w \rangle \quad (3.14)$$

### 3.2 Operatore aggiunto

Dato un operatore  $A$ , si definisce il suo *aggiunto*  $A^\dagger$  come segue:

$$(|\psi\rangle, A|\phi\rangle) \equiv (A^\dagger|\psi\rangle, |\phi\rangle) \quad (3.15)$$

$\forall |\psi\rangle, |\phi\rangle$ . Su una base ortonormale la sua matrice rappresentativa soddisfa:

$$A_{ij}^\dagger = A_{ji}^* \quad (3.16)$$

ed è quindi la **trasposta coniugata**. Infatti

$$A_{ij}^\dagger = (\langle u_i |, A^\dagger | u_j \rangle) = (A | u_i \rangle, | u_j \rangle) = (\langle u_j |, A | u_i \rangle)^* = A_{ji}^* \quad (3.17)$$

**Osservazione 1:** dalla definizione di operatore aggiunto segue che  $(iA)^\dagger = -iA^\dagger$ .

**Osservazione 2:**  $(A^\dagger)^\dagger = A$ , cioè l' aggiunto dell' aggiunto di  $A$  coincide con  $A$ .

**Osservazione 3:** qual è il bra corrispondente al vettore  $A|\psi\rangle$ ? Per definizione di bra, la sua azione su qualsiasi vettore ket  $|\phi\rangle$  è uguale al prodotto scalare  $(A|\psi\rangle, |\phi\rangle) = (|\psi\rangle, A^\dagger|\phi\rangle) = \langle\psi|A^\dagger|\phi\rangle$ . Si può allora usare la notazione

$$\langle\psi|A^\dagger \tag{3.18}$$

per indicare il bra corrispondente a  $A|\psi\rangle$ .

**Esercizio:** dimostrare che l' aggiunto di un prodotto è uguale al prodotto degli aggiunti in ordine inverso:

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \tag{3.19}$$

### 3.3 Operatore ket-bra

Particolari operatori lineari sono gli operatori di tipo **ket-bra**

$$|\psi\rangle\langle\phi| \tag{3.20}$$

che sono definiti dalla loro azione su un qualunque vettore  $|\chi\rangle$ :

$$(|\psi\rangle\langle\phi|)|\chi\rangle \equiv |\psi\rangle\langle\phi||\chi\rangle \tag{3.21}$$

Trasformano quindi il vettore  $|\chi\rangle$  nel vettore  $|\psi\rangle$  moltiplicato per il numero  $\langle\phi||\chi\rangle$ . Sono operatori lineari perché il prodotto scalare è lineare nel suo secondo argomento.

Tra gli operatori ket-bra ci sono i **proiettori**, definiti da

$$P_\psi \equiv |\psi\rangle\langle\psi| \tag{3.22}$$

con  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ . Proiettano un qualsiasi vettore  $|\chi\rangle$  sul vettore  $|\psi\rangle$ . Sono *idempotenti*, cioè  $P_\psi^2 = P_\psi$ .

**Esercizio:** dimostrare che

$$(|\psi\rangle\langle\phi|)^\dagger = |\phi\rangle\langle\psi| \tag{3.23}$$

### 3.4 Relazione di completezza

Consideriamo l' espansione di un vettore  $|v\rangle$  sugli elementi di una base ortonormale  $\{|u_i\rangle\}$ :

$$|v\rangle = \sum_i v_i |u_i\rangle \tag{3.24}$$

Ricordando che  $v_i = \langle u_i|v\rangle$  possiamo scrivere

$$|v\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|v\rangle \tag{3.25}$$

equazione che deve valere per ogni  $|v\rangle$ . Ma il termine di destra può considerarsi il risultato dell' applicazione dell' operatore  $(\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|)$  sul vettore  $|v\rangle$ . Ne consegue che questo operatore, che consiste nella somma dei proiettori sugli elementi di base, deve essere l' identità:

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = I \quad (3.26)$$

Questa importante relazione prende il nome di **relazione di completezza**.

### 3.5 Autovalori e autovettori di un operatore

Un vettore  $|a\rangle$  è un *autovettore* di un operatore  $A$ , corrispondente all' *autovalore*  $a$ , se soddisfa all' equazione (equazione agli autovalori per l' operatore  $A$ ):

$$A|a\rangle = a|a\rangle \quad (3.27)$$

Si esclude il caso banale  $|a\rangle = 0$ . Gli autovettori di  $A$  vengono trasformati da  $A$  in vettori ad essi proporzionali, e la costante di proporzionalità prende il nome di *autovalore*. Per semplicità si usa indicare l' autovettore corrispondente a un autovalore  $a$  con la notazione  $|a\rangle$ . Il problema di trovare tutti gli autovalori e autovettori di un operatore è detto *problema spettrale*<sup>1</sup>. In genere è un problema difficile. Gli autovalori si trovano risolvendo per  $a$  l' equazione<sup>2</sup>

$$\det(A - aI) = 0 \quad (3.28)$$

e una volta trovate le soluzioni  $a$  di questa equazione (di grado uguale alla dimensione dello spazio vettoriale) si sostituiscono nell' equazione  $A|a\rangle = a|a\rangle$ . Per ogni autovalore  $a$ , questa diventa un sistema lineare per le componenti dell' autovettore incognito  $|a\rangle$  corrispondente, di facile risoluzione. La parte difficile del procedimento è la prima, cioè trovare gli autovalori.

A un particolare autovalore  $a$  possono corrispondere più autovettori linearmente indipendenti. Il numero  $g$  di questi autovettori si dice *degenerazione* dell' autovalore  $a$ , e gli autovettori vengono denotati da:

$$|a, \alpha\rangle, \quad \alpha = 1, \dots, g \quad (3.29)$$

Un importante teorema stabilisce che se  $A$  è un operatore **normale** (definito come un operatore che commuta col suo aggiunto,  $[A, A^\dagger] = 0$ ) ,  $A$  ammette  $N$  autovettori ortonormali  $|a_i\rangle$  , con  $N$  = dimensione dello spazio vettoriale. Quindi questi autovettori formano una base ortonormale  $\{|a_i\rangle\}$ . Inoltre la degenerazione di  $a_i$  è data dalla *moltiplicità* della radice  $a_i$  del polinomio caratteristico  $\det(A - aI)$ .

Se si rappresenta l' operatore su questa base, si ottiene una matrice diagonale, con elementi della diagonale uguali agli autovalori  $a_i$ :

$$A_{ij} = \langle a_i | A | a_j \rangle = \langle a_i | a_j | a_j \rangle = a_j \langle a_i | a_j \rangle = a_j \delta_{ij} \quad (3.30)$$

Una matrice  $A$  corrispondente ad un operatore normale (si chiama allora matrice normale) può quindi essere *diagonalizzata*, nel senso che si può sempre trovare una matrice  $S$  di cambiamento di base, che collega la base di partenza alla nuova base formata dagli autovettori della matrice, tale che  $A' = S A S^{-1}$  sia diagonale, cf. (2.26).

---

<sup>1</sup>e l' insieme degli autovalori di  $A$  è detto *spettro* di  $A$ .

<sup>2</sup>Dimostrazione: dalla (3.27) si ha  $(A - aI)|a\rangle = 0$  con  $|a\rangle \neq 0$ . Se esistesse l' inverso dell' operatore  $A - aI$  si potrebbe applicarlo all' equazione di sopra, ottenendo  $(A - aI)^{-1}(A - aI)|a\rangle = |a\rangle = 0$ , contrariamente all' ipotesi  $|a\rangle \neq 0$ . Quindi  $A - aI$  non deve essere invertibile  $\Rightarrow \det(A - aI) = 0$ .

### 3.6 Operatori hermitiani

Gli operatori hermitiani sono definiti da

$$A^\dagger = A \quad (3.31)$$

In questo caso la matrice rappresentativa di  $A$  (chiamata anch'essa matrice hermitiana) coincide con la sua trasposta complessa coniugata, cf. (3.16). Gli operatori hermitiani sono anche normali (ogni operatore commuta con se stesso), e quindi possono essere rappresentati sulla base dei loro autovettori con matrici diagonali che soddisfano  $A^\dagger = A$ , il che implica che tutti gli autovalori (elementi della diagonale) sono *reali*. Pertanto abbiamo dimostrato che *gli operatori hermitiani hanno tutti gli autovalori reali*, e per questa importante proprietà giocano un ruolo fondamentale nel formalismo della meccanica quantistica. Dalla definizione di operatore aggiunto e dalla proprietà di  $*$ -commutazione del prodotto scalare, segue che un operatore  $A$  è hermitiano se e solo se

$$(|v\rangle, A|w\rangle) = (|w\rangle, A|v\rangle)^* \quad \forall |v\rangle, |w\rangle \quad (3.32)$$

Gli operatori *antihermitiani* sono definiti da  $A^\dagger = -A$ . Se  $A$  è hermitiano,  $iA$  è antihermitiano e viceversa.

**Nota :** se  $A$  e  $B$  sono hermitiani, il loro commutatore  $[A, B]$  è antihermitiano.

### 3.7 Operatori unitari

Gli operatori unitari sono definiti da

$$A^\dagger = A^{-1} \quad (3.33)$$

Anche questi operatori sono normali, e quindi ammettono  $N$  autovettori ortonormali.

**Esercizio :** dimostrare che gli autovalori degli operatori unitari sono tutti numeri complessi di modulo 1.

Se operiamo con un operatore unitario  $U$  su tutti i vettori dello spazio, i prodotti scalari tra vettori rimangono invariati. Infatti, se  $|v'\rangle = U|v\rangle$ ,  $|w'\rangle = U|w\rangle$ ,

$$(|v'\rangle, |w'\rangle) = (U|v\rangle, U|w\rangle) = (U^\dagger U|v\rangle, |w\rangle) = (|v\rangle, |w\rangle) \quad (3.34)$$

In meccanica quantistica tutte le predizioni della teoria vengono espresse tramite prodotti scalari, e si capisce allora l' importanza degli operatori unitari nella formulazione delle simmetrie dei sistemi fisici.

**Osservazione:** due basi ortonormali diverse  $\{|u_i\rangle\}$  e  $\{|u'_i\rangle\}$  sono collegate da una trasformazione  $S$ , cf. eq. (2.22), che deve essere *unitaria*, così che  $\langle u_i|u_j\rangle = \langle u'_i|u'_j\rangle = \delta_{ij}$ .

### 3.8 Rappresentazione spettrale di un operatore normale

Se  $A$  è normale, i suoi autovettori  $|a_i\rangle$  formano una base ortonormale dello spazio vettoriale. Si puo' allora esprimere  $A$  tramite la somma dei proiettori su questi autovettori pesata con i corrispondenti autovalori  $a_i$ :

$$A = \sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i| \quad (3.35)$$

*Dimostrazione:* basta applicare  $\sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i|$  a un qualunque vettore di base  $|a_j\rangle$  e verificare che si ottiene  $A|a_j\rangle$ .

### 3.9 Funzioni di operatori

La potenza  $n-$  esima  $A^n$  di un operatore  $A$  è semplicemente l' operatore applicato  $n$  volte. In generale se una funzione  $f$  è espandibile in serie di potenze:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \quad (3.36)$$

si definisce la funzione  $f$  dell' operatore  $A$ :

$$f(A) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} c_n A^n \quad (3.37)$$

Per esempio

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n \quad (3.38)$$

Se l' operatore  $A$  è normale, la funzione  $f(A)$  può definirsi anche usando la sua rappresentazione spettrale:

$$f(A) \equiv \sum_i f(a_i) |a_i\rangle\langle a_i| \quad (3.39)$$

che è un' espressione ben definita se è ben definita la funzione  $f(a_i)$  per tutti gli autovalori  $a_i$ . Per esempio se  $A$  è hermitiano, la funzione  $(I - A)^{-1}$  definita da

$$(I - A)^{-1} = \sum_i \frac{1}{1 - a_i} |a_i\rangle\langle a_i| \quad (3.40)$$

esiste se e solo se nessuno degli autovalori di  $A$  è uguale a 1.

### 3.10 Spazi vettoriali a infinite dimensioni

In generale lo spazio vettoriale delle funzioni d' onda per un sistema fisico quantistico ha infinite dimensioni. A seconda del sistema, questa infinità può essere discreta (come ad esempio per l' oscillatore armonico e per l' atomo di idrogeno), o continua (come per una particella libera).

Le somme nei prodotti scalari diventano allora somme su un numero infinito di termini (o integrali), e sarà necessario assicurarsi della loro convergenza.

## 4 Le regole della meccanica quantistica

### 4.1 Regola 1: STATO FISICO

Lo stato fisico di un sistema quantistico è completamente descritto da un **vettore**  $|\psi\rangle$  in uno spazio vettoriale con prodotto scalare.

### 4.2 Regola 2: OSSERVABILI E RISULTATI DI MISURA

Le grandezze fisiche sono descritte da **osservabili**, definiti come *operatori hermitiani con autovettori che formano una base dello spazio vettoriale*.

### 4.3 Regola 3: MISURE E PROBABILITA'

i) I possibili **risultati di una misura** di una grandezza fisica sono gli **autovalori** dell' operatore osservabile corrispondente. Questi sono *numeri reali* poichè gli operatori osservabili sono hermitiani.

ii) La **probabilità**  $p(a_i)$  di ottenere l' $i$ -esimo autovalore  $a_i$  di un osservabile  $A$  come risultato di una misura di  $A$ , in un sistema fisico che si trovi dello stato  $|\psi\rangle$ , è data da

$$p(a_i) = |\langle a_i | \psi \rangle|^2 \quad (4.1)$$

dove  $|a_i\rangle$  è l' autovettore corrispondente all' autovalore  $a_i$ .

iii) lo stato  $|\psi\rangle$ , dopo una misura che ha dato per risultato  $a_i$ , diventa  $|a_i\rangle$  ( $\rightarrow$  **collasso** del vettore di stato dovuto alla misura)

### 4.4 Regola 4: EVOLUZIONE DELLO STATO FISICO

Lo stato fisico soddisfa all' equazione di Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (4.2)$$

dove  $H$  è l' operatore **Hamiltoniano**, osservabile corrispondente all' *energia* del sistema fisico. I suoi autovalori sono i possibili risultati di una misura di energia.

Dato lo stato  $|\psi(0)\rangle$  a tempo  $t = 0$ , l' equazione di Schrödinger, un' equazione differenziale al primo ordine nella derivata temporale, permette di determinare lo stato  $|\psi(t)\rangle$  per ogni  $t$ .

**NOTA:** la derivata di un vettore è definita nel modo usuale:

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{|\psi(t + \Delta t)\rangle - |\psi(t)\rangle}{\Delta t} \quad (4.3)$$

E' immediato verificare che con questa definizione la derivata di un vettore ha per componenti le derivate delle componenti del vettore.

## 5 Approfondimenti ed esempi

### 5.1 Approfondimento 1: normalizzazione del vettore di stato

Se espandiamo  $|\psi\rangle$  su una base di autovettori di  $A$ :

$$|\psi\rangle = c_1|a_1\rangle + c_2|a_2\rangle + \dots \quad (5.1)$$

dalla **Regola 3** si trova

$$p(a_1) = |c_1|^2, \quad p(a_2) = |c_2|^2, \quad \dots \quad (5.2)$$

→ i moduli quadri dei coefficienti dell'espansione forniscono le probabilità di ottenere gli autovalori corrispondenti in una misura di  $A$ . Notiamo che tutte queste probabilità devono sommarsi a 1, e questa somma è anche data dal quadrato della norma del vettore  $|\psi\rangle$ :

$$\langle\psi|\psi\rangle = |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots = 1 \quad (5.3)$$

Quindi l'interpretazione probabilistica dei coefficienti  $c_i$  (le componenti del vettore di stato  $|\psi\rangle$  sulla base  $\{|a_i\rangle\}$ ) richiede la normalizzazione dei vettori di stato

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (5.4)$$

In termini della funzione d'onda  $\psi(x, y, z, t)$  associata al vettore  $|\psi\rangle$  la condizione di normalizzazione prende la forma:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1 \quad (5.5)$$

**Nota 1 :** se il sistema si trova in un autostato  $|a_i\rangle$  di  $A$ , una misura di  $A$  dà per risultato  $a_i$  con probabilità 1. Solo in questo caso vi è **certezza** nel risultato della misura di  $A$ .

**Nota 2 :** Dato uno stato qualsiasi  $|\phi\rangle$  (non normalizzato), si ottiene uno stato  $|\phi'\rangle$  normalizzato dividendo  $|\phi\rangle$  per la sua norma:

$$|\phi'\rangle \equiv \frac{|\phi\rangle}{\sqrt{\langle\phi|\phi\rangle}} \implies \langle\phi'|\phi'\rangle = 1 \quad (5.6)$$

**Nota 3 :** uno stato fisico  $|\psi\rangle$  è sempre definito a meno di un fattore di fase  $e^{i\theta}$ . E' facile verificare che tutte le probabilità calcolate con  $|\psi\rangle$  coincidono con quelle calcolate con  $e^{i\theta}|\psi\rangle$ .

## 5.2 Approfondimento 2: autovalori degeneri

Allo stesso autovalore  $a_i$  possono in genere corrispondere più autovettori  $|a_i, \alpha\rangle$  indipendenti, numerati da un indice addizionale  $\alpha = 1, \dots, g$ , dove  $g$  è il numero di autovettori indipendenti (detto *degenerazione* dell' autovalore  $a_i$ ). Questi autovettori generano un sottospazio vettoriale. Infatti loro combinazioni lineari sono ancora autovettori con lo stesso autovalore  $a_i$ . Si possono allora trovare  $g$  autovettori  $|a_i, \alpha\rangle$  *ortonormali* corrispondenti all' autovalore  $a_i$ , e in seguito gli  $|a_i, \alpha\rangle$  saranno sempre considerati ortonormali.

- 1) Quale di questi autovettori va usato nella Regola 3 ? La risposta è : tutti gli autovettori  $|a_i, \alpha\rangle$  corrispondenti a  $a_i$  entrano in gioco in modo democratico:

$$p(a_i) = |\langle\psi|a_i, 1\rangle|^2 + |\langle\psi|a_i, 2\rangle|^2 + \dots + |\langle\psi|a_i, g\rangle|^2 \quad (5.7)$$

- 2) In quale stato collassa  $|\psi\rangle$  dopo una misura in cui si ottiene l' autovalore degenere  $a_i$  ? Anche qui la risposta coinvolge tutti gli autovettori  $|a_i, \alpha\rangle$ :

$$|\psi\rangle \longrightarrow \langle a_i, 1|\psi\rangle|a_i, 1\rangle + \langle a_i, 2|\psi\rangle|a_i, 2\rangle + \dots + \langle a_i, g|\psi\rangle|a_i, g\rangle \quad (5.8)$$

Questa operazione corrisponde a proiettare il vettore  $|\psi\rangle$  sul sottospazio vettoriale sotteso dagli autovettori  $|a_i, \alpha\rangle$ . Il vettore risultante non risulta però normalizzato, e quindi *va diviso per la sua norma*.

**Esempio :** Se il sistema si trova nello stato

$$|\psi\rangle = c_1|a_1\rangle + c_{2,1}|a_2, 1\rangle + c_{2,2}|a_2, 2\rangle \quad (5.9)$$

dove  $a_1$  è autovalore nondegenero mentre  $a_2$  è degenere, per la regola di sopra le probabilità di ottenere  $a_i$  come risultati di una misura dell' osservabile  $A$  sono:

$$p(a_1) = |c_1|^2, \quad p(a_2) = |c_{2,1}|^2 + |c_{2,2}|^2 \quad (5.10)$$

Se si ottiene  $a_1$ , lo stato fisico collassa in  $|a_1\rangle$ , se si ottiene  $a_2$ , lo stato diventa invece:

$$|\psi\rangle \longrightarrow \frac{c_{2,1}|a_2, 1\rangle + c_{2,2}|a_2, 2\rangle}{\sqrt{|c_{2,1}|^2 + |c_{2,2}|^2}} \quad (5.11)$$

cioè  $|\psi\rangle$  viene proiettato sul sottospazio generato da  $|a_2, 1\rangle$  e  $|a_2, 2\rangle$ . Il denominatore serve a normalizzare lo stato.

**Nota:** Il proiettore sul sottospazio generato dai vettori ortonormali  $|a_i, \alpha\rangle$  è dato da:

$$P_{a_i} = \sum_{\alpha} |a_i, \alpha\rangle\langle a_i, \alpha| \quad (5.12)$$

Usando questo proiettore, si può esprimere la probabilità  $p(a_i)$  e il collasso dello stato dopo la misura:

$$p(a_i) = \langle\psi|P_{a_i}|\psi\rangle, \quad |\psi\rangle \longrightarrow \frac{P_{a_i}|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_{a_i}|\psi\rangle}} \quad (5.13)$$

Questa è la formula generale per la Regola 3, che vale in tutti i casi (autovalore nondegenere o degenere).

### 5.3 Approfondimento 3: autovalori continui

Non tutte le osservabili hanno autovalori  $a_i$  numerati da un indice discreto. Per esempio (vedi la prossima sezione) le osservabili di posizione e quantità di moto hanno autovalori continui. Per un' osservabile  $A$  con autovalori continui, la Regola 3 , ii) si modifica come segue:

In un sistema fisico che si trovi dello stato  $|\psi\rangle$ , la probabilità di ottenere, in una misura di  $A$ , un autovalore compreso nell' intervallo  $[a, a + da]$  è data da

$$p(a)da = |\langle a|\psi\rangle|^2 da \quad (5.14)$$

dove  $|a\rangle$  è l' autovettore corrispondente all' autovalore  $a$ . La quantità  $p(a)$  è chiamata *densità di probabilità*. La somma di tutte le probabilità diventa un integrale che deve essere uguale a 1:

$$\int p(a)da = \int |\langle a|\psi\rangle|^2 da = 1 \quad (5.15)$$

### 5.4 Approfondimento 4: osservabili commutanti

Se due osservabili  $A, B$  commutano ( $[A, B] = 0$ ), si dimostra che *esiste una base di autovettori comuni* a  $A$  e  $B$ ,

$$A|a_i, b_j\rangle = a_i|a_i, b_j\rangle \quad (5.16)$$

$$B|a_i, b_j\rangle = b_j|a_i, b_j\rangle \quad (5.17)$$

corrispondenti agli autovalori  $a_i$  e  $b_j$  di  $A$  e  $B$  rispettivamente. In questo caso gli operatori  $A$  e  $B$  si dicono anche *simultaneamente diagonalizzabili*: infatti sulla base  $\{|a_i, b_j\rangle\}$  sono entrambi diagonali. E' chiaro che vale anche il viceversa: se sono simultaneamente diagonalizzabili,  $A$  e  $B$  commutano, poichè matrici diagonali commutano.

Quando due osservabili  $A, B$  commutano, si chiamano anche *osservabili compatibili*. In questo caso la probabilità congiunta di ottenere  $a_i$  e  $b_j$  come risultati di una misura di  $A$  e di  $B$ , e lo stato finale dopo le due misure, *non dipendono dall' ordine con cui si eseguono le misure*.

Dimostrazione: lo stato  $|\psi\rangle$  su cui si eseguono le misure di  $A$  e di  $B$  può espandersi su una base di loro autovettori comuni:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij}|a_i, b_j\rangle \quad (5.18)$$

La probabilità di ottenere  $a_i$  in una misura di  $A$  è

$$p(a_i) = \langle \psi | P_{a_i} | \psi \rangle = \sum_j |c_{ij}|^2 \quad (5.19)$$

Ricordiamo che il proiettore sul sottospazio generato dagli autovettori con autovalore  $a_i$  è

$$P_{a_i} = \sum_j |a_i, b_j\rangle \langle a_i, b_j| \quad (5.20)$$

dove  $b_j$  gioca il ruolo dell' indice di degenerazione  $\alpha$  della (5.12). Ottenuto il risultato  $a_i$ , lo stato  $|\psi\rangle$  collassa in

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = \frac{P_{a_i}|\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | P_{a_i} | \psi \rangle}} = \frac{\sum_j c_{ij} |a_i, b_j\rangle}{\sqrt{\sum_j |c_{ij}|^2}} \quad (5.21)$$

Procediamo ora a misurare  $B$  (subito dopo la misura di  $A$ , in modo che il sistema fisico non abbia tempo di evolvere e si trovi ancora nello stato  $|\psi'\rangle$  al momento della misura di  $B$ ). La probabilità di ottenere il risultato  $b_j$  è

$$p(b_j) = \langle \psi' | P_{b_j} | \psi' \rangle = \frac{|c_{ij}|^2}{\sum_j |c_{ij}|^2} \quad (5.22)$$

e lo stato dopo la misura di  $B$  diventa:

$$|\psi'\rangle \longrightarrow |\psi''\rangle = \frac{P_{b_j}|\psi'\rangle}{\sqrt{\langle \psi' | P_{b_j} | \psi' \rangle}} = \frac{c_{ij} |a_i, b_j\rangle}{|c_{ij}|} = e^{i\varphi} |a_i, b_j\rangle \quad (5.23)$$

dove  $e^{i\varphi} = c_{ij}/|c_{ij}|$  è un numero complesso di modulo 1: lo stato finale risulta quindi equivalente allo stato  $|a_i, b_j\rangle$ . La probabilità congiunta di ottenere  $a_i$  e  $b_j$  è data dal prodotto delle probabilità

$$p(a_i, b_j) = p(a_i)p(b_j) = |c_{ij}|^2 \quad (5.24)$$

Il ragionamento può ripetersi invertendo l' ordine delle misure di  $A$  e  $B$ , ed è facile verificare che la probabilità congiunta  $p(b_j, a_i)$  coincide con  $p(a_i, b_j)$  data in (5.24), e che lo stato finale coincide con (5.23). Quindi la probabilità di ottenere la coppia di risultati  $(a_i, b_j)$  non dipende dall' ordine delle misure, e lo stato finale è sempre l' autovettore comune di  $A$  e di  $B$  corrispondente agli autovalori  $a_i$  e  $b_j$ . Ulteriori misure di  $A$  e di  $B$  sullo stato finale daranno sempre per risultati  $a_i$  e  $b_j$ , senza più modificare lo stato fisico.

Questo non succede se  $A$  e  $B$  non commutano: in tal caso le probabilità  $p(a_i, b_j)$  e  $p(b_j, a_i)$  sono differenti, così come gli stati finali. Le osservabili si dicono allora *incompatibili*, e la misura di una di esse distrugge l' informazione ottenuta da una misura dell' altra.

## 6 Posizione e quantità di moto: gli operatori osservabili $X$ e $P_x$

Alle due grandezze fisiche, posizione e quantità di moto (lungo l'asse  $x$ ) , corrispondono in meccanica quantistica i due operatori osservabili  $X$  e  $P_x$ , così definiti:

$$X|\psi\rangle \equiv |x\psi\rangle, \quad P_x|\psi\rangle \equiv -i\hbar|\frac{\partial\psi}{\partial x}\rangle \quad (6.1)$$

cioè  $X$  trasforma il vettore corrispondente alla funzione d'onda  $\psi(x, y, z, t)$  nel vettore corrispondente alla funzione d'onda  $x \psi(x, y, z, t)$ , mentre  $P_x$  lo trasforma nel vettore corrispondente alla derivata rispetto a  $x$  della funzione d'onda.

**Esercizio :** dimostrare che

$$[X, P_x] = i\hbar I \quad (6.2)$$

**Esercizio :** dimostrare che  $X$  è un operatore hermitiano (usare (3.32)).

**Esercizio :** dimostrare che  $P_x$  è un operatore hermitiano se le funzioni d'onda si annullano per  $x = \pm\infty$ .

**Esercizio :**  $XP_x$  è un operatore hermitiano ?

### 6.1 Autovalori e autovettori di $X$

$X$  essendo hermitiano, ha autovalori  $a$  reali. Dimostriamo ora che tutti i numeri reali  $a$  sono autovalori di  $X$ , e che gli autovettori corrispondono a particolari funzioni d'onda  $\delta_a(x)$  chiamate *delta di Dirac* (più precisamente non sono funzioni, ma *distribuzioni*, cioè limiti di successioni di funzioni). Scriviamo l'equazione agli autovalori per  $X$ :

$$X|\delta_a\rangle = a|\delta_a\rangle \quad (6.3)$$

Usando la definizione di  $X$ , si ha  $X|\delta_a\rangle = |x\delta_a\rangle$ , e quindi per un dato autovalore  $a$  si deve avere

$$|x\delta_a\rangle = a|\delta_a\rangle \implies x\delta_a(x) = a\delta_a(x) \quad (6.4)$$

ovvero

$$(x - a)\delta_a(x) = 0 \quad (6.5)$$

Ne consegue che la "funzione"  $\delta_a(x)$  deve essere nulla per  $x \neq a$ . Per  $x = a$  non può essere nulla, altrimenti sarebbe nulla ovunque e corrisponderebbe al vettore nullo, autovettore banale di qualunque operatore lineare. D'altra parte  $\delta_a(x)$  deve descrivere una particella localizzata in  $a$ , poiché corrisponde all'autovettore  $|\delta_a\rangle$  dell'operatore di posizione  $X$ , e quindi è ragionevole che sia nulla per  $x \neq a$  e non nulla per  $x = a$ .

Se la particella si trova nello stato  $|\psi\rangle$ , la Regola 3 (per autovalori continui) ci dice che la densità di probabilità  $p(a)$  di trovarsi nell' intorno del punto  $a$  è:

$$p(a) = |\langle \delta_a | \psi \rangle|^2 \quad (6.6)$$

Sappiamo che la stessa densità di probabilità è data anche dal modulo quadro della funzione d' onda  $\psi(x)$  associata a  $|\psi\rangle$  nel punto  $x = a$ , e allora si deve avere (a meno di un inessenziale fattore di fase, cf. Nota 3 della Sez. 5.1)

$$\psi(a) = \langle \delta_a | \psi \rangle \quad (6.7)$$

Il prodotto scalare essendo definito tramite l' integrale (3.7), si ha allora

$$\psi(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_a(x) \psi(x) dx \quad (6.8)$$

Questa formula può anche essere considerata la definizione della “funzione”  $\delta_a(x)$ . Usandola è facile verificare che la successione di funzioni  $\delta_{a,\epsilon}(x)$ , che valgono  $1/\epsilon$  nell' intervallo  $[a - \epsilon/2, a + \epsilon/2]$  e 0 altrove, per  $\epsilon$  sempre più piccoli converge alla  $\delta_a(x)$ .

In conclusione: ogni numero reale  $a$  è autovalore di  $X$ , e l' autovettore corrispondente  $|\delta_a\rangle$  è rappresentato dalla “funzione” d' onda (delta di Dirac)  $\delta_a(x)$ .

**Nota 1 :** i valori che prende la funzione d' onda  $\psi(x)$  per ogni  $x$  possono interpretarsi come le infinite componenti del vettore  $|\psi\rangle$  sulla base  $|\delta_a\rangle$ , vedi l' equazione (6.7).

**Nota 2 :** se usiamo la notazione  $|x\rangle$  per indicare l' autovettore di  $X$  corrispondente al suo autovalore  $x$ , si ha  $X|x\rangle = x|x\rangle$  e

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle \quad (6.9)$$

cf. (6.7).

## 6.2 Autovalori e autovettori di $P_x$

Lo stesso esercizio può ripetersi per l' operatore  $P_x$  corrispondente alla quantità di moto. Dimostriamo che tutti i numeri reali  $p$  sono autovalori di  $P_x$ , e che gli autovettori corrispondono a funzioni d'onda  $e^{\frac{i}{\hbar} px}$ . L' equazione agli autovalori:

$$P_x |\phi_p\rangle = p |\phi_p\rangle \quad (6.10)$$

diventa, per l' autofunzione  $\phi_p(x)$ :

$$-i\hbar \frac{\partial \phi_p(x)}{\partial x} = p \phi_p(x) \quad (6.11)$$

la cui soluzione è

$$\phi_p(x) = Ce^{\frac{i}{\hbar}px} \quad (6.12)$$

con  $C$  costante. Questa autofunzione di  $P_x$  descrive una particella con quantità di moto  $p$ , nel senso che una misura di  $P_x$  dà sicuramente come risultato  $p$  (Regola 3).

**Nota:**  $p$  deve essere reale, altrimenti  $e^{\frac{i}{\hbar}px}$  diverge per  $x \rightarrow \pm\infty$ .

## 7 Regole di quantizzazione

Quando la grandezza fisica quantistica ha un corrispettivo classico (funzione di  $x$  e  $p_x$ ), esiste una semplice regola per costruirla: basta sostituire l' operatore  $X$  alla variabile  $x$ , e l' operatore  $P_x$  alla variabile  $p_x$ . Per esempio l' operatore hamiltoniano  $H$  per l' oscillatore armonico quantistico si ricava dalla funzione hamiltoniana (l' energia in funzione di  $x$  e di  $p_x$ ) dell' oscillatore armonico classico:

$$H(x, p) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \longrightarrow H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2X^2 \quad (7.1)$$

**Nota :** bisogna sempre verificare che l' operatore ottenuto sia hermitiano.

**Esercizio :** trovare l' osservabile corrispondente alla funzione classica  $xp_x$ .

## 8 Generalizzazione a più gradi di libertà

In genere la posizione di un sistema fisico è specificata da più variabili (le coordinate del sistema)  $x, y, z, \dots$ . Per esempio la posizione di una particella nello spazio 3-dimensionale è specificata da tre coordinate, la posizione di un sistema di due particelle è specificata da sei coordinate (le coordinate della prima e della seconda particella) etc. Le coordinate  $x, y, z, \dots$  diventano operatori osservabili  $X, Y, Z, \dots$  in meccanica quantistica, definiti in analogia con l' operatore di posizione  $X$ , e così anche per i corrispondenti operatori di quantità di moto  $P_x, P_y, P_z, \dots$ :

$$X|\psi\rangle \equiv |x\psi\rangle, \quad P_x|\psi\rangle \equiv -i\hbar|\frac{\partial\psi}{\partial x}\rangle \quad (8.1)$$

$$Y|\psi\rangle \equiv |y\psi\rangle, \quad P_y|\psi\rangle \equiv -i\hbar|\frac{\partial\psi}{\partial y}\rangle \quad (8.2)$$

$$Z|\psi\rangle \equiv |z\psi\rangle, \quad P_z|\psi\rangle \equiv -i\hbar|\frac{\partial\psi}{\partial z}\rangle \quad (8.3)$$

...

dove ora al vettore di stato  $|\psi\rangle$  corrisponde una funzione d' onda  $\psi(x, y, z, \dots)$ . Dalle definizioni di sopra segue immediatamente che  $X, Y, Z, \dots$  commutano tra di loro (perchè è commutativa la moltiplicazione usuale) e che  $P_x, P_y, P_z, \dots$  commutano tra di loro (perchè commutano le derivate parziali ), mentre  $Y$  e  $P_y$  oppure  $Z$  e  $P_z$  hanno regole di commutazioni analoghe a quella di  $X$  con  $P_x$ . In sintesi, se indichiamo con  $R_i$  gli operatori  $X, Y, Z, \dots$  e con  $P_i$  gli operatori  $P_x, P_y, P_z, \dots$  si ha:

$$[R_i, R_j] = 0, \quad [P_i, P_j] = 0, \quad [R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (8.4)$$

**Nota :** da quanto discusso sopra, l' azione della osservabile quantità di moto  $\vec{P}$  sulle funzioni d' onda è data dal gradiente  $-i\hbar\nabla$ :

$$\vec{P}|\psi\rangle = -i\hbar|\nabla\psi\rangle \quad (8.5)$$

Essendo operatori commutanti,  $X, Y, Z, \dots$  hanno autovettori comuni. Come è semplice verificare, questi autovettori sono dati da  $|\delta_{a,b,c}\rangle$ , con funzioni d' onda corrispondenti

$$\delta_{a,b,c}(x, y, z) = \delta_a(x)\delta_b(y)\delta_c(z) \quad (8.6)$$

dove  $a, b, c$  sono gli autovalori rispettivamente di  $X, Y, Z$ .

Lo stesso ragionamento può farsi per le osservabili commutanti quantità di moto  $P_x, P_y, P_z$ . Ai loro autovettori comuni  $|\phi_{p_x,p_y,p_z}\rangle$  corrispondono le funzioni d' onda:

$$\phi_{p_x,p_y,p_z} = Ce^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)} = Ce^{\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (8.7)$$

con  $p_x, p_y, p_z$  rispettivamente autovalori di  $P_x, P_y, P_z$ .

**Esercizio :** dimostrare per induzione le seguenti formule:

$$[X, P_x^n] = i\hbar n P_x^{n-1} \quad (8.8)$$

$$[P_x, X^n] = -i\hbar n X^{n-1} \quad (8.9)$$

E' utile ricordare l' identità  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ , di immediata verifica.

**Esercizio :** usando le formule di sopra, dimostrare che

$$[\vec{R}, \vec{P}^2] = 2i\hbar \vec{P} \quad (8.10)$$

$$[\vec{P}, V(\vec{R})] = -i\hbar \nabla V(\vec{R}) \quad (8.11)$$

dove si suppone che il potenziale  $V$  sia espandibile in serie di potenze delle coordinate  $\vec{r}$ .

## 9 Valori medi e indeterminazione

### 9.1 Valor medio di una variabile statistica

Supponiamo che  $A$  sia una variabile statistica, che può prendere valori  $a_i$  con probabilità  $p(a_i)$ . Questo significa che se  $A$  viene "estratta"  $N$  volte, prenderà il valore  $a_i$  un numero di volte  $N_i$ , con  $N_i/N$  tanto più vicino alla probabilità  $p(a_i)$  quanto più  $N$  è grande.

La media dei valori di  $A$  in  $N$  "estrazioni" è data da

$$\frac{N_1 a_1 + N_2 a_2 + \dots}{N} \quad (9.1)$$

e per  $N$  molto grande diventa

$$\langle A \rangle = p(a_1)a_1 + p(a_2)a_2 + \dots = \sum_i p(a_i)a_i \quad (9.2)$$

Questa quantità, indicata con  $\langle A \rangle$ , viene detta *valor medio* di  $A$ .

## 9.2 Valor medio di un' osservabile in uno stato $|\psi\rangle$

Il valor medio dell' osservabile  $A$  nello stato  $|\psi\rangle$  viene definito come in (9.2). Tramite la Regola 3 della MQ questa espressione prende la forma:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_i p(a_i) a_i = \sum_i |\langle a_i | \psi \rangle|^2 a_i = \sum_i \langle \psi | a_i \rangle \langle a_i | \psi \rangle a_i \\ &= \sum_i \langle \psi | A | a_i \rangle \langle a_i | \psi \rangle = \langle \psi | A \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle\end{aligned}\quad (9.3)$$

ricordando che  $A|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$ . Nell' ultima uguaglianza si è usata la completezza  $\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = I$ .

Si ha quindi

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (9.4)$$

Questa formula è molto utile: permette di calcolare il valor medio di una osservabile  $A$  in uno stato  $|\psi\rangle$  senza dover necessariamente conoscere il suo spettro  $\{a_i\}$ .

## 9.3 Scarto quadratico medio: indeterminazione

Lo scarto quadratico medio  $\Delta A$  di una variabile statistica  $A$  è definito come:

$$(\Delta A)^2 \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \quad (9.5)$$

La stessa definizione vale per un' osservabile  $A$ :  $\Delta A$  indica allora quanto si disperdoni intorno alla media  $\langle A \rangle$  i risultati di misure dell' osservabile  $A$ . Per questo motivo  $\Delta A$  viene anche chiamato *indeterminazione* dell' osservabile  $A$  nello stato  $|\psi\rangle$ . Maggiore è  $\Delta A$ , maggiore sarà l' incertezza sui risultati di una misura di  $A$ .

**Nota:** sviluppando il quadrato nel secondo membro della (9.5) si trova:

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (9.6)$$

→ lo scarto quadratico medio è dato dalla media del quadrato meno il quadrato della media.

## 9.4 Principio di indeterminazione

Se consideriamo due osservabili  $A$  e  $B$ , un importante teorema pone un *limite inferiore* al prodotto delle loro indeterminazioni. Definiamo il vettore

$$(A + i\lambda B)|\phi\rangle \quad (9.7)$$

dove  $\lambda$  è un numero reale, e  $|\phi\rangle$  un arbitrario vettore di stato normalizzato. Per la quarta proprietà del prodotto scalare, la norma di questo vettore deve essere  $\geq 0$ :

$$((A + i\lambda B)|\phi\rangle, (A + i\lambda B)|\phi\rangle) = \langle A^2 \rangle + \lambda^2 \langle B^2 \rangle + \lambda \langle C \rangle \geq 0 \quad (9.8)$$

dove si è posto  $C \equiv i[A, B]$ , e quindi  $C$  è hermitiano. Perchè valga la diseguaglianza di sopra, il discriminante del polinomio quadratrico in  $\lambda$  deve essere  $\leq 0$ :

$$\langle C \rangle^2 - 4\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \leq 0 \quad (9.9)$$

Ponendo  $A' = A - \langle A \rangle$ ,  $B' = B - \langle B \rangle$ ,  $C' = i[A', B'] = i[A, B] = C$ , il ragionamento di sopra può essere ripetuto e si arriva a:

$$\langle C \rangle^2 - 4\langle A'^2 \rangle \langle B'^2 \rangle = \langle C \rangle^2 - 4(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \leq 0 \quad (9.10)$$

il che implica

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (9.11)$$

ricordando che  $|i| = 1$ . Se  $A$  e  $B$  sono rispettivamente l' operatore di posizione  $X$  e l' operatore quantità di moto  $P$ , si ha la *relazione di indeterminazione di Heisenberg*:

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \quad (9.12)$$

## 9.5 Evoluzione nel tempo dei valori medi

Con la formula (9.4) si può calcolare la derivata rispetto al tempo del valor medio di un' osservabile:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} (\langle |\psi\rangle, A |\psi\rangle) = \\ &= \left( \frac{d}{dt} \langle |\psi\rangle, A |\psi\rangle \right) + \left( \langle |\psi\rangle, \left( \frac{\partial}{\partial t} A \right) |\psi\rangle \right) + \left( \langle |\psi\rangle, A \frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) \end{aligned}$$

e usando l' equazione di Schrödinger per esprimere  $\frac{d}{dt} |\psi\rangle$  si trova

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \langle \frac{\partial}{\partial t} A \rangle \quad (9.13)$$

Questa equazione viene anche chiamata *teorema di Ehrenfest*.

# 10 Sistemi conservativi

Si dicono conservativi i sistemi fisici per i quali l' hamiltoniano non dipende esplicitamente dal tempo. Per esempio l' oscillatore armonico è un sistema conservativo, mentre una particella in un potenziale  $V(x) = \frac{1}{2}m\omega x^2 + c\sin(\omega t)$  non è un sistema conservativo.

## 10.1 Soluzioni dell' equazione di Schrödinger

Per i sistemi conservativi l' equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \quad (10.1)$$

si risolve in due passi:

**Primo passo:** si trovano autovalori e autovettori dell' osservabile  $H$ . Poichè  $H$  non dipende esplicitamente dal tempo, non dipendono da  $t$  nemmeno i suoi autovalori e autovettori. Supponiamo di aver risolto l' equazione agli autovalori:

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (10.2)$$

e quindi di conoscere lo spettro  $\{E_n\}$  di  $H$  con i relativi autovettori  $|\phi_n\rangle$ , che formano una base (indipendente da  $t$ ) per lo spazio degli stati fisici. Il secondo passo ci permette di determinare  $|\psi(t)\rangle$  conoscendo  $|\psi(0)\rangle$ .

**Secondo passo:** si espande  $|\psi(t)\rangle$  sulla base  $\{|\phi_n\rangle\}$ ,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\phi_n\rangle \quad (10.3)$$

dove possono dipendere da  $t$  solo i coefficienti dell' espansione. Supponiamo ora di conoscere lo stato a tempo  $t = 0$ , cioè di conoscere  $|\psi(0)\rangle$ . Questo vuol dire conoscere tutte le sue componenti sulla base  $\{|\phi_n\rangle\}$ , che sono date dai coefficienti  $c_n(0)$ . Sostituendo l' espansione (10.3) nell' equazione di Schrödinger si trova:

$$\sum_n i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} |\phi_n\rangle = \sum_n c_n(t) E_n |\phi_n\rangle \quad (10.4)$$

dove nel secondo membro si è usata la linearità di  $H$  e l' equazione agli autovalori (10.2). Portando tutto a primo membro:

$$\sum_n (i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} - c_n(t) E_n) |\phi_n\rangle = 0 \quad (10.5)$$

Il membro di sinistra è un vettore che deve essere uguale al vettore nullo. Questo implica che tutte le sue componenti devono essere nulle:

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} - c_n(t) E_n = 0 \quad (10.6)$$

Risolvendo queste equazioni differenziali elementari si trovano le componenti  $c_n(t)$  del vettore  $|\psi(t)\rangle$  :

$$c_n(t) = c_n(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \quad (10.7)$$

Pertanto la soluzione dell' equazione di Schrödinger è:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\phi_n\rangle = \sum_n c_n(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|\phi_n\rangle \quad (10.8)$$

dove  $E_n$  e  $|\phi_n\rangle$  sono noti perchè determinati nel primo passo, e  $c_n(0)$  sono le componenti dello stato iniziale  $|\psi(0)\rangle$ .

**Nota :** se lo stato iniziale  $|\psi(0)\rangle$  è un autovettore  $|\phi_n\rangle$  di  $H$ , dalla discussione di sopra segue che evolve nel tempo con un fattore di fase:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|\phi_n\rangle \quad (10.9)$$

Poichè i fattori di fase non cambiano lo stato fisico, questo stato non cambia nel tempo, e per tale ragione gli autostati di  $H$  vengono anche detti *stati stazionari*.

## 10.2 Costanti del moto

Si definiscono *costanti del moto* osservabili  $A$  che soddisfano le condizioni:

$$[A, H] = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} A = 0 \quad (10.10)$$

Si deduce che una costante del moto  $A$  ha le seguenti proprietà:

- i) il suo valor medio rimane costante nel tempo
- ii) i suoi autovalori sono costanti nel tempo, i suoi autovettori sono stati stazionari
- ii) la probabilità  $p(a_i)$  di ottenere come risultato di una misura un autovalore  $a_i$  non cambia nel tempo

**Esercizio :** dimostrarlo.

## 11 Limite classico della meccanica quantistica

Consideriamo per semplicità una particella in un potenziale  $V(\vec{r})$ . L' osservabile hamiltoniano è:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{R}) \quad (11.1)$$

ottenuto dall' hamiltoniana classica sostituendo gli operatori  $\vec{R}$  e  $\vec{P}$  a  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$ . Per il teorema di Ehrenfest, i valori medi di  $\vec{R}$  e  $\vec{P}$  soddisfano alle equazioni:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{R}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\vec{R}, H]\rangle = \frac{1}{m}\langle\vec{P}\rangle \quad (11.2)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{P}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\vec{P}, H]\rangle = -\langle\nabla V(\vec{R})\rangle \quad (11.3)$$

dove  $\nabla V(\vec{R})$  si ottiene dall' espressione classica di  $\nabla V(\vec{r})$  con la sostituzione  $\vec{r} \rightarrow \vec{R}$ . Usando la prima equazione per esprimere  $\langle \vec{P} \rangle$  come  $m \frac{d}{dt} \langle \vec{R} \rangle$ , e ricordando che  $\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r})$  (forza = - gradiente del potenziale) la seconda equazione diventa:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{R} \rangle = \langle \vec{F}(\vec{R}) \rangle \quad (11.4)$$

Che traiettoria segue il valor medio della posizione  $\langle \vec{R} \rangle$  della particella ? Quanto si avvicina alla traiettoria classica ?

L' equazione di sopra ricorda molto da vicino la seconda legge della dinamica di Newton  $\vec{F} = m\vec{a}$ . Il valor medio  $\langle \vec{R} \rangle(t)$  seguirebbe esattamente una traiettoria classica se l' equazione fosse

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{R} \rangle = \vec{F}(\langle \vec{R} \rangle) \quad (11.5)$$

cioè se

$$\langle \vec{F}(\vec{R}) \rangle = \vec{F}(\langle \vec{R} \rangle) \quad (11.6)$$

In genere il valor medio di una funzione di una variabile statistica non coincide con la funzione del valor medio della variabile. Per esempio  $\langle X^2 \rangle \neq \langle X \rangle^2$ . Ci sono tuttavia situazioni, chiamate *quasi classiche*, in cui la differenza tra queste due quantità diventa trascurabile. Questo succede per funzioni d' onda  $\psi(\vec{r})$  sufficientemente localizzate intorno al valor medio  $\langle \vec{R} \rangle$ . Si ha allora:

$$\langle \vec{F}(\vec{R}) \rangle = \int \psi^*(\vec{r}) \vec{F}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3 r \approx \vec{F}(\langle \vec{R} \rangle) \int \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3 r = \vec{F}(\langle \vec{R} \rangle) \quad (11.7)$$

dove si può portar fuori dall' integrale il termine della forza valutato in  $\langle \vec{R} \rangle$  se  $\vec{F}$  non varia apprezzabilmente nella regione di spazio in cui la funzione d' onda è diversa da zero. In queste condizioni il moto del valor medio della posizione della particella coincide con quello della meccanica classica.

Nel limite macroscopico (limite classico) questa condizione si verifica. Dal teorema di Ehrenfest si evince quindi che le equazioni della meccanica classica sono *conseguenza dell' equazione di Schrödinger* in condizioni limite generalmente soddisfatte dai sistemi classici.

**Nota :** consideriamo l' esempio di un granello di polvere, di massa  $m \approx 10^{-15}$  kg e velocità  $v \approx 10^{-3}$  m/s . Essendo un oggetto macroscopico, la sua funzione d' onda è non nulla solo in una regione dell' ordine delle dimensioni del granello, circa 1 micron ( $10^{-6} m$ ), abbastanza piccolo per soddisfare alle condizioni discusse sopra. Notiamo che  $\Delta X$  (se prendiamo per semplicità il caso unidimensionale) dà una stima della larghezza della regione in cui la funzione d' onda è non nulla. La sua lunghezza d' onda di De Broglie,  $\lambda = \frac{\hbar}{p}$  (dove  $p$  è la quantità di moto del granello) è dell' ordine di  $10^{-16} m$ . Dalla relazione di indeterminazione  $\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}$  si trova che

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta P}{h} \lambda \geq \frac{\lambda}{2\Delta X} \quad (11.8)$$

e data l' estrema piccolezza di  $\lambda/\Delta X \approx 10^{-10}$ , l' incertezza sulla quantità di moto  $\Delta P$  è anch' essa molto piccola rispetto al valore di  $P$ .

In conclusione: per oggetti classici  $\Delta X$  è piccolo rispetto alla distanza in cui varia apprezzabilmente la forza, ed è piccolo anche il rapporto  $\Delta P/P$ . Questo invece non accade per oggetti quantistici (atomi, elettroni, etc.).

## 12 Oscillatore armonico

Un gran numero di sistemi fisici, anche microscopici, manifesta oscillazioni in buona approssimazione di tipo armonico: ogni particella sottoposta a una forza di richiamo verso una posizione di equilibrio oscilla in prima approssimazione (cioè per piccole oscillazioni) in modo armonico. Quindi nello studio della materia, dove ad esempio le molecole sono legate a posizioni di equilibrio tramite le forze intermolecolari, è essenziale la trattazione quantistica dell'oscillatore armonico. Iniziamo dalla sua trattazione in meccanica classica.

### 12.1 Oscillatore armonico classico

L'energia potenziale  $V$  di una particella di massa  $m$  legata a una molla è data da

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (12.1)$$

con  $k > 0$  costante che dipende dalle caratteristiche di rigidità della molla, e  $x$  scostamento dalla posizione di equilibrio ( $x = 0$ ) della molla. La forza agente sulla particella è quindi:

$$F = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad (12.2)$$

dove il segno meno significa che  $F$  si oppone allo spostamento dalla posizione di equilibrio. Dalla legge di Newton questa forza è pari alla massa per l'accelerazione della particella:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (12.3)$$

i.e. un'equazione differenziale per  $x(t)$  che ha per soluzione

$$x(t) = x_M \cos(\omega t - \varphi), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \text{frequenza angolare di oscillazione} \quad (12.4)$$

come si può verificare semplicemente sostituendo  $x(t)$  nell'equazione differenziale. L'elongazione massima  $x_M$  e la fase iniziale  $\varphi$  dipendono dalle condizioni iniziali  $x(0), v(0)$  (le due costanti di integrazione).

L'energia  $E$  della particella

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (12.5)$$

si conserva nel tempo. In particolare quando la particella si trova alla estremità dell'oscillazione la sua velocità è nulla, e la sua energia è quindi

$$E = \frac{1}{2}kx_M^2 \quad (12.6)$$

da cui si ricava l'elongazione massima  $x_m$  come funzione dell'energia:

$$x_M = \sqrt{\frac{2E}{k}} = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (12.7)$$

**Nota:** in meccanica classica l' energia di un oscillatore può prendere qualsiasi valore  $E \geq 0$ . ( $E = 0$  corrisponde a particella ferma nella posizione di equilibrio).

## 12.2 Oscillatore armonico quantistico

Come descritto nella Sezione 10, si parte dall' operatore Hamiltoniano per l' oscillatore armonico:

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \quad (12.8)$$

espresso in termini degli operatori hermitiani di posizione  $X$  e quantità di moto  $P$ . Il passo 1 consiste nel trovare le soluzioni all' equazione agli autovalori

$$H|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (12.9)$$

In termini delle funzioni d' onda  $\phi(x)$  questa equazione diventa

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \phi(x) = E \phi(x) \quad (12.10)$$

che si ottiene semplicemente dall' equazione tra vettori (12.9) proiettando sulla base degli autovettori  $|x\rangle$  dell' operatore di posizione  $X$ :

$$\langle x|H|\phi\rangle = E \langle x|\phi\rangle \quad (12.11)$$

ricordando come agiscono  $X$  e  $P$ , vedi (6.1), e la definizione di funzione d' onda  $\phi(x) = \langle x|\phi\rangle$ . A questo punto possiamo risolvere l' equazione differenziale (12.10), e trovare così gli autovalori e gli autovettori di  $H$ . Possiamo anche scegliere una strada *algebrica* per risolvere (12.9), ed è questa strada che esponiamo sinteticamente nel seguito.

## 12.3 Notazioni

$$\hat{X} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X, \quad \hat{P} \equiv \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \Rightarrow [\hat{X}, \hat{P}] = iI \quad (12.12)$$

Si introducono poi gli operatori *non* hermitiani:

$$a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}), \quad a^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}) \quad (12.13)$$

chiamati rispettivamente operatore di *distruzione* e di *creazione*, che sono uno l' aggiunto dell' altro. Usando le relazioni di commutazione tra  $\hat{X}$  e  $\hat{P}$ , si verifica facilmente che

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (12.14)$$

e inoltre

$$H = \left( N + \frac{I}{2} \right) \hbar\omega, \quad N \equiv a^\dagger a \quad (12.15)$$

L' operatore  $N$  è hermitiano, ed è chiamato operatore *numero*.

Se  $\nu$  e  $|\phi_\nu\rangle$  sono rispettivamente gli autovalori e autovettori di  $N$ :

$$N|\phi_\nu\rangle = \nu|\phi_\nu\rangle \quad (12.16)$$

automaticamente abbiamo trovato anche autovalori e autovettori di  $H$ . Infatti si ha

$$H|\phi_\nu\rangle = (N + \frac{1}{2})\hbar\omega|\phi_\nu\rangle = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega|\phi_\nu\rangle \quad (12.17)$$

dal che risulta che  $|\phi_\nu\rangle$  è autovettore di  $H$  con autovalore  $\nu + \frac{1}{2}$ .

**Esercizio:** verificare anche le seguenti commutazioni:

$$[N, a] = -a, \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger. \quad (12.18)$$

## 12.4 Autovalori e autovettori di $N$

Troviamo ora i possibili  $\nu$ , autovalori di  $N$ .

**Osservazione 1:** gli autovalori  $\nu$  sono  $\geq 0$ . Prendiamo infatti un qualunque autovettore  $|\phi_\nu\rangle$ . Applicando l' operatore  $a$  si ottiene un vettore, la cui norma (come per tutti i vettori), deve essere  $\geq 0$ :

$$0 \leq \|a|\phi_\nu\rangle\|^2 = \langle\phi_\nu|a^\dagger a|\phi_\nu\rangle = \langle\phi_\nu|N|\phi_\nu\rangle = \nu\langle\phi_\nu|\phi_\nu\rangle = \nu \quad (12.19)$$

da cui si deduce  $\nu \geq 0$ .

**Osservazione 2:** se  $|\phi_\nu\rangle$  è un autovettore non nullo di  $N$  con autovalore  $\nu$ , si ha:

- i)  $\nu = 0 \Leftrightarrow a|\phi_\nu\rangle = 0$
- ii) se  $\nu > 0$ ,  $a|\phi_\nu\rangle$  è un autovettore di  $N$  non nullo con autovalore  $\nu - 1$ .

La i) si dimostra immediatamente usando l' Osservazione 1. Per la ii), si nota che se  $\nu > 0$ ,  $a|\phi_\nu\rangle \neq 0$  (perchè la sua norma è  $> 0$ ). Si ha allora:

$$Na|\phi_\nu\rangle = aN|\phi_\nu\rangle - a|\phi_\nu\rangle = a\nu|\phi_\nu\rangle - a|\phi_\nu\rangle = (\nu - 1)a|\phi_\nu\rangle \quad (12.20)$$

dove la prima uguaglianza deriva dalla regola di commutazione di  $N$  con  $a$  in (12.18).

**Osservazione 3:** se  $|\phi_\nu\rangle$  è un autovettore non nullo di  $N$  con autovalore  $\nu$ ,

- i)  $a^\dagger|\phi_\nu\rangle$  è sempre diverso dal vettore nullo.
- ii)  $a^\dagger|\phi_\nu\rangle$  è un autovettore di  $N$  non nullo con autovalore  $\nu + 1$ .

Per dimostrare la i) basta calcolare  $\|a^\dagger|\phi_\nu\rangle\|^2 = \langle\phi_\nu|aa^\dagger|\phi_\nu\rangle = \langle\phi_\nu|N + 1|\phi_\nu\rangle = (\nu + 1)\langle\phi_\nu|\phi_\nu\rangle$  e poichè  $\nu \geq 0$  per l' Osservazione 1, si ha  $\|a^\dagger|\phi_\nu\rangle\|^2 > 0 \Rightarrow a^\dagger|\phi_\nu\rangle \neq 0$ . La ii) si dimostra in modo analogo alla ii) dell' Osservazione 2, usando la regola di commutazione di  $N$  con  $a^\dagger$  in (12.18).

Con queste Osservazioni si dimostra che:

**lo spettro di  $N$  include tutti gli interi  $\geq 0$**

Consideriamo infatti un autovettore  $|\phi_\nu\rangle$  non nullo di  $N$ . Agendo su di esso ripetutamente con l' operatore di distruzione  $a$ , per l' Osservazione 2 si ottengono autovettori con autovalori  $\nu - 1, \nu - 2, \dots$ . Se  $\nu$  fosse diverso da un numero intero, si arriverebbe a un autovettore non nullo con autovalore compreso tra 1 e 0 (estremi esclusi). Ma una successiva applicazione di  $a$  produrrebbe un autovettore con autovalore negativo, e questo contraddice l' Osservazione 1. Quindi  $\nu$  deve essere intero, e l' applicazione ripetuta di  $a$  su  $|\phi_\nu\rangle$  termina con un autovettore con autovalore 0. Per l' Osservazione 2 una successiva applicazione di  $a$  produce il vettore nullo, senza contraddirre l' Osservazione 1.

Agendo invece ripetutamente con l' operatore di creazione  $a^\dagger$  sull' autovettore con autovalore 0 produce una serie infinita di autovettori con autovalori 1, 2, 3, ... e questo dimostra che lo spettro di  $N$  include *tutti* i numeri interi  $n \geq 0$ . Denoteremo quindi con  $|\phi_n\rangle$  l' autovettore di  $N$  corrispondente all' autovalore intero  $n$ .  $\square$

## 12.5 Autovalori e autovettori di $H$

Dall' eq. (12.17) si ricavano gli autovalori di  $H$ :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (12.21)$$

a cui corrispondono gli autovettori  $|\phi_n\rangle$ , che sono comuni a  $H$  e a  $N$ . L' autovettore  $|\phi_0\rangle$  rappresenta lo stato di energia minima

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (12.22)$$

Qui si vedono fondamentali differenze con l' oscillatore classico:

- l' energia è **quantizzata** in "pacchetti"  $\hbar\omega$
- l' energia minima è maggiore di 0

**Esercizio:** discutere  $E_0 > 0$  alla luce del principio di indeterminazione.

Gli operatori  $a$  e  $a^\dagger$  rispettivamente distruggono e creano un **quanto di energia**  $\hbar\omega$ , e per questo si chiamano operatori di distruzione e di creazione.

Vediamo ora come si trovano gli autovettori  $|\phi_n\rangle$ . Partiamo dall' autovettore  $|\phi_0\rangle$  corrispondente all' energia minima  $E_0$ , che si chiama anche **stato fondamentale**. Sappiamo che (Osservazione 2):

$$a|\phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P})|\phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X + \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}P\right)|\phi_0\rangle = 0 \quad (12.23)$$

Ricordando come agiscono gli operatori  $X$  e  $P$  su un ket, si trova un'equazione per la funzione d' onda  $\phi_0(x)$  corrispondente al ket  $|\phi_0\rangle$ :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} (-i\hbar) \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) = 0 \Rightarrow \left( \frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) = 0 \quad (12.24)$$

la cui soluzione è una funzione gaussiana:

$$\phi_0(x) = c \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right), \quad c = \text{costante di normalizzazione} \quad (12.25)$$

Abbiamo così trovato la funzione d' onda dello stato fondamentale dell' oscillatore armonico quantistico. Questa è l'unica soluzione dell' equazione (12.24), e pertanto l' autovalore  $E_0$  è non degenere.

**Esercizio:** dimostrare che se

$$c = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \quad (12.26)$$

si ha :

$$\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = \int |\phi_0(x)|^2 dx = 1 \quad (12.27)$$

**Esercizio:** dimostrare che tutti gli autovalori  $E_n$  sono *non degeneri*. Suggerimento: per induzione, dimostrando che se  $E_n$  è non degenere, allora anche  $E_{n+1}$  è non degenere. Si usa il fatto che  $a|\phi_{n+1}\rangle$  è autovettore di  $N$  con autovalore  $n$  (Osservazione 2).

**Osservazione 4:** se  $|\phi_n\rangle$  è normalizzato, l' autovettore

$$|\phi_{n+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} a^\dagger |\phi_n\rangle \quad (12.28)$$

è normalizzato. Infatti

$$\langle \phi_{n+1} | \phi_{n+1} \rangle = \frac{1}{n+1} \langle \phi_n | a a^\dagger | \phi_n \rangle = \frac{1}{n+1} \langle \phi_n | N + 1 | \phi_n \rangle = 1 \quad (12.29)$$

Quindi per trovare la funzione d' onda  $\phi_1(x)$  si applica  $a^\dagger$  su  $\phi_0(x)$ , per trovare  $\phi_2(x)$  si applica  $\frac{1}{\sqrt{2}} a^\dagger$  su  $\phi_1(x)$  e così di seguito si trovano tutte le funzioni d' onda corrispondenti agli autovettori di  $N$  (o di  $H$ ). Usando ripetutamente (12.28) si trova:

$$|\phi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |\phi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{n-1}} (a^\dagger)^2 |\phi_{n-2}\rangle = \cdots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |\phi_0\rangle. \quad (12.30)$$

**Osservazione 5:** analogamente alla (12.28) si dimostra che se  $|\phi_n\rangle$  è normalizzato, l' autovettore

$$|\phi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a |\phi_n\rangle \quad (12.31)$$

è normalizzato. Sulla base ortonormale  $|\phi_n\rangle$  l' azione degli operatori di creazione e distruzione prende allora la forma:

$$a^\dagger |\phi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle, \quad a |\phi_n\rangle = \sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle \quad (12.32)$$

## 12.6 Autofunzioni

L'operatore di creazione  $a^\dagger$  sulle funzioni d'onda è rappresentato dall'operatore differenziale:

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \quad (12.33)$$

Quindi l'equazione (12.34) diventa:

$$\begin{aligned} \phi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \phi_0(x) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right) \end{aligned} \quad (12.34)$$

formula che genera le funzioni d'onda corrispondenti a tutti gli autovettori  $|\phi_n\rangle$ .

**Esercizio:** usare la formula di sopra per trovare:

$$\phi_1(x) = \left[ \frac{4}{\pi} \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^3 \right]^{1/4} x \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right) \quad (12.35)$$

$$\phi_2(x) = \left( \frac{m\omega}{4\pi\hbar} \right)^{1/4} \left( 2 \frac{m\omega}{\hbar} x^2 - 1 \right) \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right) \quad (12.36)$$

### 12.6.1 Polinomi di Hermite

In generale si trova:

$$\phi_n(x) = \left( \frac{m\omega}{4\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{2^n}} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right) H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \quad (12.37)$$

dove  $H_n(z)$  è un polinomio di grado  $n$  in  $z$ , chiamato polinomio di Hermite e definito da:

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2} \quad (12.38)$$

Per esempio si ha:

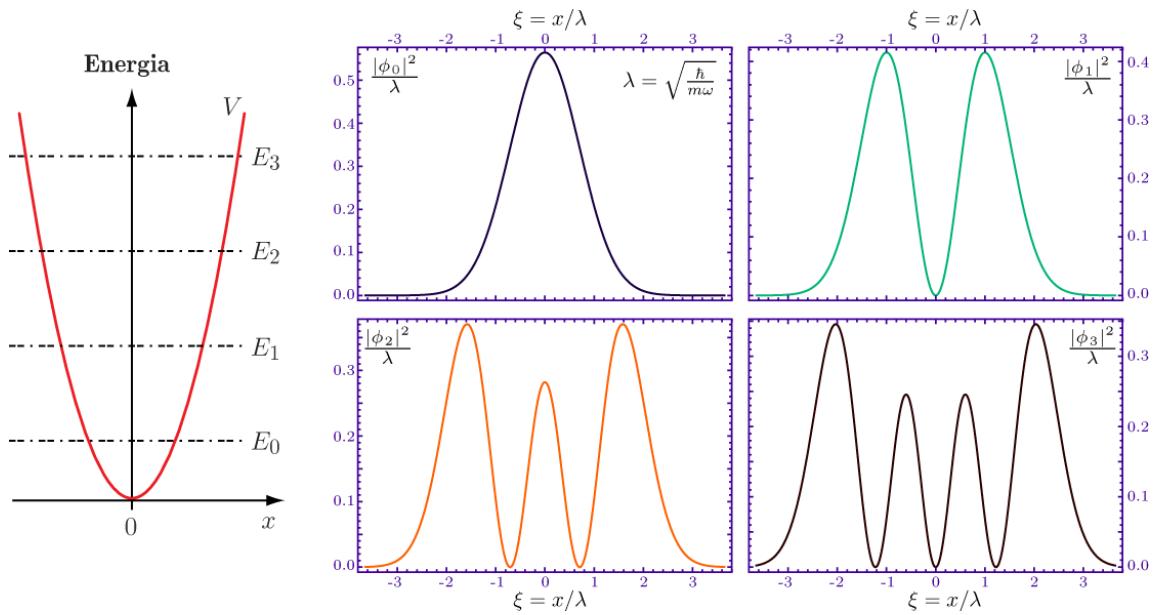
$$H_0(z) = 1, \quad H_1(z) = 2z, \quad H_2(z) = 4z^2 - 2, \quad H_3(z) = 8z^3 - 12z, \quad \dots \quad (12.39)$$

Per dimostrare la (12.37) a partire dalla (12.34), usare la relazione

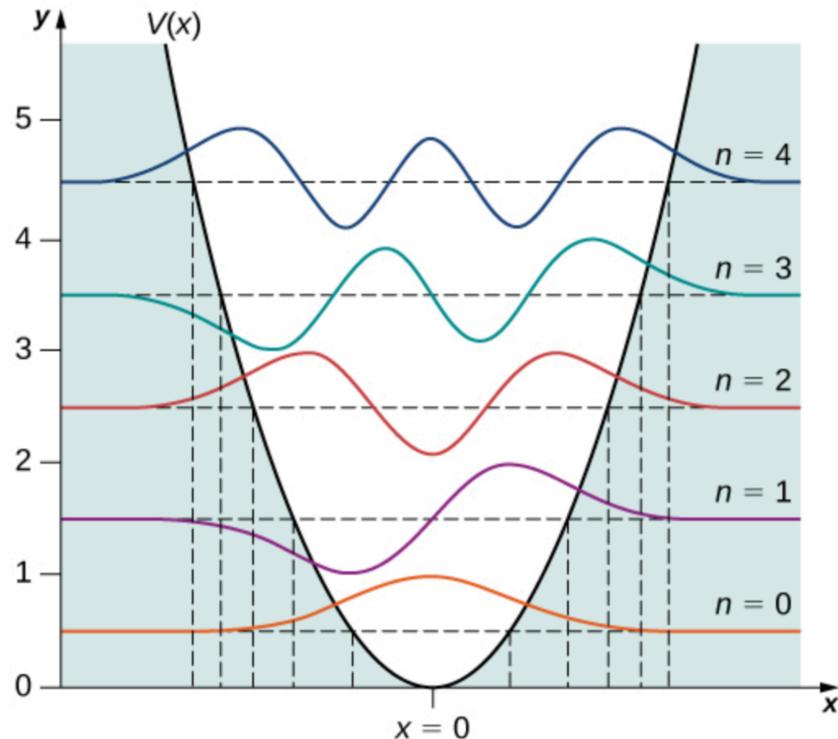
$$\left[ \frac{d}{dz} + f(z) \right] h(z) = e^{-g(z)} \frac{d}{dz} (e^{g(z)} h(z)) \quad (12.40)$$

dove  $f(z), h(z)$  sono funzioni arbitrarie, e  $\frac{dg}{dz} = f$ .

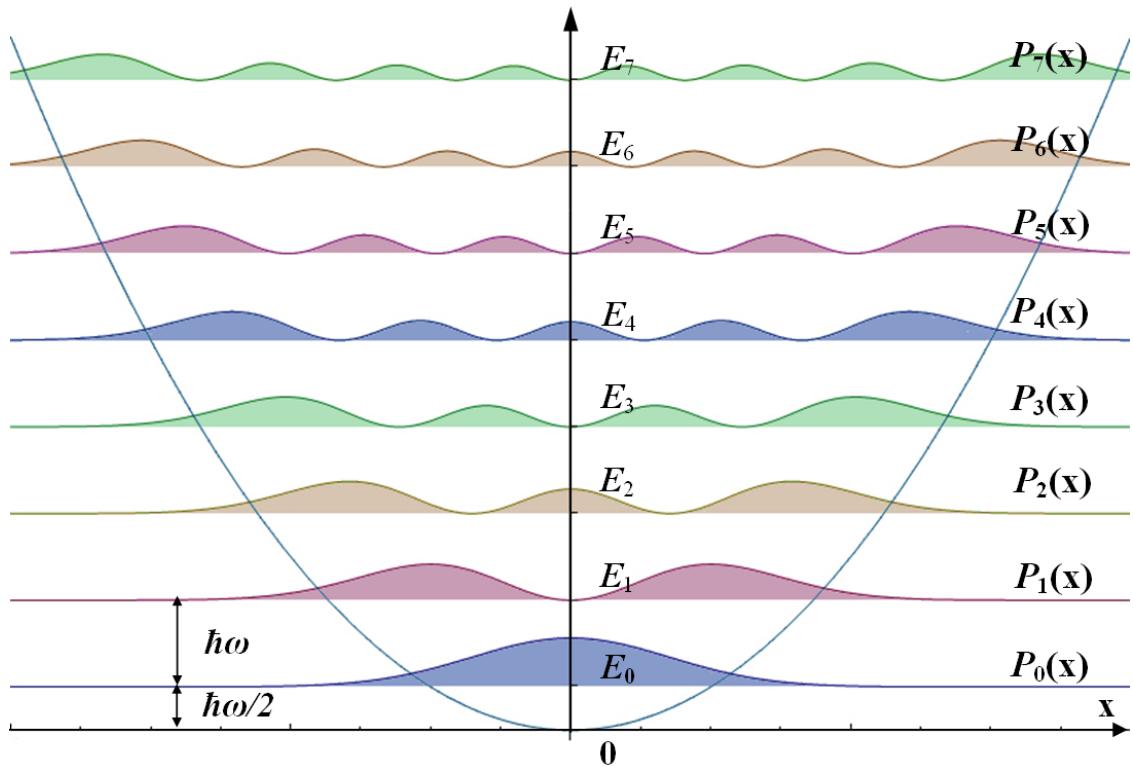
## 12.7 Grafici



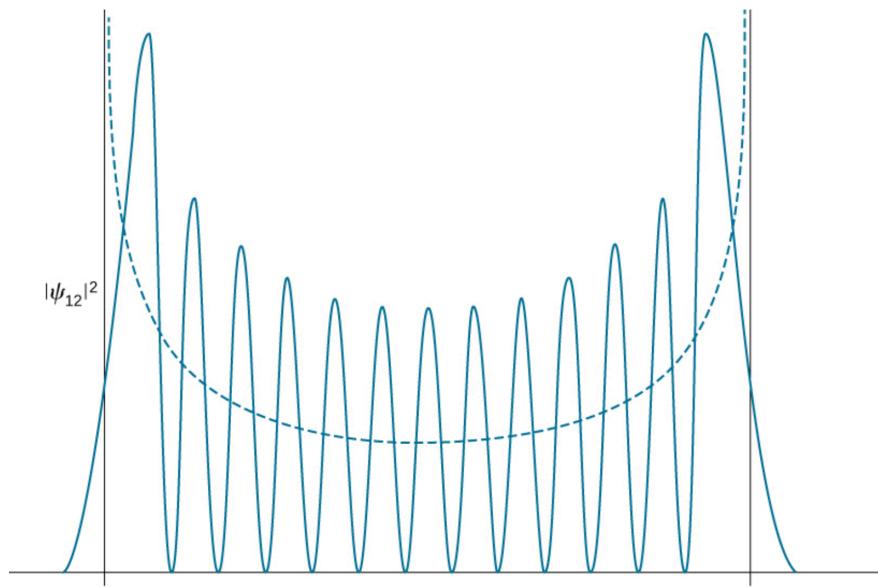
**Fig. 12.1** Densità di probabilità per i primi 4 livelli energetici.



**Fig. 12.2** Autofunzioni per i primi 5 livelli energetici.



**Fig. 12.3** Densità di probabilità per i primi 8 livelli energetici.



**Fig. 12.4** Densità di probabilità  $|\phi_{12}|^2$

La linea tratteggiata in Fig. 12.4 indica la densità di probabilità classica.  
Le linee tratteggiate verticali in Fig. 12.2, e le linee nere verticali in Fig. 12.4 indicano le posizioni dell'elongazione massima classica  $-x_M, x_M$

## 12.8 Esercizi

**Esercizio 1:** calcolare la densità di probabilità classica di presenza della particella in un punto  $x$  in termini dell' elongazione massima  $x_M$ .

**Esercizio 2:** calcolare  $\Delta X$  e  $\Delta P$  nello stato  $|\phi_n\rangle$  e verificare la relazione di indeterminazione di Heisenberg. (Suggerimento: scrivere  $X^2$  e  $P^2$  in termini degli operatori  $a$  e  $a^\dagger$ ). Esprimere  $\Delta X$  in termini di  $x_M$  e  $\Delta P$  in termini della quantità di moto massima classica  $p_M$ .

**Esercizio 3:** calcolare il valor medio dell' energia cinetica e dell' energia potenziale nello stato  $|\phi_n\rangle$

**Esercizio 4:** studiare l' evoluzione dei valori medi di  $X$  e  $P$  in uno stato generico  $|\psi(t)\rangle$ , usando il teorema d Ehrenfest.

# 13 Momento angolare

## 13.1 Momento angolare classico

In meccanica classica il momento angolare  $\vec{L}$  di una particella di massa  $m$  rispetto a un punto  $O$  è definito dal prodotto esterno tra il vettore  $\vec{r}$ , posizione della particella (in un riferimento dove l'origine è  $O$ ) e il vettore  $\vec{p}$ , quantità di moto della particella:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (13.1)$$

Per definizione di prodotto esterno tra vettori, le componenti di  $\vec{L}$  sono

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (13.2)$$

Dalla meccanica classica ricordiamo l'importante legge di conservazione: il momento angolare totale di un sistema isolato (cioè la somma vettoriale di tutti i momenti angolari delle particelle che compongono il sistema) *si conserva nel tempo*. Le altre due leggi fondamentali di conservazione riguardano la quantità di moto totale e l'energia totale di un sistema isolato. Queste leggi rimangono valide in meccanica quantistica: le tre osservabili corrispondenti sono costanti del moto (in un sistema isolato, cioè quando  $H$  non dipende esplicitamente dal tempo, cf. Sezione 10).

## 13.2 Momento angolare quantistico

Come per altre grandezze fisiche che hanno un corrispondente classico, si trova l'osservabile quantistico con la regola  $x \rightarrow X$ ,  $p \rightarrow P$ . Pertanto le tre componenti del momento angolare in Meccanica quantistica sono definite dagli operatori

$$L_x = YP_z - ZP_y, \quad L_y = ZP_x - XP_z, \quad L_z = XP_y - YP_x \quad (13.3)$$

Sono operatori hermitiani, in quanto somme di prodotti di operatori hermitiani commutanti. Sappiamo quindi che hanno uno spettro reale.

**Esercizio :** dimostrare che

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (13.4)$$

Lo spettro e gli autovettori di questi operatori verrà dedotto esclusivamente dalle relazioni di commutazione (13.4).

In Meccanica quantistica, ogni tripletta di operatori  $J_x, J_y, J_z$  che soddisfi alle commutazioni di sopra si chiama momento angolare generalizzato, e può indicarsi col simbolo  $\vec{J}$ . Per il momento angolare  $\vec{L}$  definito in (13.3) useremo il nome di *momento angolare orbitale*.

Usando le regole (13.4) si dimostrano facilmente le seguenti commutazioni:

$$[\vec{J}^2, J_x] = [\vec{J}^2, J_y] = [\vec{J}^2, J_z] = 0 \quad (13.5)$$

dove

$$\vec{J}^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (13.6)$$

Dalle relazioni di commutazione segue che non si possono misurare simultaneamente le varie componenti di  $\vec{J}$ , mentre invece  $\vec{J}^2$  e  $J_z$  sono operatori commutanti. In particolare sceglieremo  $\vec{J}^2$  e  $J_z$  come coppia di operatori commutanti. Non è difficile convincersi che qualunque altro operatore costruito con le componenti di  $\vec{J}$  (e che non sia semplicemente una potenza di  $\vec{J}^2$  o  $J_z$ ) non può commutare con  $\vec{J}^2$  e  $J_z$ . Quindi questi due operatori formano un insieme massimale di operatori commutanti. Nei paragrafi successivi determineremo i loro autovalori e i loro autovettori comuni, basandoci unicamente sulle relazioni di commutazione del momento angolare, con lo stesso procedimento che abbiamo usato per l'oscillatore armonico.

### 13.3 Definizioni e notazioni

Si introducono gli operatori

$$J_+ \equiv J_x + iJ_y, \quad J_- \equiv J_x - iJ_y \quad (13.7)$$

in analogia con gli operatori  $a$  e  $a^\dagger$  dell'oscillatore armonico. Anche questi non sono operatori hermitiani, ma uno l'aggiunto dell'altro. Valgono le relazioni:

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+, \quad [J_z, J_-] = -\hbar J_- \quad (13.8)$$

$$J_+ J_- = \vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z, \quad J_- J_+ = \vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad (13.9)$$

**Esercizio:** dimostrare le relazioni di sopra. Per esempio:

$$\begin{aligned} J_+ J_- &= (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y] = \\ &= J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z = \vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \end{aligned} \quad (13.10)$$

### 13.4 Autovalori di $\vec{J}^2$ e $J_z$

Notiamo innanzitutto che gli autovalori di un momento angolare hanno le stesse dimensioni di  $\hbar$ , cioè  $ML^2/T$ . Quindi gli autovalori di  $\vec{J}^2$  possono scriversi come  $\lambda\hbar^2$  con  $\lambda$  numero reale, e gli autovalori di  $J_z$  possono scriversi come  $m\hbar$ , con  $m$  numero reale.

**Osservazione 1:** gli autovalori di  $\vec{J}^2$  sono  $\geq 0$ . Infatti si ha:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \vec{J}^2 | \psi \rangle &= \langle \psi | J_x^2 | \psi \rangle + \langle \psi | J_y^2 | \psi \rangle + \langle \psi | J_z^2 | \psi \rangle = \\ &= ||J_x| \psi \rangle||^2 + ||J_y| \psi \rangle||^2 + ||J_z| \psi \rangle||^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (13.11)$$

per qualunque  $|\psi\rangle$ . In particolare possiamo scegliere  $|\psi\rangle$  autovettore di  $\vec{J}^2$  con autovalore  $\lambda\hbar^2$ . Si ha allora:

$$\langle \psi | \vec{J}^2 | \psi \rangle = \lambda\hbar^2 \langle \psi | \psi \rangle = \lambda\hbar^2 \geq 0 \quad (13.12)$$

Si possono scrivere gli autovalori  $\lambda\hbar^2$  di  $\vec{J}^2$  come:

$$\lambda\hbar^2 = j(j+1)\hbar^2 \quad (13.13)$$

con  $j \geq 0$ . Infatti qualunque  $\lambda \geq 0$  può sciversi come  $j(j+1)$  con  $j \geq 0$ , con  $j = (-1 + \sqrt{1+4\lambda})/2$ .

Le equazioni agli autovalori per  $\vec{J}^2$  e  $J_z$  prendono allora la forma:

$$\vec{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad (13.14)$$

$$J_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \quad (13.15)$$

dove abbiamo indicato gli autovettori comuni a  $\vec{J}^2$  e  $J_z$  con i numeri  $j, m$  relativi ai rispettivi autovalori. Per l' Osservazione 1 si deve avere  $j \geq 0$ .

**Osservazione 2:**  $m$  può prendere solo valori compresi tra  $-j$  e  $+j$ .

Dimostrazione: consideriamo i vettori  $J_+|j, m\rangle$  e  $J_-|j, m\rangle$ , e calcoliamo le loro norme al quadrato:

$$||J_+|j, m\rangle||^2 = \langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle \geq 0 \quad (13.16)$$

$$||J_-|j, m\rangle||^2 = \langle j, m | J_+ J_- | j, m \rangle \geq 0 \quad (13.17)$$

Si trova:

$$\begin{aligned} \langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle &= \langle j, m | \vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z | j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \geq 0 \\ \langle j, m | J_+ J_- | j, m \rangle &= \langle j, m | \vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z | j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (13.18)$$

il che implica le diseguaglianze

$$j(j+1) - m(m+1) = (j-m)(j+m+1) \geq 0 \quad (13.19)$$

$$j(j+1) - m(m-1) = (j-m+1)(j+m) \geq 0 \quad (13.20)$$

che sono valide entrambe se e solo se

$$-j \leq m \leq j \quad (13.21)$$

**Osservazione 3:**

- i)  $m = -j \Leftrightarrow J_-|j, m\rangle = 0$
- ii) se  $m > -j$ ,  $J_-|j, m\rangle$  è autovettore non nullo di  $\vec{J}^2$  e  $J_z$  con autovalori rispettivi  $j(j+1)\hbar^2$  e  $(m-1)\hbar$ .

Dimostrazione: la i) si verifica immediatamente nell' implicazione  $\Rightarrow$  considerando la norma di  $J_-|j, m\rangle$ , che si annulla per  $m = -j$ , vedi (13.17) e la seconda delle (13.18). Per dimostrare l' implicazione  $\Leftarrow$  basta applicare  $J_+$  al vettore  $J_-|j, m\rangle$

e ricordare la prima delle (13.9). La ii) si dimostra ricordando che  $[\vec{J}^2, J_-] = 0$  e  $[J_z, J_-] = -\hbar J_-$ . Quindi l' applicazione di  $J_-$  su  $|j, m\rangle$  “distrugge” una unità di  $\hbar$  nell' autovalore di  $J_z$ , mentre lascia invariato l' autovalore di  $\vec{J}^2$ .  $\square$

**Osservazione 4:**

- i)  $m = j \Leftrightarrow J_+|j, m\rangle = 0$
- ii) se  $m < j$ ,  $J_+|j, m\rangle$  è autovettore non nullo di  $\vec{J}^2$  e  $J_z$  con autovalori rispettivi  $j(j+1)\hbar^2$  e  $(m+1)\hbar$ .

Dimostrazione: analoga a quella dell' Osservazione 3. Quindi l' applicazione di  $J_+$  su  $|j, m\rangle$  “crea” una unità di  $\hbar$  nell' autovalore di  $J_z$ , mentre lascia invariato l' autovalore di  $\vec{J}^2$ .  $\square$

Queste Osservazioni permettono di dedurre lo spettro di  $\vec{J}^2$  e di  $J_z$ . Consideriamo un autovettore non nullo  $|j, m\rangle$ . Se  $m$  fosse a una distanza *non intera* da  $-j$ , allora agendo ripetutamente con  $J_-$  su  $|j, m\rangle$  si arriverebbe a un autovettore non nullo con autovalore di  $J_z$  compreso tra  $-j$  e  $-j+1$  (estremi esclusi). Una ulteriore azione di  $J_-$  produrrebbe un autovettore con autovalore di  $J_z$  minore di  $-j$ , il che contraddice l' Osservazione 2. Quindi  $m$  si deve trovare a distanza intera da  $-j$ . Analogamente si dimostra (con l' applicazione dell' operatore  $J_+$ ) che  $m$  deve trovarsi a distanza intera da  $j$ . In formule:

$$m - p = -j, \quad m + q = j \quad p, q \text{ interi} \quad (13.22)$$

Sottraendo membro a membro si trova che  $2j = \text{intero}$  e quindi che  $j$  deve essere intero o semintero. Conseguentemente anche  $m$  deve essere intero o semintero, dato che è a distanza intera da  $j$ . Riassumendo:

**Sia  $\vec{J}$  un momento angolare generalizzato. Gli autovalori di  $\vec{J}^2$  e  $J_z$  sono  $j(j+1)\hbar^2$  e  $m\hbar$ , dove  $j$  può prendere tutti i valori  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ . Per un  $j$  fissato,  $m$  prende tutti i valori da  $-j$  a  $+j$  a salti di 1, cioè  $-j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j$ .**

### 13.5 Autovettori di $\vec{J}^2$ e $J_z$

Abbiamo visto quali *possono* essere gli autovalori di  $\vec{J}^2$ . Non è detto che siano tutti realizzati, cioè che il sistema fisico in esame abbia un momento angolare generalizzato che abbia tutti i possibili  $j$  come autovalori. Vedremo ad esempio che per il momento angolare orbitale  $\vec{L}^2$  ha autovalori  $j = \text{intero} \geq 0$ , escludendo quindi i valori seminteri. Però se esiste un autovettore  $|j, m\rangle$ , allora sicuramente esistono anche tutti gli autovettori che si costruiscono a partire da  $|j, m\rangle$  applicandovi ripetutamente  $J_+$  e  $J_-$ . Questi saranno  $2j+1$  autovettori con  $m$  che va da  $-j$  a  $+j$  a salti di 1, e con  $j$  fissato.

**Osservazione 5:** se  $|j, m\rangle$  è normalizzato, gli autovettori

$$|j, m+1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}} J_+ |j, m\rangle \quad (13.23)$$

$$|j, m-1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}} J_- |j, m\rangle \quad (13.24)$$

sono normalizzati. Dimostrazione: basta usare le espressioni per le loro norme quadre in (13.18).

### 13.6 I sottospazi $\mathcal{E}(j)$

Questi sono i sottospazi generati dai  $2j + 1$  autovettori ortonormali  $|j, m\rangle$  per  $j$  fissato. Un vettore in questo sottospazio (cioè una qualsiasi combinazione lineare dei  $|j, m\rangle$ ) rimane in questo sottospazio sotto l'azione degli operatori di momento angolare. Infatti l'azione di  $J_z$  su  $|j, m\rangle$  non cambia l'autovalore di  $\vec{J}^2$ , e nemmeno lo cambia l'azione di  $J_x$  e  $J_y$ , che sono combinazioni di  $J_+$  e  $J_-$  (vedi la loro definizione):

$$J_x = \frac{J_+ + J_-}{2}, \quad J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i} \quad (13.25)$$

Si dice allora che  $\mathcal{E}(j)$  è un *sottospazio invariante* sotto l'azione del momento angolare. Sulla base ortonormale  $\{|j, m\rangle\}$  di questo sottospazio  $(2j+1)$ -dimensionale si possono rappresentare i vari operatori di momento angolare, usando  $J_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle$  e le espressioni esplicite dell'azione di  $J_+$  e  $J_-$  sui vettori di base (formule (13.23) e (13.24)). Per esempio il sottospazio  $\mathcal{E}(j=1/2)$  ha per dimensione  $2j+1 = 2$  e i vettori di base

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (13.26)$$

formano una base ortonormale. Per semplicità di notazioni vengono spesso indicati rispettivamente con i simboli  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ .

**Esercizio:** dimostrare che in questo sottospazio gli operatori di momento angolare sono rappresentati dalle seguenti matrici  $2 \times 2$ :

$$J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad J_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (13.27)$$

**Esercizio:** trovare la rappresentazione matriciale degli operatori di momento angolare nei sottospazi  $\mathcal{E}(0)$  e  $\mathcal{E}(1)$ .

**Esercizio:** trovare autovalori e autovettori di  $J_x$  e  $J_y$  nel sottospazio  $\mathcal{E}(1/2)$ .

**Esercizio:** se il sistema si trova nello stato  $|+\rangle$ , con quali probabilità si ottengono i possibili risultati di una misura di  $J_x$ ,  $J_y$  e  $J_z$ ?

## 13.7 Momento angolare orbitale

Applichiamo la teoria generale della Sezione precedente all' operatore momento angolare orbitale  $\vec{L}$  definito nella Sezione 13.2. Denoteremo con  $|l, m\rangle$  gli autovettori comuni di  $\vec{L}^2$  e  $L_z$ :

$$\vec{L}^2 |l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m\rangle \quad (13.28)$$

$$L_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle \quad (13.29)$$

Troveremo che lo spettro di  $\vec{L}^2$  si ottiene con  $l = 0, 1, 2, \dots$ , cioè  $l$  prende tutti i valori *interi* maggiori o uguali a 0, e di conseguenza  $m$  scorre su tutti i  $2l+1$  valori interi compresi tra  $-l$  e  $l$ , per ogni  $l$  fissato. Rimangono quindi esclusi dallo spettro i valori seminteri, che sarebbero ammessi dalla teoria generale basata sulle relazioni di commutazione, ma non compaiono nel caso del momento angolare orbitale.

## 13.8 Autofunzioni

Sulle funzioni d' onda, gli operatori del momento angolare orbitale diventano:

$$L_x = -i\hbar (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}), \quad L_y = -i\hbar (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}), \quad L_z = -i\hbar (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \quad (13.30)$$

Risulta conveniente passare a coordinate sferiche (vedi Appendice). Si trova:

$$L_x = i\hbar (\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}) \quad (13.31)$$

$$L_y = i\hbar (-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}) \quad (13.32)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (13.33)$$

$$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (13.34)$$

$$L_+ = L_x + iL_y = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (13.35)$$

$$L_- = L_x - iL_y = \hbar e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (13.36)$$

Da queste espressioni si capisce la convenienza delle coordinate sferiche: gli operatori di momento angolare orbitale non dipendono dalla coordinata radiale  $r$ . Le autofunzioni di  $\vec{L}^2$  e  $L_z$ , corrispondenti agli autovettori  $|l, m\rangle$ , dipendono quindi solo da  $\theta$  e  $\varphi$ . Le denotiamo con  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , e prendono il nome di *armoniche sferiche*. Soddisfano le equazioni agli autovalori:

$$-\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (13.37)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (13.38)$$

che corrispondono alle equazioni (13.28), (13.29).

## 13.9 Autovalori e autofunzioni di $\vec{L}^2$ e $L_z$

Dalla (13.38) si deduce che l' armonica sferica  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  ha la forma fattorizzata

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (13.39)$$

La sua derivata rispetto a  $\varphi$  esiste per ogni valore di  $\varphi$  (eq. (13.29)) e quindi  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  deve essere continua per ogni  $\varphi$ . Dopo un giro di  $2\pi$  nella coordinata angolare  $\varphi$ , il valore della  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  deve ritornare al valore di partenza. In particolare:

$$Y_l^m(\theta, \varphi = 0) = Y_l^m(\theta, \varphi = 2\pi) \quad (13.40)$$

che implica

$$e^{i2\pi m} = 1 \implies m = \text{intero}. \quad (13.41)$$

Ne consegue che anche  $l$  deve essere intero. Dimostriamo ora che  $l$  prende *tutti* i valori interi  $\geq 0$ . Come per l' oscillatore armonico, la dimostrazione è costruttiva: si trovano tutte le autofunzioni  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  per ogni  $l$ .

### 13.9.1 Armoniche sferiche

Iniziamo col determinare l' autofunzione con  $m = l$ , cioè  $Y_l^l(\theta, \varphi)$ . Questa obbedisce all' equazione  $L_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = 0$ , per l'Osservazione 4, e cioè:

$$\left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F_l^l(\vartheta) e^{il\varphi} = 0 \implies \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) F_l^l(\theta) = 0 \quad (13.42)$$

La soluzione per  $F_l^l(\theta)$  è unica, a meno di una costante di normalizzazione  $c_l$ :

$$F_l^l(\theta) = c_l (\sin \theta)^l \quad (13.43)$$

**Esercizio:** verificarlo.

La costruzione delle altre armoniche sferiche (con  $m < l$ ) segue lo stesso procedimento usato per l' oscillatore armonico: si applica ripetutamente  $L_-$  a

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = c_l (\sin \theta)^l e^{il\varphi} \quad (13.44)$$

e si ottengono tutte le altre armoniche. Poichè  $Y_l^l$  è unica, lo sono anche tutte le armoniche  $Y_l^m$  ottenute applicando  $L_-$  a  $Y_l^l$ , e pertanto lo spettro di  $\vec{L}^2$  e  $L_z$  è *nondegenero*.

La costante  $c_l$  viene determinata dalla richiesta che la funzione d' onde  $Y_l^l$  sia normalizzata, cioè che il prodotto scalare di  $Y_l^l$  con se stessa sia uguale a 1. Ricordiamo che il prodotto scalare tra due funzioni d' onda è dato dall' integrale del prodotto della complessa coniugata della prima per la seconda. Si deve quindi avere:

$$\int \int [Y_l^l(\theta, \varphi)]^* Y_l^l(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1 \quad (13.45)$$

Sostituendo l' espressione (13.44) per  $Y_l^l$  si trova

$$|c_l|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (\sin \theta)^{2l+1} d\theta = |c_l|^2 2\pi \int_0^\pi (\sin \theta)^{2l+1} d\theta = 1 \quad (13.46)$$

da cui si ricava:

$$|c_l|^2 = \frac{1}{2\pi I_l}, \quad I_l \equiv \int_0^\pi (\sin \theta)^{2l+1} d\theta. \quad (13.47)$$

Calcolando l' integrale si trova (vedi Appendice):

$$I_l = \frac{2^{2l+1}(l!)^2}{(2l+1)!} \quad (13.48)$$

e quindi una costante  $c_l$  che soddisfi all' eq. (13.47) è data da

$$c_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \quad (13.49)$$

Abbiamo quindi completamente determinato l' armonica sferica  $Y_l^l$  in (13.44):

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} (\sin \theta)^l e^{il\varphi} \quad (13.50)$$

da cui costruire tutte le altre  $Y_l^m$  con applicazione ripetuta di  $L_-$ .

### 13.10 Esercizi

**Esercizio:** calcolare i valori medi  $\langle L_x \rangle$ ,  $\langle L_y \rangle$ ,  $\langle L_z \rangle$  nello stato  $|l, m\rangle$ .

**Esercizio:** calcolare gli scarti quadratici medi  $\langle \Delta L_x \rangle$ ,  $\langle \Delta L_y \rangle$ ,  $\langle \Delta L_z \rangle$  nello stato  $|l, m\rangle$ .

# 14 Atomo di idrogeno

## 14.1 Particella in un potenziale centrale

L' atomo di idrogeno è un caso particolare di una particella in un potenziale *centrale*  $V(r)$ , che dipende cioè solo dalla distanza  $r$  tra la particella e un centro di forze. Nel caso dell' atomo di idrogeno la particella è l' elettrone, e il centro di forze è il protone. Il potenziale è quello Coulombiano:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (14.1)$$

e dà luogo alla forza di attrattiva di Coulomb tra le due cariche opposte. In questo paragrafo studiamo il comportamento quantistico di una particella in un potenziale  $V(r)$ . Successivamente porremo  $V(r) =$  potenziale di Coulomb per la trattazione dell' atomo di idrogeno.

L' operatore Hamiltoniano è dato dalla somma dell' energia cinetica e dell' energia potenziale:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r) = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + V(r) \quad (14.2)$$

Sulle funzioni d' onda  $H$  diventa l' operatore differenziale:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r), \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (14.3)$$

dove  $\nabla^2$  è l' operatore Laplaciano. Dobbiamo ora risolvere l' equazione agli autovalori per  $H$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (14.4)$$

Il potenziale essendo centrale, il sistema ha simmetria sferica e conviene quindi usare coordinate sferiche. Il Laplaciano in coordinate sferiche (vedi Appendice) è

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (14.5)$$

La parte dipendente da  $\theta$  e da  $\varphi$  può riscriversi in termini del quadrato del momento angolare orbitale  $\vec{L}^2$ , e si trova:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \quad (14.6)$$

L' equazione agli autovalori diventa:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (14.7)$$

**Osservazione 1:**  $[H, \vec{L}] = 0$  poiché  $\vec{L}$  agisce solo sulle variabili angolari. Questo implica che le tre componenti del momento angolare sono costanti del moto.

**Osservazione 2:** dall' osservazione di sopra segue anche  $[H, \vec{L}^2] = 0$ . Si hanno allora tre operatori commutanti, tutti costanti del moto:  $H$ ,  $\vec{L}^2$  e  $L_z$ .

**Osservazione 3:** essendo  $H$ ,  $\vec{L}^2$  e  $L_z$  commutanti, si può trovare una base di autofunzioni comuni:

$$H \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (14.8)$$

$$\vec{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(r, \theta, \varphi) \quad (14.9)$$

$$L_z \psi(r, \theta, \varphi) = m\hbar \psi(r, \theta, \varphi) \quad (14.10)$$

**Osservazione 4:** abbiamo già studiato la forma generale delle autofunzioni di  $\vec{L}^2$  e  $L_z$ . Queste sono proporzionali alle armoniche sferiche  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , dove la costante di proporzionalità può ora dipendere dalla variabile radiale  $r$ :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (14.11)$$

Queste sono autofunzioni di  $\vec{L}^2$  e  $L_z$  qualunque sia  $R(r)$ , chiamata funzione radiale. Verrà fissata dall' equazione  $H\psi = E\psi$ .

## 14.2 Equazione radiale per potenziale centrale

Inserendo la funzione d' onda (14.11) nell' equazione agli autovalori (14.7) si trova, eguagliando i coefficienti delle  $Y_l^m$  (che formano una base):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r). \quad (14.12)$$

Si arriva quindi a un' equazione differenziale nella sola variabile radiale  $r$ , dipendente da un parametro  $l$ . Si cercano cioè gli autovalori e le autofunzioni di un operatore  $H_l$  che dipende da  $l$ . Denotiamo gli autovalori con  $E_{k,l}$ , dove  $l$  indica che si tratta di autovalori di  $H_l$ , e  $k$  numera tutti questi autovalori. Le autofunzioni corrispondenti sono denotate con  $R_{k,l}(r)$ .

Le autofunzioni di  $H$ ,  $\vec{L}^2$  e  $L_z$  prendono allora la forma:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (14.13)$$

### 14.3 Equazione radiale per l' atomo di idrogeno

Inseriamo ora i dati per l' atomo di idrogeno. Il potenziale  $V(r)$  si scrive:

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \equiv -\frac{e^2}{r} \quad (14.14)$$

dove la costante di Coulomb  $1/4\pi\epsilon_0 = c^2/10^7$  nel sistema MKS, e  $q$  è la carica dell' elettrone  $q \approx 1.6 \cdot 10^{-19}$  Coulomb. La massa dell' elettrone è  $m_e \approx 0.91 \cdot 10^{-30}$  kg, ed è circa 1800 volte più piccola della massa del protone  $m_p$ , che quindi con buona approssimazione può considerarsi fisso. L' errore è dell' ordine di una parte su mille: per tener conto che il protone non è fisso, si deve usare la massa ridotta  $m = m_e m_p / (m_e + m_p) \approx m_e (1 - (m_e/m_p))$ .

Risolvendo l'equazione agli autovalori per  $H$  con questi dati troviamo i livelli energetici dell' atomo di idrogeno, e le corrispondenti autofunzioni. Per risolverla bisogna trovare gli  $E_{k,l}$  e le corrispondenti funzioni radiali  $R_{k,l}(r)$ , soluzioni dell' equazione radiale:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right] R_{k,l}(r) = E_{k,l} R_{k,l}(r). \quad (14.15)$$

### 14.4 Definizioni

Con la sostituzione

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r). \quad (14.16)$$

e moltiplicando per  $r$  ambo i membri di (14.15), l' equazione radiale diventa:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l} u_{k,l}(r) \quad (14.17)$$

Definiamo per comodità le variabili adimensionali:

$$\rho = \frac{r}{a_0}, \quad \lambda_{k,l} = \sqrt{\frac{-E_{k,l}}{E_I}} \quad (14.18)$$

dove

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.52 \text{ \AA}, \quad E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV} \quad (14.19)$$

( $1\text{\AA} = 10^{-10}$  metri,  $1\text{eV} \approx 1.6 \cdot 10^{-19}$  joule). Inserendo queste definizioni nell' equazione radiale si trova:

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{k,l}^2 \right] u_{k,l}(\rho) = 0 \quad (14.20)$$

Quando  $\rho$  è molto grande, questa equazione diventa

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{k,l}^2 \right] u_{k,l}(\rho) = 0 \quad (14.21)$$

con soluzioni  $u_{k,l}(\rho) \sim e^{\pm\rho\lambda_{k,l}}$ . Per ragioni fisiche si richiede che la  $u_{k,l}(\rho)$  sia limitata per  $\rho \rightarrow \infty$  e quindi si scarta la soluzione con esponente positivo. Questo suggerisce la definizione, valida per ogni  $\rho$ :

$$u_{k,l}(\rho) \equiv e^{-\rho\lambda_{k,l}} y_{k,l}(\rho) \quad (14.22)$$

Sostituendo nell' equazione radiale si arriva finalmente a

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{k,l} \frac{d}{d\rho} + \left( \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] y_{k,l}(\rho) = 0 \quad (14.23)$$

## 14.5 Soluzione dell' equazione radiale

Si ricerca una soluzione in forma di serie di potenze:

$$y_{k,l}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q = c_0 \rho^s + c_1 \rho^{s+1} + c_2 \rho^{s+2} + \dots \quad (14.24)$$

dove  $c_0 \neq 0$  è il primo coefficiente non nullo dell' espansione in serie. Calcolando le derivate prime e seconde:

$$\frac{d}{d\rho} y_{k,l}(r) = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)c_q \rho^{q+s-1} \quad (14.25)$$

$$\frac{d^2}{d\rho^2} y_{k,l}(r) = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1)c_q \rho^{q+s-2} \quad (14.26)$$

l' equazione radiale (14.23) diventa:

$$\sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1)c_q \rho^{q+s-2} - 2\lambda_{k,l} \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)c_q \rho^{q+s-1} + 2 \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^{q+s-1} - l(l+1) \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^{q+s-2} = 0 \quad (14.27)$$

Questa equazione si riscrive separando nel primo addendo il termine con  $q = 0$ , ridefinendo l'indice di somma nel secondo e nel terzo addendo ( $q \rightarrow q - 1$ ), e separando il termine con  $q = 0$  nel quarto addendo:

$$\begin{aligned} & s(s-1)c_0 \rho^{s-2} + \sum_{q=1}^{\infty} (q+s)(q+s-1)c_q \rho^{q+s-2} - 2\lambda_{k,l} \sum_{q=1}^{\infty} (q+s-1)c_{q-1} \rho^{q+s-2} + \\ & + 2 \sum_{q=1}^{\infty} c_{q-1} \rho^{q+s-2} - l(l+1)c_0 \rho^{s-2} - l(l+1) \sum_{q=1}^{\infty} c_q \rho^{q+s-2} = 0 \end{aligned} \quad (14.28)$$

Perchè questa serie di potenze in  $\rho$  sia nulla, è necessario che tutti i coefficienti delle varie potenze siano nulli. Il termine di ordine più basso è  $\rho^{s-2}$ , e il suo coefficiente è

$$[s(s-1) - l(l+1)]c_0 \quad (14.29)$$

Poichè  $c_0 \neq 0$  per ipotesi, bisogna che si annulli  $s(s-1) - l(l+1)$ , il che avviene solo se  $s = l+1$  oppure  $s = -l$ . Tuttavia  $s = -l$  dà un comportamento nell'origine  $y_{k,l} \sim \rho^{-l} \Rightarrow u_{k,l} \sim \rho^{-l} \Rightarrow R_{k,l} \sim \rho^{-l-1}$  inaccettabile per la funzione d'onda  $\psi(r, \theta, \varphi) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Infatti se la dipendenza da  $r$  di  $\psi_{k,l,m}$  nell'origine è del tipo  $r^{-l-1}$ , allora  $\psi_{k,l,m}$  diverge sempre per  $r \rightarrow 0$  e non è soluzione dell'equazione originale<sup>3</sup> (14.4), poichè ad esempio  $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(\vec{r})$ , e la delta di Dirac non compare nel membro di destra dell'equazione (14.4). Si deve perciò porre  $s = l+1$ , e si trova che nell'origine  $y_{k,l}(0) = 0$ .

Il coefficiente che moltiplica la potenza  $\rho^{q+s-2}$  nella (14.28) è

$$(q+s)(q+s-1)c_q - 2\lambda_{k,l}(q-1+s)c_{q-1} + 2c_{q-1} - l(l+1)c_q \quad (14.30)$$

e ponendolo uguale a zero, dopo aver sostituito  $s = l+1$ , si trova:

$$c_q = \frac{2(\lambda_{k,l}(q+l)-1)}{q(q+2l+1)} c_{q-1} \quad (14.31)$$

Fissato  $c_0$ , questa relazione permette di calcolare  $c_1, c_2, \dots$ . La serie

$$y_{k,l}(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q \quad (14.32)$$

è soluzione dell'equazione radiale (14.23) se le costanti  $c_q$  soddisfano alla relazione di ricorrenza (14.31). La serie è convergente per ogni valore di  $\rho$  poichè

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \frac{c_q}{c_{q-1}} = 0 \quad (14.33)$$

Si è così determinata, per ogni  $\lambda_{k,l}$ , la soluzione dell'equazione radiale (14.23).

## 14.6 Quantizzazione dell'energia

Si richiede ora che la soluzione trovata abbia un comportamento fisicamente accettabile anche per  $\rho \rightarrow \infty$ . Vedremo che questo implica una quantizzazione dei possibili valori di  $\lambda_{k,l}$ , e quindi dei possibili valori dell'energia dell'atomo di idrogeno.

Dalla relazione di ricorrenza per le  $c_q$  segue che, se per un particolare  $q$  la quantità

$$\lambda_{k,l}(q+l) - 1 \quad (14.34)$$

risulta nulla, allora si ha  $0 = c_q = c_{q+1} = c_{q+2} = \dots$ , cioè tutti i coefficienti della serie sono nulli a partire da  $c_q$ , e la serie si riduce a un polinomio. Se invece questo

---

<sup>3</sup>Il Laplaciano in coordinate sferiche (14.5) perde significato per  $r = 0$ , e quindi è necessario controllare se le soluzioni trovate in coordinate sferiche soddisfano l'originale equazione agli autovalori in coordinate cartesiane.

non succede per alcun  $q$ , la serie è infinita, e si comporta per grandi  $\rho$  come l' esponenziale:

$$e^{2\rho\lambda_{k,l}} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda_{k,l})^q}{q!} \rho^q \quad (14.35)$$

Infatti per grandi  $\rho$  sono importanti solo i termini con le potenze più elevate di  $\rho$  (cioè con grandi  $q$ ), e per grandi  $q$  si ha

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \sim \frac{2\lambda_{k,l}}{q} \quad (14.36)$$

vedi (14.31). Questa è la stessa relazione che intercorre tra coefficienti successivi nella serie esponenziale (14.35), e ne consegue che per grandi  $\rho$  la funzione radiale  $y_{k,l}(\rho)$  si comporta come l' esponenziale (14.35). Ma un simile comportamento non è accettabile: ne risulta che  $u_{k,l}(\rho)$  diverge come  $\exp \rho \lambda_{k,l}$  per grandi  $\rho$ , e non può avere una interpretazione di funzione d' onda (darebbe una densità di probabilità infinita per  $\rho \rightarrow \infty$ ).

E' necessario pertanto richiedere che la serie si riduca a un polinomio. In tal caso  $u_{k,l}(\rho)$  si annulla per  $\rho \rightarrow \infty$ , e  $\psi_{k,l,m}$  descrive uno stato legato dell' atomo di idrogeno, con energia  $E_{k,l}$ . La serie può ridursi a un polinomio in infiniti modi: se si pone

$$\lambda_{k,l} = \frac{1}{k+l} \quad (14.37)$$

allora si annulla  $c_k$  e la serie diventa un polinomio con  $k$  termini. Questo si può fare con tutti i  $k \geq 1$ : quindi per ogni  $l$ , ci sono infiniti  $\lambda_{k,l}$  dati dalla (14.37), e a ciascuno di questi corrisponde una funzione radiale  $y_{k,l}(\rho)$ , polinomio di grado  $k+l$  in  $\rho$ .

## 14.7 Spettro e funzioni radiali

Dalla definizione di  $\lambda_{k,l}$  in (14.18) e dalla sua espressione (14.37), si ricavano gli autovalori dell'hamiltoniano per l' atomo di idrogeno:

$$E_{k,l} = \frac{-E_I}{(k+l)^2}, \quad k \text{ intero} \geq 1 \quad (14.38)$$

a cui corrispondono le funzioni d' onda radiali

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{a_0} \frac{1}{k+l}} \left( \frac{r}{a_0} \right)^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \left( \frac{r}{a_0} \right)^q, \quad (14.39)$$

come si ricava dalle definizioni (14.16) e (14.22) sostituendovi il valore di  $\lambda_{k,l}$  dato in (14.37).

Lo spettro  $\{E_{k,l}\}$  dipende solo dal numero  $n = k + l$ , e conviene riesprimere le formule di sopra usando  $n$  al posto di  $k$ :

$$E_n = \frac{-E_I}{n^2}, \quad n \text{ intero} \geq 1, \quad (14.40)$$

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{l+1} \sum_{q=0}^{n-l-1} c_q \left(\frac{r}{a_0}\right)^q. \quad (14.41)$$

Per un dato  $n, l$  può prendere i valori  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ . (segue da  $n = k+l, k \geq 1$ ).

Le costanti  $c_q$  in (14.41) sono date ricorsivamente da:

$$c_q = \frac{2(q+l-n)}{nq(q+2l+1)} c_{q-1} \quad (14.42)$$

cf. (14.31). Basta quindi determinare  $c_0$  (imponendo la normalizzazione dell' auto-funzione) per trovare tutti le  $c_q$ .

Il livello di energia più basso  $E_1 = -E_I$  corrisponde allo *stato fondamentale* dell' atomo di idrogeno, dove l' elettrone si trova nell' orbitale 1s. Per staccare l' elettrone dal nucleo è quindi necessaria un' energia  $E_I$ , detta *energia di ionizzazione*, il cui valore di circa 13.6 eV si ricava dalla sua definizione in (14.19).

## 14.8 Autofunzioni

Le autofunzioni dell' Hamiltoniano dell' atomo di idrogeno possono allora scriversi:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (14.43)$$

e sono il prodotto delle funzioni radiali (polinomi di grado  $n-1$  moltiplicati per un esponenziale) con le armoniche sferiche. Corrispondono agli autovettori ortonormali  $|n, l, m\rangle$  di  $H$ ,  $\vec{L}^2$  e  $L_z$ , e quindi soddisfano alle condizioni di normalizzazione:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta \ dr d\theta d\varphi = \quad (14.44)$$

$$= \int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta \ d\theta d\varphi = 1 \quad (14.45)$$

Ricordando che le armoniche sferiche sono funzioni normalizzate, si trova la condizione

$$\int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (14.46)$$

che determina la costante  $c_0$  nel polinomio in  $r$  presente nella  $R_{n,l}(r)$ .

Il numero  $n$  viene chiamato *numero quantico principale* e caratterizza il “guscio” (shell) corrispondente all' energia  $E_n$ . Questo è composto da  $n$  “sottogusci”

(subshells), corrispondenti ai valori  $0, 1, \dots, n - 1$  di  $l$ . Il numero  $l$  viene anche detto *numero quantico azimutale*. Ogni sottoguscio contiene a sua volta  $2l + 1$  stati distinti, corrispondenti ai valori  $-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$  di  $m$ , che viene detto *numero quantico magnetico*. Si ha quindi che la degenerazione  $g_n$  dell' autovalore  $E_n$  è data da:

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (14.47)$$

Nella notazione spettroscopica, si denotano i valori di  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  tramite le lettere  $s, p, d, f, g, h, i, \dots$ . Così lo stato  $|n = 0, l = 0, m = 0\rangle$  viene denotato con **1s**,  $|n = 2, l = 0, m = 0\rangle$  con **2s**, i tre stati  $|n = 2, l = 1, m = 1\rangle, |n = 2, l = 1, m = 0\rangle, |n = 2, l = 1, m = -1\rangle$  con **2p** ( $2p_1, 2p_0, 2p_{-1}$ ) etc. Le funzioni d' onda  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$  descrivono quindi gli *orbitali*  $1s, 2s, 2p_1, 2p_0, 2p_{-1}, \dots$ . Il grafico del loro modulo quadro dà un' informazione visiva su dove è più probabile trovare l' elettrone quando l' atomo si trova in un autostato  $|n, l, m\rangle$ .

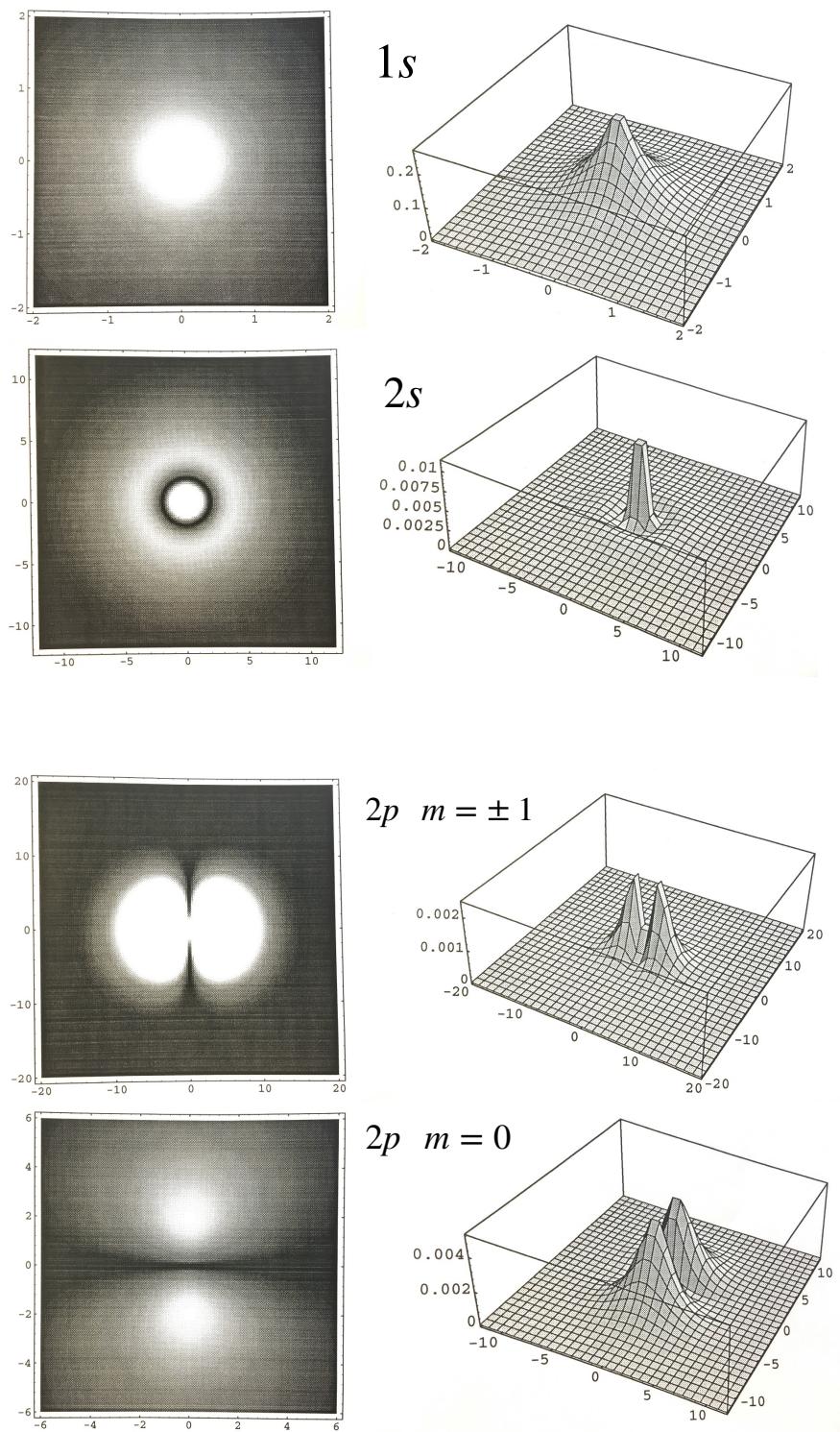
## 14.9 Espressioni esplicite per le autofunzioni fino a $n = 2$ , e grafici del loro modulo quadro

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \longrightarrow 1s \quad (14.48)$$

$$\psi_{2,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \longrightarrow 2s \quad (14.49)$$

$$\psi_{2,1,\pm 1}(r, \theta, \varphi) = \mp \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \longrightarrow 2p, m = \pm 1 \quad (14.50)$$

$$\psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \longrightarrow 2p, m = 0 \quad (14.51)$$



**Fig. 14.1** Grafici per gli orbitali 1s, 2s e 2p: le figure di sinistra codificano in chiaro-scuro la densità di probabilità di presenza dell' elettrone nel piano y-z, con scale su ascisse e

ordinate misurate in unità di  $a_0$ . Per ottenere la densità in tutto lo spazio, basta ruotare la figura intorno all'asse verticale (z). Le figure di destra danno una misura quantitativa della densità di probabilità per unità di volume ( $a_0$ )<sup>3</sup>.

**Osservazione 1:** i moduli quadri delle autofunzioni non dipendono da  $\varphi$ .

**Osservazione 2:** come si evince dall'espressione esplicita per  $|\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi)|^2$  e dalla Figura 14.1, la zona in cui è più probabile trovare l'elettrone nello stato **1s** ha un'estensione di circa  $a_0$ , chiamato *raggio di Bohr* ( $a_0 \approx 0.52 \text{ \AA}$ ), e dà una stima delle dimensioni dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale. Aumentando l'energia  $E_n$ , aumenta la zona intorno al protone dove è possibile trovare l'elettrone, vedi ad esempio i grafici **2s**, **2p**.

**Osservazione 3:** il modello di Bohr (1913) precede di circa 13 anni le pubblicazioni di Schrödinger (1926) sull'equazione che porta il suo nome. Si tratta quindi di una teoria incompleta, che tuttavia predice i corretti valori per i livelli energetici dell'atomo di idrogeno, e per gli ordini di grandezza delle dimensioni atomiche, partendo dalla semplice assunzione che il momento angolare dell'elettrone (nel modello di Bohr percorre un'orbita circolare intorno al protone) sia quantizzato in unità di  $\hbar$ :

$$m_e v r = n \hbar \quad (14.52)$$

Usando quindi le formule della meccanica classica per l'energia e per l'accelerazione centripeta (da  $F = ma$ ) :

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{r}, \quad \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (14.53)$$

si ricavano le energie, i raggi, e le velocità dell'elettrone nelle varie orbite

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{2 \hbar^2} \equiv -\frac{E_I}{n^2}, \quad r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \equiv n^2 a_0, \quad v_n = \frac{1}{n} \frac{e^2}{\hbar} \equiv \frac{1}{n} v_0 \quad (14.54)$$

con  $E_I \approx 13.6 \text{ eV}$ ,  $a_0 \approx 0.52 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $v_0 \approx 10^6 \text{ m/s}$ . Queste previsioni si rivelano esatte per i livelli di energia, e danno corretti ordini di grandezza per le dimensioni atomiche e velocità dell'elettrone nei vari livelli energetici, come si può verificare con i grafici delle autofunzioni e calcolando il valor medio di  $\vec{P}^2$  nei vari autostati dell'hamiltoniano. Il fatto che le velocità tipiche dell'elettrone nell'atomo di idrogeno siano al massimo dell'ordine di un centesimo della velocità della luce ci conferma la validità della meccanica quantistica *nonrelativistica* nel descrivere gli atomi. Ci aspettiamo scarti tra osservazione e predizione della teoria al massimo dell'ordine di  $v/c \approx 10^{-2}$ .

## 15 Sistemi composti

Quando un sistema è formato da due o più sottosistemi, come possiamo rappresentare il suo stato fisico? Supponiamo di avere un sistema di due particelle. Lo stato del sistema in generale è descritto da una funzione d'onda che dipende dalle coordinate di entrambe le particelle:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (15.1)$$

Il suo modulo quadro dà la densità di probabilità  $p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  di trovare contemporaneamente la particella 1 nell' intorno di  $\mathbf{r}_1$  e la particella 2 nell' intorno di  $\mathbf{r}_2$ :

$$p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \quad (15.2)$$

La densità di probabilità di trovare la particella 1 nell' intorno di  $\mathbf{r}_1$ , senza considerare la particella 2, è allora data dall' integrale

$$p(\mathbf{r}_1) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 \quad (15.3)$$

e similmente per la particella 2. In generale

$$p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq p(\mathbf{r}_1)p(\mathbf{r}_2) \quad (15.4)$$

Supponiamo ora che le due particelle componenti il sistema non interagiscano, formando quindi due sottosistemi indipendenti, ognuno in uno stato fisico descritto da funzioni d'onda individuali  $\psi(\mathbf{r}_1)$  e  $\phi(\mathbf{r}_2)$ . Le densità di probabilità sono allora date per ogni particella dal modulo quadro della propria funzione d'onda, e la densità di probabilità congiunta di trovare la particella 1 in  $\mathbf{r}_1$  e la particella 2 in  $\mathbf{r}_2$  è semplicemente il prodotto delle due densità:

$$p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = p(\mathbf{r}_1)p(\mathbf{r}_2) \quad (15.5)$$

o in termini delle funzioni d' onda:

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (15.6)$$

Da questa osservazione segue che la funzione d' onda del sistema delle due particelle indipendenti può essere scritta nella forma fattorizzata:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \quad (15.7)$$

Nel linguaggio dei vettori ket questa relazione si scrive:

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle|\phi\rangle. \quad (15.8)$$

dove abbiamo fatto corrispondere al prodotto delle due funzioni d' onda  $\psi$  e  $\phi$  un prodotto tra i vettori ket  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$ . Questo prodotto "ket-ket" è di tipo diverso dal

prodotto scalare bra-ket (un numero  $\in C$ ) o dal prodotto ket-bra (un operatore). Mentre  $|\psi\rangle$  appartiene allo spazio vettoriale  $V^1$  degli stati fisici della particella 1, e  $|\phi\rangle$  appartiene allo spazio vettoriale  $V^2$  degli stati di fisici della particella 2, il loro prodotto  $|\psi\rangle|\phi\rangle$  appartiene a uno spazio vettoriale più grande, quello degli stati fisici del sistema delle due particelle, che indicheremo con  $V^1 \otimes V^2$ .

Dalla corrispondenza tra prodotti di funzioni d'onda (15.7) e prodotti di ket (15.8), si ricavano le seguenti proprietà del prodotto ket-ket:

$$|\psi\rangle(\alpha|\phi\rangle + \beta|\chi\rangle) = \alpha|\psi\rangle|\phi\rangle + \beta|\psi\rangle|\chi\rangle \quad (15.9)$$

$$(\alpha|\psi\rangle + \beta|\xi\rangle)|\phi\rangle = \alpha|\psi\rangle|\phi\rangle + \beta|\xi\rangle|\phi\rangle \quad (15.10)$$

$$\alpha, \beta \in C \quad (15.11)$$

i.e. il prodotto ket-ket è lineare nei suoi due fattori.

Lo spazio vettoriale  $V^1 \otimes V^2$  contiene tutte le combinazioni lineari di prodotti ket-ket, dove il primo ket è uno stato fisico del primo sistema e il secondo ket uno stato fisico del secondo sistema. Se espandiamo i ket  $|\psi\rangle \in V^1$  e  $|\phi\rangle \in V^2$  sulle basi  $\{|u_i\rangle\}$  di  $V^1$  e  $\{|v_j\rangle\}$  di  $V^2$ :

$$|\psi\rangle = \sum_i b_i |u_i\rangle, \quad |\phi\rangle = \sum_j c_j |v_j\rangle \quad (15.12)$$

si trova che il loro prodotto ket-ket può scriversi

$$|\psi\rangle|\phi\rangle = \sum_i b_i |u_i\rangle \sum_j c_j |v_j\rangle = \sum_{i,j} b_i c_j |u_i\rangle|v_j\rangle \quad (15.13)$$

cioè come somma di prodotti ket-ket tra gli elementi di base dei due spazi  $V^1$  e  $V^2$ . Ne consegue che l'insieme di questi ket-ket  $|u_i\rangle|v_j\rangle$ , il cui numero è dato dal prodotto delle dimensioni di  $V^1$  e  $V^2$ , forma una base per lo spazio  $V^1 \otimes V^2$ . Si ha quindi:

$$\dim(V^1 \otimes V^2) = \dim V^1 \dim V^2 \quad (15.14)$$

Con la formula (15.13) possiamo anche esprimere il prodotto ket-ket in componenti:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 c_1 \\ b_1 c_2 \\ \vdots \\ b_2 c_1 \\ b_2 c_2 \\ \vdots \\ b_n c_1 \\ b_n c_2 \\ \vdots \\ b_n c_m \end{pmatrix} \quad (15.15)$$

dove si è ordinata la base di  $V^1 \otimes V^2$  come segue:

$|u_1\rangle|v_1\rangle, |u_1\rangle|v_2\rangle \dots |u_1\rangle|v_m\rangle, |u_2\rangle|v_1\rangle, |u_2\rangle|v_2\rangle \dots |u_2\rangle|v_m\rangle \dots$  etc. (ordine *lessicografico*).

Per esempio:

$$\begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 \\ 2 \\ 8 \\ 18 \\ 6 \\ 24 \end{pmatrix} \quad (15.16)$$

Il prodotto ket-ket tra vettori è anche chiamato *prodotto tensoriale*, indicato col simbolo  $\otimes$  (questo simbolo viene spesso omesso nella notazione dei ket).

## 15.1 Prodotto scalare

Il prodotto scalare tra vettori di  $V^1 \otimes V^2$  si definisce come

$$(|\psi\rangle|\phi\rangle, |\psi'\rangle|\phi'\rangle) \equiv \langle\psi|\psi'\rangle\langle\phi|\phi'\rangle \quad (15.17)$$

ed è facile controllare che ha tutte le proprietà di un prodotto scalare (ereditate dalle proprietà dei singoli prodotti scalari su  $V^1$  e  $V^2$ ). Usando questo prodotto scalare si può scrivere la relazione tra vettori di  $V^1 \otimes V^2$  e funzione d'onda del sistema composto:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (|\mathbf{r}_1\rangle|\mathbf{r}_2\rangle, |\psi\rangle|\phi\rangle) = \psi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \quad (15.18)$$

dove  $|\mathbf{r}_1\rangle|\mathbf{r}_2\rangle$  descrive lo stato del sistema composto in cui la particella 1 è localizzata in  $\mathbf{r}_1$  e la particella 2 in  $\mathbf{r}_2$ .

**Nota:** se le basi  $\{|u_i\rangle\}$  di  $V^1$  e  $\{|v_j\rangle\}$  di  $V^2$  sono basi ortonormali, è ortonormale anche la base  $\{|u_i\rangle|v_j\rangle\}$  per  $V^1 \otimes V^2$ . Dimostrazione: immediata.

## 15.2 Operatori su $V^1 \otimes V^2$

A partire da un operatore  $A$  su  $V^1$  e un operatore  $B$  su  $V^2$ , si può definire un operatore  $A \otimes B$  su  $V^1 \otimes V^2$ :

$$(A \otimes B)(|\psi\rangle|\phi\rangle) \equiv A|\psi\rangle B|\phi\rangle \quad (15.19)$$

Questo operatore può essere rappresentato su una base  $(\{|u_i\rangle|v_j\rangle\})$  con la solita regola:

$$(A \otimes B)_{ij,kl} = (|u_i\rangle|v_j\rangle, (A \otimes B)|u_k\rangle|v_l\rangle) \quad (15.20)$$

dove ora gli elementi di base sono individuati da una coppia di indici. Usando le definizioni di  $A \otimes B$  e di prodotto scalare, il membro di destra diventa

$$(|u_i\rangle|v_j\rangle, (A \otimes B)|u_k\rangle|v_l\rangle) = (|u_i\rangle|v_j\rangle, A|u_k\rangle B|v_l\rangle) = \langle u_i|A|u_k\rangle\langle v_j|B|v_l\rangle = A_{ik}B_{jl} \quad (15.21)$$

Da qui si ricava una regola pratica per trovare la rappresentazione matriciale di  $A \otimes B$ , conoscendo la matrice che rappresenta A e la matrice che rappresenta B. La applichiamo al caso di  $\dim V^1 = 2$  e  $\dim V^2 = 3$  (è immediato generalizzare a qualunque dimensione delle matrici A e B):

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} e & f & g \\ h & j & k \\ l & m & n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \begin{pmatrix} e & f & g \\ h & j & k \\ l & m & n \end{pmatrix} & b \begin{pmatrix} e & f & g \\ h & j & k \\ l & m & n \end{pmatrix} \\ c \begin{pmatrix} e & f & g \\ h & j & k \\ l & m & n \end{pmatrix} & d \begin{pmatrix} e & f & g \\ h & j & k \\ l & m & n \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (15.22)$$

Si ottiene una matrice  $6 \times 6$  fatta da quattro blocchi di matrici  $3 \times 3$  ottenute moltiplicando ogni elemento di  $A$  per la matrice  $B$ .

Si può anche estendere l'azione di un operatore  $A$  di  $V^1$  e di un operatore  $B$  di  $V^2$  a un'azione su tutto lo spazio  $V^1 \otimes V^2$  semplicemente come

$$A \rightarrow A \otimes I, \quad B \rightarrow I \otimes B \quad (15.23)$$

quindi come un operatore che agisce solo sul primo o sul secondo vettore di un prodotto ket-ket. Spesso questa estensione è sottintesa e si continua a scrivere  $A$  al posto di  $A \otimes I$ , facendo agire  $A$  solo sul primo ket (e analogamente per  $B$  sul secondo ket).

Il prodotto tra due operatori che agiscono su  $V^1 \otimes V^2$  è definito nell'unico modo possibile:

$$(A \otimes B)(C \otimes D) = AC \otimes BD \quad (15.24)$$

**Nota:** il prodotto tra due operatori che agiscono su spazi diversi è commutativo:  $(A \otimes I)(I \otimes B) = A \otimes B = (I \otimes B)(A \otimes I)$ .

### 15.3 Esempio: due oscillatori armonici indipendenti

Una base per lo spazio degli stati fisici  $V^1 \otimes V^2$  per un sistema di due oscillatori armonici indipendenti può essere scelta come l'insieme dei vettori ket-ket  $|\phi_n\rangle|\phi_m\rangle$ , dove i due ket sono autovettori (con autovalori  $E_n$  e  $E_m$ ) degli Hamiltoniani rispettivamente del primo e del secondo oscillatore. Il generico stato fisico del sistema dei due oscillatori è dato da una sovrapposizione di questi ket-ket:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |\phi_n\rangle|\phi_m\rangle, \quad c_{n,m} \in C \quad (15.25)$$

con

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{n,m} |c_{nm}|^2 = 1 \quad (15.26)$$

Lo stato  $|\phi_n\rangle|\phi_m\rangle$  è autovettore sia di  $H_1$ , l'hamiltoniano del primo oscillatore, che di  $H_2$ , l' hamiltoniano del secondo oscillatore:

$$H_1|\phi_n\rangle|\phi_m\rangle = E_n|\phi_n\rangle|\phi_m\rangle. \quad (15.27)$$

$$H_2|\phi_n\rangle|\phi_m\rangle = E_m|\phi_n\rangle|\phi_m\rangle \quad (15.28)$$

dove  $H_1$  e  $H_2$  sono ora considerati operatori (commutanti) che agiscono su tutto lo spazio  $V^1 \otimes V^2$ .

La probabilità di ottenere la coppia di valori  $E_n, E_m$  in una misura di energia fatta sia sul primo che sul secondo oscillatore è data da

$$p(E_n, E_m) = |(|\phi_n\rangle|\phi_m\rangle, |\Psi\rangle)|^2 = |c_{nm}|^2 \quad (15.29)$$

Dopo la misura congiunta in cui si è ottenuto  $E_n, E_m$  lo stato collassa in

$$|\Psi\rangle \longrightarrow |\phi_n\rangle|\phi_m\rangle \quad (15.30)$$

Per semplicità denotiamo ora con  $|n\rangle$  il ket  $|\phi_n\rangle$ , e con  $|00\rangle, |01\rangle, \dots$  gli stati  $|0\rangle|0\rangle, |0\rangle|1\rangle, \dots$ . Supponiamo che il sistema si trovi nella sovrapposizione:

$$|\Psi\rangle = c_{00}|00\rangle + c_{01}|01\rangle + c_{10}|10\rangle + c_{11}|11\rangle \quad (15.31)$$

dove entrano in gioco solo i due primi livelli di energia dei due oscillatori. Abbiamo ricordato come le probabilità di ottenere coppie di energie  $(E_0, E_0), (E_0, E_1), (E_1, E_0), (E_1, E_1)$  in misure congiunte di  $H_1$  e  $H_2$  siano date dai moduli quadri delle costanti  $c_{00}, c_{01}, c_{10}, c_{11}$ . Ora chiediamoci qual è la probabilità  $p^{(1)}(E_0)$  di ottenere  $E_0$  in una misura di  $H_1$ , senza compiere alcuna misura di  $H_2$  sul secondo oscillatore. Dalla regola 3 della meccanica quantistica si ha:

$$p^{(1)}(E_0) = \langle \Psi | P_0^{(1)} | \Psi \rangle = |c_{00}|^2 + |c_{01}|^2 \quad (15.32)$$

essendo  $P_0^{(1)}$  il proiettore sul sottospazio corrispondente all' autovalore  $E_0$  per  $H_1$ :

$$P_0^{(1)} = \sum_m |0m\rangle\langle 0m| \quad (15.33)$$

Lo stato dopo la misura diventa:

$$|\Psi\rangle \longrightarrow \frac{P_0^{(1)}|\Psi\rangle}{\sqrt{\langle \Psi | P_0^{(1)} | \Psi \rangle}} = \frac{c_{00}|00\rangle + c_{01}|01\rangle}{\sqrt{|c_{00}|^2 + |c_{01}|^2}} \quad (15.34)$$

Con ragionamenti analoghi, e notazioni analoghe, si trova

$$p^{(1)}(E_1) = \langle \Psi | P_1^{(1)} | \Psi \rangle = |c_{10}|^2 + |c_{11}|^2 \quad (15.35)$$

$$p^{(2)}(E_0) = \langle \Psi | P_0^{(2)} | \Psi \rangle = |c_{00}|^2 + |c_{10}|^2 \quad (15.36)$$

$$p^{(2)}(E_1) = \langle \Psi | P_1^{(2)} | \Psi \rangle = |c_{01}|^2 + |c_{11}|^2 \quad (15.37)$$

con formule analoghe alla (15.34) per lo stato dopo la misura.

## 15.4 Stati prodotto e stati intrecciati

Si chiama **stato prodotto** uno stato di un sistema composto scrivibile come un singolo prodotto. Nel caso di un sistema composto da due sottosistemi uno stato prodotto è del tipo  $|\psi\rangle|\phi\rangle$ . Per il sistema di due oscillatori armonici del paragrafo precedente, un esempio di stato prodotto è dato da

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) \quad (15.38)$$

perchè può scriversi come

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)|0\rangle \quad (15.39)$$

D'altra parte lo stato

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \quad (15.40)$$

**non può scriversi come singolo prodotto** di uno stato di  $V^1$  con uno stato di  $V^2$ . Si chiama allora **stato intrecciato** o *state entangled*.

**Esercizio:** dimostrare che (15.40) non può scriversi come un singolo prodotto.

Con le osservazioni del paragrafo precedente sulle misure in sistemi composti, possiamo facilmente calcolare le statistiche dei risultati di misure, quando lo stato fisico del sistema sia un prodotto o uno stato intrecciato.

Supponiamo che **Alice** faccia misure sull'oscillatore 1, e **Bob** sull'oscillatore 2. Se lo stato fisico del sistema composto è lo **stato prodotto** (15.38), e Alice fa la prima misura di energia sul suo oscillatore, si trova immediatamente che ha probabilità 1/2 di trovare  $E_0$  e probabilità 1/2 di trovare  $E_1$ . Se trova  $E_0$ , lo stato del sistema collassa in  $|00\rangle$ , se trova  $E_1$  lo stato collassa in  $|10\rangle$ . In entrambi i casi una successiva misura di Bob darà sicuramente risultato  $E_0$ . Se invece è Bob a iniziare le misure sullo stato prodotto, la sua misura dà sicuramente risultato  $E_0$ , e lo stato complessivo collassa in se stesso, cioè non viene modificato dalla misura di Bob. Una successiva misura di Alice evidenzia la stessa statistica del caso precedente, 50% di probabilità di ottenere  $E_0$  oppure  $E_1$ . Le statistiche per Alice e Bob non dipendono allora dall'ordine con cui vengono fatte le misure, e questa è una caratteristica degli stati prodotto. Si arriva a questa conclusione anche considerando che in uno stato prodotto  $|\psi\rangle|\phi\rangle$ , gli stati individuali dei singoli oscillatori sono stati ben definiti. Alice fa misure sul suo stato  $|\psi\rangle$ , Bob fa misure sul suo stato  $|\phi\rangle$ , e le statistiche dei risultati di Alice e Bob sono ovviamente **scorrelate**.

La situazione cambia drasticamente per gli **stati intrecciati**. Lo stato del singolo oscillatore di Alice, o del singolo oscillatore di Bob, non è più uno stato ben definito. E' dato solo lo stato complessivo del sistema, e su questo bisogna calcolare le statistiche. Se Alice fa la prima misura sul suo oscillatore, quando il sistema dei due oscillatori si trova nello stato intrecciato (15.40), ottiene di nuovo  $E_0$  o  $E_1$  con

probabilità  $1/2$ , ma ora lo stato complessivo collassa in  $|01\rangle$  se ottiene  $E_0$ , e in  $|10\rangle$  se ottiene  $E_1$ . Una successiva misura di Bob darà allora risultato  $E_0$  se Alice ha ottenuto  $E_1$ , oppure  $E_1$  se Alice ha ottenuto  $E_0$ . I risultati di Alice e Bob sono **correlati**.

Questa correlazione dovuta all' intreccio (o *entanglement*) è una risorsa straordinaria offerta dalla meccanica quantistica, e viene sfruttata nei protocolli di *computazione quantistica*. Si possono creare in laboratorio stati intrecciati per esempio tra fotoni o elettroni, e questi mantengono l' intreccio anche se vengono separati su grandi distanze. Il protocollo per il *teletrasporto quantistico* si avvale proprio della “rotaia” dell' entanglement.

## 16 Spin dell' elettrone

Finora si è considerato l' elettrone come una particella puntiforme, con tre gradi di libertà  $x, y, z$ . Conseguentemente il suo stato quantistico è stato descritto da una funzione d' onda  $\psi(x, y, z)$ . Abbiamo visto che questo formalismo ha permesso di rendere conto con ottima approssimazione delle proprietà dell' atomo di idrogeno. Quando però si studino gli spettri atomici in maggiore dettaglio appaiono fenomeni non spiegabili nell' ambito teorico finora discusso. Questo possiamo aspettarcelo: è chiaro che ci debbano essere correzioni relativistiche. Le velocità  $v$  dell' elettrone negli orbitali atomici sono piccole rispetto a  $c$ , ma non trascurabili, e dobbiamo aspettarci correzioni relativistiche dell' ordine di  $v/c \approx 10^{-2}$ .

La generalizzazione relativistica dell' equazione di Schrödinger è dovuta a Paul Adrien Maurice Dirac, che la propose nel 1928. L' equazione di Dirac implica una profonda modifica della descrizione quantistica delle proprietà dell' elettrone. In particolare prevede una nuova caratteristica: lo **spin**, o momento angolare intrinseco, non legato al particolare orbitale a cui appartiene l' elettrone nell' atomo. Lo spin risulta essere una *proprietà intrinseca delle particelle elementari*, al pari della massa e della carica. Un' altra conseguenza fondamentale dell' equazione di Dirac è la predizione dell' esistenza del *positrone*, antiparticella dell' elettrone, effettivamente osservato da Carl. D. Anderson nel 1932, e confermato da Blackett e Occhialini nel 1933. Per questa conferma sperimentale Dirac ricevette il premio Nobel nel 1933.

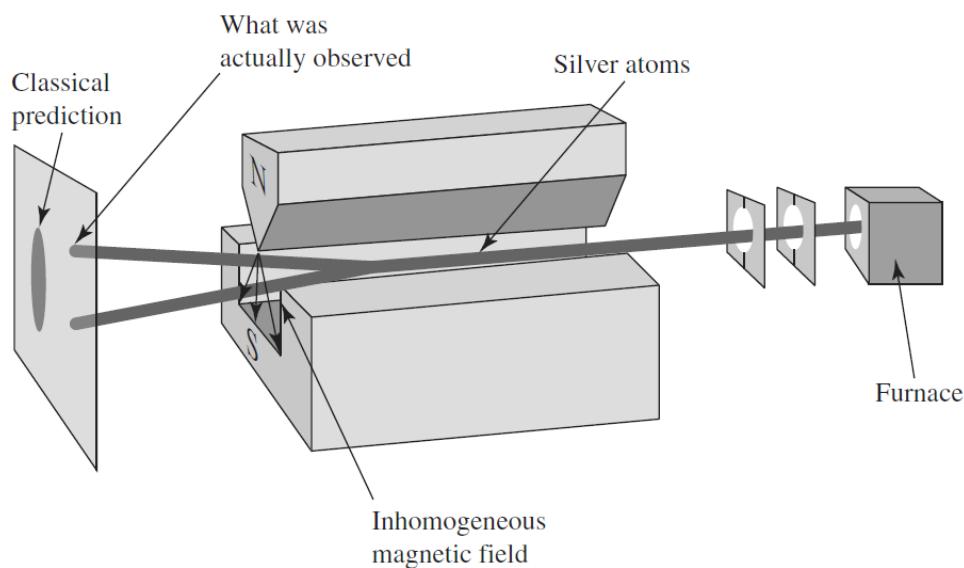
Lo spin dell' elettrone è stato scoperto sperimentalmente *prima* dell' equazione di Dirac, nell' esperimento di O. Stern e W. Gerlach del 1922 (l' interpretazione dei risultati dell' esperimento in termini dello spin è dovuta a Uhlenbeck e Goudsmit nel 1925). Wolfgang Pauli nel 1927 dà una descrizione matematica, nonrelativistica, dello spin, ed è questa descrizione che può essere incorporata nella meccanica quantistica nonrelativistica finora sviluppata in queste note.

Il *momento magnetico*  $\vec{M}$  di un atomo è legato al momento angolare totale dei suoi elettroni:

$$\vec{M} = \gamma \vec{J} \quad (16.1)$$

dove la costante di proporzionalità  $\gamma$  si chiama *rapporto giromagnetico*, e denotiamo con  $\vec{J}$  il momento angolare totale. La ragione è che l' elettrone nel suo moto nell' atomo, negli orbitali con  $l \neq 0$ , genera una microcorrente elettrica che risente dell' azione di un campo magnetico esterno  $\vec{B}$  tramite un termine di interazione nell' hamiltoniano del tipo  $W = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ , che tende ad allineare il momento magnetico con il campo magnetico (come si può verificare nel funzionamento della bussola), poichè il minimo di energia si ha quando il prodotto scalare è massimo, cioè quando i due vettori sono colineari. Quindi un esperimento che riveli l' interazione tra atomo e campo magnetico esterno dà informazioni sul momento angolare totale degli elettroni presenti nell' atomo. L' esperimento di Stern e Gerlach usava un

fascio di atomi di argento, che sono neutri e hanno l' elettrone più esterno nell' orbitale **5s**. Gli orbitali completi hanno momento angolare nullo (si veda la sezione sull' addizione di momenti angolari), e quindi il momento angolare degli atomi di argento dipende unicamente dal momento angolare dell' elettrone più esterno. Il quale, essendo in un orbitale **s**, ha momento angolare orbitale *nullo*. Quindi qualunque effetto di tipo magnetico sul fascio di atomi di argento rivela un momento angolare per l' elettrone di tipo diverso da quello orbitale, ed è appunto quello che si evidenzia nell' esperimento.



**Fig. 16.1** L' esperimento di Stern-Gerlach.

Il fascio di atomi di argento attraversa un campo magnetico esterno con forte gradiente, concegnato in modo tale che l' effetto sul fascio, nel caso l' elettrone **5s** abbia un momento magnetico non nullo, risulti in una deflessione lungo un asse verticale  $z$ , proporzionale alla componente  $M_z$  dell' elettrone **5s** (vedi Figura). Classicamente il momento magnetico degli atomi del fascio, prodotti da una fornace da cui escono con velocità di circa 500 m/s, potrebbe prendere tutte le possibili orientazioni nello spazio, e quindi  $M_z$  tutti i valori compresi tra  $|\vec{M}|$  e  $-|\vec{M}|$ : questo si tradurrebbe in impatti su uno schermo che ne riempirebbero uniformemente un segmento (con lunghezza dipendente dal modulo del momento magnetico).

Il risultato dell' esperimento è però sorprendente:

- si osserva una deflessione, e questo indica che l' elettrone ha un momento angolare intrinseco, lo spin.
- questa deflessione non riempie uniformemente un segmento, ma gli impatti si con-

centrano su due regioni sullo schermo, equidistanti dall'asse del magnete. Questo indica che  $J_z$  è quantizzato, e potendo prendere due valori (corrispondenti alle due macchie sullo schermo) dalla teoria quantistica del momento angolare si deduce che l'elettrone ha un momento angolare intrinseco con  $j = 1/2$ .

Lo spin dell'elettrone ha quindi il più piccolo valore semintero  $j = 1/2$ , e una misura di  $J_z$  può dare i due risultati  $+\hbar/2$  o  $-\hbar/2$ . Questo evidenzia anche che lo spin è fondamentalmente diverso da un momento angolare orbitale, che può prendere solo valori interi in unità di  $\hbar$ . Il risultato dell'esperimento di Stern-Gerlach dà anche una rappresentazione *visiva* della quantizzazione del momento angolare in meccanica quantistica.

## 16.1 Teoria di Pauli per l'elettrone

i) Per interpretare i risultati dell'esperimento di Stern e Gerlach, bisogna assumere che l'elettrone abbia un momento magnetico  $\vec{M}_s$  associato al suo spin, che indichiamo con  $\vec{S}$  (invece del generico  $\vec{J}$ ), dato da:

$$\vec{M}_s = \frac{q}{m_e} \vec{S}. \quad (16.2)$$

Il rapporto giromagnetico  $\gamma = \frac{q}{m_e}$  (previsto dall'equazione di Dirac) è in perfetto accordo con la deflessione misurata del fascio di atomi di argento. Questa misura permette di risalire alla forza agente sul fascio, e quindi al vettore  $\vec{M}_s$  nel termine di interazione  $W = -\vec{M}_s \cdot \vec{B}$  (si conosce il campo magnetico  $\vec{B}$  dalle specifiche del magnete), e così si verifica sperimentalmente la validità della formula (16.2).

ii) lo spin essendo un momento angolare, soddisfa alle commutazioni:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \quad (16.3)$$

e cicliche in  $x, y, z$ .

iii)  $\vec{S}$  agisce in uno spazio nuovo, lo spazio degli stati di spin, sotteso dai vettori  $|s, m\rangle$ , autovettori di  $\vec{S}^2$  e  $S_z$ :

$$\vec{S}^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle. \quad (16.4)$$

$$S_z |s, m\rangle = m\hbar |s, m\rangle \quad (16.5)$$

con  $s = \frac{1}{2}$ . Le particelle elementari sono caratterizzate da un valore fissato di  $s$ , che è detto spin della particella. L'elettrone ha quindi spin  $\frac{1}{2}$ , e lo spazio dei suoi stati di spin ha dimensione  $2s + 1 = 2$ . Una particella di spin 1 (come il fotone) ha uno spazio degli stati di spin di dimensione 3.

iv) Lo spazio degli stati di una particella con spin è dato dal prodotto  $\otimes$  dello spazio sotteso dagli autovettori della posizione  $|\vec{r}\rangle$  con lo spazio degli stati di spin. La base dello spazio complessivo è quindi data dai vettori ket-ket

$$|\vec{r}\rangle|+\rangle, \quad |\vec{r}\rangle|-\rangle. \quad (16.6)$$

(ricordiamo la notazione  $|+\rangle \equiv |s = \frac{1}{2}, m = \frac{1}{2}\rangle$ ,  $|-\rangle \equiv |s = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}\rangle$ ).

Ogni vettore di stato  $|\Psi\rangle$  per l'elettrone può allora essere scritto come combinazione lineare di questi vettori di base:

$$|\Psi\rangle = \int \psi_+(\vec{r}) |\vec{r}\rangle |+\rangle d\vec{r} + \int \psi_- (\vec{r}) |\vec{r}\rangle |-\rangle d\vec{r} \quad (16.7)$$

dove la somma su tutti i valori della variabile continua  $\vec{r}$  diventa un integrale in  $d\vec{r}$ , e i coefficienti della combinazione (cioè le componenti del vettore  $|\Psi\rangle$ ) sono le due funzioni  $\psi_+(\vec{r})$ ,  $\psi_-(\vec{r})$ . Lo stato fisico di un elettrone è quindi descritto da **una coppia** di funzioni d'onda, detta anche **funzione d'onda spinoriale**.

## 17 Particelle identiche

In meccanica classica due particelle identiche possono comunque essere distinte osservandone le traiettorie. Per esempio due palle da biliardo identiche sono distinguibili nel loro percorso sul panno verde, anche dopo vari urti e rimbalzi. Questo non vale più nel mondo microscopico, dove perde significato il concetto di traiettoria, non essendo più conoscibili simultaneamente posizione e velocità. Gli elettroni in un orbitale atomico non sono distinguibili: si può solo dire che ci sono  $n$  elettroni negli stati fisici  $|\psi_1\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$ , ...,  $|\psi_n\rangle$ .

Consideriamo il caso di due particelle quantistiche identiche. La funzione d'onda  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  del sistema complessivo non deve essere sensibile allo scambio  $1 \leftrightarrow 2$ : lo stato fisico non deve dipendere da chi considero particella 1 o particella 2. Questo implica che

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \alpha \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (17.1)$$

con  $|\alpha|^2 = 1$  perchè la funzione d'onda sia normalizzata. Ma applicando la stessa regola (17.1) a  $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  si conclude che

$$\alpha^2 = 1 \quad (17.2)$$

con due possibili soluzioni:

$$\alpha = +1 \longrightarrow \text{funzione d'onda simmetrica} \quad (17.3)$$

$$\alpha = -1 \longrightarrow \text{funzione d'onda antisimmetrica} \quad (17.4)$$

Quale dei due casi dobbiamo scegliere? Un importante teorema della meccanica quantistica (relativistica), chiamato *teorema spin-statistica*, ci dice che la scelta dipende dallo **spin** delle particelle identiche, e precisamente:

La funzione d'onda di un sistema di particelle identiche è **simmetrica** se le particelle hanno spin **intero**, **antisimmetrica** se hanno spin **semintero**.

Il comportamento collettivo di particelle identiche è molto diverso a seconda che il loro spin sia intero o semintero. Questi comportamenti sono stati studiati da Bose e da Einstein per le particelle di spin intero, che per questo sono dette **bosoni**, e da Fermi e Dirac per le particelle di spin semintero, che sono dette **fermioni**.

I sistemi di più elettroni, essendo questi fermioni, hanno funzione d' onda antisimmetrica.

Consideriamo un sistema di due elettroni non interagenti. Se uno dei due è nello stato  $|\psi\rangle$  e l' altro nello stato  $|\phi\rangle$ , la funzione d' onda del sistema deve essere antisimmetrica, e quindi la funzione d' onda non può essere né  $\psi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$  né  $\phi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$ , ma

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) - \phi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)] \quad (17.5)$$

che è l' unica combinazione antisimmetrica nello scambio delle due particelle. In termini dei vettori ket:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi\rangle|\phi\rangle - |\phi\rangle|\psi\rangle) \quad (17.6)$$

Da qui discende il **principio di esclusione di Pauli**: due fermioni identici non possono stare nello stesso stato fisico. Infatti se  $|\psi\rangle = |\phi\rangle$  nell' equazione di sopra si trova  $|\Psi\rangle = 0$ , cioè un sistema che non esiste.

Il principio di esclusione ha una conseguenza fondamentale nella costruzione della tavola degli elementi di Mendeleev: solo due elettroni possono coesistere con gli stessi numeri quantici  $n, l, m$  in un atomo, perchè hanno un ulteriore numero quantico (il valore di  $J_z$ ), che può differenziarne gli stati fisici. In uno stesso sottoguscio (cioè per gli stessi  $n, l, m$ ) i due elettroni dovranno avere spin  $J_z$  opposti.

**Nota:** lo stato fisico di  $n$  particelle identiche deve essere simmetrico nello scambio di due di queste particelle se sono bosoni, antisimmetrico se sono fermioni. Per ottenere stati fisici totalmente simmetrici o antisimmetrici basta sommare su tutte le possibili permutazioni di  $n$  stati individuali, con un segno meno davanti alle permutazioni dispari (cioè ottenibile con un numero dispari di scambi) nel caso di stati antisimmetrici. Per esempio 3 fermioni con stati individuali  $|\psi\rangle, |\phi\rangle, |\chi\rangle$  sono descritti dallo stato totalmente antisimmetrico

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\psi\rangle|\phi\rangle|\chi\rangle + |\chi\rangle|\psi\rangle|\phi\rangle + |\phi\rangle|\chi\rangle|\psi\rangle - |\phi\rangle|\psi\rangle|\chi\rangle - |\psi\rangle|\chi\rangle|\phi\rangle - |\chi\rangle|\phi\rangle|\psi\rangle) \quad (17.7)$$

## 18 Addizione di momenti angolari

Consideriamo un sistema composto da due sottosistemi (ad esempio due particelle) con momenti angolari  $\vec{J}_1$  e  $\vec{J}_2$ . Una base per il sistema 1 è data dagli autovettori di  $\vec{J}_1^2$  e  $(J_1)_z$ , cioè i ket  $|j_1, m_1\rangle$ , e similmente per il sistema 2. Per il sistema complessivo si hanno allora i  $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$  vettori di base:

$$|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (18.1)$$

Se questi due sottosistemi interagiscono, solo

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (18.2)$$

sarà conservato nel tempo (per un sistema complessivo isolato).

**Nota:** la somma dei due momenti angolari (18.2) è ancora un momento angolare, nel senso che le sue componenti soddisfano alle relazioni di commutazione proprie di un momento angolare.

*Dimostrazione:* da fare a mente.

Conviene allora passare a una nuova base per il sistema complessivo, quella formata dagli autovettori di  $\vec{J}^2$  e  $J_z$ :

$$|J, M\rangle \quad (18.3)$$

Per fissati  $j_1$  e  $j_2$ , ci chiediamo ora quali sono gli autovalori e autovettori di  $\vec{J}^2$  e  $J_z$ , cioè quali valori possono prendere  $J$  e (e quindi  $M$ ) nei vettori di base  $|J, M\rangle$ , e che espressione hanno questi autovettori in termini dei vettori della prima base (18.1).

### 18.1 Addizione di due spin $\frac{1}{2}$

Supponiamo che  $j_1 = \frac{1}{2}$  e  $j_2 = \frac{1}{2}$ . La base (18.1) è allora data dai vettori :

$$|+\rangle|+\rangle, \quad |+\rangle|- \rangle, \quad |- \rangle|+\rangle, \quad |- \rangle|- \rangle \quad (18.4)$$

autovettori comuni dei quattro osservabili commutanti  $\vec{J}_1^2$ ,  $\vec{J}_2^2$ ,  $(J_1)_z$  e  $(J_2)_z$ . Usando la notazione compatta  $|+\rangle|+\rangle = |++\rangle$  etc. e ricordando che  $\vec{J}_1$  agisce solo sullo spazio del primo sottosistema e  $\vec{J}_2$  solo sul secondo, si ha

$$(J_1)_z|++\rangle = \frac{1}{2}\hbar|++\rangle, \quad (J_2)_z|++\rangle = \frac{1}{2}\hbar|++\rangle \quad (18.5)$$

$$(J_1)_z|+-\rangle = \frac{1}{2}\hbar|+-\rangle, \quad (J_2)_z|+-\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|+-\rangle \quad (18.6)$$

$$(J_1)_z|-+\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|-+\rangle, \quad (J_2)_z|-+\rangle = \frac{1}{2}\hbar|-+\rangle \quad (18.7)$$

$$(J_1)_z|--\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|--\rangle, \quad (J_2)_z|--\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|--\rangle \quad (18.8)$$

mentre  $\vec{J}_1^2$  e  $\vec{J}_2^2$  danno sempre lo stesso risultato su tutti i vettori di base

$$\vec{J}_1^2 |\pm\pm\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\pm\pm\rangle \quad \vec{J}_2^2 |\pm\pm\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\pm\pm\rangle \quad (18.9)$$

Si ricavano quindi le rappresentazioni matriciali per  $(J_1)_z$  e  $(J_2)_z$ :

$$(J_1)_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (J_2)_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (18.10)$$

Analogamente, ricordando le rappresentazioni matriciali per  $j = \frac{1}{2}$  di  $J_x$ ,  $J_y$ , e quindi la loro azione sui vettori di base  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ , si trova:

$$(J_1)_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_2)_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (18.11)$$

$$(J_1)_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_2)_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (18.12)$$

Da queste espressioni si possono immediatamente calcolare  $J_x = (J_1)_x + (J_2)_x$  etc. e i corrispondenti quadrati, e si trova:

$$\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 \end{pmatrix}, \quad J_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (18.13)$$

Gli autovalori di queste due matrici sono:

$$\vec{J}^2 : \quad 2\hbar^2, 2\hbar^2, 0, 2\hbar^2, \quad J_z : \quad \hbar, 0, 0, -\hbar \quad (18.14)$$

e i corrispondenti autovettori (comuni) sono rispettivamente:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (18.15)$$

e cioè le seguenti combinazioni dei ket di base:

$$|++\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle), \quad |--\rangle \quad (18.16)$$

Si vede allora che gli autovalori  $J(J+1)\hbar^2$  di  $\vec{J}^2$  corrispondono a  $J = 1, 0$  e gli autovalori  $M\hbar$  di  $J_z$  corrispondono a  $M = 1, 0, -1$ , e si possono scrivere i vettori  $|J, M\rangle$  nella nuova base in termini dei vettori della vecchia base:

$$\begin{aligned}|1, 1\rangle &= |++\rangle, \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), \quad |1, -1\rangle = |--\rangle, \quad \text{TRIPLETTO} \\|0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle), \quad \text{SINGOLETTO}\end{aligned}\tag{18.17}$$

I tre primi autostati sono detti *stati di tripletto*, il quarto è detto *stato di singoletto*.

**Nota:** gli elettroni in uno stesso orbitale possono solo stare nello stato di singoletto per quanto riguarda il loro spin: questo infatti è l' unico dei quattro stati di sopra che sia antisimmetrico nello scambio degli elettroni.

L' addizione di due spin  $\frac{1}{2}$  ha dato luogo a tre stati con spin 1 e uno stato con spin 0. Nel prossimo paragrafo dimostriamo il teorema generale per l' addizione di due momenti angolari con dati  $j_1$  e  $j_2$ .

## 18.2 Il caso generale

- Per due sottosistemi con  $j_1$  e  $j_2$  dati, ricerchiamo innanzitutto gli autovalori di  $J_z = (J_1)_z + (J_2)_z$ . Si ha:

$$J_z |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle\tag{18.18}$$

Quindi tutti i  $(2j_1+1) \times (2j_2+1)$  ket di base  $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$  sono autostati di  $J_z$  con autovalore  $M\hbar$  dove  $M = m_1 + m_2$ . Per  $M$  fissato ci sono diverse scelte possibili per  $m_1$  e  $m_2$ , il che implica che  $M$  è degenere, tranne nei casi estremi  $m_1 = j_1$ ,  $m_2 = j_2$  oppure  $m_1 = -j_1$ ,  $m_2 = -j_2$ .

- Bisogna ora trovare che valori può prendere  $J$ . Siccome il massimo valore che può prendere  $M$  è  $j_1 + j_2$ , questo dovrà essere anche il massimo valore che può prendere  $J$  (poiché  $-J \leq M \leq J$ ), e si ha

$$|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle = |j_1, m_1 = j_1\rangle |j_2, m_2 = j_2\rangle\tag{18.19}$$

- $J$  può assumere anche il valore  $j_1 + j_2 - 1$ . Infatti se consideriamo gli stati con autovalore  $M = j_1 + j_2 - 1$ , esistono due possibili ket corrispondenti a questo  $M$ :

$$|j_1, m_1 = j_1\rangle |j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle, \quad |j_1, m_1 = j_1 - 1\rangle |j_2, m_2 = j_2\rangle\tag{18.20}$$

La degenerazione di  $M = j_1 + j_2 - 1$  è pertanto 2. Quali sono gli stati nella nuova base  $|J, M\rangle$  che generano questo sottospazio ? Uno di questi è

$$|J = j_1 + j_2, M = J - 1\rangle\tag{18.21}$$

e sappiamo che ne deve esistere un altro. L' unico altro possibile stato con  $M = j_1 + j_2 - 1$  è

$$|J = j_1 + j_2 - 1, M = J\rangle \quad (18.22)$$

e si deduce che anche  $j_1 + j_2 - 1$  è un possibile valore di  $J$ .

- Si può ripetere questo ragionamento, diminuendo di 1 il valore di  $J$ , fino ad arrivare a un valore minimo  $J_{min}$ . Per determinare questo  $J_{min}$ , si usa il fatto che il numero di vettori  $|J, M\rangle$  deve essere  $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$  (dimensione dello spazio del sistema complessivo). Per ogni valore possibile di  $J$ , ci sono  $2J + 1$  vettori, e quindi il totale è dato dalla sommatoria

$$\begin{aligned} \sum_{J=J_{min}}^{j_1+j_2} (2J + 1) &= \sum_{J=1}^{j_1+j_2} (2J + 1) - \sum_{J=1}^{J_{min}-1} (2J + 1) = \\ &= 2\left(\sum_{J=1}^{j_1+j_2} J - \sum_{J=1}^{J_{min}-1} J\right) + (j_1 + j_2) - (J_{min} - 1) = \\ &= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) - J_{min}(J_{min} - 1) + (j_1 + j_2) - (J_{min} - 1) \end{aligned}$$

ed eguagliando a  $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$  si trova:

$$J_{min}^2 = (j_1 - j_2)^2 \implies J_{min} = |j_1 - j_2| \quad (18.23)$$

Si ha quindi il **Teorema di addizione dei momenti angolari** in meccanica quantistica: due sottosistemi con momenti angolari  $j_1$  e  $j_2$  danno luogo a un sistema complessivo i cui stati hanno momento angolare totale

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| \quad (18.24)$$

## 19 Atomi con più elettroni

Si può trovare una soluzione esatta per gli autovalori e autovettori dell' Hamiltoniano dell' atomo di idrogeno, essenzialmente perchè riconducibile al problema di una particella in un potenziale centrale. Così non è per atomi con più elettroni, un problema complesso che coinvolge più particelle interagenti. Se ne può trovare una soluzione approssimata, usando l' approssimazione di campo centrale e il principio di esclusione di Pauli.

### 19.1 Approssimazione di campo centrale

Per un atomo con  $Z$  elettroni, il centro di massa coincide con buona approssimazione con il nucleo, che assumiamo immobile nell' origine del sistema di coordinate. L' Hamiltoniano per il sistema di  $Z$  elettroni, trascurando effetti relativistici e termini dipendenti dallo spin, è dato da:

$$H = \sum_{i=1}^Z \frac{\vec{P}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (19.1)$$

dove  $\vec{R}_i, \vec{P}_i$  sono la posizione e la quantità di moto dell'  $i$ -esimo elettrone. Questo Hamiltoniano è troppo complicato per risolvere la sua equazione agli autovalori, anche nel caso più semplice  $Z = 2$ .

In assenza del termine di interazione tra elettroni in  $H$  (il terzo nel membro di destra), gli elettroni sarebbero indipendenti, si determinerebbero facilmente le energie dell' atomo come somma delle energie di  $Z$  elettroni posti individualmente nel potenziale di Coulomb  $-Ze^2/r$ , e gli autostati come prodotti antisimmetrizzati degli autostati dei singoli elettroni.

Possiamo trattare il termine di interazione come una piccola perturbazione ? Per questo dobbiamo comparare il rapporto  $\rho$  tra terzo termine e secondo termine in  $H$ . La distanza  $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$  tra due elettroni è in media dell' ordine della distanza di un elettrone dal nucleo, e quindi il rapporto  $\rho$  è dell' ordine di

$$\rho \approx \frac{\frac{1}{2}Z(Z-1)}{Z^2} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{Z}\right) \quad (19.2)$$

e varia da  $\rho = 1/4$  per  $Z = 2$  a  $\rho = 1/2$  per  $Z \gg 1$ . La teoria delle perturbazioni (vedi prossima Sezione) darà quindi risultati abbastanza soddisfacenti per l' elio ( $Z = 2$ ) ma non per  $Z \geq 3$ .

Si ricorre allora all' *approssimazione di campo centrale*: si assume cioè che l' effetto sul  $i$ -esimo elettrone dovuto al nucleo e agli altri  $Z - 1$  elettroni possa essere descritto da un potenziale centrale  $V_c(R_i)$  che dipende solo dalla distanza  $R_i$  di questo elettrone dal nucleo, e che tenga conto dell' effetto mediato della repulsione elettrostatica degli altri elettroni. Sarà chiaramente diverso da un potenziale coulombiano, e la sua determinazione rigorosa è complicata. Bisogna arrivare a una soluzione "autoconsistente", per cui le funzioni d' onda determinate da  $V_c(r)$  diano luogo a una distribuzione di carica che generi questo stesso potenziale.

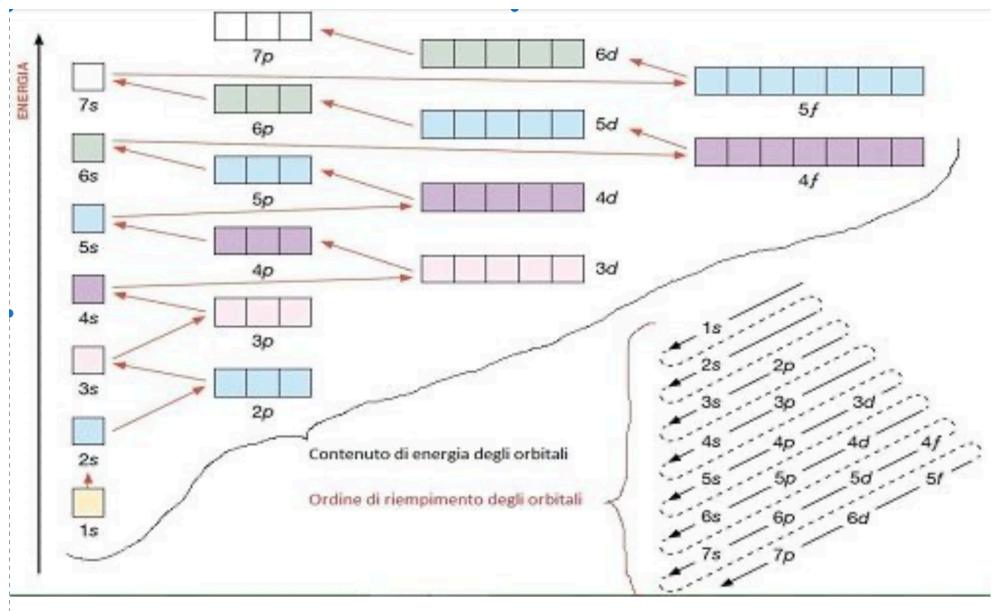
Il comportamento di  $V_c(r)$  a piccole e a grandi distanze dal nucleo è semplice. Se l' elettrone è molto vicino al nucleo, sentirà prevalentemente il potenziale attrattivo  $-Ze^2/r$ . Se invece è molto lontano dal nucleo, l' attrazione elettrostatica sarà schermata dalla "nuvola" di  $Z - 1$  elettroni, e l' elettrone sente un potenziale  $-e^2/r$ . Il potenziale centrale  $V_c(r)$  interpola tra questi due andamenti.

Il fatto che  $V_c(r)$  non sia il potenziale di Coulomb ma una funzione più complicata di  $r$  implica che gli autovalori dell' Hamiltoniano dipendano non solo da  $n$ , ma da  $n, l$ , rimanendo indipendenti da  $m$  (cosa che succede per ogni potenziale centrale). Si trova che

$$E_{n,l} < E_{n',l} \quad \text{se } n < n' \quad (19.3)$$

$$E_{n,l} < E_{n,l'} \quad \text{se } l < l' \quad (19.4)$$

e queste diseguaglianze spiegano le gerarchie di energie negli atomi della tavola periodica riportate nella Fig. 19.1.



**Fig. 19.1** Riempimento degli orbitali e energie degli atomi

## 19.2 Configurazioni elettroniche dei vari elementi

- Nello stato fondamentale di un atomo i  $Z$  elettroni occupano i livelli più bassi compatibilmente con il principio di Pauli.
- Il massimo numero di elettroni che può avere energia  $E_{n,l}$  è pari alla degenerazione  $2(2l + 1)$ .
- L'insieme di stati individuali associati alla stessa energia  $E_{n,l}$  è chiamata *shell*.
- La lista delle shell occupate, con il numero di elettroni in ognuna, è detta *configurazione elettronica*. Gioca un ruolo fondamentale nelle *proprietà chimiche* degli atomi.
- Le funzioni d'onda degli elettroni e le loro energie corrispondenti rendono possibile spiegare il numero, la stabilità, e la geometria dei *legami chimici* che può formare l'atomo.
- Livelli di energia molto vicini possono essere riempiti in modo irregolare. Per esempio, anche se **4s** ha energia più bassa di **3d**, il Cromo ( $Z = 24$ ) ha 5 elettroni in **3d** anche se la **4s** è incompleta. Simili irregolarità sono presenti nel Rame ( $Z = 29$ ), nel Niobio ( $Z = 41$ ) etc.

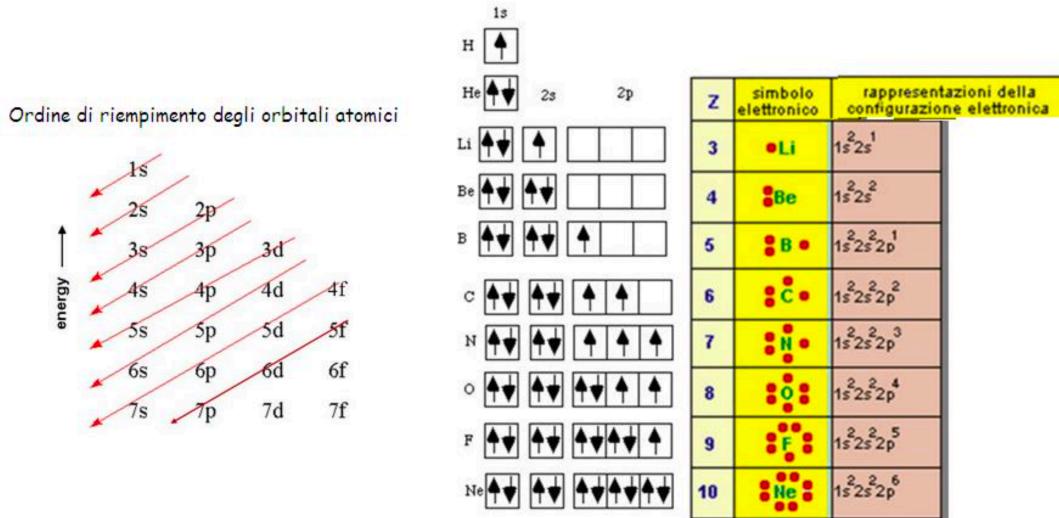


Fig. 19.2 Configurazioni elettroniche

Main-Group Elements (s block)		Transition Elements (d block)																		Main-Group Elements (p block)																																																																																	
Period number	highest occupied energy level																			Period number	highest occupied energy level																																																																																
1	ns <sup>1</sup>	1	2A H 1s <sup>1</sup>	2A 2s <sup>2</sup>	3	4A Li 2s <sup>1</sup>	4A Be 2s <sup>2</sup>	5	6A Na 3s <sup>1</sup>	6A Mg 3s <sup>2</sup>	7	7A Sc 4s <sup>1</sup>	7A Ti 4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	8	8B Cr 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	8B Mn 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	9	9B Fe 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	9B Co 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	10	10B Ni 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	10B Cu 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	11	11B Zn 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	11B Ga 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	12	12B Al 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	12B Si 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	13	13A P 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	13A S 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	14	14A Cl 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	14A Ar 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>																																																																			
2	ns <sup>2</sup>	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
3	ns <sup>2</sup>	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
4	ns <sup>2</sup>	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
5	ns <sup>2</sup>	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																		
6	ns <sup>2</sup>	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																				
7	ns <sup>2</sup>	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																																																				

Fig. 19.3 Tavola periodica con configurazioni elettroniche

## 20 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo

Per sistemi fisici conservativi (cioè quando l' Hamiltoniano  $H$  del sistema non dipende esplicitamente dal tempo) si deve risolvere l' equazione agli autovalori per  $H$ . Nei casi dell' oscillatore armonico e dell' atomo di idrogeno,  $H$  è abbastanza semplice da poter risolvere esattamente la sua equazione agli autovalori. Questo però succede in un numero molto limitato di problemi.

In genere  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  è troppo complicata per trovarne una soluzione in forma analitica: ad esempio per gli atomi con più elettroni questa non esiste (nemmeno nel caso più semplice dell' atomo di elio). Anche per l' atomo di idrogeno, quando si aggiungano correzioni relativistiche e l'interazione tra spin e campo magnetico generato dalle orbite elettroniche, l' equazione agli autovalori per  $H$  non può più essere risolta analiticamente.

E' quindi importante sviluppare metodi approssimati.

La teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo può applicarsi quando  $H$  è della forma

$$H = H_0 + W \quad (20.1)$$

dove gli autostati e autovalori di  $H_0$  siano noti, la perturbazione  $W$  non dipenda da  $t$ , e  $W \ll H_0$  nel senso che gli elementi di matrice di  $W$  sono molto minori di quelli di  $H$ . Si rende questo più esplicito scrivendo:

$$H = H_0 + \lambda W \quad (20.2)$$

con  $\lambda \ll 1$  e  $W$  con elementi di matrice dello stesso ordine di grandezza di quelli di  $H$ . Quindi  $H$  può essere considerato come dipendente da  $\lambda$ , così come i suoi autovalori  $E(\lambda)$  e i suoi autovettori  $|\psi(\lambda)\rangle$ .

La teoria delle perturbazioni consiste nell' espandere gli autovalori e gli autovettori di  $H(\lambda)$  in potenze di  $\lambda$ , e di calcolarli ai primi ordini in  $\lambda$ . Per  $\lambda = 0$  si ritrovano gli autovalori e autovettori di  $H_0$ .

Assumeremo che le energie  $E_p$  di  $H_0$  formino uno spettro discreto:

$$H_0|\phi_p^i\rangle = E_p|\phi_p^i\rangle \quad (20.3)$$

con autovettori normalizzati

$$\langle\phi_p^i|\phi_{p'}^{i'}\rangle = \delta_{pp'}\delta_{ii'} \quad (20.4)$$

dove  $i$  è indice di degenerazione.

### 20.1 Soluzione approssimata dell' equazione agli autovalori per $H(\lambda)$

- Si cercano le soluzioni di

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle. \quad (20.5)$$

assumendo che  $E(\lambda)$  e  $|\psi(\lambda)\rangle$  possano espandersi in serie di  $\lambda$ :

$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \dots \quad (20.6)$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots \quad (20.7)$$

dove  $\varepsilon_0$  è uno degli autovalori di  $H_0$ , e  $|0\rangle$  il corrispondente autovettore, per esempio  $\varepsilon_0 = E_n$  e  $|0\rangle = |\phi_n\rangle$ . Si suppone per ora che questo autovettore non sia degenere. Sostituendo in (20.5) si ha

$$[H_0 + \lambda W] \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle = \sum_{q'=0}^{\infty} \lambda^{q'} \varepsilon_{q'} \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \quad (20.8)$$

e richiediamo che l'equazione sia soddisfatta per  $\lambda$  arbitrario. Eguagliando i coefficienti di uguali potenze in  $\lambda$  si trova:

$$\lambda^0 : H_0|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle \quad (20.9)$$

$$\lambda^1 : (H_0 - \varepsilon_0)|1\rangle + (W - \varepsilon_1)|0\rangle = 0 \quad (20.10)$$

$$\lambda^2 : (H_0 - \varepsilon_0)|2\rangle + (W - \varepsilon_1)|1\rangle - \varepsilon_2|0\rangle = 0 \quad (20.11)$$

$$\vdots \quad \vdots$$

$$\lambda^q : (H_0 - \varepsilon_0)|q\rangle + (W - \varepsilon_1)|q-1\rangle - \varepsilon_2|q-2\rangle \dots - \varepsilon_q|0\rangle = 0 \quad (20.12)$$

- Si deve richiedere che  $|\psi(\lambda)\rangle$  sia normalizzato. La sua fase può sempre essere scelta in modo che  $\langle 0|\psi(\lambda)\rangle$  sia reale per ogni  $\lambda \neq 0$  reale, il che implica che tutti i prodotti scalari  $\langle 0|q\rangle$  sono reali. La condizione

$$1 = \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \langle 0|0\rangle + \lambda[\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle] + \lambda^2[\langle 2|0\rangle + \langle 0|2\rangle + \langle 1|1\rangle] + \dots, \quad (20.13)$$

deve valere per qualunque valore di  $\lambda$ , e tenendo conto che  $\langle 0|0\rangle = \langle \phi_n|\phi_n\rangle = 1$ , implica che devono essere nulli i termini tra parentesi quadre:

$$\langle 1|0\rangle = \langle 0|1\rangle = 0 \quad (20.14)$$

$$\langle 2|0\rangle = \langle 0|2\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|1\rangle \quad (20.15)$$

etc.

- Esaminiamo ora le equazioni (20.9)-(20.11). La prima non dice altro che  $|0\rangle$  è autovettore di  $H_0$  con autovalore  $\varepsilon_0$ , come già si sapeva. La seconda può essere proiettata sulla base degli autovettori di  $H_0$ , dati dal vettore  $|0\rangle = |\phi_n\rangle$  e dagli altri autovettori  $|\phi_p^i\rangle$  con  $p \neq n$ . Il prodotto scalare dell'eq. (20.10) con il vettore  $|0\rangle$  fornisce  $\varepsilon_1$ , la prima correzione all'energia  $E_n = \varepsilon_0$ :

$$\varepsilon_1 = \langle 0|W|0\rangle = \langle \phi_n|W|\phi_n\rangle \quad (20.16)$$

Il prodotto scalare dell'eq. (20.10) con il vettore  $|\phi_p^i\rangle$ ,  $p \neq n$  fornisce le componenti di  $|1\rangle$ , la prima correzione all'autovettore  $|\phi_n\rangle$ :

$$\langle \phi_p^i | 1 \rangle = \frac{1}{E_n - E_p} \langle \phi_p^i | W | \phi_n \rangle \quad (20.17)$$

La componente di  $|1\rangle$  sul vettore di base  $|0\rangle = |\phi_n\rangle$  essendo nulla, l'espansione di  $|1\rangle$  sulla base degli autovettori di  $H_0$  è data da:

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_p^i | W | \phi_n \rangle}{E_n - E_p} |\phi_p^i\rangle. \quad (20.18)$$

e quindi al primo ordine in  $\lambda$  l' autovettore dell' Hamiltoniano perturbato  $H(\lambda)$  è:

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_p^i | W | \phi_n \rangle}{E_n - E_p} |\phi_p^i\rangle \quad (20.19)$$

L' accensione della perturbazione  $W$  produce quindi una mistura di  $|\phi_n\rangle$  con gli altri autostati di  $H_0$ .

## 20.2 Applicazione: l' oscillatore anarmonico

Si consideri la seguente perturbazione  $W$  all' Hamiltoniano  $H_0$  dell' oscillatore armonico:

$$W = \hbar\omega \hat{X}^4 \quad (20.20)$$

proporzionale alla quarta potenza dell'operatore posizione. La correzione all' energia  $E_n$  dell' autostato  $|\phi_n\rangle$  di  $H_0$  è data dalla formula (20.16):

$$\varepsilon_1 = \langle \phi_n | W | \phi_n \rangle = \hbar\omega \langle \phi_n | \hat{X}^4 | \phi_n \rangle = \frac{1}{4} \hbar\omega \langle \phi_n | (a + a^\dagger)^4 | \phi_n \rangle \quad (20.21)$$

dove si è espresso  $\hat{X}$  in termini degli operatori di creazione e distruzione. Gli unici termini in  $(a + a^\dagger)^4$  che danno contributi non nulli al prodotto scalare di sopra sono quelli con pari numero di  $a$  e  $a^\dagger$  (dimostrarlo a mente), e cioè

$$a^2 a^{\dagger 2} + a^{\dagger 2} a^2 + a a^\dagger a a^\dagger + a^\dagger a a^\dagger a + a a^{\dagger 2} a + a^\dagger a^2 a^\dagger \quad (20.22)$$

Ricordando che

$$a^\dagger |\phi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle, \quad a |\phi_n\rangle = \sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle \quad (20.23)$$

si trova

$$\langle \phi_n | (a + a^\dagger)^4 | \phi_n \rangle = 6n^2 + 6n + 3 \quad (20.24)$$

Di conseguenza l' energia  $E_n$  dell' oscillatore armonico non perturbato si modifica, per effetto della perturbazione, e diventa

$$E(\lambda) = E_n + \frac{\lambda}{4} (6n^2 + 6n + 3) \hbar\omega = [n + \frac{1}{2} + \frac{\lambda}{4} (6n^2 + 6n + 3)] \hbar\omega \quad (20.25)$$

Usando poi la formula (20.19) si trova l' autostato di  $H(\lambda)$  corrispondente:

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \hbar\omega \sum_{p \neq n} \frac{\langle \phi_p | (a + a^\dagger)^4 | \phi_n \rangle}{E_n - E_p} |\phi_p\rangle \quad (20.26)$$

**Esercizio:** calcolare esplicitamente la correzione allo stato fondamentale  $|\phi_0\rangle$ .

### 20.3 Correzioni al second' ordine

Dall' equazione (20.11) proiettata sul vettore di base  $|0\rangle = |\phi_n\rangle$ , e usando  $(H_0 - \varepsilon_0)|\phi_n\rangle = 0$  e  $\langle 0|1\rangle = 0$ , si ricava

$$\langle \phi_n | W | 1 \rangle - \varepsilon_2 = 0 \quad (20.27)$$

Sostituendo l' espressione trovata in (20.18) per la correzione  $|1\rangle$  si deduce la correzione al second' ordine per l' energia:

$$\varepsilon_2 = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_p^i | W | \phi_n \rangle|^2}{E_n - E_p} \quad (20.28)$$

Proiettando invece (20.11) sui rimanenti vettori di base  $|\phi_p^i\rangle$  si trovano le componenti della correzione al second' ordine  $|2\rangle$ :

$$\langle \phi_p^i | 2 \rangle = -\frac{\langle \phi_n | W | \phi_n \rangle \langle \phi_p^i | W | \phi_n \rangle}{(E_n - E_p)^2} + \sum_{q \neq n} \sum_j \frac{\langle \phi_p^i | W | \phi_q^j \rangle \langle \phi_q^j | W | \phi_n \rangle}{(E_n - E_p)(E_n - E_q)} \quad (20.29)$$

$$\langle \phi_n | 2 \rangle = \langle 0 | 2 \rangle = -\frac{1}{2} \langle 1 | 1 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{q \neq n} \sum_j \frac{|\langle \phi_q^j | W | \phi_n \rangle|^2}{(E_n - E_q)^2} \quad (20.30)$$

### 20.4 Perturbazione di uno stato degenere

Supponiamo ora che il livello di energia  $E_n$  sia  $g_n$ -degenero. Lo stato  $|0\rangle$  non è più univocamente determinato dall' eq. (20.9): tutti i vettori dell' autosottospazio  $\mathcal{E}_n$  corrispondente a  $E_n$  sono autovettori candidati a essere uno dei possibili stati  $|0\rangle$  a cui si riduce lo stato perturbato quando si spegne la perturbazione.

Proiettando l' equazione (20.10) su una base  $|\phi_n^i\rangle$  ( $i = 1, \dots, g_n$ ) dell' autosottospazio  $\mathcal{E}_n$  si ha:

$$\langle \phi_n^i | W | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \phi_n^i | 0 \rangle \quad (20.31)$$

e inserendo la relazione di completezza per la base  $\{|\phi_p^j\rangle\}$  degli autovettori di  $H_0$ :

$$\sum_p \sum_j \langle \phi_n^i | W | \phi_p^j \rangle \langle \phi_p^j | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \phi_n^i | 0 \rangle \quad (20.32)$$

Tutti i vettori  $|\phi_p^j\rangle$  con  $p \neq n$  sono ortogonali ai vettori dell' autosottospazio  $\mathcal{E}_n$ , e quindi la somma su  $p$  si limita al solo termine con  $p = n$ :

$$\sum_j \langle \phi_n^i | W | \phi_n^j \rangle \langle \phi_n^j | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \phi_n^i | 0 \rangle \quad (20.33)$$

Questa è un' equazione agli autovalori per la matrice  $g_n \times g_n$ :

$$W_{ij} = \langle \phi_n^i | W | \phi_n^j \rangle \quad (20.34)$$

Gli autovalori danno le possibili correzioni  $\varepsilon_1$  all' energia, e i corrispondenti autovettori  $|0\rangle$  (di componenti  $\langle\phi_n|0\rangle$ ) sono gli stati appartenenti all' autosottospazio  $\mathcal{E}_n$  a cui si riduce l' autovettore di  $H(\lambda)$  di energia  $E_n + \lambda\varepsilon_1$  quando  $\lambda \rightarrow 0$ . Se tutte le  $g_n$  radici  $\varepsilon_1$  dell' equazione agli autovalori sono distinte, ci sono  $g_n$  distinte correzioni all' energia del livello  $E_n$ , tutte non degeneri (a ognuna di queste corrisponde un solo autovettore di  $H(\lambda)$ ). La perturbazione rimuove allora completamente la degenerazione del livello  $E_n$  di  $H_0$ . Può anche succedere che alcune delle  $g_n$  radici  $\varepsilon_1$  dell' equazione agli autovalori siano coincidenti: in tal caso all' energia  $E(\lambda) = E_n + \lambda\varepsilon_1$  (con  $\varepsilon_1$  radice multipla) corrispondono più autovettori indipendenti, e la perturbazione non rimuove completamente la degenerazione di  $E_n$ .

## 21 Richiamo di meccanica classica hamiltoniana

La meccanica classica può essere riformulata in termini della funzione Hamiltoniana, che è semplicemente l' energia del sistema considerata come funzione delle posizioni e delle quantità di moto dei costituenti. Per esempio, per una particella in un potenziale  $V(\vec{r})$ , l' Hamiltoniana prende la forma ben nota:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (21.1)$$

dove  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$  sono considerate variabili indipendenti. Questa funzione scalare racchiude tutta l' informazione fisica del sistema, e permette di calcolare l' evoluzione temporale delle posizioni e delle quantità di moto tramite le equazioni:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i} \quad (21.2)$$

chiamate *equazioni di Hamilton*, dove i gradi di libertà del sistema sono descritti da coordinate  $r_i$ , e le  $p_i$  sono le corrispondenti quantità di moto. Nel caso del sistema descritto dall' Hamiltoniana (21.1) le  $r_i$  sono le componenti del vettore posizione  $\vec{r}$ , le  $p_i$  sono le componenti della quantità di moto  $\vec{p}$  della particella, e le equazioni di Hamilton diventano:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad \frac{d\vec{p}}{dt} = -\nabla V \quad (21.3)$$

Si riconoscono la relazione  $\vec{p} = m\vec{v}$  tra quantità di moto e velocità, e la seconda legge della dinamica

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla V = \vec{F} \quad (21.4)$$

### 21.1 Parentesi di Poisson

Le equazioni di Hamilton permettono di calcolare l' evoluzione temporale di una qualsiasi funzione  $f(r_i, p_i, t)$ , in cui inseriamo anche una possibile dipendenza es-

plicita dal tempo. La sua derivata temporale è

$$\frac{df}{dt} = \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial r_i} \frac{dr_i}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (21.5)$$

Usando le (21.2) si trova:

$$\frac{df}{dt} = \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial r_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial r_i} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (21.6)$$

Se ora definiamo la *parentesi di Poisson* tra due funzioni  $f$  e  $g$  come:

$$\{f, g\} \equiv \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial r_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial r_i} \right) \quad (21.7)$$

la (21.6) prende la forma suggestiva

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (21.8)$$

che presenta un' analogia formale con il teorema di Ehrenfest della Sezione 9.5, e dove la parentesi di Poisson tra funzioni gioca lo stesso ruolo del commutatore (diviso per  $i\hbar$ ) tra operatori. D'altra parte le proprietà della parentesi di Poisson sono molto simili a quelle del commutatore:

$$\{f, g\} = -\{g, f\} \quad (21.9)$$

$$\{f, gh\} = \{f, g\}h + g\{f, h\}, \quad \{fg, h\} = \{f, h\}g + f\{g, h\} \quad (21.10)$$

$$\{f, \{g, h\}\} + \{g, \{h, f\}\} + \{h, \{f, g\}\} = 0 \quad (21.11)$$

**Esercizio:** dimostrare queste proprietà.

Notiamo infine che

$$\{r_i, p_j\} = \delta_{ij} \quad (21.12)$$

da comparare alla relazione di commutazione tra operatori di posizione e di quantità di moto:

$$[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}I \quad (21.13)$$

## 22 Richiamo di elettromagnetismo

Ricordiamo le equazioni di Maxwell (nel sistema di unità MKSA):

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (22.1)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{j}, \quad \nabla \cdot \vec{E} = \rho \quad (22.2)$$

che permettono di determinare il campo elettrico  $\vec{E}$  e il campo magnetico  $\vec{B}$  generati da una densità di carica elettrica  $\rho$  e da una corrente  $\vec{j}$ . A queste equazioni si aggiunge l' espressione della *forza di Lorentz*:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (22.3)$$

cioè la forza che sente una carica  $q$ , in movimento con velocità  $\vec{v}$ , per effetto dei campi elettrici e magnetici. L' insieme di queste equazioni descrive completamente l' interazione tra cariche e campi elettromagnetici, a livello classico.

## 22.1 Potenziale elettromagnetico

Il primo gruppo (22.1) delle equazioni di Maxwell può essere risolto per  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  in termini di un potenziale vettore  $\vec{A}$  e di un potenziale scalare  $\phi$ :

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \phi, \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (22.4)$$

come si verifica immediatamente (ricordare che il rotore di un gradiente è nullo, e che derivate rispetto al tempo commutano con derivate rispetto alle coordinate).

**Nota:** I campi  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  rimangono invariati se si cambia il potenziale come segue:

$$\vec{A}' = \vec{A} - \nabla f, \quad \phi' = \phi + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (22.5)$$

con  $f(x, y, z, t) =$  funzione arbitraria. Questa trasformazione si chiama *trasformazione di gauge*, e l' invarianza dei campi sotto questa trasformazione è detta *invarianza di gauge*.

## 22.2 Hamiltoniana per una particella carica in un campo elettromagnetico $\vec{A}, \phi$

La funzione Hamiltoniana che descrive il moto di una particella con carica  $q$  e massa  $m$  in un campo elettromagnetico si ottiene da quella in assenza di campo con la sostituzione  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}$  nella parte di energia cinetica e con l' aggiunta del potenziale scalare  $\phi$ :

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - q\vec{A})^2 + \phi. \quad (22.6)$$

Si dimostra infatti che le corrispondenti equazioni di Hamilton riproducono la forza di Lorentz (22.3) agente sulla particella.

*Dimostrazione:*

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} \Rightarrow \vec{v} = \frac{\vec{p} - q\vec{A}}{m} \quad (22.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = -\nabla H = -\frac{1}{2m}\nabla[(\vec{p} - q\vec{A}) \cdot (\vec{p} - q\vec{A})] - \nabla\phi = \\ &= -\vec{v} \times [\nabla \times (\vec{p} - q\vec{A})] - \vec{v} \cdot \nabla(\vec{p} - q\vec{A}) - \nabla\phi = \\ &= q\vec{v} \times (\nabla \times \vec{A}) + q(\vec{v} \cdot \nabla)\vec{A} - \nabla\phi \end{aligned} \quad (22.8)$$

Queste equazioni ci permettono di calcolare  $m\vec{a}$ , che è uguale alla forza agente sulla particella:

$$\begin{aligned} m\frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{d\vec{p}}{dt} - q\frac{d\vec{A}}{dt} = q\vec{v} \times \vec{B} + q(\vec{v} \cdot \nabla)\vec{A} - \nabla\phi - q\frac{d\vec{A}}{dt} = \\ &= q\vec{v} \times \vec{B} - q\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla\phi = q(\vec{v} \times \vec{B} + \vec{E}) \end{aligned} \quad (22.9)$$

e si ritrova la forza di Lorentz.

## 23 Atomo di idrogeno in campo magnetico uniforme: effetto Zeeman

L' Hamiltoniana che descrive l' atomo di idrogeno in un campo magnetico uniforme è data dalla (22.6) con un potenziale vettore  $\vec{A}$  tale da riprodurre un campo magnetico  $\vec{B}$  costante, e con un potenziale scalare  $\phi$  che descrive l' interazione coulombiana elettrostatica col nucleo. Per il potenziale vettore basta scegliere

$$\vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r} \times \vec{B} \quad (23.1)$$

dove  $\vec{B}$  è un vettore costante. Si trova allora facilmente che il rotore di  $\vec{A}$  riproduce proprio il vettore  $\vec{B}$  costante<sup>4</sup>. Il potenziale scalare  $\phi$  è dato dal potenziale di Coulomb. L' Hamiltoniana pertanto diventa:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m_e}(\vec{p} + \frac{q}{2}\vec{r} \times \vec{B})^2 + \phi(r) = \frac{1}{2m_e}[\vec{p}^2 + q(\vec{r} \times \vec{B}) \cdot \vec{p} + \frac{q^2}{4}(\vec{r} \times \vec{B})^2] + \phi(r) = \\ &= \frac{1}{2m_e}\vec{p}^2 + \phi(r) - \frac{q}{2m_e}(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B} + \frac{q^2}{8m_e}[\vec{r}^2\vec{B}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{B})^2] \end{aligned} \quad (23.2)$$

L' Hamiltoniana è quindi quella dell' atomo di idrogeno in assenza di campo magnetico, denotata con  $H_0$ , modificata dall' aggiunta di due termini  $H_1$  e  $H_2$ :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (23.3)$$

---

<sup>4</sup>Dimostrazione:  $-\frac{1}{2}\nabla \times (\vec{r} \times \vec{B}) = \frac{1}{2}\vec{B}(\nabla \cdot \vec{r}) - \frac{1}{2}(\vec{B} \cdot \nabla)\vec{r} = \frac{3}{2}\vec{B} - \frac{1}{2}\vec{B}$ , cf. Appendice B.

$$H_1 = -\frac{q}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{B} \equiv -\vec{M}_1 \cdot \vec{B} \quad (23.4)$$

$$H_2 = +\frac{q^2}{8m_e} [\vec{r}^2 \vec{B} - (\vec{r} \cdot \vec{B}) \vec{r}] \cdot \vec{B} \equiv \vec{M}_2 \cdot \vec{B} \quad (23.5)$$

Il termine  $H_1$  tende ad allineare il momento angolare con il campo magnetico: in tal caso  $H_1 = -|\vec{M}_1||\vec{B}|$  e l' energia risulta minima. Questo comportamento prende il nome di *paramagnetismo*. Il termine  $H_2$ , al contrario, tende ad anti-allineare il momento magnetico  $\vec{M}_2$  con il campo magnetico, ed è responsabile del *diamagnetismo*.

**Nota:** l' ultimo termine nell' espressione dell' Hamiltoniana (23.2) può riscriversi come segue:

$$\frac{q^2}{8m_e} [\vec{r}^2 \vec{B}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{B})^2] = \frac{q^2}{8m_e} \vec{r}_\perp^2 \vec{B}^2 \quad (23.6)$$

dove  $\vec{r}_\perp$  è la proiezione di  $\vec{r}$  sul piano perpendicolare a  $\vec{B}$ .

**Esercizio:** dimostrarlo.

Quali sono gli ordini di grandezza relativi di  $H_0, H_1, H_2$ ? Gli autovalori tipici di  $H_0$  sono dell' ordine della decina di elettronvolt, cioè  $\sim 10^{-18}$  joule, mentre quelli di  $H_1$  sono dell' ordine di  $q\hbar B/m_e \sim 10^{-22}$  joule per un campo  $B$  di 10 Tesla, e quelli di  $H_2$  dell' ordine di  $q^2 B^2 a_0^2/m_e \sim 10^{-26}$  joule. Si deduce che  $H_1/H_0 \sim H_2/H_1 \sim 10^{-4}$ , cioè le correzioni successive in  $H$  hanno effetti sulla quarta cifra decimale dei termini che precedono. Se sceglieremo l' asse  $z$  come direzione del campo  $\vec{B}$ , il termine paramagnetico  $H_1$  è proporzionale a  $L_z$ , e nel caso che l' autovalore di  $L_z$  sia nullo, questo termine non contribuisce. In tal caso la prima correzione ad  $H_0$  diventa quella del termine diamagnetico  $H_2$ . Se invece  $H_1$  dà contributo non nullo (per  $L_z \neq 0$ ), allora  $H_2$  può essere trascurato.

Se  $\vec{B}$  è parallelo all' asse  $z$ , gli autostati  $|n, l, m\rangle$  di  $H_0$  sono anche autostati di  $H_0 + H_1$ , poichè  $H_0$  commuta con  $H_1$  (e quindi anche con  $H_0 + H_1$ ). Quindi se trascuriamo  $H_2$  gli autostati dell' atomo di idrogeno posto in un campo magnetico sono ancora i ket  $|n, l, m\rangle$ : sono solo modificate le energie corrispondenti:

$$(H_0 + H_1) |n, l, m\rangle = (H_0 - \frac{q}{2m_e} BL_z) |n, l, m\rangle = (E_n - \frac{qB}{2m_e} m\hbar) |n, l, m\rangle \quad (23.7)$$

Possiamo per esempio calcolare come si modifica le linea spettrale associata alla transizione tra uno stato **2p** a uno stato **1s**. Si ha:

$$(H_0 + H_1) |2, 1, m\rangle = (E_2 - \frac{qB}{2m_e} m\hbar) |2, 1, m\rangle \quad (23.8)$$

$$(H_0 + H_1) |1, 0, 0\rangle = E_1 |1, 0, 0\rangle \quad (23.9)$$

La differenza di energia tra lo stato **2p** e lo stato **1s** risulta quindi:

$$\Delta E = E_2 - E_1 - \frac{qB}{2m_e} m\hbar = \frac{3}{4} E_I - \frac{qB}{2m_e} m\hbar \quad (23.10)$$

La frequenza  $\omega_{2p \rightarrow 1s}$  della radiazione emessa nella transizione è:

$$\omega_{2p \rightarrow 1s} = \frac{\Delta E}{\hbar} = \Omega - m\omega_L, \quad \Omega \equiv \frac{3E_I}{4\hbar} \sim 10^{16} \text{ Hz}, \quad \omega_L \equiv \frac{qB}{2m_e} \sim 10^{12} \text{ Hz} \quad (23.11)$$

dove  $\Omega$  è la frequenza in assenza di campo magnetico (corrispondente a una lunghezza d'onda  $\lambda = 2\pi c/\Omega \approx 120$  nanometri<sup>5</sup>) e la correzione  $\omega_L$  è anche chiamata *frequenza di Larmor*.

Ne consegue che, accendendo il campo magnetico, la riga  $\Omega$  della transizione  $2p \rightarrow 1s$  si dividerà in tre righe vicine: quella centrale corrispondente sempre alla frequenza  $\Omega$  (transizioni da  $2p$  con  $m = 0$ ) e quelle laterali corrispondenti a  $m = 1, m = -1$ .

Questo effetto prende il nome dal fisico olandese Pieter Zeeman, che per primo lo scoprì nel 1896 ricevendo anche il premio Nobel per la fisica nel 1902.

## 24 Operatore parità

L'operazione di *parità* dal punto di vista geometrico consiste nel trasformare un vettore  $\vec{r}$  nel suo opposto  $-\vec{r}$ .

Sui ket della meccanica quantistica è possibile definire un operatore lineare  $P$ , chiamato *operatore di parità*, tramite la sua azione sulla base degli autovettori  $|\vec{r}\rangle$  della posizione:

$$P|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle \quad (24.1)$$

L'operatore  $P$  trasforma quindi uno stato che descrive una particella localizzata in  $\vec{r}$  in uno stato di una particella localizzata in  $-\vec{r}$ . Per ricavare la sua azione su uno stato qualsiasi  $|\psi\rangle$ , basta espandere  $|\psi\rangle$  sulla base  $\vec{r}$ , e usare la linearità di  $P$ :

$$|\psi'\rangle = P|\psi\rangle = P \int d^3\vec{r} \psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle = \int d^3\vec{r} \psi(\vec{r}) P|\vec{r}\rangle = \int d^3\vec{r} \psi(\vec{r}) |-\vec{r}\rangle = \int d^3\vec{r} \psi(-\vec{r}) |\vec{r}\rangle \quad (24.2)$$

dove nell'ultimo passaggio si è cambiata variabile di integrazione  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , ricordando che se  $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ ,  $\int d^3\vec{r}$  non cambia. Si trova quindi che la funzione d'onda  $\psi'(\vec{r})$  associata al ket trasformato  $|\psi'\rangle$  è

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}) \quad (24.3)$$

### 24.1 Autovalori e autovettori di $P$ , stati pari e stati dispari

L'operatore di parità è hermitiano, come si vede da

$$\langle \vec{r}|P|\psi\rangle = \psi(-\vec{r}) = \langle -\vec{r}|\psi\rangle \Rightarrow \langle \psi|P^\dagger|\vec{r}\rangle^* = \langle \psi|-\vec{r}\rangle^* \Rightarrow P^\dagger|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle \quad (24.4)$$

---

<sup>5</sup>quindi luce ultravioletta. Ricordiamo che le lunghezze d'onda visibili vanno approssimativamente dai 400 ai 700 nanometri.

poichè  $P^\dagger$  ha la stessa azione di  $P$  sui vettori di base  $|\vec{r}\rangle$ . Inoltre dalla definizione di  $P$  si ha

$$P^2 = I \quad (24.5)$$

e di conseguenza i suoi autovalori possono essere solo  $\pm 1$ . Gli autovettori di  $P$  corrispondenti a  $+1$  si dicono *stati pari*, quelli corrispondenti a  $-1$  *stati dispari*:

$$P|pari\rangle = |pari\rangle, \quad P|dispari\rangle = -|dispari\rangle \quad (24.6)$$

**Nota:** ogni ket  $|\psi\rangle$  può essere decomposto nella somma di un ket pari e un ket dispari:

$$|\psi\rangle = \frac{I+P}{2}|\psi\rangle + \frac{I-P}{2}|\psi\rangle \quad (24.7)$$

## 24.2 Operatori pari e operatori dispari

Un operatore  $A$  si dice *operatore pari* se commuta con  $P$ , *operatore dispari* se anti-commuta con  $P$ :

$$AP = PA \rightarrow A \text{ pari}, \quad AP = -PA \rightarrow A \text{ dispari} \quad (24.8)$$

**Osservazione 1:** se  $A$  è pari, e  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$  sono due ket di parità opposta, allora  $\langle\psi|A|\phi\rangle = 0$ .

*Dimostrazione:*

$$\langle\psi|A|\phi\rangle = \langle\psi|PAP|\phi\rangle = (P|\psi\rangle, AP|\phi\rangle) = -\langle\psi|A|\phi\rangle \Rightarrow \langle\psi|A|\phi\rangle = 0 \quad (24.9)$$

Similmente si dimostra:

**Osservazione 2:** se  $A$  è dispari, e  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$  sono due ket di stessa parità, allora  $\langle\psi|A|\phi\rangle = 0$ .

**Osservazione 3:** gli operatori di posizione  $X, Y, Z$  sono dispari.

*Dimostrazione:*

$$PX|\vec{r}\rangle = xP|\vec{r}\rangle = x|- \vec{r}\rangle = -X|- \vec{r}\rangle = -XP|\vec{r}\rangle \quad (24.10)$$

**Osservazione 4:**  $P|\vec{p}\rangle = |- \vec{p}\rangle$ , dove  $|\vec{p}\rangle$  è autovettore di  $P_x, P_y, P_z$  con autovalori  $p_x, p_y, p_z$ .

*Dimostrazione:*

$$P|\vec{p}\rangle = P \int d^3\vec{r} Ce^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} |\vec{r}\rangle = \int d^3\vec{r} Ce^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} |- \vec{r}\rangle = \int d^3\vec{r} Ce^{\frac{i}{\hbar}(-\vec{p}\cdot\vec{r})} |\vec{r}\rangle = |- \vec{p}\rangle \quad (24.11)$$

dove si è usata l'espansione degli autovettori  $|\vec{p}\rangle$  sulla base  $|\vec{r}\rangle$ .

**Osservazione 5:** gli operatori di quantità di moto  $P_x, P_y, P_z$  sono dispari.

*Dimostrazione:* identica a quella dell'Osservazione 3, usando l'Osservazione 4.

**Osservazione 6:** potenze pari di operatori pari o dispari sono operatori pari. Potenze dispari di operatori pari sono operatori pari, potenze dispari di operatori dispari sono dispari: valgono le stesse regole di quelle per i prodotti di numeri interi pari o dispari. La dimostrazione è immediata.

**Osservazione 7:** per determinare la parità di un operatore si può anche esaminare la sua espressione quando agisce sulle funzioni d' onda: sono pari se rimangono invariati quando  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , dispari se cambiano di segno. Per esempio l' operatore quantità di moto  $P_x$  agisce sulle funzioni d' onda come  $-i\hbar\partial/\partial x$ , e cambia segno quando  $x \rightarrow -x$ , in accordo col fatto di essere un operatore dispari, cf. Osservazione 5.

**Osservazione 8:** gli Hamiltoniani dell' oscillatore armonico e dell' atomo di idrogeno sono operatori pari poichè contengono solo quadrati di operatori dispari (o equivalentemente i corrispondenti operatori differenziali sono invarianti per  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ). Ne consegue che, commutando con  $P$ , questi Hamiltoniani hanno autovettori pari o dispari (devono essere autovettori anche di  $P$ ). Questo può essere verificato direttamente sulle loro autofunzioni: per l'oscillatore armonico sono pari le autofunzioni  $\phi_n(\vec{r})$  hanno la parità di  $n$ , e per l' atomo di idrogeno le autofunzioni  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$  hanno la parità di  $l$ . Ricordiamo che una trasformazione di parità  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  in coordinate sferiche corrisponde a  $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \varphi + \pi$ .

## 25 Atomo di idrogeno in campo elettrico uniforme: effetto Stark

La funzione Hamiltoniana per un atomo di idrogeno in un campo elettrico uniforme è data da

$$H = H_0 - q\vec{E} \cdot \vec{r} \quad (25.1)$$

dove  $H_0$  è l' Hamiltoniana imperturbata. Infatti il potenziale  $W = -q\vec{E} \cdot \vec{r}$  produce una forza

$$\vec{F} = -\nabla W = q\nabla(\vec{E} \cdot \vec{r}) = q\vec{E} \quad (25.2)$$

cioè la forza che il campo elettrico costante esercita sull' elettrone. Se si orienta il campo elettrico di intensità  $E$  lungo l' asse z, e si considera il corrispondente operatore Hamiltoniano quantistico, si trova:

$$H = H_0 - qEZ \quad (25.3)$$

### 25.1 Correzione all' energia dello stato fondamentale

Con la teoria delle perturbazioni possiamo calcolare l' effetto del campo elettrico costante  $\vec{E}$  sul livello fondamentale dell' atomo di idrogeno. Si identifica il parametro

di perturbazione  $\lambda$  con l' intensità del campo elettrico, controllabile dall' esterno. Per la correzione al prim' ordine dell' energia si ha:

$$\lambda\varepsilon_1 = -qE\langle 1, 0, 0 | Z | 1, 0, 0 \rangle = 0 \quad (25.4)$$

Questa correzione è nulla, poichè  $Z$  è un operatore dispari e  $|1, 0, 0\rangle$  ha parità definita. Bisogna quindi calcolare  $\varepsilon_2$ :

$$\lambda^2\varepsilon_2 = q^2E^2 \sum_{n \neq 1, l, m} \frac{|\langle 1, 0, 0 | Z | n, l, m \rangle|^2}{E_1 - E_n} = q^2E^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle 1, 0, 0 | Z | n, 1, 0 \rangle|^2}{E_1 - E_n} \quad (25.5)$$

Ricordando che  $z$  è proporzionale all' armonica sferica  $Y_1^0$ :

$$z = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0 \quad (25.6)$$

si nota che la somma su  $n, l, m$  in (25.5) è in realtà solo una somma su  $n$ : infatti solo il termine con  $l = 1, n = 0$  è diverso da zero. Questo perchè il prodotto scalare è proporzionale all' integrale del prodotto di  $Y_1^0 Y_l^m$  (dato che  $Y_0^0$  è una costante), e per l' ortogonalità delle armoniche sferiche questo integrale non si annulla solo per  $l = 1, m = 0$ . La somma su  $n$  dei moduli quadri in (25.5) è positiva e diversa da zero ( $|1, 0, 0\rangle$  e  $|n, 1, 0\rangle$  sono di parità opposta, e  $z$  è dispari) e poichè  $E_1 - E_n$  è sempre negativo,  $\varepsilon_2$  dà un contributo negativo all' energia del livello fondamentale  $\Rightarrow$  l' accensione di  $\vec{E}$  abbassa l' energia dello stato fondamentale.

## 25.2 Suscettività elettrica lineare dello stato fondamentale

La quantità  $q\vec{r}$ , essendo  $\vec{r}$  il vettore distanza tra elettrone e protone nell' atomo di idrogeno, prende anche il nome di *momento di dipolo elettrico*. Il valor medio dell' operatore  $q\vec{R}$  negli autostati di  $H_0$  è nullo, essendo  $\vec{R}$  un operatore dispari. In particolare il valor medio del momento di dipolo elettrico nello stato fondamentale è nullo.

Calcoliamo ora il valor medio del momento di dipolo  $q\vec{R}$  nello stato fondamentale perturbato da un campo elettrico esterno costante diretto lungo  $z$ . Dalla formula (20.19) si trova lo stato fondamentale perturbato, al primo ordine in  $E$ :

$$|\psi\rangle = |1, 0, 0\rangle - qE \sum_{n \neq 1} |n, 1, 0\rangle \frac{\langle n, 1, 0 | Z | 1, 0, 0 \rangle}{E_1 - E_n} \quad (25.7)$$

Il valor medio di  $q\vec{R}$  in questo stato, al prim'ordine in  $E$ , è dato da

$$\langle \psi | q\vec{R} | \psi \rangle = -q^2E \sum_{n \neq 1} \frac{1}{E_1 - E_n} [\langle 1, 0, 0 | \vec{R} | n, 1, 0 \rangle \langle n, 1, 0 | Z | 1, 0, 0 \rangle + c.c.] \quad (25.8)$$

dove *c.c* sta per complesso coniugato. Si vede quindi che il campo elettrico  $E$  induce un momento di dipolo nello stato fondamentale, proporzionale a  $E$ . Usando

le espressioni di  $x$  e  $y$  in termini di armoniche sferiche:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r [Y_1^{-1} - Y_1^1] \quad (25.9)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi = i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r [Y_1^{-1} + Y_1^1] \quad (25.10)$$

(25.11)

e di  $z$  in (25.6), e richiamando le relazioni di ortogonalità tra armoniche sferiche, si trova facilmente che

$$\langle \psi | qX | \psi \rangle = \langle \psi | qY | \psi \rangle = 0 \quad (25.12)$$

mentre

$$\langle \psi | qZ | \psi \rangle = -2q^2 E \sum_{n \neq 1} \frac{1}{E_1 - E_n} |\langle n, 1, 0 | Z | 1, 0, 0 \rangle|^2 \quad (25.13)$$

così che il momento di dipolo indotto è *parallelo* al campo elettrico. Il coefficiente di proporzionalità tra momento dipolare indotto e campo elettrico  $E$  è chiamato *suscettività elettrica lineare*, e si ricava quindi dalla (25.13) dividendo per  $E$ .

### 25.3 Effetto Stark a livello $n = 2$

Come discusso nella Sezione 20.4, bisogna diagonalizzare la perturbazione  $qEZ$  nel sottospazio sotteso dai quattro autovettori di energia  $E_2$ :

$$\begin{aligned} &|2, 0, 0\rangle \quad pari \\ &|2, 1, 1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle \quad dispari \end{aligned} \quad (25.14)$$

Solo l' elemento di matrice

$$qE \langle 2, 1, 0 | Z | 2, 0, 0 \rangle = \gamma E \quad (25.15)$$

è diverso da zero, come si deduce usando (25.6) e l' ortogonalità tra armoniche sferiche. Il calcolo esplicito fornisce il valore di  $\gamma = 3qa_0$ . La matrice che rappresenta la perturbazione a livello  $n = 2$  è quindi:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma E \\ 0 & 0 & \gamma E & 0 \end{pmatrix} \quad (25.16)$$

e se ne deducono immediatamente le correzioni al prim' ordine in  $E$  per l' energia e gli autovettori a ordine  $E^0$ :

$$\begin{aligned} &|2, 1, 1\rangle \leftrightarrow 0 \\ &|2, 1, -1\rangle \leftrightarrow 0 \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 1, 0\rangle + |2, 0, 0\rangle) \leftrightarrow \gamma E \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 1, 0\rangle - |2, 0, 0\rangle) \leftrightarrow -\gamma E \end{aligned}$$

dove a sinistra si riportano gli autovettori a ordine  $E^0$ , e a destra le corrispondenti modifiche all' energia al primo ordine in  $E$ .

Si vede dunque che la degenerazione a livello  $n = 2$  è parzialmente rimossa, e che gli spostamenti di energia sono *lineari* (e non quadratici) in  $E$ . L' apparire di un effetto Stark *lineare* segnala l' esistenza di due livelli di stessa energia e di parità opposta.

## 26 Metodo variazionale

E' un altro metodo di approssimazione applicabile ai sistemi conservativi. Ha numerosi usi in fisica atomica e molecolare, fisica nucleare e fisica dello stato solido.

Supponiamo per semplicità che l' Hamiltoniano  $H$  abbia uno spettro discreto non degenere:

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (26.1)$$

Come abbiamo visto nelle Sezioni precedenti, non sempre esiste una soluzione analitica per gli autovalori e le autofunzioni di  $H$ . Si può allora ricorrere a un metodo che permette di ricavare una buona stima dell' energia dello stato fondamentale, e anche del corrispondente autovettore (anche se con un' affidabilità minore). Il metodo è basato su una proprietà dello stato fondamentale:

**Osservazione:**

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (26.2)$$

dove  $E_0$  è il più piccolo autovalore di  $H$ , e l' egualanza ha luogo quando  $|\psi\rangle$  è l' autovettore di  $H$  con autovalore  $E_0$  (cioè quando  $|\psi\rangle$  è lo stato fondamentale).

*Dimostrazione:*

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \Rightarrow \langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \quad (26.3)$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \quad (26.4)$$

Scegliendo una famiglia di stati  $|\psi_\alpha\rangle$  che dipendono da un certo numero di parametri  $\alpha$ , si calcola il valor medio  $\langle H \rangle(\alpha)$  in questi stati, e se ne ricerca il minimo rispetto al variare di  $\alpha$ . Questo valore minimo è un' approssimazione di  $E_0$ .

Il metodo può essere generalizzato anche agli altri autovalori di  $H$ , grazie al

**Teorema di Ritz:**  $\langle H \rangle$  è stazionario intorno ai suoi autovalori discreti.

*Dimostrazione:* calcoliamo la variazione di

$$\langle \psi | \psi \rangle \langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (26.5)$$

al variare di  $|\psi\rangle$ . Se chiamiamo  $|\delta\psi\rangle$  la variazione del ket  $|\psi\rangle$ , si ha:

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta \langle H \rangle + \langle H \rangle [\langle \psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle] = \langle \psi | H | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | H | \psi \rangle \quad (26.6)$$

Imponendo la stazionarietà di  $\langle H \rangle$  e portando tutto a primo membro si trova:

$$\langle \psi | H - \langle H \rangle | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | H - \langle H \rangle | \psi \rangle = 0 \quad (26.7)$$

equazione che deve valere per qualsiasi  $|\delta\psi\rangle$ . Scegliendo

$$|\delta\psi\rangle = \varepsilon(H - \langle H \rangle)|\psi\rangle \quad (26.8)$$

l' equazione (26.7) diventa:

$$2\varepsilon^2||(H - \langle H \rangle)|\psi\rangle||^2 = 0 \Rightarrow H|\psi\rangle = \langle H \rangle|\psi\rangle \quad (26.9)$$

vale a dire che  $\langle H \rangle$  è stazionario se e solo se  $|\psi\rangle$  è un autovettore di  $H$ , e i valori stazionari di  $\langle H \rangle$  sono gli autovalori di  $H$ .

Il metodo variazionale può essere quindi usato per determinare approssimativamente tutti gli autovalori di  $H$ : se  $\langle H \rangle(\alpha)$  ha più punti stazionari, questi forniscono valori approssimati di  $E_n$ .

## 26.1 Applicazione a un esempio semplice

Il metodo può essere illustrato in un caso semplice, di cui già si conosce la soluzione esatta: l' oscillatore armonico. L' Hamiltoniano essendo operatore pari, i suoi autostati devono avere parità definita. Sceglieremo come funzioni d' onda di prova la famiglia:

$$\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}, \quad \alpha > 0 \quad (26.10)$$

Bisogna calcolare

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \quad (26.11)$$

Si ha:

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-2\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \quad (26.12)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] e^{-\alpha x^2} = \\ &= \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{1}{8} m \omega^2 \frac{1}{\alpha} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-2\alpha x^2} \end{aligned} \quad (26.13)$$

Il valor medio di  $H$  in funzione di  $\alpha$  risulta quindi:

$$\langle H \rangle(\alpha) = \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{1}{8} m \omega^2 \frac{1}{\alpha} \right] \quad (26.14)$$

e dalla condizione di minimo:

$$\frac{d}{d\alpha} \langle H \rangle(\alpha) = 0 \quad (26.15)$$

si trova il valore di  $\alpha$  per cui  $\langle H \rangle(\alpha)$  è minimo:

$$\alpha_0 = \frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} \quad (26.16)$$

Inserendo questo valore in  $\langle H \rangle(\alpha)$  si trova

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (26.17)$$

per l' energia  $E_0$  dello stato fondamentale. In questo caso il metodo variazionale dà la soluzione esatta per l' energia  $E_0$  dello stato fondamentale, e per la corrispondente funzione d' onda:

$$ce^{-\alpha_0 x^2} = ce^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \quad (26.18)$$

con  $c = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{1/4}$  costante di normalizzazione. Questo è dovuto al fatto che nella famiglia delle funzioni di prova è inclusa la funzione d' onda esatta per lo stato fondamentale.

**Esercizio:** scegliere come funzioni di prova

$$\psi_\alpha(x) = xe^{-\alpha x^2} \quad (26.19)$$

e dimostrare che

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{3}{2}\hbar\omega = E_1 \quad (26.20)$$

**Osservazione:** abbiamo verificato, nell' esempio di sopra, il funzionamento del metodo variazionale. Non abbiamo però avuto modo di valutare la sua efficacia come metodo di approssimazione, dato che abbiamo incluso nelle famiglie delle funzioni di prova le autofunzioni esatte. Possiamo allora provare a scegliere la famiglia  $\psi_\alpha$  usando funzioni di tipo diverso, come ad esempio le funzioni razionali:

$$\psi_\alpha(x) = \frac{1}{x^2 + \alpha} \quad (26.21)$$

Si trova:

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{(x^2 + \alpha)^2} = \frac{\pi}{2\alpha\sqrt{\alpha}} \quad (26.22)$$

$$\langle H \rangle(\alpha) = \left[ \frac{\hbar^2}{4m} \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2}m\omega^2\alpha \right] \quad (26.23)$$

Il valore minimo di questa funzione si ha per

$$\alpha = \alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{m\omega} \quad (26.24)$$

e si trova l' energia approssimata per  $E_0$ :

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\hbar\omega \quad (26.25)$$

L' errore commesso è percentualmente dato da

$$\frac{\langle H \rangle(\alpha_0) - \frac{1}{2}\hbar\omega}{\hbar\omega} = \frac{\sqrt{2} - 1}{2} \approx 20\% \quad (26.26)$$

L' errore rispetto a  $E_0$  è quindi abbastanza contenuto, anche con funzioni di prova molto diverse dalla forma dell' autofunzione esatta. Questo è uno dei vantaggi del metodo variazionale: poichè l' autovalore esatto è un minimo del valor medio  $\langle H \rangle$ , non sorprende che  $\langle H \rangle$  non vari molto intorno a questo minimo, variando le funzioni di prova. L' autofunzione corrispondente a questo minimo, per lo stesso ragionamento, può invece essere assai diversa da quella esatta: il metodo non è in generale affidabile per la determinazione delle autofunzioni.

## 27 Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo

Quando la perturbazione  $W$  dipende esplicitamente dal tempo

$$H = H_0 + \lambda W(t) \quad (27.1)$$

l' Hamiltoniano totale  $H$  non è conservativo, e l' equazione di Schrödinger diventa:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + \lambda W(t)) |\psi(t)\rangle \quad (27.2)$$

con  $H_0$  Hamiltoniano imperturbato di cui si conoscono lo spettro  $E_n$  e gli autovettori  $|\phi_n\rangle$ . Supponiamo che all' istante  $t = 0$  il sistema si trovi in un autovettore  $|\phi_i\rangle$  di  $H_0$ . Dobbiamo ora risolvere l' equazione di Schrödinger con la condizione iniziale  $|\psi(t=0)\rangle = |\phi_i\rangle$ .

Espandendo  $|\psi(t)\rangle$  sulla base degli autovettori di  $H_0$ :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle \quad (27.3)$$

e sostituendo nell' equazione di Schrödinger, dopo aver proiettato sul vettore di base  $|\phi_n\rangle$  si trova:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda \sum_k W_{nk}(t) c_k(t) \quad (27.4)$$

dove  $W_{nk}(t) = \langle \phi_n | W(t) | \phi_k \rangle$  è un elemento della matrice rappresentativa di  $W(t)$ . L' equazione di Schrödinger è quindi equivalente a un sistema infinito di equazioni differenziali accoppiate. L' accoppiamento sparisce se  $\lambda = 0$ , nel qual caso la soluzione per le componenti  $c_n(t)$  del vettore di stato  $|\psi(t)\rangle$  è semplicemente:

$$c_n(t) = b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (27.5)$$

con  $b_n$  costanti, date dalle componenti di  $|\psi\rangle$  a tempo  $t = 0$ . Questo suggerisce di definire nel caso  $\lambda \neq 0$  delle funzioni  $b_n(t)$  tali che

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (27.6)$$

Se  $\lambda W(t) \ll H_0$  ci si aspetta che  $c_n(t)$  sia vicina alla soluzione imperturbata, cioè che  $b_n(t)$  vari lentamente col tempo.

Sostituendo nella (27.4) si trova un sistema di equazioni differenziali per  $b_n(t)$ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) b_k(t) \quad (27.7)$$

con

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar} \quad (27.8)$$

Questo sistema di equazioni accoppiate è ancora del tutto equivalente all'equazione di Schrödinger. Cerchiamone ora una soluzione approssimata. Per questo si espande  $b_n(t)$  in serie di  $\lambda$ :

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad (27.9)$$

Sostituendo nell'equazione (27.7) ed egualando i coefficienti delle potenze omologhe in  $\lambda$  si ottiene:

$$\lambda^0 : \quad i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 \quad (27.10)$$

$$\lambda^r : \quad i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t) \quad (27.11)$$

Una volta determinata  $b_n^{(0)}(t)$  dalla prima equazione, la seconda equazione permette di ricavare per ricorrenza tutte le altre  $b_n^{(r)}(t)$ .

A tempo  $t = 0$  si ha  $|\psi(0)\rangle = |\phi_i\rangle$ , cioè tutte le componenti di  $|\psi\rangle$  sono nulle tranne la  $i$ -esima

$$b_n(0) = \delta_{ni}, \quad (27.12)$$

e considerando l'espansione (27.9), valida per ogni  $\lambda$ , si deve avere:

$$b_n^{(0)}(0) = \delta_{ni}, \quad b_n^{(r)}(0) = 0 \quad \text{per } r \geq 1 \quad (27.13)$$

Ora siamo in grado di risolvere per ricorrenza le equazioni (27.10)-(27.11). Dalla prima si deduce

$$b_n^{(0)}(t) = \text{costante} \Rightarrow b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni} \quad (27.14)$$

e l'equazione a ordine  $\lambda$  in (27.11) diventa:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) \delta_{ki} = e^{i\omega_{ni}t} W_{ni}(t) \quad (27.15)$$

Integrando si trova  $b_n^{(1)}(t)$ :

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} W_{ni}(t') dt' \quad (27.16)$$

## 27.1 Probabilità di transizione

Si definisce probabilità di transizione  $P_{if}(t)$  da uno stato iniziale  $|\phi_i\rangle$  a uno stato finale  $|\phi_f\rangle$  (diverso dallo stato iniziale  $|\phi_i\rangle$ ), la probabilità che a tempo  $t$  una misura di  $H_0$  dia per risultato  $E_f$ . Pertanto:

$$P_{if}(t) = |\langle \phi_f | \psi(t) \rangle|^2 = |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2 \quad (27.17)$$

Ricordando che  $b_f^{(0)}(t) = 0$  poichè  $f \neq i$ , al primo ordine in  $\lambda$  si ottiene

$$P_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 = \lambda^2 \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2. \quad (27.18)$$

**Nota 1:**  $P_{if}(t) = 0$  al prim' ordine in  $\lambda$  se  $W_{fi}(t) = 0$ .

**Nota 2:** come si vede dall' eq. di Schrödinger esatta (27.7), confrontandola con l' equazione al prim'ordine in  $\lambda$  in (27.15), si è semplicemente sostituito  $b_k(t)$  con  $b_k(0)$  nella (27.15). Ne consegue che l' approssimazione rimane valida per  $t$  sufficientemente piccolo perchè  $b_k(0)$  non differisca molto da  $b_k(t)$ . Altrimenti bisogna considerare correzioni di ordine superiore in  $\lambda$ .

## 27.2 Perturbazione (co)sinusoidale: modello semplificato per radiazione incidente su un atomo

Esaminiamo il caso di una perturbazione:

$$W(t) = W \cos \omega t \quad (27.19)$$

con  $W$  indipendente da  $t$ . Questo tipo di perturbazione descrive una situazione frequente: ad esempio quando un sistema fisico viene investito da una radiazione elettromagnetica di frequenza  $\omega$ . Allora  $P_{if}(t)$  rappresenta la probabilità, indotta dalla radiazione monocromatica, della transizione tra uno stato iniziale  $|\phi_i\rangle$  e uno stato finale  $|\phi_f\rangle$ . L' elemento di matrice  $W_{fi}(t)$  può scriversi:

$$W_{fi}(t) = \frac{W_{fi}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (27.20)$$

con  $W_{fi}$  numero complesso costante.

Calcoliamo ora  $|\psi(t)\rangle$  al primo ordine in  $\lambda$ . Usando la formula generale (27.18) si trova

$$\begin{aligned} P_{if}(t) &= \lambda^2 |W_{fi}|^2 \frac{1}{4\hbar^2} \left| \int_0^t [e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} + e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}] dt' \right|^2 = \\ &= \lambda^2 |W_{fi}|^2 \frac{1}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \end{aligned} \quad (27.21)$$

### 27.2.1 Risonanza

La probabilità di transizione  $P_{if}(t, \omega)$ , a  $t$  fissato, è una funzione di  $\omega$ . Questa funzione ha un massimo per  $\omega = \omega_{fi}$  se  $\omega_{fi} > 0$  (cioè se  $E_i < E_f$ ), e per  $\omega = -\omega_{fi}$  se  $\omega_{fi}$  è negativo ( $E_f < E_i$ ). Per un atomo interagente con una radiazione elettromagnetica di frequenza  $\omega$ ,  $E_i < E_f$  corrisponde ad assorbimento della radiazione con conseguente transizione da un livello più basso  $E_i$  a un livello più alto  $E_f$  (viceversa  $E_f < E_i$  corrisponde a transizione da un livello più alto a un livello più basso con emissione di radiazione). Assumiamo  $\omega_{fi} > 0$ ; il trattamento è analogo per  $\omega_{fi} < 0$ .

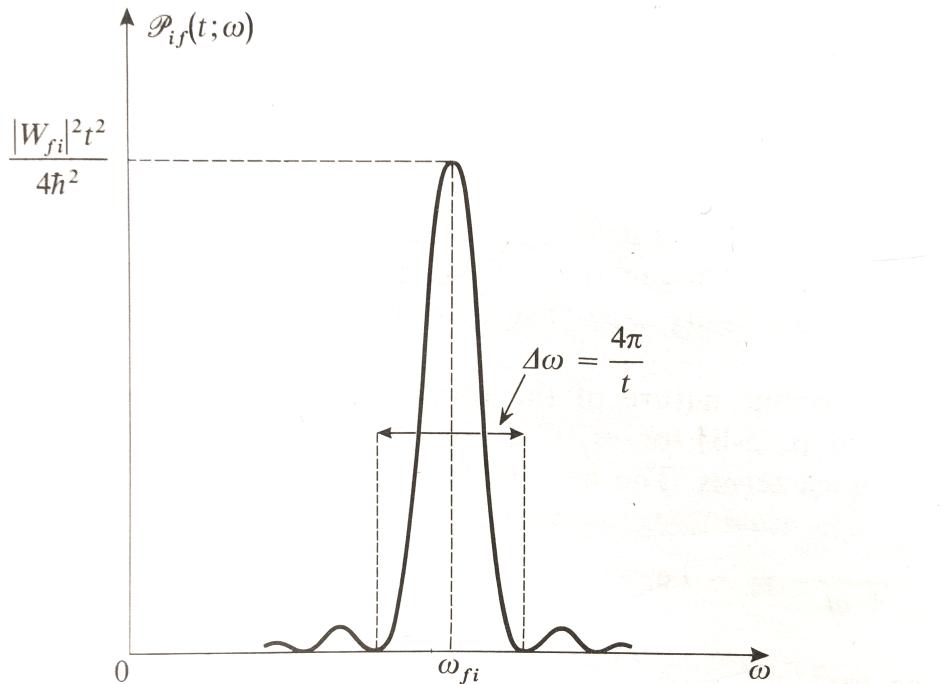
L' espressione per  $P_{if}$  in (27.21) contiene il modulo quadro della somma di due termini complessi:

$$A_+ = \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} = i e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} \frac{\sin[(\omega_{fi} + \omega)t/2]}{(\omega_{fi} + \omega)/2} \quad (27.22)$$

$$A_- = \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} = i e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} \frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \quad (27.23)$$

Per  $\omega \sim \omega_{fi}$  contribuisce solo il termine  $A_-$ , chiamato per questa ragione “termine risonante”, mentre  $A_+$  è chiamato “termine anti-risonante”. Trascurando  $A_+$ , la probabilità di transizione diventa:

$$P_{if}(t) = \lambda^2 |W_{fi}|^2 \frac{1}{4\hbar^2} \left[ \frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2 \quad (27.24)$$



**Fig. 27.1** Probabilità di transizione in funzione di  $\omega$ .

La larghezza  $\Delta\omega$  della risonanza può definirsi come la distanza tra i due zeri intorno a  $\omega_{fi}$  (vedi Fig. 27.1). In questo intervallo la probabilità di transizione assume il suo valore massimo, il primo picco secondario (per  $(\omega_{fi} - \omega)t/2 = \pi$ ) prende il valore  $|W_{fi}|^2 t^2 / 9\pi^2 \hbar^2$ , meno del 5% della probabilità di transizione alla risonanza. Col passare del tempo la larghezza  $\Delta\omega = 4\pi/t$  diminuisce.

Supponiamo di voler misurare la differenza di energie  $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$  applicando una perturbazione (co)sinusoidale di frequenza  $\omega$ , e variando  $\omega$  al fine di trovare la frequenza di risonanza  $\omega_{fi}$ . Se la perturbazione agisce per un tempo  $t$ , l'incertezza  $\Delta E$  sul valore di  $E_f - E_i$  sarà dell'ordine di  $\Delta E = \hbar\Delta\omega \approx \hbar/t$ , in analogia con la relazione di incertezza tempo-energia. In questo caso  $t$  non è il tempo caratteristico del sistema, bensì il tempo di applicazione della perturbazione.

### 27.2.2 Validità dell'approssimazione risonante

Essendo  $|A_+(\omega)|^2 = |A_-(-\omega)|^2$ , il grafico di  $|A_+(\omega)|^2$  è uguale a quello di  $|A_-(\omega)|^2$ , ma centrato intorno al punto  $\omega = -\omega_{fi}$ . Se la separazione  $2\omega_{fi}$  tra i picchi dei due grafici è molto maggiore della larghezza  $\Delta\omega$  dei picchi, è chiaro che i grafici hanno una sovrapposizione trascurabile, e per frequenze vicine a  $\omega_{fi}$  si può considerare solo il termine  $A_-$  nel calcolo di  $P_{if}(t)$  (approssimazione risonante). Questa approssimazione è quindi giustificata se  $2|\omega_{fi}| \gg \Delta\omega$ , ovvero usando  $\Delta\omega = 4\pi/t$ :

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \approx \frac{1}{\omega} \quad (27.25)$$

La formula per  $P_{if}(t)$  data dal solo contributo di  $A_-$  è valida solo se la perturbazione agisce durante un tempo  $t$  grande rispetto a  $1/\omega$ : deve oscillare molte volte nell'intervallo  $[0, t]$ .

D'altra parte l'approssimazione al prim'ordine in  $\lambda$  cessa di essere valida quando  $t$  diventa grande. Lo si vede anche in questo caso specifico, essendo la probabilità di transizione per  $\omega = \omega_{fi}$  proporzionale a  $t^2$  (vedi Fig. 27.1), e quindi divergente per  $t \rightarrow \infty$ .

### 27.2.3 Perturbazione costante

La perturbazione  $W(t) = W \cos \omega t$  comprende anche il caso di  $W(t) = \text{costante}$  quando si pone  $\omega = 0$ . Si trova allora (considerando ora il modulo quadro della somma dei due termini  $A_+$  e  $A_-$  con  $\omega = 0$ ):

$$P_{if}(t) = \lambda^2 |W_{fi}|^2 \frac{1}{\hbar^2} \left[ \frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}/2} \right]^2 \quad (27.26)$$

## 28 Operatore di evoluzione

L'evoluzione di un vettore di stato  $|\psi(t)\rangle$  può essere descritta tramite l'*operatore di evoluzione*  $U(t)$  definito da

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \quad (28.1)$$

che trasforma lo stato iniziale  $|\psi(0)\rangle$  nello stato a tempo  $t$ . Nel caso di un sistema conservativo si ha

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\phi_n\rangle = \sum_n c_n(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|\phi_n\rangle \quad (28.2)$$

dove i ket  $|\phi_n\rangle$  sono gli autovettori di  $H$  con autovalori  $E_n$ . Sostituendo nell'equazione di sopra l'espressione delle componenti di  $|\psi(0)\rangle$ :

$$c_n(0) = \langle \phi_n | \psi(0) \rangle \quad (28.3)$$

si trova:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi(0) \rangle \quad (28.4)$$

e comparando con (28.1) si trova la forma esplicita di  $U(t)$ :

$$U(t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (28.5)$$

Usando la definizione di funzione di operatore (cf. Sezione 3.9), si ha anche

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \quad (28.6)$$

E' immediato verificare che  $U(t)$  è unitario (per esempio considerando la sua rappresentazione matriciale diagonale sulla base  $|\phi_n\rangle$ ), e quindi la norma di un vettore di stato si conserva nel tempo.

**Nota 1:** Dall'equazione di Schrödinger per  $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$  si trova che  $U(t)$  soddisfa l'equazione differenziale

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t) = HU(t) \quad (28.7)$$

Da questa equazione si ottiene  $U(t)$  come dato in (28.6).

**Nota 2:** l'operatore di evoluzione  $U(t, t')$  tra tempo  $t'$  e tempo  $t$ , definito da

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t')|\psi(t')\rangle \quad (28.8)$$

è dato da

$$U(t, t') = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t')} \quad (28.9)$$

e soddisfa alla relazione

$$U(t, t')U(t', t'') = U(t, t'') \quad (28.10)$$

## 28.1 Rappresentazione di Heisenberg

Nel formalismo finora sviluppato, le osservabili del sistema sono operatori in generale indipendenti dal tempo (ad esempio  $\vec{R}, \vec{P}, \vec{L}$ , etc.). L'evoluzione del sistema è invece contenuta in  $|\psi(t)\rangle$ . Questo schema si chiama anche *rappresentazione di Schrödinger*.

Tutte le predizioni della meccanica quantistica sono espresse in termini di prodotti scalari o elementi di matrice di operatori: questi sono invarianti sotto una trasformazione unitaria applicata a tutti i vettori  $|\psi\rangle$  e a tutte le osservabili  $A$ :

$$|\psi'\rangle = U|\psi\rangle, \quad A' = UAU^\dagger \quad (28.11)$$

Si ha infatti:

$$\langle\phi'|A'|\psi'\rangle = \langle\phi|A|\psi\rangle \quad (28.12)$$

Sceglieremo allora la trasformazione unitaria che manda i vettori a tempo  $t$  nei corrispondenti vettori a tempo  $t = 0$ . Questa trasformazione è semplicemente data dall'inverso dell'operatore di evoluzione

$$|\psi(0)\rangle = U^\dagger(t)|\psi(t)\rangle \quad (28.13)$$

Indicheremo (solo in questa Sezione) i vettori trasformati con un pedice H, e i vettori usuali  $|\psi(t)\rangle$  con un pedice S:

$$|\psi_H\rangle = U^\dagger(t)|\psi_S(t)\rangle \quad (28.14)$$

$|\psi_H\rangle$  non dipende dal tempo (è un ket a tempo  $t = 0$ ) ed è detto anche “ket nella rappresentazione di Heisenberg”, mentre l’usuale  $|\psi_S(t)\rangle$  è detto anche “ket nella rappresentazione di Schrödinger”.

La corrispondente trasformazione sugli operatori è

$$A_H(t) = U^\dagger(t)A_S(t)U(t) \quad (28.15)$$

dove  $A_S(t)$  è l’usuale operatore nella rappresentazione di Schrödinger, e  $A_H(t)$  è l’operatore nella rappresentazione di Heisenberg, la cui dipendenza dal tempo è dovuta all’operatore di evoluzione. Abbiamo comunque indicato una dipendenza dal tempo anche in  $A_S$ , perché potrebbe avere una dipendenza *esplicita* da  $t$  (come ad esempio una perturbazione che dipende esplicitamente dal tempo).

Le predizioni della meccanica quantistica non cambiano usando una o l’altra rappresentazione. La rappresentazione con vettori che non dipendono dal tempo e operatori che evolvono nel tempo è dovuta a Heisenberg, e Schrödinger ne dimostrò l’equivalenza con quella da lui sviluppata (e che abbiamo seguito nelle sezioni precedenti).

**Nota:** per l’Hamiltoniano in sistemi conservativi si ha  $H_H = H_S$ , poiché  $H$  commuta con  $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ .

## 28.2 Evoluzione degli operatori nella rappresentazione di Heisenberg

Calcoliamo la derivata temporale di  $A_H(t)$ :

$$\frac{d}{dt}A_H(t) = \left[ \frac{d}{dt}U^\dagger(t) \right] A_S(t)U(t) + U^\dagger(t)A_S(t) \left[ \frac{d}{dt}U(t) \right] + U^\dagger(t) \left[ \frac{\partial}{\partial t}A_S(t) \right] U(t) \quad (28.16)$$

e usando l' equazione di Schrödinger (28.7) per  $U(t)$ :

$$\frac{d}{dt}A_H(t) = -\frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)H_S(t)A_S(t)U(t) + \frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)A_S(t)H_S(t)U(t) + U^\dagger(t) \left[ \frac{\partial}{\partial t}A_S(t) \right] U(t) \quad (28.17)$$

**Nota 1:** prendendo l' aggiunto dell' equazione (28.7) si trova l' equazione di Schrödinger per  $U^\dagger(t)$ .

Inserendo ora l' identità  $I = U(t)U^\dagger(t)$  tra  $H_S$  e  $A_S$  nella formula di sopra si ottiene la legge di evoluzione per un operatore nella rappresentazione di Heisenberg:

$$\frac{d}{dt}A_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [A_H(t), H_H(t)] + \left( \frac{\partial}{\partial t}A_S(t) \right)_H \quad (28.18)$$

**Esercizio:** ricavare da questa legge il teorema di Ehrenfest.

**Nota 2:** notare la perfetta analogia con la legge di evoluzione (21.8) in meccanica classica, dove al posto di operatori si hanno funzioni della posizione e della quantità di moto, e al posto del commutatore (diviso per  $i\hbar$ ) si ha la parentesi di Poisson.

## 29 Rotazioni geometriche e rotazioni di ket

Abbiamo visto nella Sezione 24 come trasferire sui ket la trasformazione di parità, operazione geometrica che consiste nell' invertire le tre coordinate di un vettore tridimensionale (inversione rispetto all' origine). Analogamente possiamo procedere per le rotazioni, che sono trasformazioni sui vettori dello spazio tridimensionale che ne conservano la lunghezza.

### 29.1 Rotazioni geometriche $\mathcal{R}$

Le rotazioni sono operazioni lineari sui vettori che ne conservano la lunghezza. Sappiamo che in spazi vettoriali complessi gli operatori che conservano le norme dei vettori sono gli operatori unitari. Se i vettori hanno solo componenti reali (spazio vettoriale reale), gli operatori unitari sono rappresentati da matrici con elementi reali. La condizione di unitarietà si riduce quindi alla condizione:

$$\mathcal{R}^T \mathcal{R} = I. \quad (29.1)$$

Le matrici che soddisfano a questa condizione si dicono *matrici ortogonali*<sup>6</sup>, e rappresentano *rotazioni*.

### 29.1.1 Gruppo delle rotazioni

Le rotazioni formano un *gruppo*, che è un insieme di oggetti  $g_i$  che soddisfano a tre condizioni:

- 1) esiste una legge (*legge di composizione*  $\circ$ ) che associa a due elementi dell'insieme un terzo elemento appartenente all'insieme:  $g_3 = g_1 \circ g_2$ . Si richiede anche che la composizione  $\circ$  sia *associativa*:  $(g_1 \circ g_2) \circ g_3 = g_1 \circ (g_2 \circ g_3)$ . Se si hanno due rotazioni  $\mathcal{R}_1$  e  $\mathcal{R}_2$ , si ottiene una terza rotazione  $\mathcal{R}_3 = \mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2$  semplicemente eseguendo le rotazioni in successione. La legge di composizione in questo caso è la moltiplicazione tra operatori.
- 2) esiste l'*elemento neutro*  $id$ , definito da  $id \circ g_i = g_i \circ id = g_i$ . Nel caso delle rotazioni l'elemento neutro è l'identità  $I$ .
- 3) nell'insieme esiste l'*inverso*  $g_i^{-1}$  di ogni elemento, definito da  $g_i^{-1} \circ g_i = g_i \circ g_i^{-1} = I$ . Nel caso delle rotazioni l'inverso esiste sempre: se  $\vec{r}' = \mathcal{R}\vec{r}$ , esiste sempre una rotazione inversa  $\mathcal{R}^{-1}$  che trasforma il vettore  $\vec{r}'$  nel vettore  $\vec{r}$ .

Alla terza proprietà corrisponde il fatto che il determinante della matrice che rappresenta una rotazione è diverso da 0. Più precisamente  $\det \mathcal{R}$  può essere solo +1 o -1, come si deduce prendendo il determinante di entrambi i membri della equazione (29.1).

Le matrici di rotazione con determinante +1 formano a loro volta un *sottogruppo* (cioè un sottoinsieme che è sempre un gruppo) del gruppo delle rotazioni. Infatti il prodotto di due matrici che hanno determinante =1 è una matrice sempre con determinante =1. L'identità ha  $\det = 1$ , e l'inverso di una matrice con  $\det = 1$  ha sempre  $\det = 1$ . Questo non è più vero per le matrici con  $\det = -1$ , che allora non formano un sottogruppo.

Il gruppo delle rotazioni in uno spazio euclideo a  $N$  dimensioni viene denotato con  $O(N)$ , e il suo sottogruppo con  $\det = 1$  con  $SO(N)$ . Le rotazioni nello spazio tridimensionale formano quindi il gruppo  $O(3)$ .

Rotazioni diverse in generale *non commutano*. Per esempio immaginiamo di ruotare di 90 gradi un oggetto intorno all'asse  $x$  e poi di 90 gradi intorno all'asse  $y$ . E' immediato controllare che se si inverte l'ordine delle rotazioni si arriva a una posizione finale diversa.

---

<sup>6</sup> nome dovuto al fatto che colonne e righe della matrice sono vettori ortonormali, come si deduce dalla (29.1).

### 29.1.2 Rotazioni intorno a un asse

Si trova facilmente la matrice che rappresenta una rotazione di un angolo  $\varphi$  antiorario intorno all'asse  $z$ . Basta considerare la sua azione sui tre versori di base, ottenendo così le tre colonne della matrice:

$$\mathcal{R}_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (29.2)$$

Le rotazioni intorno a uno stesso asse formano un *sottogruppo abeliano*, cioè un sottogruppo di elementi che commutano tra di loro. Si ha infatti

$$\mathcal{R}_z(\varphi)\mathcal{R}_z(\theta) = \mathcal{R}_z(\varphi + \theta) = \mathcal{R}_z(\theta)\mathcal{R}_z(\varphi) \quad (29.3)$$

**Nota:**  $\mathcal{R}_z^{-1}(\varphi) = \mathcal{R}_z(-\varphi)$ .

### 29.1.3 Rotazioni infinitesime

Quando l'angolo di rotazione è infinitesimo,  $\varphi = \varepsilon$ , la matrice (29.2) diventa al primo ordine in  $\varepsilon$ :

$$\mathcal{R}_z(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 & -\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = I + \varepsilon \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv I + \varepsilon T_z \quad (29.4)$$

dove  $T_z$  viene detto *generatore* delle rotazioni intorno all'asse  $z$ . Similmente si trovano i generatori delle rotazioni intorno agli assi  $x$  e  $y$ :

$$T_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad T_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (29.5)$$

E' immediato verificare che

$$[T_x, T_y] = T_z \quad (29.6)$$

e cicliche.

## 29.2 Rotazioni in meccanica quantistica

### 29.2.1 Rotazioni $R$ sui ket

Se si applica una rotazione  $\mathcal{R}$  a un sistema fisico, le particelle localizzate in  $\vec{r}$  diventano particelle localizzate in  $\mathcal{R}\vec{r}$ . In altre parole lo stato fisico  $|\vec{r}\rangle$  della particella viene trasformato nello stato fisico  $|\mathcal{R}\vec{r}\rangle$ . Questa trasformazione viene realizzata da un operatore  $R$  sullo spazio dei ket, associato alla rotazione geometrica  $\mathcal{R}$ :

$R|\vec{r}\rangle = |\mathcal{R}\vec{r}\rangle$

(29.7)

La linearità di  $\mathcal{R}$  induce la linearità di  $R$ . La relazione di sopra allora *definisce*  $R$ , perché definisce come agisce su tutti i vettori di base  $|\vec{r}\rangle$ .

Possiamo trovare come agisce  $R$  su un ket qualsiasi  $|\psi\rangle$ . Basta espandere  $|\psi\rangle$  sulla base degli autovettori  $|\vec{r}\rangle$  della posizione:

$$|\psi\rangle = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \psi \rangle \quad (29.8)$$

e applicare  $R$ . Per linearità si ottiene

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \psi \rangle = \int d\vec{r} R|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \psi \rangle = \int d\vec{r} |\mathcal{R}\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \psi \rangle \quad (29.9)$$

Con un cambio di variabili  $|\vec{r}'\rangle = |\mathcal{R}\vec{r}\rangle$ , l'ultimo integrale diventa:

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle = \int d\vec{r}' |\vec{r}'\rangle \langle \mathcal{R}^{-1}\vec{r}'| \psi \rangle \quad (29.10)$$

**Nota:** sotto una rotazione  $\mathcal{R}$  il volumetto  $d\vec{r}$  rimane invariato  $\Rightarrow d\vec{r} = d\vec{r}'$ .

Dall'equazione di sopra si ottengono le componenti del vettore ruotato  $|\psi'\rangle$  sulla base  $|\vec{r}\rangle$ , ovvero la funzione d'onda corrispondente:

$$\psi'(\vec{r}) = \langle \mathcal{R}^{-1}\vec{r}| \psi \rangle = \psi(\mathcal{R}^{-1}\vec{r}) \quad (29.11)$$

### 29.2.2 $R$ è unitario

Dalla sua definizione, possiamo aspettarci che  $R$  sia un operatore unitario (porta stati fisici in stati fisici). Per dimostrarlo, basta riscrivere la (29.11) come:

$$\langle \vec{r}| R | \psi \rangle = \langle \vec{r}| \psi' \rangle = \psi'(\vec{r}) = \langle \mathcal{R}^{-1}\vec{r}| \psi \rangle \quad (29.12)$$

che implica (invertendo i fattori nel primo e nell'ultimo prodotto scalare):

$$\langle \psi | R^\dagger | \vec{r} \rangle = \langle \psi | \mathcal{R}^{-1} \vec{r} \rangle \quad (29.13)$$

Questa relazione vale per ogni  $|\psi\rangle$ , e allora si trova come agisce  $R^\dagger$  sulla base  $|\vec{r}\rangle$ :

$$R^\dagger |\vec{r}\rangle = |\mathcal{R}^{-1}\vec{r}\rangle \quad (29.14)$$

da cui segue

$$RR^\dagger = R^\dagger R = I \quad (29.15)$$

### 29.2.3 $R$ è una rappresentazione di $\mathcal{R}$

Al prodotto  $\mathcal{R}_3 = \mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2$  di due rotazioni geometriche corrisponde il prodotto delle rotazioni sui ket  $R_3 = R_1 R_2$ . Infatti si ha:

$$R_3 |\vec{r}\rangle = R_1 R_2 |\vec{r}\rangle = R_1 |\mathcal{R}_2 \vec{r}\rangle = |\mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2 \vec{r}\rangle = |\mathcal{R}_3 \vec{r}\rangle \quad (29.16)$$

Quindi la corrispondenza  $\mathcal{R} \rightarrow R$  conserva la legge di composizione gruppale. In particolare per  $\mathcal{R} = I$  si ha  $R = I$  e a  $\mathcal{R}^{-1}$  si associa  $R^{-1} = R^\dagger$ . Gli operatori di rotazione  $R$  sono allora una *rappresentazione* delle rotazioni geometriche  $\mathcal{R}$ .

### 29.3 Espressione di $R$ in termini del momento angolare

Consideriamo una rotazione infinitesima intorno all'asse  $z$ :

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\mathcal{R}_z^{-1}(\varepsilon)\vec{r}) \quad (29.17)$$

cf. (29.11). La matrice rappresentativa di  $\mathcal{R}_z^{-1}(\varepsilon)$  si ottiene da (29.4) tramite  $\varepsilon \rightarrow -\varepsilon$  e si ha

$$\mathcal{R}_z^{-1}(\varepsilon) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + \varepsilon y \\ y - \varepsilon x \\ z \end{pmatrix} \quad (29.18)$$

e quindi

$$\begin{aligned} \psi'(x, y, z) &= \psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z) = \psi(x, y, z) + \varepsilon y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \varepsilon x \frac{\partial \psi}{\partial y} = \\ &= \psi(x, y, z) - \varepsilon \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, y, z) = (I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z) \psi(x, y, z) \end{aligned} \quad (29.19)$$

ovvero, usando il ket  $|\psi\rangle$  al posto della funzione d'onda  $\psi(x, y, z)$ :

$$|\psi'\rangle = R_z(\varepsilon)|\psi\rangle = (I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z)|\psi\rangle \quad (29.20)$$

Dato che il ket  $|\psi\rangle$  è arbitrario, si ha l'eguaglianza tra operatori:

$$R_z(\varepsilon) = I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \quad (29.21)$$

Per una rotazione infinitesima intorno a un asse arbitrario (con versore  $\vec{u}$ ) si ha:

$$R_u(\varepsilon) = I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \vec{u} \cdot \vec{L} \quad (29.22)$$

Di conseguenza il generatore delle rotazioni intorno a un asse individuato dal versore  $\vec{u}$  è dato dalla componente di  $\vec{L}$  lungo  $\vec{u}$ .

Consideriamo ora rotazioni finite. Componendo una rotazione finita con una infinitesima si ha:

$$R_z(\varphi + \varepsilon) = R_z(\varphi)R_z(\varepsilon) = R_z(\varphi)(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z) \quad (29.23)$$

da cui segue un'equazione per  $R_z(\varphi)$

$$\frac{R_z(\varphi + \varepsilon) - R_z(\varphi)}{\varepsilon} = -\frac{i}{\hbar} \varepsilon R_z(\varphi)L_z \quad (29.24)$$

Non è difficile verificare che

$$R_z(\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi L_z} \quad (29.25)$$

soddisfa all' equazione (29.24). Il primo membro di (29.24), quando  $\varepsilon$  tende a zero, definisce la *derivata dell' operatore*  $R_z(\varphi)$  rispetto al parametro  $\varphi$ .

Questo ragionamento può generalizzarsi a una rotazione intorno a un asse arbitrario (con versore  $\vec{u}$ ):

$$R_u(\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi \vec{u} \cdot \vec{L}} \quad (29.26)$$

**Esercizio:** dimostrare che  $R_z(2\pi)|\psi\rangle = |\psi\rangle$  (espandere  $|\psi\rangle$  su una base di autovettori di  $L_z$ ).

## 29.4 Rotazioni di osservabili

Oltre alla rotazione di un sistema fisico, possiamo considerare la rotazione degli apparati di misura, collegati a osservabili  $A$ . Si definisce  $A'$ , trasformata di  $A$  sotto una rotazione geometrica  $\mathcal{R}$ , l' osservabile misurata dopo una rotazione  $\mathcal{R}$  dell' apparato di misura.

Troviamo un' espressione per  $A'$  in funzione di  $A$  e dell' operatore di rotazione  $R$ . Assumiamo che il sistema si trovi in un autostato  $|a\rangle$  di  $A$ , con autovalore  $a$ . Prima di procedere alla misura, si applica una rotazione  $\mathcal{R}$  contemporaneamente al sistema fisico e all' apparato di misura: le loro posizioni relative rimangono invariate, e una misura dell' osservabile ruotata  $A'$  darà ancora il risultato  $a$ , stesso risultato che avrebbe dato prima della rotazione. Dopo la rotazione lo stato del sistema è

$$|a'\rangle = R|a\rangle \quad (29.27)$$

e per quanto detto sopra, deve essere autovettore di  $A'$  con autovalore  $a$ :

$$A'|a'\rangle = a|a'\rangle \quad (29.28)$$

Sostituendo  $|a'\rangle = R|a\rangle$  in questa equazione, si trova:

$$A'R|a\rangle = aR|a\rangle \Rightarrow R^\dagger A'R|a\rangle = a|a\rangle = A|a\rangle \quad (29.29)$$

e essendo  $|a\rangle$  un qualunque elemento della base degli autovettori di  $A$ :

$$R^\dagger A'R = A \quad (29.30)$$

o equivalentemente

$$A' = RAR^\dagger \quad (29.31)$$

Nel caso di una rotazione infinitesima intorno all' asse  $z$ :

$$A' = (I - \frac{i}{\hbar}\varepsilon L_z) A (I + \frac{i}{\hbar}\varepsilon L_z) = A + \frac{i}{\hbar}\varepsilon[A, L_z] \quad (29.32)$$

al prim' ordine in  $\varepsilon$ . Per una rotazione infinitesima intorno a un asse individuato da  $\vec{u}$  basta sostituire  $\vec{L} \cdot \vec{u}$  a  $L_z$  nella formula di sopra.

### 29.4.1 Osservabili scalari

Si dicono scalari le osservabili invarianti sotto qualunque rotazione. Dalla Sezione precedente deduciamo che una osservabile  $A$  è scalare se e solo se commuta con il momento angolare:

$$[A, \vec{L}] = 0 \quad (29.33)$$

Allora  $A' = A$  per una rotazione infinitesima intorno a un asse arbitrario. Essendo una rotazione finita il prodotto di rotazioni infinitesime,  $A$  è invariante anche sotto rotazioni finite arbitrarie.

### 29.4.2 Osservabili vettoriali

Una osservabile vettoriale  $\vec{A}$  è una tripletta di osservabili  $A_x, A_y, A_z$  che si trasforma sotto rotazioni come l' osservabile  $\vec{R} = X, Y, Z$ . E' facile verificare che:

$$\frac{i}{\hbar}[X, L_x] = 0, \quad \frac{i}{\hbar}[X, L_y] = -Z, \quad \frac{i}{\hbar}[X, L_z] = Y \quad (29.34)$$

$$\frac{i}{\hbar}[Y, L_x] = Z, \quad \frac{i}{\hbar}[Y, L_y] = 0, \quad \frac{i}{\hbar}[Y, L_z] = -X \quad (29.35)$$

$$\frac{i}{\hbar}[Z, L_x] = -Y, \quad \frac{i}{\hbar}[Z, L_y] = X, \quad \frac{i}{\hbar}[Z, L_z] = 0 \quad (29.36)$$

ricordando che  $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$ . Quindi ogni osservabile che ha le stesse regole di commutazione è per definizione un' osservabile vettoriale.

Per esempio,  $\vec{P} = P_x, P_y, P_z$ ,  $\vec{L} = L_x, L_y, L_z$  sono osservabili vettoriali.

Il prodotto scalare di due osservabili vettoriali  $\vec{A} \cdot \vec{B} \equiv A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z$  è un' osservabile scalare. Per esempio  $\vec{L}^2$  è scalare, come già sappiamo, e la dimostrazione per  $\vec{A} \cdot \vec{B}$  è simile. In particolare si hanno le osservabili scalari:

$$\vec{R}^2, \quad \vec{P}^2, \quad \vec{R} \cdot \vec{P} \quad (29.37)$$

L' operatore Hamiltoniano per l' atomo di idrogeno è quindi un'osservabile scalare, contenendo  $\vec{P}^2$  e il modulo del vettore distanza (classicamente  $\sqrt{\vec{r}^2}$ ) nel potenziale Coulombiano.

## 29.5 Invarianza sotto rotazioni e conservazione del momento angolare

Se un sistema fisico, dopo essere stato ruotato, non cambia le sue proprietà e il suo comportamento, allora lo stato fisico ruotato  $R|\psi\rangle$  evolve allo stesso modo dello stato fisico  $|\psi\rangle$ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H|\psi\rangle \quad (29.38)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} R|\psi\rangle = HR|\psi\rangle \quad (29.39)$$

Queste due equazioni implicano (applicando  $R^\dagger$  alla seconda)  $H = R^\dagger H R$ , ovvero

$$[H, R] = 0 \quad \Rightarrow \quad [H, \vec{L}] = 0 \quad (29.40)$$

Quindi l' invarianza di un sistema fisico sotto rotazioni si riflette nell' invarianza del suo Hamiltoniano sotto rotazioni.

Sperimentalmente un sistema fisico isolato (i.e. non soggetto ad alcuna influenza esterna) è invariante sotto rotazioni: non c'è direzione spaziale privilegiata. In altre parole lo spazio risulta essere *isotropo*. Si ha quindi il teorema:

L' Hamiltoniano di un sistema fisico isolato è uno scalare.

La condizione  $[H, \vec{L}] = 0$  può essere letta in un altro modo: il momento angolare  $\vec{L}$  è una costante del moto<sup>7</sup> (cf. Sezione 10.2). Pertanto

Il momento angolare totale di un sistema isolato è una costante del moto.

In generale l' invarianza dell' Hamiltoniano sotto trasformazioni con generatori  $T$  (nel caso delle rotazioni i generatori sono  $\frac{i}{\hbar}L_x, \frac{i}{\hbar}L_y, \frac{i}{\hbar}L_z$ ) implica una legge di conservazione per  $T$ . Così l' invarianza di  $H$  sotto traslazioni spaziali implica la conservazione della quantità di moto totale, e l' invarianza di  $H$  sotto traslazioni temporali implica la conservazione di  $H$  stesso, cioè la conservazione dell' energia totale.

Questa argomentazione è del tutto simile a quella usata in meccanica classica, dove si usano le parentesi di Poisson al posto dei commutatori della meccanica quantistica. Quindi il legame tra *simmetria* del sistema fisico, cioè invarianza sotto trasformazioni generate da  $T$ , e *legge di conservazione* di  $T$ , vale sia in meccanica classica che in meccanica quantistica, fatto non sorprendente se si considera che la meccanica classica può ottersi come limite della meccanica quantistica per  $\hbar \rightarrow 0$ .

---

<sup>7</sup>se il sistema è composto da più particelle, è il momento angolare totale (cioè la somma vettoriale di tutti i momenti angolari delle singole particelle) che genera la rotazione del sistema, agendo su tutte le particelle. E' quindi il momento angolare totale ad essere conservato.

## 30 Quantum bits

## 31 Bibliografia

### A Numeri complessi

### B Formule utili di calcolo vettoriale

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}, \quad (B.1)$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) + \mathbf{B} \times (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) + \mathbf{C} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = 0, \quad (B.2)$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C}), \quad (B.3)$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) &= [(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{D}]\mathbf{C} - [(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C}]\mathbf{D} = \\ &[(\mathbf{C} \times \mathbf{D}) \cdot \mathbf{A}]\mathbf{B} - [(\mathbf{C} \times \mathbf{D}) \cdot \mathbf{B}]\mathbf{A}, \end{aligned} \quad (B.4)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B}), \quad (B.5)$$

$$\nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B}, \quad (B.6)$$

$$\nabla \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{A}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A} - (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B}, \quad (B.7)$$

$$\nabla \cdot (\nabla U) \equiv \Delta U, \quad (B.8)$$

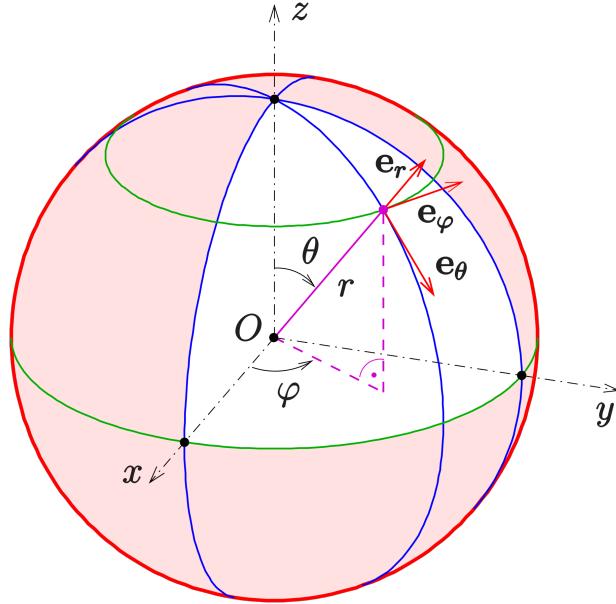
$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}, \quad (B.9)$$

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0, \quad (B.10)$$

$$\nabla \times (\nabla U) = 0 \quad (B.11)$$

## C Normalizzazione di $Y_l^l$

## D Coordinate sferiche



$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad (D.1)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (D.2)$$

$$z = r \cos \theta \quad (D.3)$$

- Gli **spostamenti** del punto dovuto a piccoli incrementi  $dr, d\theta, d\varphi$  sono ortogonali tra di loro, e hanno le direzioni dei tre versori  $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$  nella Figura A.1. Le loro lunghezze sono rispettivamente  $dr, rd\theta, r \sin \theta d\varphi$ . Possiamo quindi scrivere il vettore spostamento come

$$d\mathbf{r} = dr \mathbf{e}_r + r d\theta \mathbf{e}_\theta + r \sin \theta d\varphi \mathbf{e}_\varphi \quad (D.4)$$

Quando gli spostamenti generati dall' incremento delle coordinate sono ortogonali tra loro, le coordinate si dicono *ortogonal*i. Le coordinate sferiche sono quindi un caso particolare di coordinate ortogonali  $q_1, q_2, q_3$  per le quali lo spostamento del punto prende la forma:

$$d\mathbf{r} = H_1 dq_1 \mathbf{e}_1 + H_2 dq_2 \mathbf{e}_2 + H_3 dq_3 \mathbf{e}_3 \quad (D.5)$$

con versori  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  ortogonali. Nel caso delle coordinate sferiche si ha

$$(q_1, q_2, q_3) = (r, \theta, \varphi) \quad (D.6)$$

$$H_1 = 1, \quad H_2 = r, \quad H_3 = r \sin \theta \quad (D.7)$$

- Le **derivate parziali** rispetto alle coordinate sferiche possono esprimersi come combinazioni lineari delle derivate parziali in coordinate cartesiane come segue

$$\begin{pmatrix} \partial/\partial r \\ \partial/\partial\theta \\ \partial/\partial\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \\ r\cos\theta\cos\varphi & r\cos\theta\sin\varphi & -r\sin\theta \\ -r\sin\theta\sin\varphi & r\sin\theta\cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} \quad (\text{D.8})$$

dove la matrice nel membro di destra ha per elementi le derivate delle coordinate cartesiane, date nelle (D.1)-(D.3), rispetto alle coordinate sferiche. Questa matrice è chiamata matrice jacobiana e indicata con il simbolo

$$\left( \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} \right) \quad (\text{D.9})$$

La relazione (D.8) può essere invertita usando l' inverso della matrice jacobiana:

$$\begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi & (\cos\theta\cos\varphi)/r & -\sin\varphi/(r\sin\theta) \\ \sin\theta\sin\varphi & (\cos\theta\sin\varphi)/r & \cos\varphi/(r\sin\theta) \\ \cos\theta & -\sin\theta/r & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial/\partial r \\ \partial/\partial\theta \\ \partial/\partial\varphi \end{pmatrix} \quad (\text{D.10})$$

Con questa relazione possiamo esprimere le componenti del momento angolare in termini delle derivate parziali rispetto a  $r, \theta, \varphi$ , e riprodurre le formule (13.31)-(13.36).

- Il **volume infinitesimo**  $dV$  in coordinate arbitrarie si esprime tramite il determinante della matrice jacobiana. In coordinate ortogonali lo possiamo trovare semplicemente moltiplicando tra di loro le lunghezze dei tre spostamenti ortogonali

$$dV = H_1 H_2 H_3 dq_1 dq_2 dq_3 \quad (\text{D.11})$$

In coordinate sferiche si ha quindi

$$dV = dx dy dz = \det \left( \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} \right) dr d\theta d\varphi = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (\text{D.12})$$

- Il **gradiente**  $\nabla$  in coordinate ortogonali ha per componenti lungo i versori  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  le derivate direzionali lungo questi versori, e cioè:

$$\nabla f = \frac{1}{H_1} \frac{\partial f}{\partial q_1} \mathbf{e}_1 + \frac{1}{H_2} \frac{\partial f}{\partial q_2} \mathbf{e}_2 + \frac{1}{H_3} \frac{\partial f}{\partial q_3} \mathbf{e}_3 \quad (\text{D.13})$$

La presenza dei denominatori  $H_i$  è necessaria perché gli spostamenti infinitesimi sono dati da  $ds_i = H_i dq_i$  e le derivate direzionali sono definite come  $df/ds_i$ .

- La **divergenza** in coordinate ortogonali di un vettore

$$\mathbf{A} = A_{q_1} \mathbf{e}_1 + A_{q_2} \mathbf{e}_2 + A_{q_3} \mathbf{e}_3 \quad (\text{D.14})$$

è data dalla formula

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \frac{1}{H_1 H_2 H_3} \left[ \frac{\partial}{\partial q_1} (H_2 H_3 A_{q_1}) + \frac{\partial}{\partial q_2} (H_3 H_1 A_{q_2}) + \frac{\partial}{\partial q_3} (H_1 H_2 A_{q_3}) \right] \quad (\text{D.15})$$

facilmente dimostrabile col teorema di Gauss (integrale della divergenza di  $\mathbf{A}$  su un volume  $V$  = integrale del flusso di  $\mathbf{A}$  attraverso la superficie che delimita  $V$ ).

- Dalla formula per la divergenza, scegliendo  $\mathbf{A} = \nabla f$ , si trova l' espressione del **Laplaciano** in coordinate ortogonali

$$\Delta f = \frac{1}{H_1 H_2 H_3} \left[ \frac{\partial}{\partial q_1} \left( \frac{H_2 H_3}{H_1} \frac{\partial f}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left( \frac{H_3 H_1}{H_2} \frac{\partial f}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left( \frac{H_1 H_2}{H_3} \frac{\partial f}{\partial q_3} \right) \right] \quad (\text{D.16})$$

che, nel caso di coordinate sferiche prende la forma

$$\begin{aligned} \Delta f &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \sin \theta \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \right) \right] \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

**Nota:** le formule in coordinate ortogonali  $q_i$  si generalizzano immediatamente a un numero arbitrario di dimensioni.