

MECCANICA QUANTISTICA MECCANICA STATISTICA STRUTTURA DELLA MATERIA

Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
Corso di Laurea in Fisica, Curriculum di Astrofisica

MATTEO CHERI

APPUNTI DEL CORSO DI MECCANICA QUANTISTICA E STATISTICA,
STRUTTURA DELLA MATERIA

28 SETTEMBRE 2018

VERSIONE 0.5

MECCANICA QUANTISTICA MECCANICA STATISTICA STRUTTURA DELLA MATERIA

APPUNTI DEL CORSO DI MECCANICA QUANTISTICA E STATISTICA, STRUTTURA DELLA
MATERIA

SCRITTO DA

MATTEO CHERI

*Corso di Laurea in Fisica, Curriculum di Astrofisica
Sapienza Università di Roma*



28 SETTEMBRE 2018

VERSIONE 0.5

Indice

I	Meccanica Quantistica	9
1	Crisi della Fisica Classica	11
1.1	Introduzione	11
1.2	Modelli Atomici	11
1.2.1	Modello di Thomson	11
1.2.2	L'atomo di Rutherford	13
1.2.3	Collasso Radiativo dell'atomo di Rutherford	14
1.2.4	Effetto Fotoelettrico e Bremsstrahlung	14
1.2.5	Atomo di Bohr-Rutherford	14
2	I Fondamenti	17
2.1	Osservabili	17
2.1.1	Postulato di Von Neumann	18
2.2	Operatori Lineari	20
2.2.1	Valore d'aspettazione e deviazione di un'osservabile	20
2.2.2	Commutatore ed Anticommutatore	21
2.3	Principio di indeterminazione di Heisenberg	21
2.4	Postulato di Quantizzazione	22
3	Oscillatore Armonico Quantistico	25
3.1	Normalizzazione degli Autostati dell'Energia dell'OAQ	27
3.2	Teorema del Viriale Quantistico	28
3.2.1	Potenziali Generici	28
3.3	Stati Coerenti dell'Oscillatore Armonico	29
4	Teoria della Rappresentazione	31
4.1	Osservabili in rappresentazione matriciale	31
4.1.1	Trasformazioni Unitarie	32
4.2	Rappresentazione di Schrödinger	33

5	Moto Unidimensionale	35
5.1	Particella Libera	35
5.1.1	Teorema di Degenerazione	36
5.2	Moto Unidimensionale in Potenziali Generici	37
5.2.1	Teorema di Non Degenerazione	39
5.3	Problemi	40
5.3.1	Oscillatore Armonico Lineare	40
5.3.2	Buca di potenziale	43
5.3.3	Buca a Doppia Delta di Dirac	45
5.3.4	Potenziali Generici e Tunneling Quantistico	47
6	Evoluzione Temporale	51
6.1	Costanti del Moto	52
6.2	Limite Classico della Meccanica Quantistica	54
7	Momento Angolare	55
7.1	Autovalori del Momento Angolare	56
7.1.1	Operatori di Rotazione	58
7.2	Momento Angolare Orbitale	58
8	Sistemi 3-Dimensionali	61
8.1	Particella in un Campo Centrale	61
8.2	Separazione delle Variabili	62
8.3	Oscillatore Armonico Quantistico in 3 Dimensioni	64
8.4	Atomi Idrogenoidi	67
9	Teoria delle Perturbazioni	71
9.1	Perturbazioni Indipendenti dal Tempo	71
9.1.1	Perturbazioni al prim'ordine, Approccio Informale	71
9.1.2	Teoria delle Perturbazioni al prim'ordine, Approccio Formale	74
9.1.3	Teoria delle Perturbazioni al second'ordine	75
9.2	Perturbazioni Dipendenti dal Tempo	76
9.2.1	Approccio Informale	76
9.2.2	Approccio Formale	79
9.3	Metodi di Approssimazione	80
9.3.1	Regola d'oro di Fermi	80
9.3.2	Metodo Variazionale	82
10	Sistemi di Più Particelle e Spin	85
10.1	Prodotto Tensoriale di Spazi di Hilbert	85
10.2	Spin	87
10.3	Composizione di Momenti Angulari	91
10.4	Principio di Esclusione di Pauli	92

11	Correzioni Relativistiche	95
11.1	Atomi Idrogenoidi	95
11.2	Interazione con un Campo Elettromagnetico	98
11.2.1	Atomo d'Idrogeno in un Campo Elettromagnetico	99
11.2.2	Atomo in un Campo Magnetico	101
12	Atomi a Più Elettroni	103
12.1	Atomi Alcalini	104
12.1.1	Metodo di Hartree	104
12.1.2	Atomo di Litio	105
12.2	Regole di Selezione	106
12.3	Atomi a Due Elettroni	107
12.3.1	Modello a Particelle Indipendenti	109
12.4	Metodo di Hartree-Fock	111
13	Molecole Biatomiche	115
13.1	Approssimazione di Born-Oppenheimer	116
13.2	Molecola di H_2^+	120
13.3	Regole di Selezione	122
13.3.1	Fluorescenza e Fosforescenza	124
13.4	Spettri Rotazionali	125
13.5	Spettroscopia Raman	126
14	Orbitali Molecolari	129
14.1	LCAO-MO	129
14.1.1	Idrogeno Molecolare	131
II	Meccanica Statistica	135
15	Concetti Fondamentali	137
15.1	Matrice Densità	137
15.1.1	Ensemble	138
15.1.2	Evoluzione Temporale	139
15.2	Teorema del Limite Centrale	140
15.3	Spazio delle Fasi	143
16	Ensemble Microcanonico	145
16.1	Caso Classico	145
16.2	Caso Quantistico	146
16.3	Gas Classico Ideale	147
16.4	Gas di Oscillatori Armonici Quantistici	148
16.5	Temperatura e Pressione	149

17 Ensemble Canonico	153
17.0.1 Gas Classico	153
17.0.2 Gas di Oscillatori Armonici Quantistici	153
17.1 Teorema dell'Equipartizione Canonico	153
18 Ensemble Gran Canonico	155
18.1 Caso Quantistico	155
18.2 Distribuzioni di Bose-Einstein e Fermi-Dirac	155
18.3 Gas di Fotoni	155
A Funzioni Speciali	157
A.1 Armoniche Sferiche	157
B Digressione sulle Basi Tensoriali	161
C Metodo del Punto di Sella	163
D Costanti e Conversioni	165
D.1 Costanti Fondamentali	165
D.2 Fisica Atomica	165

Nota

Questi appunti di Meccanica Quantistica, Meccanica Statistica e Struttura della Materia sono stati presi dal sottoscritto durante le lezioni tenute dal Professor Presilla e Professor Postorino nel secondo semestre dell'A.A.2017/2018.

Essendo una prima versione è molto probabile la presenza di errori ed imprecisioni.

Per qualsiasi commento o precisazione lascio qua la mia mail istituzionale.

cheri.1686219@studenti.uniroma1.it

Parte I

Meccanica Quantistica

1 Crisi della Fisica Classica

1.1 Introduzione

Agli inizi del XX sec. i fisici dell'epoca si sono scontrati con l'elemento ritenuto quello fondamentale della materia, *l'atomo*.

Presto sono state riscontrate delle incongruenze tra la fisica classica e i dati sperimentali. Per ovviare a questo problema, sono stati creati dei modelli fisico-matematici degli atomi.

1.2 Modelli Atomici

1.2.1 Modello di Thomson

Il modello atomico di Thomson considera l'atomo come un «*panettone*», inserendo all'interno di una sfera uniforme carica, protoni (p^+) ed elettroni (e^-).

Studiamo questo modello atomico con l'utilizzo dell'elettromagnetismo classico.

Valutiamo il campo elettrostatico dell'atomo d'Idrogeno nel modello di Thomson.

Sia e la carica fondamentale dell'elettrone ($e = 1.6 \times 10^{-19}C$) ed a il raggio dell'atomo.

Il flusso del campo elettrico \mathbf{E} è

$$\Phi_E(r) = \begin{cases} 4\pi e \frac{r^3}{a^3}; & 0 \leq r < a \\ 4\pi e; & r \geq a \end{cases} \quad (1.1)$$

Sapendo che $\Phi_E(r)$ per un campo in simmetria sferica è

$$\Phi_E(r) = 4\pi r^2 E(r) \quad (1.2)$$

Troviamo che il campo elettrostatico è

$$E(r) = \begin{cases} \frac{er}{a^3}; & 0 \leq r < a \\ \frac{e}{r^2}; & r \geq a \end{cases} \quad (1.3)$$

Poiché E è conservativo, allora $\exists \phi : -\nabla \phi = \mathbf{E}$

$$\frac{d\phi}{dr} = \begin{cases} -\frac{er}{a^3}; & 0 \leq r < a \\ -\frac{e}{r^2}; & r \geq a \end{cases} \quad (1.4)$$

Integrando nell'insieme $[0, r]$

$$\int_0^r \frac{d\phi}{ds} ds = \begin{cases} -\int_0^r \frac{es}{a^3} ds; & 0 \leq r < a \\ -\int_0^r \frac{e}{s^2} ds; & r \geq a \end{cases} \quad (1.5)$$

E, svolgendo gli integrali troviamo che

$$\phi(r) - \phi(0) = \begin{cases} \frac{er^2}{2a^3}; & 0 \leq r < a \\ \frac{e}{r} - \frac{3e}{2a}; & r \geq a \end{cases} \quad (1.6)$$

E poiché $\lim_{r \rightarrow \infty} (\phi(r)) = 0$ troviamo che $\phi(0) = \frac{3e}{2a}$. Infine, il potenziale trovato per l'atomo di Thomson è

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{3e}{2a} - \frac{er^2}{2a^3}; & 0 \leq r < a \\ -\frac{e}{r}; & r \geq a \end{cases} \quad (1.7)$$

Infine troviamo l'energia potenziale del sistema, che sarà data dalla carica totale (con segno) moltiplicata al potenziale scalare

$$U(r) = Q\phi(r) \quad (1.8)$$

e poiché nel nostro sistema la carica totale è quella dell'elettrone

$$U(r) = -e\phi(r) \quad (1.9)$$

L'energia di ionizzazione sarà quindi definita come $U(0)$, che per l'atomo di Idrogeno vale $E_{ion} = -13.6$ eV

Considerando l'energia potenziale di un oscillatore armonico $U(r) = \frac{1}{2}m_e\omega r^2$ (dove m_e è la massa dell'elettrone, $m_e = 10^{-34}$) troviamo quindi che

$$U(r) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega r^2 \\ -e\phi(r) \end{cases} \quad (1.10)$$

e l'Hamiltoniana del sistema sarà

$$\mathcal{H}(p, r) = \begin{cases} \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega r^2 \\ \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2 r^2}{2a^3} \end{cases} \quad (1.11)$$

Risolvendo il sistema nell'incognita ω^2 troviamo che

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{m_e a^3}} \quad (1.12)$$

e quindi, la frequenza ν del sistema è, inserendo i valori di e , m_e , a

$$\nu = 1.2 \times 10^{15} \text{ Hz} \quad (1.13)$$

e di conseguenza, la lunghezza d'onda di emissione dell'atomo di Idrogeno sarà di

$$3 \times 10^3$$

Successivamente, questo modello di atomo è stato falsificato dall'esperimento di Geiger, nel quale una lamina di metallo, circondata da un contatore Geiger, viene bombardata da particelle α emesse da una sorgente poco distante, ed esse vengono deflesse ad angoli incompatibili dalla visione Thomsoniana dell'atomo.

Tale falsificazione ha reso possibile lo sviluppo di modelli d'atomo successivi, come il modello ad orbite classiche e semiclassiche.

1.2.2 L'atomo di Rutherford

L'atomo di Rutherford emerge dall'esperimento di Geiger e dalla falsificazione del modello Thomsoniano, infatti, è capace di spiegare la deflessione delle particelle α tramite l'introduzione di un nucleo atomico con carica positiva, a cui orbitano attorno elettroni di carica negativa.

L'equazione dell'energia totale del sistema, è data tramite il teorema del Viriale applicato al punto $r = a$ come

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{a} = -\frac{e^2}{2a} \quad (1.14)$$

Ricordiamo che il teorema del Viriale ci indica che è valida la relazione

$$\langle E \rangle = 2 \langle U \rangle$$

Utilizzando le relazioni conosciute dalla meccanica classica troviamo le equazioni del moto dell'elettrone

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \omega \times \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (1.15)$$

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \frac{e^2}{a^2} = \frac{m_e v^2}{a} \quad (1.16)$$

e ponendo $E = E_{ion} = -13.6 \text{ eV}$ troviamo che $a \approx 0.5$, quindi $\lambda = 455$

1.2.3 Collasso Radiativo dell'atomo di Rutherford

Un grosso difetto del modello atomico di Rutherford è l'inevitabile instabilità degli atomi, poiché, avendo un sistema di cariche ed un'accelerazione diversa da zero, si dovrebbe avere un'emissione di radiazione di ciclotrone da parte dell'elettrone, che non permetterebbe la conservazione dell'energia totale del sistema.

Questa non conservazione dell'energia porterebbe le orbite degli elettroni a cadere verso il nucleo, distruggendo l'atomo.

È possibile calcolare il tempo necessario all'elettrone per collassare sul nucleo, ed è dell'ordine di 10^{-8} s, non permettendo l'esistenza di atomi nell'universo, cosa ovviamente assurda.

Questo risultato porta ad una profonda crisi nella fisica classica, e alla creazione di una nuova fisica.

1.2.4 Effetto Fotoelettrico e Bremsstrahlung

Nel 1905, Albert Einstein lavorò sull'effetto fotoelettrico, un effetto dei metalli per cui irraggiando un condensatore metallico in un sistema isolato con una sorgente isotropa di fotoni e misurandone l'energia finale con l'utilizzo di un galvanometro, è evidente la presenza di un picco d'energia direttamente proporzionale alla frequenza dei fotoni.

Studiando il sistema con le leggi della fisica classica, ciò è possibile se e solo se la sorgente ha una potenza enorme, cosa non vera nel caso dell'esperimento effettuato da Einstein.

Il risultato ottenuto può essere studiato ponendo $E = h\nu$ ed ipotizzando quindi una «quantizzazione» dell'energia, precedentemente ipotizzata da Planck nel suo studio dell'irraggiamento da parte di un corpo nero.

Ponendo $W = h\nu_0$ come l'energia minima per cui è possibile tale effetto, abbiamo che per $E > W$ si ha un'emissione di elettroni misurabile da parte del metallo, direttamente proporzionale ad E .

La costante h di proporzionalità tra frequenza ed energia è misurabile tramite la regressione lineare dei dati di questo esperimento ed ha valore $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J s, che è appunto la costante di Planck, trovata dal fisico omonimo durante i suoi studi sulla radiazione di corpo nero.

Invertendo l'esperimento e valutando i dati, si ottiene una relazione tra energia e frequenza data da uno spettro limite continuo, e da dei picchi di radiazione detta *radiazione di frenamento*, dal tedesco **Bremsstrahlung**. Queste linee di frenamento sono finite e posizionate a frequenze particolari dello spettro, tutte minori di una frequenza di base ν_0 che è la stessa frequenza trovata nell'esperimento precedente.

1.2.5 Atomo di Bohr-Rutherford

La crisi della fisica classica e lo scoprimento dell'effetto fotoelettrico e del Bremsstrahlung, ha portato il fisico Danese Bohr, a sviluppare un nuovo modello di atomo, ponendo per data la quantizzazione dell'energia.

Tra le ipotesi principali la prima è che, per ogni atomo, esistono stati legati di energia **discreti** detti *bound states*, dove il valore minimo è non nullo e viene indicato con E_0 , chiamato *ground state*.

La seconda ipotesi di Bohr, indica che il sistema non può irraggiare se non tramite un passaggio tra i livelli d'energia.

La frequenza del fotone emesso dal passaggio dal livello n al livello m sarà $\nu_{nm} = \frac{|E_n - E_m|}{h}$ e l'energia, $\Delta E_{nm} = h\nu_{nm}$, dove n, m sono numeri naturali.

L'atomo di Idrogeno di Bohr-Rutherford

Imponendo la quantizzazione dei livelli di energia, abbiamo consecutivamente, la quantizzazione delle orbite degli elettroni intorno al nucleo atomico, poiché $E \propto r$.

Scriviamo l'equazione dell'energia tramite il teorema del Viriale ed otteniamo

$$\frac{1}{2}v = -\frac{Ze^2}{2} \quad (1.17)$$

Le orbite concesse saranno quindi le orbite dove il momento angolare L del sistema è $L \propto \hbar$, dove $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, ergo

$$L = \oint_{\gamma} p \, dq = n\hbar \quad (1.18)$$

Risolvendo il problema come un caso del problema dei due corpi troviamo che, se M è la massa del nucleo e m_e la massa dell'elettrone, la massa ridotta del sistema sarà $\mu_e = \frac{m_e M}{M + m_e}$ e

$$L = \mu_e v_r = n\hbar v \quad (1.19)$$

L'energia sarà

$$E = \frac{\mu_e v^2}{2} - \frac{v}{2} \quad (1.20)$$

Quindi, risolvendo per μ_e e sostituendo nell'equazione, troviamo

$$\frac{n^2 \hbar^2}{2\mu_e r^2} = \frac{Ze^2}{2r} \quad (1.21)$$

Le orbite permesse r_n quindi sono

$$r_n = \frac{m_e n^2 a_B}{Z\mu_e} \quad (1.22)$$

Dove $a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ è il cosiddetto raggio di Bohr.

Infine, l'energia sarà data dall'equazione

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2 m_e}{n^2 \mu_e a_B} \quad (1.23)$$

2 I Fondamenti

1. Tutti gli stati quantistici di un sistema sono rappresentabili come i raggi dei vettori di uno spazio di Hilbert separabile \mathbb{H} .
 - (a) Questi stati vengono indicati in notazione *braket* come $|A\rangle$, con $|A\rangle \in \mathbb{H}$ generico.
 - (b) Lo spazio \mathbb{H} è uno spazio complesso infinito dimensionale.
2. Lo spazio \mathbb{H} è equipaggiato con un prodotto scalare Hermitiano sesquilineare (indichiamo con \bar{a} la coniugazione di un generico numero complesso $a \in \mathbb{C}$).
 - (a) $\exists \langle - | - \rangle : \mathbb{H}^* \times \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{C}$
 - i. $\forall |a\rangle, |b\rangle \in \mathbb{H} \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C} \quad \langle \alpha a | \beta b \rangle = \bar{\alpha} \bar{\beta} \langle a | b \rangle;$
 - ii. $\forall |c\rangle, |d\rangle \in \mathbb{H} \quad \langle a + b | c + d \rangle = \langle a | c \rangle + \langle a | d \rangle + \langle b | c \rangle + \langle b | d \rangle;$
 - iii. $\langle a | b \rangle = \overline{\langle b | a \rangle}$
3. Poiché \mathbb{H} è chiuso per la somma di vettori, è possibile creare un nuovo stato quantistico come composizione lineare di due stati distinti

2.1 Osservabili

Le osservabili di un sistema quantistico sono definite come le quantità «*misurate*» su uno stato quantistico.

Sia ξ un osservabile e $|A\rangle \in \mathbb{H}$, l'azione di ξ su $|A\rangle$ produce una serie di risultati, che chiameremo «*autovalori*» di ξ ed indicheremo con ξ_i .

Per mantenere il significato fisico del concetto di misura, l'osservabile ξ dovrà avere tutti gli autovalori reali.

Dato questo possiamo scrivere l'equazione agli autovalori di ξ come

$$\xi |A\rangle = \xi_i |\xi_i\rangle \tag{2.1}$$

Dove abbiamo indicato l'autovettore di ξ come $|\xi_i\rangle$. Questi autovettori vengono comunemente chiamati anche come *autoket*.

Nel caso generale, dove l'operatore ξ potrebbe essere degenere, è possibile che ad un

singolo autovalore corrispondano più autovettori.

L'equazione agli autovalori diventerà, per un autovalore $\xi_{(j)}$ degenerare $g_{(j)}$ volte

$$\xi |A\rangle = \xi_{(j)} |\xi_{(j)}^{k_j}\rangle \quad k_{(j)} = 1, \dots, g_{(j)} \in \mathbb{N} \quad (2.2)$$

2.1.1 Postulato di Von Neumann

Poiché la degenerazione dell'autovettore ξ_j genera un sottospazio di \mathbb{H} , \mathbb{H}_j (detto autospazio), è possibile riscrivere ogni stato generico $|A\rangle \in \mathbb{H}$ con una proiezione. Il postulato di Von Neumann ci indica che la probabilità di collasso dello stato $|A\rangle$ nell'autostato $|\xi_j\rangle$ come la proiezione di $|A\rangle$ nell'autospazio generato da $\text{span}\{|\xi_j\rangle\}$ normalizzato ad 1

$$|A\rangle = \hat{\pi}_{\mathbb{H}_j} |\xi_{(j)}^{k_j}\rangle \quad (2.3)$$

Definiamo la probabilità di misura o di «*collasso della misura*» da $|A\rangle$ a $|\xi_j\rangle$ come

$$|\langle \xi_j | A \rangle|^2 = \langle A | \xi_j \rangle \langle \xi_j | A \rangle \quad (2.4)$$

$$\langle A | \xi_j \rangle \langle \xi_j | A \rangle = \langle A | \hat{\pi}_{\mathcal{H}_j} | A \rangle \quad (2.5)$$

dove abbiamo definito

$$\hat{\pi}_{\mathbb{H}_j} = |\xi_j\rangle \langle \xi_j| \quad (2.6)$$

Normalizzando il tutto otteniamo infine il postulato di Von Neumann

$$P(|A\rangle \rightarrow |\xi_j\rangle) = \frac{\langle A | \xi_j \rangle \langle \xi_j | A \rangle}{\langle A | A \rangle \langle \xi_j | \xi_j \rangle} \in [0, 1] \quad (2.7)$$

Postulato di Von Neumann

Siano ξ_i autovalori di ξ non degeneri con $i = 1, 2, 3$.

Siano $|\xi_i\rangle$ gli autovettori associati nello spazio di Hilbert 3-dimensionale $\mathbb{H}' \subset \mathbb{H}$, con $\langle \xi_i | \xi_i \rangle = \delta_{ij}$.

L'equazione agli autovalori di ξ sarà

$$\begin{cases} \xi |\xi_1\rangle = \xi_1 |\xi_1\rangle \\ \xi |\xi_2\rangle = \xi_2 |\xi_2\rangle \\ \xi |\xi_3\rangle = \xi_3 |\xi_3\rangle \end{cases} \quad (2.8)$$

Poiché siamo interessati a creare una BON di \mathbb{H} , è necessario che l'insieme $|\xi_i\rangle$ sia completo.

Dimostrazione

Assumiamo che l'insieme $|\xi_i\rangle$ non sia chiuso per un $|A\rangle \in \mathcal{H}$.

Ponendo $\langle A | A \rangle = 1$, questo implica che

$$\langle A | A \rangle > \sum_i |\langle \xi_i | A \rangle|^2 = \sum_i p_i > 1 \quad (2.9)$$

Il che è assurdo per definizione di probabilità. Da qui risulta che $|\xi_i\rangle$ è una BON completa di \mathbb{H}' , cioè

$$\text{span}(|\xi_i\rangle_{i=1,2,3}) = \mathbb{H}', \quad \langle \xi_i | \xi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

Data la BON di autovettori di ξ , è allora possibile esprimere $|A\rangle$ in serie di Fourier di $|\xi_i\rangle$

$$|A\rangle = \sum_i a_i |\xi_i\rangle \quad a_i = \langle \xi_i | A \rangle \quad (2.11)$$

$$|A\rangle = \sum_i |\xi_i\rangle \langle \xi_i | A \rangle = \delta_{ij} |A\rangle \quad (2.12)$$

Siano ora gli $\xi_{(i)}$ autovalori degeneri, con degenerazione $g_i \in \mathbb{N}$

$$\xi |A\rangle = \xi_{(i)} |\xi_{(i)}^{k_i}\rangle, \quad k_i = 1, \dots, g_i \in \mathbb{N} \quad (2.13)$$

Dalla teoria spettrale finito dimensionale sappiamo che $\text{span}(|\xi_{(i)}^{k_i}\rangle) = \mathbb{H}_i$, dove $\mathbb{H}_i \subset \mathbb{H}$ e $i \in \mathbb{N}$ e, generalmente, che $\langle \xi_{(i)}^{k_i} | \xi_{(i)}^{k_i} \rangle \neq \delta_{ij}$, con \mathbb{H}_i chiuso.

Poiché i sottospazi considerati sono chiusi, è possibile utilizzare l'algoritmo di Graham-Smith per ortogonalizzare (ortonormalizzare) l'insieme di autovettori di $|\xi_{(i)}^{k_i}\rangle$, generando una BOG (BON) di autovettori *non unica* in \mathbb{H}_i .

Data la non unicità della base, è quindi possibile scegliere una *qualsiasi* base del sottospazio \mathbb{H}_i come base di autovettori di ξ .

Riassumendo:

$$\xi_i \text{ non degeneri} \rightarrow \exists! (|\xi_i\rangle_i) \subset \mathbb{H} \quad \text{BON} \quad (2.14)$$

$$\xi_i \text{ degeneri} \rightarrow \exists (|\xi_{(i)}^{k_i}\rangle) \subset \mathbb{H}_i \subset \mathbb{H} \quad (2.15)$$

Quindi, infine il **Postulato di Von Neumann** diventa.

$|A\rangle \in \mathbb{H}$ con \mathbb{H} separabile, $\mathbb{H}_i \subset \mathbb{H}$ autospazio di ξ , denso in \mathbb{H}

$(|\xi_{(i)}^{k_i}\rangle) \subset \mathbb{H}_i$ BON, con $\dim(\mathbb{H}_i) = g_i$

$$\hat{\pi}_{\mathcal{H}_i} |A\rangle = \sum_i a_{k_i}^{(i)} |\xi_{(i)}^{k_i}\rangle, \quad \hat{\pi}_{\mathcal{H}_i} = |\xi_{(i)}^{k_i}\rangle \langle \xi_{(i)}^{k_i}|.$$

La probabilità del collasso da $|A\rangle$ a $\hat{\pi}_{\mathcal{H}_i} |A\rangle$ è data da (ponendo $\langle A | A \rangle = 1$, e utilizzando le proprietà delle proiezioni)

$$\frac{|\langle A | \hat{\pi}_{\mathcal{H}_i} |A\rangle|^2}{\langle A | A \rangle \langle A | \hat{\pi}_{\mathcal{H}_i}^\dagger \hat{\pi}_{\mathcal{H}_i} |A\rangle} = \frac{|\sum_i \sum_{k_i} \sum_{l_i} \bar{a}_i^{k_i} \langle \xi_i^{k_i} | \xi_i^{l_i} \rangle a_i^{l_i}|^2}{\langle A | \hat{\pi}_{\mathcal{H}_i}^\dagger \hat{\pi}_{\mathcal{H}_i} |A\rangle} = \sum_{k_i=1}^{g_i} |a_i^{k_i}|^2 \quad (2.16)$$

2.2 Operatori Lineari

Un *operatore lineare* su \mathbb{H} è un endomorfismo lineare della tipologia

$$\hat{\eta} : \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H} \quad (2.17)$$

se $\hat{\eta}$ è limitato (*bounded*).

Nel caso che $\hat{\eta}$ sia un operatore non limitato (*unbounded*), definiamo un sottoinsieme limitato $\mathcal{D}_\eta \subset \mathbb{H}$, il dominio ed il codominio di $\hat{\eta}$ saranno

$$\hat{\eta} : \mathcal{D}_\eta \rightarrow \mathcal{D}_\eta \quad (2.18)$$

per definizione di operatore lineare abbiamo

$$\begin{aligned} \forall \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \quad |A\rangle, |B\rangle \in \mathbb{H} \\ \hat{\eta}(\alpha |A\rangle + \beta |B\rangle) = \alpha \hat{\eta} |A\rangle + \beta \hat{\eta} |B\rangle \end{aligned} \quad (2.19)$$

Si definisce l'operatore aggiunto come $\hat{\eta}^\dagger$

$$\hat{\eta}^\dagger = \left(\bar{\hat{\eta}}\right)^T \quad (2.20)$$

L'osservabile in meccanica quantistica è definita come un operatore autoaggiunto, cioè un operatore per cui vale

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

2.2.1 Valore d'aspettazione e deviazione di un'osservabile

Un'osservabile è un operatore lineare autoaggiunto $\hat{\eta} = \hat{\eta}^\dagger$.

Definiamo il suo valore d'aspettazione come

$$\langle \hat{\eta} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_i N_i = \sum_i \xi_i p_i \quad p_i = \frac{N_i}{N} \quad (2.21)$$

Per Von Neumann abbiamo che per uno stato $|A\rangle$ normalizzato, $p_i = \langle A | \hat{\pi} | A \rangle$ con $\hat{\pi}$ il proiettore nella base di autovettori di $\hat{\eta}$

$$\langle \hat{\eta} \rangle = \sum_i \xi_i \langle A | \hat{\pi} | A \rangle \quad (2.22)$$

definendo $\hat{\xi} = \xi_i |\xi_i\rangle\langle\xi_i|$ otteniamo

$$\langle \hat{\xi} \rangle = \langle A | \hat{\xi} | A \rangle \quad (2.23)$$

data l'arbitrarietà di $\hat{\xi}$ la formula ha valenza generale.

La varianza dell'operatore $\hat{\xi}$ viene definita naturalmente come

$$Var(\hat{\xi}) = \sqrt{\langle A | \hat{\xi}^2 | A \rangle - \left(\langle A | \hat{\xi} | A \rangle\right)^2} \quad (2.24)$$

2.2.2 Commutatore ed Anticommutatore

Siano ξ, η due osservabili

ξ, η sono dette osservabili compatibili se esiste una BON di autovalori comune.

Definizione

dati due operatori a, b su \mathbb{H} definisco il commutatore

$$[a, b] = ab - ba \quad (2.25)$$

e l'anticommutatore

$$[a, b]_+ = ab + ba \quad (2.26)$$

Proprietà del Commutatore

1. Antihermitianità: $[a, b] = -[a, b]^\dagger = [a, b]^\dagger$
2. Bilinearità: $[\alpha(a + c), \beta(b + d)] = \alpha\beta([a, b] + [a, d] + [c, b] + [c, d])$

Teorema

se $[a, b] = 0$ (quindi a, b commutano), allora esiste una BON comune di autovettori

Dimostrazione

1. a, b compatibili $\rightarrow [a, b] = 0$
Sia $|D\rangle \in \mathcal{H}$ $|D\rangle \neq 0$, $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$

$$\begin{cases} a|D\rangle = \alpha|D\rangle \\ b|D\rangle = \beta|D\rangle \end{cases} \quad (2.27)$$

$$[a, b]|D\rangle = (ab - ba)|D\rangle = (\alpha\beta - \beta\alpha)|D\rangle = 0 \quad (2.28)$$

2. $[a, b] = 0 \rightarrow a, b$ compatibili

$$[a, b]|D\rangle = |0\rangle \quad |D\rangle \neq |0\rangle \quad (2.29)$$

$$a|D\rangle = \alpha|D\rangle \rightarrow ba|D\rangle = b\alpha|D\rangle = \alpha b|D\rangle = \alpha\beta|D\rangle \quad (2.30)$$

□

2.3 Principio di indeterminazione di Heisenberg

Siano a, b due osservabili, e σ_a, σ_b gli scarti quadratici medi delle osservabili.

Definiamo un operatore ed il suo aggiunto in funzione di a, b , con $x \in \mathbb{R}$

$$\begin{aligned} \alpha &= a + ix b \\ \alpha^\dagger &= a - ix b \end{aligned} \quad (2.31)$$

Sia $|s\rangle \in \mathcal{H}$ uno generico stato tale che $\langle s|s\rangle = 1$.

Calcoliamo la media di $|\alpha|^2$ in $|s\rangle$ e applichiamo la disuguaglianza CSB

$$\langle s|\alpha^\dagger\alpha|s\rangle \geq \langle s|\alpha^\dagger|s\rangle \langle s|\alpha|s\rangle \quad (2.32)$$

Ma, poiché

$$\alpha\alpha^\dagger = a^2 + x^2b^2 + ix[a, b] \quad (2.33)$$

Possiamo sostituirlo all'interno dell'espressione precedente ed ottenere

$$\langle s|(a^2 + x^2b^2 + ix[a, b])|s\rangle \geq \langle s|(a - ixb)|s\rangle \langle s|(a + ixb)|s\rangle \quad (2.34)$$

Poiché $\langle s|a^2|s\rangle = \langle a^2\rangle$ otteniamo

$$\langle a^2\rangle + x^2\langle b^2\rangle + ix\langle [a, b]\rangle \geq \langle a\rangle^2 + x^2\langle b\rangle^2 \quad (2.35)$$

Spostando i termini ed indicando $\sigma_a^2 = \langle a^2\rangle - \langle a\rangle^2$ troviamo che

$$\sigma_a^2 + x^2\sigma_b^2 + ix\langle [a, b]\rangle \geq 0 \quad (2.36)$$

Il quale discriminante dev'essere minore di zero

$$\langle ix[a, b]\rangle^2 - 4\sigma_a^2\sigma_b^2 \leq 0 \quad (2.37)$$

Risistemando l'equazione otteniamo il principio di indeterminazione generalizzato per due osservabili

$$\sigma_a^2\sigma_b^2 \geq \frac{1}{4}\langle ix[a, b]\rangle^2 \quad (2.38)$$

Sostituendo ad a, b gli operatori q, p ed utilizzando la regola di quantizzazione $[q, p] = i\hbar$ otteniamo il principio di indeterminazione di Heisenberg, che ci indica che non è possibile conoscere momento e posizione di una particella contemporaneamente con infinita precisione ($\sigma = 0$)

$$\sigma_a\sigma_b \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.39)$$

2.4 Postulato di Quantizzazione

Siano p, q le variabili classiche coniugate.

Per definizione di parentesi di Poisson definisco

$$\begin{cases} \{q_i, q_j\} = 0 \\ \{p_i, p_j\} = 0 \\ \{q_i, p_j\} = \delta_{ij} \end{cases} \quad (2.40)$$

Nel caso quantistico abbiamo

$$\begin{cases} [q_i, q_j] = 0 \\ [p_i, p_j] = 0 \\ [q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \end{cases} \quad (2.41)$$

Per due variabili classiche coniugate (a, b) la quantizzazione può essere data dalla simmetrizzazione dell'Hamiltoniana del sistema o dalla quantizzazione delle Parentesi di Poisson, tramite la relazione

$$[a, b] = i\hbar\{a, b\} \quad (2.42)$$

3 Oscillatore Armonico Quantistico

Sia l'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico quantistico

$$\mathcal{H}(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \quad (3.1)$$

Dove \mathcal{H}, p, q sono autoaggiunti

$$\begin{cases} \mathcal{H} = \mathcal{H}^\dagger \\ p = p^\dagger \\ q = q^\dagger \end{cases} \quad (3.2)$$

L'equazione agli autovalori di \mathcal{H} è

$$\mathcal{H} |E\rangle = E |E\rangle \quad (3.3)$$

Poiché $\mathcal{H} = \mathcal{H}^\dagger \rightarrow E_n \in \mathbb{R}, E_n > 0 \forall n \in \mathbb{N}$ Dal principio di indeterminazione di Heisenberg otteniamo che

$$\mathcal{H} |E\rangle = \hbar\omega |E\rangle \quad (3.4)$$

È possibile definire un operatore η detto «operatore di distruzione» ed il suo aggiunto η^\dagger detto «operatore di creazione»

$$\begin{cases} \eta = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (p - im\omega q) \\ \eta^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (p + im\omega q) \end{cases} \quad (3.5)$$

È possibile invertire la relazione ed esprimere p, q in funzione di η, η^\dagger

$$\begin{cases} p = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\eta^\dagger + \eta) \\ q = -i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\eta^\dagger - \eta) \end{cases} \quad (3.6)$$

Svolgendo il commutatore tra η ed η^\dagger utilizzando i postulati di quantizzazione per q, p , otteniamo

$$[\eta, \eta^\dagger] = \frac{1}{2m\hbar\omega} (-2im\omega[q, p]) = 1 \quad (3.7)$$

Analogamente, per la proprietà di antisimmetria del commutatore

$$[\eta^\dagger, \eta] = -1 \quad (3.8)$$

ma

$$\eta\eta^\dagger = \frac{1}{2m\hbar\omega}(p + im\omega q)(p - im\omega q) = \frac{1}{2m\hbar\omega}(p^2 + m^2\omega^2 q^2 + im\omega[q, p]) \quad (3.9)$$

quindi

$$\eta\eta^\dagger = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\mathcal{H} + \frac{1}{2}\hbar\omega\right) \quad (3.10)$$

Ed analogamente, per la proprietà di antisimmetria del commutatore, troviamo che

$$\eta^\dagger\eta = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\mathcal{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega\right) \quad (3.11)$$

I La nostra Hamiltoniana sarà quindi esprimibile utilizzando gli operatori η

$$\mathcal{H} = \hbar\omega\left(\eta^\dagger\eta + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\eta\eta^\dagger - \frac{1}{2}\right) \quad (3.12)$$

Calcoliamo l'effetto di degli operatori η sui livelli di energia dati dall'equazione agli autovalori di \mathcal{H}

$$\mathcal{H}|E\rangle = E|E\rangle \quad (3.13)$$

commutatori tra η ed \mathcal{H} sono

$$[\mathcal{H}, \eta] = \hbar\omega[\eta\eta^\dagger, \eta] = \hbar\omega\eta[\eta^\dagger, \eta] + \hbar\omega[\eta, \eta]\eta^\dagger = -\hbar\omega\eta$$

$$[\mathcal{H}, \eta^\dagger] = \hbar\omega[\eta\eta^\dagger, \eta^\dagger] = \hbar\omega\eta[\eta^\dagger, \eta^\dagger] + \hbar\omega[\eta, \eta^\dagger]\eta^\dagger = \hbar\omega\eta^\dagger$$

Quindi

$$\mathcal{H}\eta|E\rangle = (\eta\mathcal{H} + [\mathcal{H}, \eta])|E\rangle = (\eta\mathcal{H} - \hbar\omega\eta)|E\rangle = (E - \hbar\omega)\eta|E\rangle$$

$$\mathcal{H}\eta^\dagger|E\rangle = (\eta^\dagger\mathcal{H} + [\mathcal{H}, \eta^\dagger])|E\rangle = (\eta^\dagger\mathcal{H} + \hbar\omega\eta^\dagger)|E\rangle = (E + \hbar\omega)\eta^\dagger|E\rangle$$

Da cui si deduce che, l'operatore η abbassa l'energia totale del sistema di 1 quanto, e l'operatore η^\dagger innalza l'energia totale del sistema di 1 «quanto».

Per iterazione, risulta ovvio che

$$\eta^n|E\rangle = (E - n\hbar\omega)\eta^n|E\rangle \quad (3.14)$$

$$\eta^{\dagger n}|E\rangle = (E + n\hbar\omega)\eta^{\dagger n}|E\rangle \quad (3.15)$$

L'energia del sistema è quantizzata.

Indicando con $|n\rangle$ l'autostato del livello di energia n-esimo troviamo che, poiché non possono esistere energie definite negative nel sistema, che

$$\eta|0\rangle = 0 \quad (3.16)$$

Quindi

$$0 = \|\eta|0\rangle\|^2 = \langle 0|\eta^\dagger\eta|0\rangle = \frac{1}{\hbar\omega} \langle 0|\left(\mathcal{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)|0\rangle = E_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega = 0 \quad (3.17)$$

Quindi, allo «*stato di vuoto*» $|0\rangle$ è associato l'autovalore $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, che è il livello di minima energia possibile.

3.1 Normalizzazione degli Autostati dell'Energia dell'OAQ

Notando l'azione di abbassamento di η e di innalzamento della sua controparte η^\dagger e definendo $\langle 0|0\rangle = 1$ possiamo trovare la costante di normalizzazione dei livelli energetici dell'oscillatore armonico quantistico.

Sapendo che

$$\eta^{\dagger n}|0\rangle = \lambda|n\rangle \quad (3.18)$$

E che

$$\begin{aligned} \|\eta^{\dagger n}|0\rangle\|^2 &= \|\lambda|n\rangle\|^2 = 1 \\ \frac{1}{|\lambda|^2} \|\eta^{\dagger n}|0\rangle\|^2 &= \| |n\rangle \|^2 = 1 \end{aligned}$$

Allora

$$\begin{aligned} \langle 0|\eta^n\eta^{\dagger n}|0\rangle &= |\lambda|^2 \langle n|n\rangle \\ \langle 0|\eta^{n-1}\eta\eta^{\dagger n}|0\rangle &= \langle 0|\eta^{n-1}[\eta, \eta^{\dagger n}]|0\rangle \end{aligned}$$

Dove è possibile calcolare il commutatore nell'espressione, e ha valore

$$\begin{aligned} [\eta, \eta^{\dagger n}] &= n(\eta^{\dagger n-1}) \\ n\langle 0|\eta^{n-1}\eta^{\dagger n-1}|0\rangle &= |\lambda|^2 \langle n-1|n-1\rangle \end{aligned}$$

Ed iterando

$$\langle 0|\eta^n\eta^{\dagger n}|0\rangle = n! \langle 0|0\rangle$$

Quindi, la normalizzazione dell'n-esimo autostato dell'energia sarà data da

$$\eta^{\dagger n}|0\rangle = \sqrt{n!}|n\rangle \quad (3.19)$$

Dall'espressione (3.28) notiamo che

$$\eta|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (3.20)$$

Ed analogamente

$$\eta^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (3.21)$$

3.2 Teorema del Viriale Quantistico

Il teorema del viriale classico, detto anche teorema dell'equipartizione dell'energia, ci indica che per un sistema la cui energia è conservata, abbiamo

$$\begin{cases} \langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle \\ \langle T \rangle = \langle U \rangle \end{cases} \quad (3.22)$$

E di conseguenza

$$\langle E \rangle = 2 \langle T \rangle \quad (3.23)$$

Calcoliamo il commutatore tra \mathcal{H} , pq

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}, pq] &= \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}, pq \right] \\ \frac{1}{2m} [p^2, pq] + \frac{m\omega^2}{2} [q^2, pq] &= 2i\hbar \left(\frac{m\omega^2 q^2}{2} - \frac{p^2}{2m} \right) \\ [\mathcal{H}, pq] &= 2i\hbar (U - T) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Quindi,

$$\langle E | [\mathcal{H}, pq] | E \rangle = \langle E | \mathcal{H}pq | E \rangle - \langle E | pq\mathcal{H} | E \rangle = 0 \quad (3.25)$$

Il teorema del viriale quantistico può essere usato per calcolare la varianza di p e q , effettuando i calcoli otteniamo che

$$\begin{aligned} Var(q) &= \langle n | q^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1) \\ Var(p) &= \langle n | p^2 | n \rangle = \frac{m\hbar\omega}{2} (2n + 1) \end{aligned}$$

La deviazione standard, per definizione è data da $\sigma_- = \sqrt{Var(-)}$, e moltiplicando σ_q e σ_p otteniamo il principio di indeterminazione di Heisenberg per lo stato energetico n-esimo

$$\sigma_q \sigma_p = \frac{\hbar}{2} (2n + 1) \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.26)$$

3.2.1 Potenziali Generici

Il teorema del viriale quantistico può essere applicato ad un qualsiasi potenziale $U(q)$ usando la regola di quantizzazione delle parentesi di Poisson, data da

$$[a, b] = i\hbar \{a, b\}_{PB}$$

. L'Hamiltoniana di una particella in un potenziale generico sarà

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + U(q) \quad (3.27)$$

Per ritrovare il teorema del viriale calcoliamo il commutatore $[\mathcal{H}, pq]$, che sarà

$$[\mathcal{H}, pq] = q[\mathcal{H}, p] + [\mathcal{H}, q]p \quad (3.28)$$

Per calcolare il valore di questi commutatori, usiamo la regola di quantizzazione delle parentesi di Poisson nelle coordinate canoniche

$$[a, b] = i\hbar\{a, b\}$$

Le parentesi di Poisson quindi saranno

$$\{\mathcal{H}, q\} = -\frac{p}{m}$$

$$\{\mathcal{H}, p\} = -\frac{\partial V}{\partial q}$$

Sostituendo nell'espressione precedente troviamo che

$$[\mathcal{H}, qp] = i\hbar \left(q \frac{\partial V}{\partial q} - \frac{p^2}{m} \right) = i\hbar \left(q \frac{\partial V}{\partial q} - 2T \right)$$

Quindi

$$\langle E | [\mathcal{H}, pq] | E \rangle = \langle E | \left(q \frac{\partial V}{\partial q} - 2T \right) | E \rangle \quad (3.29)$$

Ma

$$\langle E | [\mathcal{H}, pq] | E \rangle = -E \langle E | qp | E \rangle = 0$$

Quindi

$$\langle E | \left(q \frac{\partial V}{\partial q} - 2T \right) | E \rangle = \langle E | q \frac{\partial V}{\partial q} | E \rangle - 2 \langle E | T | E \rangle = 0$$

Che da una generalizzazione del teorema del viriale quantistico

$$2 \langle T \rangle = \left\langle q \frac{\partial V}{\partial q} \right\rangle \quad (3.30)$$

3.3 Stati Coerenti dell'Oscillatore Armonico

Gli stati coerenti dell'oscillatore armonico sono rappresentati dagli autovettori dell'operatore di distruzione η .

$$\eta |s\rangle = s |s\rangle \quad (3.31)$$

Esprimendo $|s\rangle$ in serie di Fourier sulla base degli autostati di energia otteniamo

$$|s\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad c_n = \langle n | s \rangle \quad (3.32)$$

E l'equazione agli autovalori diventa

$$\eta \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \eta |n\rangle \quad (3.33)$$

Ma $\eta |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$, quindi, sostituendo nella somma e rinominando gli indici in $k = n - 1$

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_{k+1} \sqrt{k+1} |k\rangle = s \sum_{k=0}^{\infty} c_{k+1} |k\rangle \quad (3.34)$$

Dall'uguaglianza troviamo la formula

$$c_{k+1} = \frac{s c_k}{\sqrt{k+1}} \quad (3.35)$$

E per ricorrenza si ottiene

$$\begin{aligned} c_n &= \frac{s^n}{\sqrt{n!}} c_0 \\ |s\rangle &= c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

Imponendo la condizione di normalizzazione su $|s\rangle$ si ottiene

$$\langle s|s\rangle = |c_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|s|^2 n}{n!} = 1$$

$$|c_0|^2 e^{|s|^2} = 1$$

$$c_0 = e^{-\frac{|s|^2}{2}}$$

4 Teoria della Rappresentazione

Sia \mathcal{H} uno spazio di Hilbert e $\{|e_n\rangle\}_n$ una BON in \mathbb{H}

$$\langle e_i | e_k \rangle = \delta_{ik} \quad (4.1)$$

$$\sum_n |e_n\rangle \langle e_n| = \mathbb{1}$$

Allora, $\forall |A\rangle \in \mathbb{H}$

$$|A\rangle = \mathbb{1} |A\rangle = \sum_n |e_n\rangle \langle e_n | A \rangle = \sum_n a_n |e_n\rangle \quad (4.2)$$

È evidente che l'applicazione $|-\rangle \langle e_n| A$ è un isomorfismo tra \mathbb{H} ed l_2 .

L'azione di un operatore ρ su un vettore nello spazio l_2 allora sarà data dalla proiezione di $|A\rangle, |B\rangle$ nella base e_n

$$\begin{aligned} \rho |A\rangle &= |B\rangle \\ \langle e_n | \rho |A\rangle &= \langle e_n | B \rangle \end{aligned}$$

Quindi

$$b_n = \langle e_n | \rho \sum_j |e_j\rangle \langle e_j | A \rangle$$

Per comodità di notazione, indicheremo con $\rho_{nj} = \langle e_n | \rho | e_j \rangle$ gli elementi di matrice di ρ , che ora è definito come un endomorfismo di l_2

Nella nuova rappresentazione matriciale, la moltiplicazione tra operatori si riduce alla moltiplicazione matriciale.

4.1 Osservabili in rappresentazione matriciale

Per la definizione di osservabile come operatore autoaggiunto, in rappresentazione matriciale si avrà che, per un osservabile a

$$a_{ij} = \overline{a_{ji}}$$

Teorema

Sia $\{|\xi_n\rangle\}_n$ una BON in \mathbb{H} e ξ ed η due osservabili. Se ξ, η sono compatibili ed $\{|\xi_n\rangle\}_n$

una BON di autovettori di ξ , in generale degeneri, allora la η è rappresentabile come una matrice a blocchi

Esempio:

Sia $\{|\xi_n\rangle\}_n$ una BON di autovettori di ξ , associate ad una lista di autovalori ξ_n degeneri, allora

$$\eta_{ij} = \langle \xi_i | \eta | \xi_j \rangle$$

Per l'ortonormalità tra autovettori associati ad autovalori diversi otteniamo che η_{ij} sarà una matrice a blocchi.

Supponendo l'autovalore ξ_1 degenerare 3 volte, ξ_2 non degenerare e ξ_3 degenerare due volte otteniamo che

$$\eta_{ij} = \begin{pmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} & \eta_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \eta_{21} & \eta_{22} & \eta_{23} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \eta_{31} & \eta_{32} & \eta_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \eta_{44} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta_{55} & \eta_{56} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta_{65} & \eta_{66} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

4.1.1 Trasformazioni Unitarie

Siano $\{|e_n\rangle\}_n$, $\{|\tilde{e}_n\rangle\}_n$ due BON in \mathbb{H} . È possibile definire un operatore di cambio di base nel modo seguente

$$U |e_n\rangle = |\tilde{e}_n\rangle$$

Quindi, $\forall |A\rangle \in \mathbb{H}$

$$U |A\rangle = \sum_k a_k U |e_k\rangle = \sum_k a_k |\tilde{e}_k\rangle \quad (4.3)$$

Siccome

$$\delta_{ij} = \langle \tilde{e}_i | \tilde{e}_j \rangle = \langle e_i | U^\dagger U | e_j \rangle$$

Otteniamo che U deve soddisfare la relazione $U^\dagger U = U \mathbb{1} U^\dagger = U U^\dagger = \mathbb{1}$, che implica $U^\dagger = U^{-1}$. Un operatore con tali caratteristiche è detto *unitario*.

Teorema di Von Neumann

Le trasformazioni unitarie conservano la quantizzazione

Dimostrazione

prendiamo le regole di quantizzazione canonica e applichiamo una trasformazione unitaria su q_i, p_i

$$\begin{cases} [q_i, q_j] = 0 \\ [p_i, p_j] = 0 \\ [q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \tilde{q}_i = U q_i U^{-1} \\ \tilde{p}_i = U p_i U^{-1} \end{cases}$$

Allora il commutatore dei nuovi operatori sarà

$$\begin{cases} [\tilde{q}_i, \tilde{q}_j] = U q_i U^{-1} U q_j U^{-1} - U q_j U^{-1} U q_i U^{-1} = U q_i \mathbb{1}_{q_j} U^{-1} - U q_j \mathbb{1}_{q_i} U^{-1} = U [q_i, q_j] U^{-1} = 0 \\ [\tilde{p}_i, \tilde{p}_j] = U p_i U^{-1} U p_j U^{-1} - U p_j U^{-1} U p_i U^{-1} = U p_i \mathbb{1}_{p_j} U^{-1} - U p_j \mathbb{1}_{p_i} U^{-1} = U [p_i, p_j] U^{-1} = 0 \\ [\tilde{q}_i, \tilde{p}_j] = U q_i U^{-1} U p_j U^{-1} - U p_j U^{-1} U q_i U^{-1} = U q_i \mathbb{1}_{p_j} U^{-1} - U p_j \mathbb{1}_{q_i} U^{-1} = U [q_i, p_j] U^{-1} = i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1} \end{cases}$$

□

4.2 Rappresentazione di Schrödinger

La rappresentazione di Schrödinger è ottenuta tramite un isomorfismo tra lo spazio di Hilbert \mathbb{H} e lo spazio di Lebesgue L_2 .

$$\forall |A\rangle \in \mathbb{H}^n \exists \psi_A(x_1, \dots, x_n) \in L_2(\mathbb{R}^n)$$

Nello spazio L_2 il prodotto scalare è definito come

$$\langle A|B\rangle = \int \cdots \int_{\mathbb{R}} \overline{\psi_B(x_1, \dots, x_n)} \psi_A(x_1, \dots, x_n) d^n x \quad (4.4)$$

Gli operatori canonici q, p verranno rappresentati nella rappresentazione detta delle posizioni come

$$\begin{cases} p_i = -i\hbar \nabla = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \\ q_i = x_i \end{cases} \quad (4.5)$$

E nella rappresentazione dei momenti come

$$\begin{cases} p_i = p_i \\ q_i = -i\hbar \nabla = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p_i} \end{cases} \quad (4.6)$$

Dato l'isomorfismo tra \mathcal{H} e $L_2(\mathbb{R})$ le regole di quantizzazione canonica sono conservate anche in $L_2(\mathbb{R}^n)$, nella rappresentazione delle posizioni

$$\begin{cases} [q_i, q_j] |A\rangle = 0 & \rightarrow (x_i x_j - x_j x_i) \psi_A = 0 \\ [p_i, p_j] |A\rangle = 0 & \rightarrow -\hbar^2 (\partial_i \partial_j - \partial_j \partial_i) \psi_A \\ [q_i, p_j] |A\rangle = 0 & \rightarrow -i\hbar (x_i \partial_j - \partial_j x_i) \psi_A = i\hbar \delta_{ij} \psi_A \end{cases} \quad (4.7)$$

L'Hamiltoniana di un sistema, generalmente con più gradi di libertà sarà data allora da

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - V(x_1, \dots, x_n) \quad (4.8)$$

Che è la rappresentazione dell'equazione secolare dell'Hamiltoniana, detta *equazione di Schrödinger*, con ψ autofunzione dell'Hamiltoniana

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\langle x_1, \dots, x_n | \mathcal{H} | \psi \rangle = E \langle x_1, \dots, x_n | \psi \rangle$$

$$\mathcal{H}\psi(x_1, \dots, x_n) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x_1, \dots, x_n) - V(x_1, \dots, x_n)\psi(x_1, \dots, x_n) = E\psi(x_1, \dots, x_n)$$

Osservazione

Le *funzioni d'onda* ψ devono essere normalizzabili, quindi per un generico $\psi_A = \langle \underline{x} | A \rangle$ abbiamo

$$\int \cdots \int_{\mathbb{R}} \overline{\psi_A} \psi_A d^n x = \int \cdots \int_{\mathbb{R}} |\psi_A|^2 d^n x = 1$$

Quindi, la funzione $|\psi_A|^2$ è una densità di probabilità.

Notiamo quindi, che nella rappresentazione delle posizioni

$$\langle q \rangle_{|A\rangle} = \langle A | q | A \rangle = \langle A | \mathbf{x} \rangle q \langle \mathbf{x} | A \rangle = q \langle A | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | A \rangle = \int \cdots \int_{\mathbb{R}} \mathbf{x} |\psi_A|^2 d^n x$$

Che è la definizione di valore d'aspettazione.

Notiamo quindi che la funzione $|\psi|^2$ deve rispettare due proprietà fondamentali

$$\begin{cases} |\psi|^2 \geq 0 \\ \int \cdots \int_{\mathbb{R}} |\psi|^2 d^n x = 1 \end{cases} \quad (4.9)$$

5 Moto Unidimensionale

5.1 Particella Libera

L'Hamiltoniana di una particella libera in un moto unidimensionale è data da

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} \quad (5.1)$$

La stessa, in rappresentazione di Schrödinger, sarà data da

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (5.2)$$

Scriviamo l'equazione $\langle x | \mathcal{H} | \psi \rangle = E \langle x | \psi \rangle$

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Prima di risolvere l'equazione differenziale, risolviamo il problema utilizzando la rappresentazione di Heisenberg.

Notiamo che $[\mathcal{H}, p] = 0$, quindi esiste una base di autovettori (impropri, poiché p non ha autovettori in senso stretto) comune tra \mathcal{H}, p . Indichiamo questa base con $|p\rangle$.

L'equazione agli autovalori di \mathcal{H} sarà

$$\mathcal{H} |p\rangle = \frac{p^2}{2m} |p\rangle = \frac{p'^2}{2m} |p\rangle = E |p\rangle$$

Notiamo che l'energia del sistema è uno spettro continuo di valori 2-degenere, poiché p può assumere sia valori positivi che negativi, quindi

$$\mathcal{H} |-p\rangle = \frac{p^2}{2m} |-p\rangle = -\frac{p'^2}{2m} |-p\rangle = E |-p\rangle$$

Possiamo quindi indicare con una sovrapposizione di stati gli autovettori dell'energia

$$|\pm p\rangle = a |p\rangle + b |-p\rangle$$

e l'equazione secolare assume la forma

$$\mathcal{H} |\pm p\rangle = E |\pm p\rangle$$

Risolvendo invece l'equazione differenziale, troviamo che

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - E\psi = 0$$

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

Con soluzione

$$\psi(x) = Ae^{ax}$$

Derivando ed inserendo nell'equazione differenziale troviamo che

$$a = \pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

, Quindi otteniamo che

$$\psi(x) = Ae^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + Be^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$$

Notiamo che è evidente la degenerazione dell'autofunzione ψ

5.1.1 Teorema di Degenerazione

Siano ξ, η, π tre osservabili su uno spazio di Hilbert \mathbb{H} . Se

$$\begin{cases} [\eta, \xi] \neq 0 \\ [\eta, \pi] = [\xi, \pi] = 0 \end{cases}$$

Allora π è degenere.

Dimostrazione

Imponiamo che π non sia degenere, allora $\exists! BON \in \mathbb{H}$ di autovettori di π , comune a ξ, η , ma per definizione ξ, η non commutano, quindi non possono avere una BON comune.

Non potendo avere l'unicità della BON, π è degenere.

Ritornando all'Hamiltoniana di una particella libera, ed introducendo l'operatore d'inversione spaziale I come

$$\begin{cases} Ip = -p \\ Iq = -q \end{cases} \quad (5.3)$$

abbiamo che

$$\begin{cases} [p, \mathcal{H}] = [I, \mathcal{H}] = 0 \\ [p, I] = 0 \end{cases}$$

dove

$$I |p\rangle = |-p\rangle$$

con autovalore ± 1 .

Nella rappresentazione di Schrödinger

$$I\psi_A(x) = \psi_A(-x)$$

ed

$$I^2\psi_A(x) = \mathbb{1}\psi_A(x)$$

che ci indica che l'operatore I è unitario 2-degenere, con autofunzioni le funzioni pari associate all'autovalore 1 e dispari all'autovalore -1 .

Notiamo che è possibile scrivere una qualsiasi funzione dello spazio L_2 come somma di funzioni pari e dispari

$$\psi(x) = \frac{1}{2}(\psi_P(x) + \psi_P(-x)) + \frac{1}{2}(\psi_D(x) - \psi_D(-x))$$

Notiamo altresì che l'operatore I anticommuta con gli operatori q, p

$$[I, q]_+ = 0 \tag{5.4}$$

$$[I, p]_+ = 0$$

E dato che $[H, I] = 0$ esiste una base di autofunzioni comune, data dalle funzioni pari e dispari.

5.2 Moto Unidimensionale in Potenziali Generici

Venga dato un operatore Hamiltoniano del tipo

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

Con $V(q)$ un potenziale generico. Scriviamo l'equazione di Schrödinger $\mathcal{H}|E\rangle = E|E\rangle$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{5.5}$$

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

Riscrivendo il tutto troviamo

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi(x) = 0$$

Generalmente

1. se ψ è normalizzabile avremo uno spettro discreto di autovalori propri di \mathcal{H}

2. se ψ è limitata ma non normalizzabile avremo uno spettro continuo di autovalori impropri di \mathcal{H}

3. poiché $x \in \mathbb{R}$ anche $Re\{\psi(x)\}$ sarà soluzione dell'equazione di Schrödinger

Supponendo $\psi(x) \neq 0$ possiamo trovare due regioni principali, che indicheremo come *regioni di tipo 1 e 2*.

Riscriviamo l'equazione di Schrödinger nella forma

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

E valutiamo i diversi casi possibili

1. $E > V(x) \rightarrow \frac{\psi''}{\psi} < 0$ regione di tipo 1

2. $E < V(x) \rightarrow \frac{\psi''}{\psi} > 0$ regione di tipo 2

3. Abbiamo un punto d'inversione, dove

$$\frac{\psi''}{\psi} = 0, \psi \neq 0, \psi'' = 0$$

$$\psi = 0 \rightarrow \psi'' = 0$$

$$E = V(x)$$

Risolvendo l'equazione di Schrödinger notiamo che, nelle regioni 1, la ψ oscilla e nelle regioni 2 non è normalizzabile.

Generalmente, nelle regioni dove $E < \min(V)$ non esisteranno autovalori, per $\min(V) < E < 0$ si avranno autovalori discreti non degeneri, per $0 < E < \max(V)$ si avranno autovalori continui non degeneri, e per $E > \max(V)$ si avranno autovalori continui 2-degeneri.

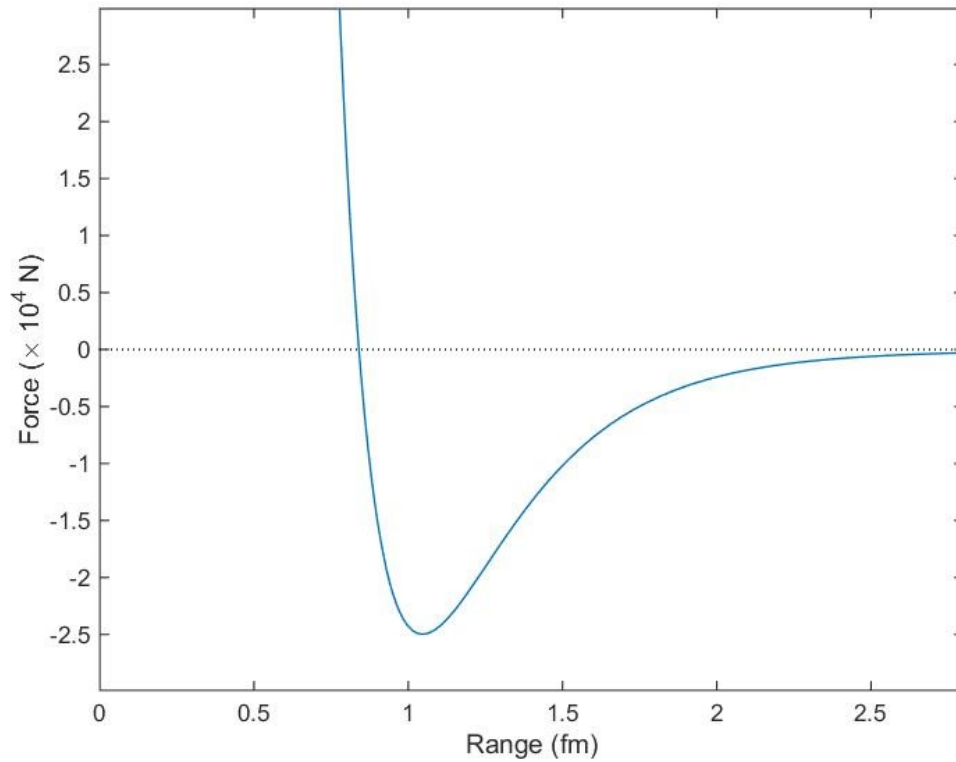


Figura 5.1: Esempio di potenziale $V(x)$ con regioni di tipo 1 e 2 possibili

5.2.1 Teorema di Non Degenerazione

Siano $\psi(x), \phi(x)$ autofunzioni proprie, con autovalore E , di una data Hamiltoniana \mathcal{H} . Entrambe risolvono l'equazione differenziale

$$\begin{cases} \psi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi = 0 \\ \phi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\phi = 0 \end{cases}$$

Risolviamo il sistema lineare moltiplicando la prima riga per ϕ e la seconda per ψ

$$\begin{cases} \phi\psi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi\phi = 0 \\ \psi\phi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\phi\psi = 0 \end{cases}$$

$$\phi\psi'' - \psi\phi'' = 0$$

Questo ci indica che

$$\frac{d}{dx} (\phi\psi' - \psi\phi') = 0$$

E di conseguenza, $\phi\psi' - \psi\phi'$ sarà uguale ad una costante $k = 0$ per la condizione di normalizzabilità della soluzione

$$\phi\psi' - \psi\phi' = k \in \mathbb{R}$$

Ciò implica che $\frac{\psi'}{\psi}$ e $\frac{\phi'}{\phi}$ sono linearmente dipendenti entrambe con n zeri, all'autovalore E_n

$$\frac{\psi'}{\psi} = \lambda \frac{\phi'}{\phi}$$

A questo teorema si aggiunge il seguente corollario

Corollario

Il numero di zeri dell'autofunzione dell'Hamiltoniana è dato dall'indice della successione di autovalori, ad esempio, all'autovalore E_3 corrisponderà l'autofunzione $\psi_3(x)$ che avrà 3 zeri.

In generale, all'autovalore E_n e all'autofunzione corrispondente $\psi_n(x)$ corrisponderanno n zeri.

5.3 Problemi

5.3.1 Oscillatore Armonico Lineare

Sia data l'equazione di Schrödinger

$$\mathcal{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.6)$$

Per poter calcolare $\psi_n = \langle x|n'\rangle$, notiamo innanzitutto che $|n'\rangle = \frac{(-i)^n}{\sqrt{n!}} \eta^{\dagger n} |0\rangle$, quindi la soluzione sarà

$$\psi_n(x) = \frac{(-i)^n}{\sqrt{n!}} \langle x| \eta^{\dagger n} |0\rangle \quad (5.7)$$

Riportando $\eta^{\dagger n}$ in rappresentazione di Schrödinger, troviamo che

$$\eta^{\dagger n} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} + im\omega x \right)$$

che ci porta ad una soluzione del tipo

$$\psi_n(x) = \frac{1}{(2m\hbar\omega)^{2n} \sqrt{n!}} \left(-\hbar \frac{d}{dx} + m\omega x \right)^n \langle x|0\rangle \quad (5.8)$$

Notando che $\langle x|0\rangle = \psi_0(x)$, il problema si riduce alla determinazione della stessa, e notando che $\eta|0\rangle = 0$ ci riduciamo a risolvere l'equazione

$$\hbar \frac{d\psi}{dx} + m\omega x = 0$$

, che ha soluzione

$$\psi_0(x) = Ae^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (5.9)$$

Imponendo la condizione di normalizzazione per il *ground state* ψ_0 troviamo che

$$A = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}$$

quindi

$$\psi_0(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (5.10)$$

Iterando n volte il procedimento, e data la natura gaussiana della ψ troviamo che la soluzione finale sarà, posta una variabile adimensionale $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ ed $H_n(x)$ i polinomi di Hermite

$$\psi_n(\xi) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{H_n(\xi)}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (5.11)$$

Un altro metodo per risolvere l'oscillatore armonico quantistico è la risoluzione dell'equazione differenziale utilizzando le serie di potenze.

Sia data l'equazione di Schrödinger di un'oscillatore armonico, sostituendo a ξ la x come definito precedentemente

$$\mathcal{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.12)$$

Sostituiamo la x con la variabile adimensionale $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\xi$ e troviamo che

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar} \frac{d^2\psi}{d\xi^2}$$

Sostituendo nell'equazione differenziale troviamo

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi^2\psi(\xi) = \frac{2E}{\hbar\omega}\psi(\xi) \quad (5.13)$$

Sistemando i termini e ponendo $k = \frac{2E}{\hbar\omega}$ troviamo

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (\xi^2 - k)\psi(\xi) \quad (5.14)$$

Per $\xi \gg k$ si ha l'equazione asintotica

$$\psi(\xi) \approx \xi^2\psi \quad (5.15)$$

La cui soluzione è semplicemente

$$\psi_a(\xi) = Ae^{-\frac{\xi^2}{2}} + Be^{\frac{\xi^2}{2}}$$

Imponendo la condizione di normalizzazione di ψ e risostituendo x troviamo che $B = 0$ e che, si conseguenza $A = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}$, quindi

$$\psi_a(\xi) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

Per valori più piccoli di ξ cerchiamo una soluzione nella forma

$$\psi(\xi) = h(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Dove

$$h(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j$$

Derivando ψ troviamo che

$$\psi''(\xi) = \left[h''(\xi) - 2h'(\xi)\xi + (\xi^2 - 1)h(\xi) \right] e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Dove, derivando $h(\xi)$ e sostituendo gli indici appropriatamente troviamo

$$\begin{aligned} h'(\xi) &= \sum_{j=1}^{\infty} j a_j \xi^{j-1} \\ h''(\xi) &= \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1) a_j \xi^{j-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) a_{j+2} \xi^j \end{aligned}$$

Sostituendo nell'equazione differenziale troviamo quindi

$$\sum_{j=0}^{\infty} \xi^j [(j+1)(j+2) a_{j+2} + (k-1-2j) a_j] = 0 \quad (5.16)$$

Che, avrà una soluzione non banale se

$$(j+1)(j+2) a_{j+2} + (k-1-2j) a_j = 0$$

La quale ci da una formula di ricorrenza per gli a_j .

$$a_{j+2} = \frac{1+2j-k}{(j+1)(j+2)} a_j$$

Poiché la ψ dev'essere normalizzabile, la successione degli a_j dovrà terminare per un certo valore $j = n$, quindi

$$\begin{aligned} \frac{1+2n-k}{(n+1)(n+2)} a_n &= 0 \\ 1+2n-k &= 0 \\ k &= 1+2n \end{aligned}$$

Ricordando la definizione di k come $k = \frac{2E}{\hbar\omega}$ troviamo quindi che l'energia è quantizzata, espressa con la successione E_n

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.17)$$

Notiamo che la formula di ricorrenza degli a_j è la stessa dei polinomi di Hermite $H_n(\xi)$, che hanno costante di normalizzazione $2^n n!$, quindi, la soluzione sarà, sostituendo a ξ la x come definito precedentemente

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (5.18)$$

5.3.2 Buca di potenziale

Consideriamo un Hamiltoniana con un potenziale del tipo

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

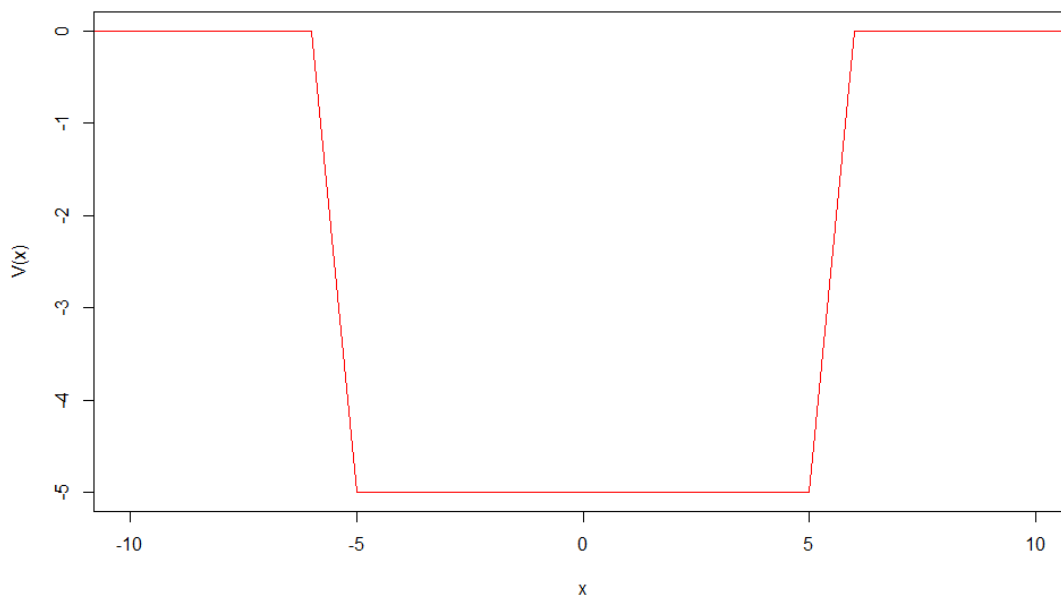


Figura 5.2: Buca di potenziale

L'equazione di Schrödinger sarà, per $|x| > a$

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' - V_0 = E\psi$$

E per $|x| < a$

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = E\psi$$

Risolvendo le equazioni differenziali, troviamo per $V_0 < E < 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos(kx) & \text{or } A \sin(kx) & |x| < a & k = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} \\ Be^{rx} & & |x| > a & r = \sqrt{\frac{-2m(E-V_0)}{\hbar^2}} \\ Be^{-rx} & & & 1 \end{cases} \quad (5.19)$$

Imponendo la continuità di ψ imponiamo che

$$\begin{cases} \psi(a^+) = \psi(a^-) \\ \psi'(a^+) = \psi'(a^-) \end{cases}$$

Che ci dà il sistema di equazioni

$$\begin{cases} A \cos(ka) - Be^{-ra} = 0 \\ Ak \sin(ka) - Bre^{-ra} = 0 \end{cases}$$

Oppure, per le funzioni dispari

$$\begin{cases} A \sin(ka) - Be^{-ra} = 0 \\ Ak \cos(ka) + Bre^{-ra} = 0 \end{cases}$$

Il primo ha soluzione

$$k \sin(ka) - r \cos(ka) = 0 \rightarrow \tan(ka) = \frac{r}{k}$$

Il secondo

$$k \cos(ka) - r \sin(ka) = 0 \rightarrow \cotan(ka) = -\frac{r}{k}$$

Ponendo a sistema ed effettuando la sostituzione

$$\begin{cases} ka = \xi \\ ra = \eta \end{cases}$$

Otteniamo infine un'equazione trascendente, risolvibile solo per via numerica.

$$\begin{cases} \xi \tan(\xi) = \eta \\ -\xi \arctan(\xi) = \eta \end{cases} \quad (5.20)$$

5.3.3 Buca a Doppia Delta di Dirac

Un tipo di sistema fisico con varie applicazioni è dato dallo studio dei potenziali a doppia delta di Dirac, anche conosciuti come transistor quantistici.

L'equazione di Schrödinger di un tale sistema è data da

$$\mathcal{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \lambda \int_{\mathbb{R}} \delta(x)\psi(x)dx + \eta \int_{\mathbb{R}} \delta(x-a)\psi(x)dx = E\psi(x) \quad (5.21)$$

$\eta, \lambda, a \in \mathbb{R}_+/\{0\}$ costanti positive

Gli stati di scattering di particelle provenienti da sinistra verso destra sono dati dalla funzione d'onda

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} & x < 0 \\ Be^{ikx} + B'e^{-ikx} & 0 < x < a \\ Ce^{ikx} & x > a \end{cases} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (5.22)$$

Le condizioni al contorno per la continuità di ψ sono

$$\begin{cases} \psi(0^-) = \psi(0^+) \\ \psi(a^-) = \psi(a^+) \\ \psi(0')' = \psi(0^+) + \frac{2m\lambda}{\hbar^2}\psi(0) \\ \psi(a')' = \psi(a^+) + \frac{2m\eta}{\hbar^2}\psi(a) \end{cases}$$

Che reinserendole nell'equazione differenziale, ci danno il sistema

$$\begin{cases} A + A' = B + B' \\ ik(B - B') - ik(A - A') = \frac{2m\lambda}{\hbar^2}(A + A') \\ Ce^{ika} = Be^{ika} + B'e^{-ika} \\ ikCe^{ika} - ik(Be^{ika} - B'e^{-ika}) = \frac{2m\eta}{\hbar^2}Ce^{ika} \end{cases}$$

Prendendo in considerazione due sistemi separati, uno per A, B ed uno per B, C troviamo che

$$\begin{cases} B + B' = A + A' \\ B - B' = A - A' - \frac{2im\lambda}{\hbar^2 k}(A + A') \end{cases}$$

Con risultato

$$\begin{cases} B = A - \frac{2im\lambda}{\hbar^2 k}(A + A') \\ B' = A' + \frac{2im\lambda}{\hbar^2 k}(A + A') \end{cases}$$

Ed, il secondo sistema

$$\begin{cases} Be^{ika} + B'e^{-ika} = Ce^{ika} \\ Be^{ika} - B'e^{-ika} = Ce^{ika} \left(1 + \frac{i2m\eta}{\hbar^2 k}\right) \end{cases}$$

Quindi

$$\begin{cases} B = C \left(1 + \frac{im\eta}{\hbar^2 k} \right) \\ B' = -\frac{im\eta}{\hbar^2 k} C e^{2ika} \end{cases}$$

E quindi ponendo C in relazione ad A troviamo

$$\begin{cases} C \left(1 + \frac{im\eta}{\hbar^2 k} \right) + A' \frac{im\lambda}{\hbar^2 k} = A \left(1 + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k} \right) \\ -\frac{im\eta}{\hbar^2 k} C e^{2ika} - A' \left(1 + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k} \right) = A \frac{im\lambda}{\hbar^2 k} \end{cases}$$

Definendo la densità di probabilità di trasmissione della barriera di potenziale T come $T = \left| \frac{C}{A} \right|^2$, troviamo, ponendo i valori trovati dalla risoluzione del sistema

$$\frac{C}{A} = \frac{-\left(1 - \frac{im\lambda}{\hbar^2 k}\right) \left(1 + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k}\right) - \frac{im\lambda}{\hbar^2 k} \frac{im\lambda}{\hbar^2 k}}{-\left(1 - \frac{im\eta}{\hbar^2 k}\right) \left(1 + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k}\right) + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k} \frac{im\eta}{\hbar^2 k} e^{2ika}} \quad (5.23)$$

Rielaborando l'espressione

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{-\left(1 + \frac{im\eta}{\hbar^2 k}\right) \left(1 + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k}\right) + \frac{m\lambda}{\hbar^2 k} \frac{m\eta}{\hbar^2 k} e^{2ika}}$$

E posto $\eta = \lambda$ per ridurre la complessità dei calcoli

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{1 - \left(\frac{m\lambda}{\hbar^2 k}\right)^2 + \frac{2im\lambda}{\hbar^2 k} + \left(\frac{m\lambda}{\hbar^2 k}\right)^2 e^{2ika}}$$

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

Dove $E_\lambda = \frac{m\lambda^2}{2\hbar^2}$

Analogamente

$$ka = \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2 2ma^2}{2m\hbar^2}} = \sqrt{\frac{E}{E_a}}$$

Dove $E_a = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$ Risostituendo il tutto troviamo

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{1 - \frac{E_\lambda}{E} + 2i\sqrt{\frac{E_\lambda}{E}} + \frac{E_\lambda}{E} \left[\cos\left(2\sqrt{\frac{E}{E_a}}\right) + i\sin\left(2\sqrt{\frac{E}{E_a}}\right) \right]}$$

Che può essere riscritto come

$$\frac{C}{A} = \frac{E}{E - E_\lambda + E_\lambda \cos\left(2\sqrt{\frac{E}{E_a}}\right) + i\left(2\sqrt{E_\lambda E} + E_\lambda \sin\left(2\sqrt{\frac{E}{E_a}}\right)\right)}$$

Ponendo $T(E) = \left| \frac{C}{A} \right|^2$ ritroviamo che

$$T(E) = \frac{E^2}{E^2 + 2E_\lambda f(E)} \quad (5.24)$$

Con

$$f(E) = E_\lambda + E + (E - E_\lambda) \cos \left(2\sqrt{\frac{E}{E_a}} \right) + s\sqrt{EE_\lambda} \sin \left(2\sqrt{\frac{E}{E_a}} \right)$$

La trasmissione massima, essendo $T(E)$ una funzione di distribuzione di probabilità si avrà quando $T(E) = 1$, cioè quando $f(E) = 0$, ergo, utilizzando le identità trigonometriche

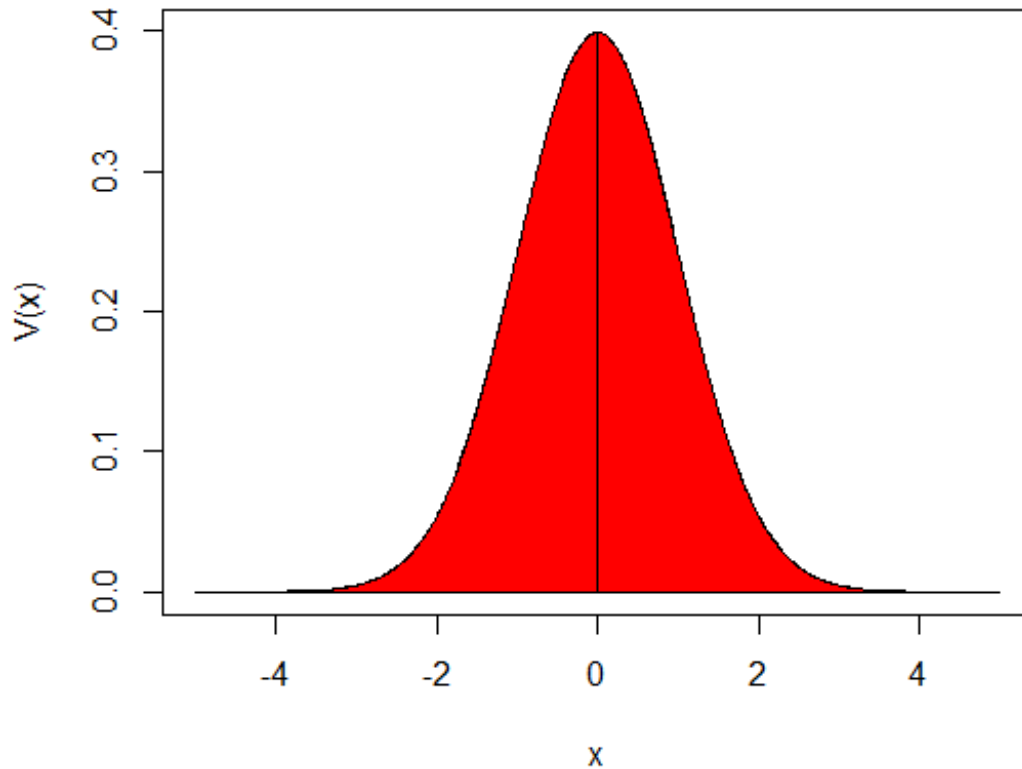
$$\begin{cases} 1 - \cos(2t) = 2 \sin^2(t) \\ 1 + \cos(2t) = 2 \cos^2(t) \\ \sin(2t) = 2 \sin(t) \cos(t) \end{cases}$$

Si avrà che

$$f(E) = 0 \iff \tan \left(\sqrt{\frac{E}{E_a}} \right) = -\sqrt{\frac{E}{E_\lambda}}$$

5.3.4 Potenziali Generici e Tunneling Quantistico

Consideriamo ora una barriera di potenziale $V(x)$ generica rappresentata nella figura

Figura 5.3: Potenziale $V(x)$

Questo potenziale a supporto compatto, classicamente, permette il passaggio di una particella per $E > V(x)$, ma non per $E \leq V(x)$, dove la particella classica verrà riflessa. Quantisticamente invece, c'è una probabilità non nulla che la particella attraversi il potenziale per $E \leq V(x)$, questo effetto è comunemente chiamato *effetto tunnel*.

Per lo studio delle autofunzioni dell'Hamiltoniana, notiamo che le regioni asintotiche sono regioni di tipo 1 e le regioni interne al potenziale sono di tipo 2.

Nella prima regione le autofunzioni saranno doppiamente degeneri, e la soluzione generale avrà forma

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} \\ Ce^{ikx} + C'e^{-ikx} \end{cases}$$

Con $k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$.

Dato che l'equazione differenziale è del second'ordine, solo due dei coefficienti saranno indipendenti.

Considerando le particelle in arrivo dalla sinistra, e ponendo $A = 1$ senza perdere generalità, data l'omogeneità dell'equazione di Schrödinger e ridefinendo A'

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Ae^{-ikx} \\ Ce^{ikx} \end{cases}$$

Gli stati descritti da questa autofunzione vengono chiamati *stati di scattering*

Poiché l'autofunzione non può essere nulla in un punto insieme alla sua derivata prima, può avvenire una trasmissione della particella attraverso la barriera di potenziale $V(x)$. Il coefficiente $|C|^2$ è il coefficiente di trasmissione e il coefficiente $|A|^2$ è il coefficiente di riflessione. Notiamo che qualsiasi sia la forma del potenziale $|A|^2 + |C|^2 = 1$, che è una conseguenza dell'equazione di continuità.

L'equazione di continuità per un sistema 3D è

$$\bar{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi \right) = E \psi \bar{\psi} \quad (5.25)$$

Notiamo che

$$\bar{\psi} \Delta \psi - \psi \Delta \bar{\psi} = \nabla \cdot (\bar{\psi} \nabla \psi - \psi \nabla \bar{\psi}) = 0$$

Definiamo $\mathbf{J}(x, y, z) = -i \frac{\hbar}{2m} \bar{\psi} \nabla \psi - \psi \nabla \bar{\psi}$ come il vettore *densità di corrente di probabilità*, e quindi otteniamo infine

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

Che nel caso monodimensionale, si riduce a $\text{Im}\{\bar{\psi} \psi'\} = \text{Im}\{\psi \bar{\psi}'\}$

6 Evoluzione Temporale

Per valutare l'evoluzione temporale degli stati quantistici è necessario introdurre una nuova notazione.

Per indicare uno stato ad un tempo t qualsiasi indicheremo il nostro stato come $|A, t\rangle$. Prendendo il tempo $t = 0$ come tempo iniziale, troviamo che la relazione tra uno stato ad un tempo $t_1 = t$ e lo stesso stato ad un tempo $t_0 = 0$ è data da una trasformazione lineare unitaria, che indicheremo con $U(t_1, t_0)$

$$|A, t\rangle = U(t, 0) |A, 0\rangle$$

È implicito che, tra il tempo t_0 ed il tempo t_1 non avvengano misure sullo stato.

L'unitarietà e la linearità dell'operatore di evoluzione temporale assicurano che sia conservato il prodotto scalare e che l'evoluzione di uno stato composito di superposizione di stati singoli sia dato dalla somma degli stati singoli evoluti temporalmente.

Se consideriamo un sistema di forze indipendenti dal tempo, allora possiamo riscrivere $U(t, t_0)$ come $U(t)$, dato che non dipenderà dall'istante iniziale, ma dall'intervallo considerato.

Per la rappresentazione dell'operatore $U(t)$ nel formalismo di Schrödinger, sfruttiamo che $U(t)$ fa parte di un gruppo unitario ad un parametro, e che tali gruppi sono isomorfi agli spazi di Hilbert \mathbb{H} per il teorema di Stone, riportato di seguito.

Sia U_t un gruppo unitario ad un parametro, allora

$$\forall U(t) \in U_t \exists! A \text{ su } \mathbb{H}, A = A^\dagger : U(t) = e^{-iAt}$$

In fisica abbiamo che $A = \frac{\mathcal{H}}{\hbar}$, l'Hamiltoniana del sistema divisa per \hbar per motivi di dimensionalità

Allora, per un generico stato $|A, t\rangle$ otteniamo che

$$|A, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} |A, 0\rangle$$

$$\frac{d}{dt} |A, t\rangle = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} |A, t\rangle$$

Da qui, possiamo ottenere infine l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i\hbar |A, t\rangle = \mathcal{H} |A, t\rangle$$

Questa equazione è valida pure nel caso che il potenziale stesso sia dipendente dal tempo. Rappresentando tutto il sistema nella rappresentazione di Schrödinger nel caso più generale possibile otteniamo

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \left(\mathbf{x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}, t \right) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (6.1)$$

Dove abbiamo posto $\psi(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{x} | A \rangle$.

L'equazione di continuità, con la dipendenza dal tempo

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Dove $\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ è la densità di probabilità del sistema. L'equazione trovata è anche chiamata equazione della *conservazione della probabilità*.

Studiamo un caso particolare, dove lo stato preso in analisi è un autostato dell'Hamiltoniana, chiamiamo tale stato $|E\rangle$.

Poiché la rappresentazione di $\mathcal{U}(t)$ dipende esplicitamente dall'Hamiltoniana, otteniamo che, se $\mathcal{H}|E\rangle = E|E\rangle$, allora

$$\mathcal{U}(t)|E\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t}|E\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|E\rangle$$

Tutti gli stati che rispettano questa relazione sono detti stati *stazionari*

6.1 Costanti del Moto

Sia ξ un operatore. Il valore d'aspettazione quantistico di quest'operatore al tempo t sarà

$$\langle \xi \rangle_t = \langle A, t | \xi | A, t \rangle = \langle A, 0 | \mathcal{U}(t)^\dagger \xi \mathcal{U}(t) | A, 0 \rangle$$

Da questa espressione possiamo riscrivere il tutto in due modi principali a seconda di dove assegneremo la dipendenza temporale

1. Sugli stati, secondo Schrödinger
2. Sull'operatore, secondo Heisenberg

Assumendo la dipendenza dagli stati, otteniamo che, se $|A, t\rangle$ è un autostato dell'Hamiltoniana, allora il valore d'aspettazione di ξ non dipenderà dal tempo, cioè $\mathcal{U}(t)^\dagger \xi \mathcal{U}(t) = \xi$, e poiché dovrà essere valido per ogni tempo t , differenziando l'espressione, otteniamo che

$$\frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} \mathcal{H} \xi e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} - \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} \xi \mathcal{H} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t}$$

Cioè $[H, \xi] = 0$ che coincide con la definizione classica di costante del moto data dalle parentesi di Poisson.

È evidente che se ξ è una costante del moto, e un vettore $|B, 0\rangle$ è un suo autovettore, allora anche la sua evoluzione temporale sarà autovettore di ξ

Nella visione di Heisenberg, invece, nell'espressione $\langle A, 0 | \mathcal{U}(t)^\dagger \xi \mathcal{U}(t) | A, 0 \rangle$ la dipendenza dal tempo è trasferita all'operatore ξ nel seguente modo

$$\mathcal{U}(t)^\dagger \xi \mathcal{U}(t) = \xi(t)$$

Definiamo la derivata temporale dell'operatore ξ derivando rispetto al tempo l'espressione precedente

$$\dot{\xi}(t) = \frac{i}{\hbar} \mathcal{U}(t)^\dagger \mathcal{H} \xi \mathcal{U}(t) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{U}(t)^\dagger \xi \mathcal{H} \mathcal{U}(t)$$

Compattando troviamo

$$\dot{\xi}(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \xi(t)] \quad (6.2)$$

Che è perfettamente analogo al caso classico. In meccanica quantistica, tali equazioni vengono dette equazioni di Heisenberg.

Questo tipo di dipendenza dal tempo operatoriale ci permette di descrivere le equazioni dell'evoluzione di Heisenberg per una certa Hamiltoniana $\mathcal{H}(p, q)$ data da

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

Utilizzando la definizione delle equazioni del moto di Heisenberg otteniamo, quindi

$$\dot{q}(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, q(t)]$$

$$\dot{p}(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, p(t)]$$

Calcolando i commutatori, otteniamo i loro valori espliciti

$$[\mathcal{H}, q(t)] = -i \frac{\hbar}{m} p(t)$$

$$[\mathcal{H}, p(t)] = i \hbar \frac{\partial V}{\partial q}$$

Reinserendo il risultato nella definizione delle derivate temporali dei due operatori otteniamo infine le equazioni di Heisenberg

$$\begin{cases} \dot{q}(t) = \frac{p(t)}{m} \\ \dot{p}(t) = -\frac{\partial V}{\partial q} \end{cases} \quad (6.3)$$

Tali equazioni possono essere integrate in un modo analogo al caso classico, solo tenendo conto che le costanti moltiplicative della soluzione dell'equazione saranno invece operatori che soddisferanno le condizioni al contorno date dal problema.

6.2 Limite Classico della Meccanica Quantistica

Per ottenere una descrizione classica della meccanica quantistica è necessario determinare ad ogni singolo istante di tempo posizione e momento di una particella. Ciò è impossibile nel framework della meccanica quantistica, dato il principio di indeterminazione di Heisenberg.

Per trovare un analogo classico a momento e posizione, utilizziamo i valori medi di entrambi

$$q_c = \langle q \rangle \quad p_c = \langle p \rangle \quad (6.4)$$

Per rendere rigorosa questa definizione, è necessario prendere stati quantistici dove l'indeterminazione σ_p e σ_q è negligibile, restringendo pesantemente la gamma di sistemi quantistici, dei quali è possibile costruire un analogo classico. Questi sistemi sono chiamati *sistemi di minima incertezza*.

Per essere una corretta approssimazione quasi-classica, i valori medi delle osservabili p , q devono rispettare le equazioni del moto classico

$$\begin{cases} \dot{q}_c(t) = \frac{p_c(t)}{m} \\ \dot{p}_c(t) = \frac{\partial V}{\partial q_c} \end{cases} \quad (6.5)$$

Dove ora possiamo sostituire $-\frac{\partial V}{\partial q}$ con le forze generalizzate $F(q_c)$

Un altro modo di determinare le q_c è dato dalla risoluzione delle equazioni

$$m\ddot{q}_c = F(q_c)$$

Dalla definizione di q_c data nella formula (6.4) troviamo che devono essere contemporaneamente soddisfatte all'equazione operatoriale

$$m \langle \ddot{q} \rangle (t) = F(\langle q \rangle)$$

Notiamo che è necessario, poichè $F(q_c)$ e $F(\langle q \rangle)$ coincidano $\forall t$ deve valere la relazione

$$F(\langle q \rangle) = \langle F(q) \rangle$$

Questa relazione è soddisfatta *se e solo se* la particella considerata è libera, è soggetta ad una forza costante o è soggetta ad una forza armonica

7

Momento Angolare

Venga considerato un sistema quantistico tridimensionale.

È possibile definire l'operatore di momento angolare in analogia con la meccanica classica come prodotto vettoriale tra momento e posizione

$$\mathbf{M} = \mathbf{q} \wedge \mathbf{p} \quad (7.1)$$

Definendo il simbolo di Levi-Civita ϵ_{ijk} , un pseudotensore completamente antisimmetrico di rango 3, è possibile riscrivere la precedente somma (con la convenzione di Einstein per gli indici ripetuti)

$$M_i = \epsilon_{ijk} q_j p_k \quad (7.2)$$

Dove ϵ_{ijk} è definito tramite la permutazione σ degli indici

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \sigma(i, j, k) = 1 \\ -1 & \sigma(i, j, k) = -1 \\ 0 & i = j \text{ o } j = k \text{ o } i = k \end{cases} \quad (7.3)$$

È evidente, dalla definizione di \mathbf{M} che $\mathbf{M} = \mathbf{M}^\dagger$

Per calcolare i commutatori tra i vari componenti di M_i è possibile utilizzare diverse tecniche, tra cui l'utilizzo di rotazioni infinitesime, il calcolo delle parentesi di Poisson e successivamente quantizzarle oppure sfruttare le relazioni tra il momento angolare e le rotazioni.

Definiamo una trasformazione canonica $q_i \rightarrow \tilde{q}_i$ come

$$\begin{cases} \tilde{q}_1 = q_1 + \epsilon q_2 \\ \tilde{q}_2 = q_2 - \epsilon q_1 \\ \tilde{q}_3 = q_3 \end{cases}$$

Dove vale, in generale, per le trasformazioni canoniche, posta G la funzione generatrice

$$\begin{cases} \tilde{q}_i = q_i + \epsilon \{G, q_i\} \\ \tilde{p}_i = p_i + \epsilon \{G, p_i\} \end{cases}$$

Notiamo come questa trasformazione corrisponde all'azione di M_3 sulle \mathbf{q} , e dalla definizione di trasformazione canonica, ricavo che i commutatori saranno $i\hbar\{M_3, q_i\}$, che ci da

il risultato finale

$$\begin{cases} [M_3, q_1] = i\hbar q_2 \\ [M_3, q_2] = -i\hbar q_1 \\ [M_3, q_3] = 0 \end{cases}$$

Il risultato è simile per i commutatori delle altre componenti di \mathbf{M} , e il tutto può essere riassunto tramite il simbolo di Levi-Civita, con l'utilizzo della convenzione di Einstein

$$[M_i, q_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} q_k \quad (7.4)$$

Data la generalità dell'operatore vettoriale \underline{q} , possiamo affermare con tranquillità che l'operatore \underline{M} ha lo stesso effetto su qualsiasi operatore vettoriale.

Quindi, le regole di commutazione tra \underline{M} e gli operatori vettoriali più importanti saranno

$$\begin{cases} [M_i, q_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} q_k \\ [M_i, p_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} p_k \\ [M_i, M_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} M_k \end{cases} \quad (7.5)$$

Per la definizione di operatore scalare, come operatore invariante per rotazioni, abbiamo che il commutatore tra \mathbf{M} e l'operatore sarà nullo.

Specificatamente, utilizzando gli operatori scalari più importanti in questa definizione, come il modulo quadro di \mathbf{M} troviamo che

$$[M_i, M^2] = 0 \quad (7.6)$$

Come conseguenza di (7.6) ritroviamo che \mathbf{M} è una costante del moto, per moti in campi centrali, data la natura scalare dell'operatore Hamiltoniano in questi sistemi.

7.1 Autovalori del Momento Angolare

Per trovare gli autovalori dell'operatore \mathbf{M} è necessario trovarli per le componenti M_i e per M^2 . Data la natura scalare degli autovalori è chiaro che saranno tutti uguali per le diverse componenti del momento angolare, anche se con autovettori differenti.

Indichiamo gli autovalori cercati come

$$\begin{cases} M_3 \rightarrow m\hbar \\ M^2 \rightarrow \mu^2\hbar^2 \end{cases}$$

Poiché $[M_3, M^2] = 0$ esiste un sistema completo di autovettori simultanei, che indicheremo con $|\mu^2, m\rangle$

Creiamo degli operatori di sollevamento e abbassamento del momento angolare, che indicheremo rispettivamente con M_+ ed M_- , definiti come

$$M_+ = M_1 + iM_2 \quad M_- = M_1 - iM_2 = M_+^\dagger \quad (7.7)$$

Dalle relazioni generali di commutazione del momento angolare con le sue componenti, otteniamo

$$\begin{cases} [M_3, M_+] = \hbar (i\epsilon_{31k}M_k - \epsilon_{32k}M_k) = \hbar M_+ \\ [M_3, M_-] = \hbar (i\epsilon_{31k}M_k + \epsilon_{32k}M_k) = -\hbar M_- \end{cases} \quad (7.8)$$

Date le proprietà scalari di M^2 i commutatori tra M^2 e gli operatori (7.7) sono nulli. Dalla definizione di operatori di sollevamento e abbassamento del momento angolare, troviamo che la loro operazione su gli autovettori dello stesso darà i seguenti risultati

$$\begin{aligned} M_+ |\mu^2, m\rangle &= \begin{cases} |\mu^2, m+1\rangle \\ 0 \end{cases} \\ M_- |\mu^2, m\rangle &= \begin{cases} |\mu^2, m-1\rangle \\ 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (7.9)$$

È importante ricordare che se gli autovettori $|\mu^2, m\rangle$ sono normalizzati, i nuovi vettori dove è stato applicato l'operatore di innalzamento o abbassamento non saranno, in generale, normalizzati.

Applicando n volte l'operatore d'innalzamento o abbassamento, si ottiene una catena ascendente o discendente di autovettori. È necessario vedere se queste catene ammettono una terminazione per m , cioè un valore massimo per m che indichiamo con $\min_{\mathbb{Z}}(m) = j$ e un valore massimo $\max_{\mathbb{Z}}(m) = \bar{j}$. Tali che

$$M_+ |\mu^2, j\rangle = 0 \quad M_- |\mu^2, \bar{j}\rangle = 0$$

Infatti, entrambi le catene si devono interrompere, poiché $\langle M^2 - M_3 \rangle = \langle M_1^2 + M_2^2 \rangle \geq 0$ quindi, gli autovalori di M_3 saranno compresi in un intervallo

$$-\sqrt{\langle M^2 \rangle} \leq \langle M_3 \rangle \leq \sqrt{\langle M^2 \rangle}$$

Riscrivendo il tutto in termini di autovalori di \underline{M} troviamo che

$$-\mu \leq m \leq \mu$$

Questo indica che i nostri estremi dell'intervallo, j e \bar{j} saranno $j = -\mu$, $\bar{j} = \mu$. In generale, ricordando la terminazione dell'operazione degli operatori di innalzamento ed abbassamento ci porta alla considerazione che

$$\begin{aligned} \langle \mu^2, \bar{j} | M_- M_+ | \mu^2, \bar{j} \rangle &= 0 \\ \langle \mu^2, j | M_+ M_- | \mu^2, j \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Che porta ad un valore di μ dato da $\mu^2 = j(j+1)$, e $\mu^2 = \bar{j}(\bar{j}+1)$ che ha una soluzione valida fisicamente, $\bar{j} = -j$, che ci porta alla conclusione che $2j \in \mathbb{N}$, quindi $\mu^2 = j(j+1)$, con j semi-intero.

Data queste proprietà di autovalori ed autovettori, abbiamo che l'operatore \underline{M} è degenerare $j(j+1)$ volte

7.1.1 Operatori di Rotazione

Consideriamo una rotazione di un angolo ϕ attorno all'asse arbitrario 3. Questa rotazione induce una trasformazione canonica delle q_i, p_i , rappresentabile tramite una rappresentazione di un gruppo unitario ad un parametro $\mathcal{U}(\phi)$. Per il teorema di Stone abbiamo che

$$\exists! G = G^\dagger : \mathcal{U}(\phi) = e^{-iG\phi}$$

Dove G , sarà l'operatore $\frac{M_3}{\hbar}$. Per una rotazione attorno ad un asse generico, avremo l'operatore $\frac{\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\hbar}$.

Notiamo che, data la natura semi-intera di j , una rotazione di 2π di uno stato generico, sovrapposizione di stati, *non* è la trasformazione identità.

7.2 Momento Angolare Orbitale

Indichiamo con \mathbf{L} il *momento angolare orbitale*. Quest'operatore è definito dalla relazione

$$L_i = \epsilon_{ijk} q_j p_k \quad (7.10)$$

Gli autovalori ed autovettori di \underline{L} saranno indicati come

$$\begin{cases} L^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \\ L_i |l, m\rangle = \hbar^2 m |l, m\rangle \end{cases} \quad (7.11)$$

Per l'operatore L_3 , indicato anche come L_z abbiamo la rappresentazione di Schrödinger

$$L_3 = -i\hbar \epsilon_{3jk} \partial_j x_k = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (7.12)$$

Data la correlazione con le rotazioni dell'operatore \underline{L} è utile rappresentare lo stesso in coordinate polari sferiche, tramite la trasformazione di coordinate

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$L_3 = -i\hbar \left[\left(x \frac{\partial r}{\partial y} - y \frac{\partial r}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(x \frac{\partial \theta}{\partial y} - y \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(x \frac{\partial \phi}{\partial x} - y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

I coefficienti delle derivate radiali e lungo θ svaniscono, il coefficiente della derivata in ϕ è 1 quindi, la rappresentazione di $L_3 = L_z$ in coordinate polari sferiche sarà

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (7.13)$$

L'equazione agli autovalori per L_z sarà quindi, in coordinate sferiche

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_m(r, \theta, \phi) = m\hbar \psi_m(r, \theta, \phi)$$

Questa equazione è una equazione alle derivate parziali (PDE) in ϕ , risolvibile tramite i seguenti passaggi

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_m(r, \theta, \phi) = m\hbar \psi_m(r, \theta, \phi)$$

$$\frac{\partial_\phi \psi_m}{\psi_m} = im$$

$$\int \frac{\partial_\phi \psi_m}{\psi_m} d\phi = im \int d\phi$$

$$\ln(\psi_m) + g(r, \theta) = im\phi$$

$$\psi_m(r, \theta, \phi) = f(r, \theta) e^{im\phi}$$

Poiché ϕ è una variabile mod 2π , abbiamo che la nostra ψ_m è 2π -periodica, cosa evidente per la definizione della stessa ($e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi}$) è evidente che questo è valido solo per m interi.

È possibile trovare analogamente le autofunzioni di L^2 , tramite la sua rappresentazione di Schrödinger in coordinate polari sferiche

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Le autofunzioni simultanee saranno date dalla soluzione del sistema di PDE

$$\begin{cases} - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi_{lm}(r, \phi, \theta) = l(l+1) \psi_{lm}(r, \theta, \phi) \\ -i \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_{lm}(r, \phi, \theta) = m \psi_{lm}(r, \theta, \phi) \end{cases} \quad (7.14)$$

La soluzione, data l'indipendenza di entrambi gli operatori dalla variabile radiale, sarà della forma

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = f(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (7.15)$$

Dove Y_{lm} sono le armoniche sferiche.

Le armoniche sferiche sono normalizzabili tramite l'integrazione

$$\iint_{\Omega} \overline{Y_{ij}(\theta, \phi)} Y_{lm}(\theta, \phi) d\theta d\phi = \delta_{il} \delta_{jm}$$

In notazione spettroscopica, i valori di l prendono dei nomi dati dalle iniziali delle caratteristiche delle righe spettrali date dal numero quantico l , per $l = 0, 1, 2, 3$ abbiamo le lettere s, p, d, f

8 Sistemi 3-Dimensionali

L'introduzione di altre due dimensioni spaziali permette lo studio delle particelle quantistiche nello spazio. L'aggiunta di queste due dimensioni porta ad una complicazione nella soluzione dell'equazione di Schrödinger, che si trasforma da un'equazione differenziale ordinaria (ODE) ad un'equazione differenziale alle variabili parziali (PDE). Per poter studiare la fisica atomica è necessario introdurre lo studio di particelle quantistiche in campi centrali, come campi elettromagnetici, permettendo la quantizzazione del problema dei due corpi ed il successivo studio degli atomi.

8.1 Particella in un Campo Centrale

Nel caso di un campo centrale, il potenziale dello stesso sarà dipendente solo dalla coordinata radiale.

Tutte le componenti di \mathbf{L} commutano con l'Hamiltoniana del sistema, permettendo una semplificazione del problema.

Esprimendo L^2 in termini di q, p troviamo, in notazione di Einstein

$$\begin{aligned} L^2 &= \epsilon_{ijk} \epsilon_{imn} q_j p_k q_n p_m = \\ &= (\delta_{jm} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{km}) q_j p_k q_n p_m = \\ &= q_m p_m p_n q_m - q_n q_n p_m p_m = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) - q^2 p^2 \end{aligned}$$

Indicando $q^2 = r$ e $p_r = r^{-1}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})$ otteniamo infine

$$L^2 = r^2 p^2 - r p_r^2 r \quad (8.1)$$

Dalla definizione di p_r troviamo che *non* è un osservabile, infatti $p_r \neq p_r^\dagger$.

La sua rappresentazione di Schrödinger è data dalle derivate parziali radiali in coordinate polari sferiche

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$$

Dalla (8.1) troviamo che

$$p^2 = \frac{L^2}{r} + \frac{1}{r} p_r^2 r$$

Questa definizione ci porta alla definizione dell'operatore d'energia cinetica come

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2mr} p_r^2 r + \frac{L^2}{2mr^2} \quad (8.2)$$

L'Hamiltoniana sarà quindi

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2mr} p_r^2 r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \quad (8.3)$$

Date le regole di commutazione tra \mathcal{H} ed L troviamo che esistono degli autovettori simultanei tra i due operatori, che chiameremo $|E, l, m\rangle$

$$\mathcal{H} |E, l, m\rangle = E |E, l, m\rangle$$

Le autofunzioni saranno date dalla proiezione di questi autovettori in coordinate polari sferiche

$$\psi_{Elm} = \langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

L'equazione agli autovalori dell'Hamiltoniana radiale in rappresentazione di Schrödinger sarà quindi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{El}(r)) Y_{lm}(\theta, \phi) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) + V(r) R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = E R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Che, fattorizzata, diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{El}(r)) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_{El}(r) + V(r) R_{El} = E R_{El}(r) \quad (8.4)$$

Sostituendo con la funzione radiale ridotta $u_{El}(r) = r R_{El}(r)$ troviamo infine

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u_{El}''(r) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u_{El}(r) = E u_{El}(r) \quad (8.5)$$

Le condizioni al contorno sono date dalla normalizzabilità di u_{El} e dalla necessità che $u_{El}(0) = 0$

$$\begin{cases} u_{El} \in L_2(\mathbb{R}, dr) \rightarrow \int_0^\infty |u_{El}(r)|^2 dr < \infty \\ u_{El}(0) = 0 \end{cases}$$

Questa fattorizzazione ci ha permesso di portare l'equazione di Schrödinger, da una PDE in 3 dimensioni ad una ODE in una dimensione sulla semiretta \mathbb{R}_+

8.2 Separazione delle Variabili

Per poter risolvere equazioni alle variabili parziali, è necessario introdurre un metodo molto potente che ci permette di trasformare PDE in sistemi di ODE, questa tecnica viene chiamata *separazione delle variabili*.

Sia data l'Hamiltoniana di due particelle quantistiche puntiformi (con massa diversa) interagenti in un campo dipendente dalla distanza delle due

$$\mathcal{H} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \quad (8.6)$$

È utile effettuare una trasformazione canonica

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{Q} = \frac{m_1 \mathbf{q}_1 + m_2 \mathbf{q}_2}{m_1 + m_2} \\ \mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \\ \mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \\ M = m_1 + m_2 \\ \mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \end{array} \right.$$

L'Hamiltoniana, sotto questa trasformazione, diventa

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(|\mathbf{q}|) = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (8.7)$$

Che corrisponde all'Hamiltoniana del centro di massa (\mathcal{H}_1) sommata alle variabili relative (\mathcal{H}_2)

In rappresentazione di Schrödinger (con convenzione di Einstein) il sistema diventa

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial}{\partial X_i} \frac{\partial}{\partial X_i} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + V(|\mathbf{x}|) \right] \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \quad (8.8)$$

È chiaro che dall'espressione di Ψ e dall'espressione della derivazione, è possibile fattorizzare l'autofunzione nel prodotto di due funzioni delle singole variabili

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = \phi(\mathbf{X})\psi(\mathbf{x})$$

Sostituendo nell'equazione (8.8) ed indicando il laplaciano rispetto alle coordinate \mathbf{X} ed \mathbf{x} rispettivamente con $\Delta_{\mathbf{X}}$ e $\Delta_{\mathbf{x}}$ troviamo

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{X}} \phi(\mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}) + \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x}) + V(|\mathbf{x}|) \psi(\mathbf{x}) \right) \right] \phi(\mathbf{X}) = E \phi(\mathbf{X}) \psi(\mathbf{x})$$

Dividendo per $\phi\psi$ troviamo infine

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\Delta_{\mathbf{X}} \phi(\mathbf{X})}{\phi(\mathbf{X})} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\Delta_{\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x})}{\psi(\mathbf{x})} + V(|\mathbf{x}|) = E \quad (8.9)$$

Il tutto ci porta ad un sistema di due PDE separate da un sistema di una PDE non separata

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\Delta_{\mathbf{X}} \phi(\mathbf{X})}{\phi(\mathbf{X})} = E_1 \\ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\Delta_{\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x})}{\psi(\mathbf{x})} + V(|\mathbf{x}|) = E_2 \\ E = E_1 + E_2 \end{cases} \quad (8.10)$$

Questo corrisponde alla soluzione degli autovalori per le due Hamiltoniane.

Notiamo subito che la prima equazione corrisponde all'equazione di una particella libera, con soluzione

$$\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{X}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{X}}$$

La seconda, invece, dipende esplicitamente dal potenziale, che non è esplicitato in questo caso.

8.3 Oscillatore Armonico Quantistico in 3 Dimensioni

Un importante esempio di sistemi tridimensionali è l'oscillatore armonico quantistico in 3 dimensioni spaziali, valutato con opportune considerazioni di simmetria radiale.

In coordinate sferiche, avremo quindi che il potenziale V sarà

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$$

Poiché l'Hamiltoniana non dipende da (θ, ϕ) , e la nostra equazione di Schrödinger per la componente radiale R_{nl} sarà

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R_{El}(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - V \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 - \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \right) R_{El}(r) = 0 \quad (8.11)$$

Per semplificare il conto introduciamo le seguenti variabili adimensionali

$$\begin{cases} y = \frac{r}{\rho} \\ \rho = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \\ r = \rho y \\ \frac{d}{dr} = \frac{1}{\rho} \frac{d}{dy} \\ \frac{d^2}{dr^2} = \frac{1}{\rho^2} \frac{d^2}{dy^2} \end{cases}$$

Inserendole nell'equazione radiale e semplificando il tutto, otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho^2} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{y\rho^2} \frac{dR}{dy} - \frac{1}{\rho^2} y^2 R - \frac{l(l+1)}{\rho^2 y^2} R + \frac{2\mu E}{\hbar^2} R &= 0 \\ \frac{d^2 R}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{dR}{dy} - y^2 R - \frac{l(l+1)}{y^2} R + \frac{2E}{\hbar\omega} R &= 0 \end{aligned} \quad (8.12)$$

Mandando y all'infinito, possiamo ottenere l'andamento di R per y grandi. L'equazione differenziale asintotica sarà

$$\frac{d^2 R}{dy^2} - y^2 R = 0$$

La cui soluzione nello spazio delle funzioni quadrato sommabili sarà semplicemente

$$R(r) \approx e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (8.13)$$

Per trovare il comportamento di R per piccoli y cerchiamo una soluzione della forma $R \propto y^s$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{dR}{dy} - \frac{l(l+1)}{y^2} R &= 0 \\ s(s+1)y^{s-2} + 2sy^{s-2} &= l(l+1)y^{s-2} \\ s(s+1)l(l+1) &\longrightarrow R \propto y^l \end{aligned} \quad (8.14)$$

Ponendo l'Ansatz che R in realtà sia una serie di potenze, possiamo scrivere

$$R = y^l \sum_{k=0}^{\infty} a_k y^k e^{-\frac{y^2}{2}} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k y^{k+l} e^{-\frac{y^2}{2}}$$

Le derivate saranno, di conseguenza

$$\begin{cases} \frac{dR}{dy} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[(k+l) y^{k+l-1} - y^{k+l+1} \right] e^{-\frac{y^2}{2}} \\ \frac{d^2 R}{dy^2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[(k+l)(k+l-1) y^{k+l-2} - (k+l) y^{k+l} - (k+l+1) y^{k+l} + y^{k+l+2} \right] e^{-\frac{y^2}{2}} \\ \frac{d^2 R}{dy^2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[(k+l)(k+l-1) y^{k+l-2} - (2k+2l+1) y^{k+l} + y^{k+l+2} \right] e^{-\frac{y^2}{2}} \end{cases}$$

Reinserendo il tutto nell'equazione radiale, e fattorizzando l'esponenziale, otteniamo

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[(k+l)(k+l-1) y^{k+l-2} - (2k+2l+1) y^{k+l} + y^{k+l+2} + 2(k+l) y^{k+l-2} \right. \\ \left. - 2y^{k+l} - y^{k+l+2} - l(l+1) y^{k+l-2} + \frac{2E}{\hbar\omega} y^{k+l} \right] \end{aligned} \quad (8.15)$$

Riordinando i termini dell'equazione, otteniamo

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left\{ [(k+l)(k+l-1) - l(l+1) + 2(k+l)] y^{l+k-2} + \left[\frac{2E}{\hbar\omega} - 2 - (2k+2l+1) \right] y^{k+l} \right\} \\ & \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left\{ [l(l-1) + k(2l+k-1) - l(l+1) + 2l+2k] y^{k+l+2} + \left[\frac{2E}{\hbar\omega} - 2 - (2k+2l+1) \right] y^{k+l} \right\} \\ & \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left\{ [k(k+2l+1)] y^{k+l-2} + \left[\frac{2E}{\hbar\omega} - (2k+2l+3) \right] y^{k+l} \right\} \end{aligned}$$

Come per la risoluzione dell'oscillatore armonico quantistico lineare con il metodo delle serie di potenze, è necessario che il coefficiente di ogni potenza di y deve annullarsi, per tutte le y . È facile verificare che è necessario che $a_1 = 0$, poiché ponendo $k = 1$, $(2l+2)y^{l-1}$ non sarebbe nullo altrimenti.

Effettuando uno shift della serie, tramite la trasformazione dell'indice $k \rightarrow k+2$, abbiamo che

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{ a_{k+2}(k+2)(k+2l+3)y^{k+l} + a_k \left[\frac{2E}{\hbar\omega} - (2k+2l+3) \right] y^{k+l} \right\} = 0 \quad (8.16)$$

Poiché la somma dev'essere nulla, l'argomento della stessa dev'essere nullo, quindi, riscrivendo il tutto e semplificando gli y^{k+l} abbiamo

$$a_{k+2} = - \frac{\frac{2E}{\hbar\omega} - (2k+2l+3)}{(k+2)(k+2l+3)} a_k \quad (8.17)$$

Per grossi k abbiamo che $a_{k+2} \approx \frac{2}{k} a_k$, che porterebbe l'autofunzione dell'Hamiltoniana a divergere. È necessario che la serie termini per qualche $k = n_r = 0, 2, 4, \dots$, imponendo la quantizzazione dell'energia.

$$\begin{aligned} \frac{2E}{\hbar\omega} - (2n_r + 2l + 3) &= 0 \\ E &= \left(n_r + l + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega \end{aligned} \quad (8.18)$$

Reinserendo questo nella relazione di recursione

$$a_{k+2} = \frac{2(k - n_r)}{(k+2)(k+2l+3)} a_k \quad (8.19)$$

Ricapitolando, avremo

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{(k+2) \left(k + l + \frac{3}{2} \right)}{k - n_r} a_{k+1} \\ R_{n_r l} &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k y^{2k+l} e^{-\frac{y^2}{2}} \\ E &= \left(2n_r + l + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega \end{aligned} \quad (8.20)$$

8.4 Atomi Idrogenoidi

Un successo particolare nel formalismo teorico della Meccanica Quantistica è lo studio degli atomi tramite l'utilizzo di apposite approssimazioni.

Tramite l'utilizzo del problema dei due corpi quantistico in un campo centrale, è possibile trovare una soluzione esatta, e verificabile sperimentalmente, dei livelli d'energia dell'atomo d'Idrogeno. Nella sezione successiva viene studiata la generalizzazione del problema, estendendo il conto agli *atomi idrogenoidi*, composti da Z elettroni non interagenti, riducendo il tutto ad un problema dei due corpi tramite l'utilizzo del teorema di Gauss, approssimando il sistema all'interazione elettromagnetica di un elettrone e $Z - 1$ elettroni. L'Hamiltoniana di un atomo idrogenoide è data dalla componente cinetica con un potenziale centrifugo elettrostatico per Z cariche non interagenti

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}u''(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e r^2}u(r) - \frac{Ze}{r}u(r) = Eu(r) \quad (8.21)$$

Dove

$$\frac{1}{\mu_e} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}$$

Con condizioni al contorno per $u = rR_{El}(r)$ date dal sistema

$$\begin{cases} u(0) = 0 \\ \int_{\mathbb{R}} u(r)dr < \infty \end{cases}$$

Data la forma del potenziale è ovvio che esisteranno autovalori discreti dell'Hamiltoniana se e solo se $E < 0$. Poiché il potenziale tende a 0 per $r \rightarrow 0$ troviamo che la soluzione asintotica dell'equazione differenziale richiede che

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = c_1 e^{-\kappa r} + c_2 e^{\kappa r}$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2\mu_e |E|}}{\hbar}$$

È evidente che $c_2 = 0$ per la condizione di normalizzabilità di $u(r)$.

Per trovare la soluzione completa è necessario agire in maniera simile all'oscillatore armonico quantistico unidimensionale, quindi sostituendo nell'equazione una nuova $u(r)$ nella forma

$$u(r) = f(r)e^{-\kappa r}$$

Che ci porta ad un'equazione differenziale in f

$$f''(r) - 2\kappa f'(r) + \frac{2\mu_e Z e^2}{\hbar^2 r^2}f(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}f(r) = 0 \quad (8.22)$$

Supponendo una soluzione in serie di potenze nella forma

$$f(r) = r^s \sum_i a_i r^i \quad a_0 \neq 0$$

Troviamo, derivando

$$\begin{aligned} f'(r) &= s r^{s-1} \sum_i a_i r^i + r^s \sum_i a_i i r^{i-1} \\ f''(r) &= s(s-1) r^{s-2} \sum_i a_i r^i + 2s r^{s-1} \sum_i a_i i r^{i-1} + r^s \sum_i a_i i(i-1) r^{i-2} \end{aligned}$$

E sostituendo il risultato ottenuto nell'equazione differenziale

$$\sum_i \left[(s+i)(s+i-1) a_i r^{s+i-2} - 2\kappa(s+i) a_i r^{s+i-1} + \frac{2\mu_e Z e^2}{\hbar^2} a_i r^{s+i-1} - l(l+1) a_i r^{s+i-2} \right] = 0$$

Riscrivendo il tutto come una serie di potenze per r e rinominando gli indici troviamo

$$\begin{aligned} a_0 \left[s(s-1) - l(l+1) r^{s-2} + \sum_i [(s+i+1)(s+i) a_{i+1} - \right. \\ \left. - 2\kappa(s+i) a_i + \frac{2\mu_e Z e^2}{\hbar^2} a_i - l(l+1) a_{i+1}] r^{s+i-1} \right] = 0 \end{aligned}$$

Poiché l'uguaglianza deve valere per ogni r abbiamo che i coefficienti della serie devono essere nulli, che ci lascia con la sola condizione che

$$s(s-1) = l(l+1)$$

Questa soluzione ha soluzione $s = l+1$ e $s = -l$, delle quali solo la prima è accettabile secondo le condizioni al contorno del problema.

Con queste informazioni è possibile riscrivere la funzione $f(r)$ come serie di potenze

$$f(r) = \sum_i a_i r^{i+l+1} \quad (8.23)$$

E sostituendo lo stesso risultato ottenuto nella serie di potenze dell'equazione differenziale, troviamo

$$\sum_i \left[(i+l+2)(i+l+1) a_{i+1} - 2\kappa(i+l+1) a_i + \frac{2\mu_e Z e^2}{\hbar^2} a_i - l(l+1) a_{i+1} \right] r^{i+l} = 0$$

Poiché quest'equazione sia soddisfatta, la serie deve ammettere una formula di ricorrenza per i coefficienti, di facile derivazione

$$a_{i+1} = \frac{2 \left(\kappa(i+l+1) - \frac{\mu_e Z e^2}{\hbar^2} \right)}{(i+l+2)(i+l+1) - l(l+1)} a_i$$

Notiamo che il coefficiente a_0 non viene determinato, infatti esso è arbitrario, data l'omogeneità dell'equazione di Schrödinger.

È necessario notare che la soluzione sarà normalizzabile solo se la serie ammette una terminazione, cioè

$$\exists \tilde{n} \in \mathbb{N} : \forall i > n \quad a_{i+1} = 0$$

Imponendo questa condizione, troviamo che per un valore di n abbastanza grande $a_{\tilde{n}} \neq 0$, ma $a_{\tilde{n}+1} = 0$, quindi

$$\frac{2 \left(\kappa(\tilde{n} + l + 1) - \frac{\mu_e Z e^2}{\hbar^2} \right)}{(\tilde{n} + l + 2)(\tilde{n} + l + 1) - l(l + 1)} a_{\tilde{n}} = 0$$

$$\kappa(\tilde{n} + l + 1) - \frac{\mu_e Z e^2}{\hbar^2} = 0$$

Ponendo $\tilde{n} + l + 1 = n$ abbiamo

$$\kappa_n = \frac{\mu_e Z e^2}{\hbar^2 n}$$

Ricordando infine che $\kappa_n = \sqrt{\frac{2\mu_e |E_n|}{\hbar^2}}$ otteniamo la quantizzazione dei livelli energetici di un atomo idrogenoide, con valore

$$|E_n| = \frac{\mu_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

Sostituendo all'interno il raggio di Bohr, definito come $a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \simeq \frac{\hbar^2}{\mu_e}$ troviamo infine l'energia in funzione di n e di a_B

$$|E_n| = \frac{\hbar^2 Z^2}{\mu_e a_B^2} \frac{1}{n^2}$$

Ricordando che $u_{nl}(r) = f_{nl}(r)e^{-\kappa r}$ troviamo che i livelli energetici sono degeneri, la quale degenerazione g_n è

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

Poiché gli autovettori simultanei di H, L^2, L_z sono denominati con $|n, l, m\rangle$ e l'autofunzione corrispondente è data dal prodotto di due funzioni

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = r^{-1}u_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Troviamo che infine la funzione d'onda per un atomo idrogenoide è

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(r) e^{-\frac{Zr}{a_B}} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (8.24)$$

Dove $L_{n-l-1}^{2l+1}(r)$ sono i *Polinomi di Laguerre*, che definiscono la nostra funzione radiale $R_{nl}(r)$.

9 Teoria delle Perturbazioni

È possibile trovare autovalori dell'operatore Hamiltoniano solo in alcuni casi particolari, di cui è conosciuta la soluzione esatta, per studiare tutti gli altri casi più complessi è necessario utilizzare un metodo di calcolo approssimato chiamato *teoria delle perturbazioni*, dove l'Hamiltoniana del sistema sarà formata da una prima Hamiltoniana "imperturbata" e da una seconda "perturbativa". È necessario che la perturbazione sia piccola, in modo da rendere l'approssimazione del calcolo valida.

Una conseguenza dell'applicazione di questo metodo di calcolo approssimato, è la rottura parziale o totale della degenerazione dei livelli energetici

9.1 Perturbazioni Indipendenti dal Tempo

9.1.1 Perturbazioni al prim'ordine, Approccio Informale

Venga dato un atomo di Idrogeno, la quale Hamiltoniana e livelli d'energia associati sono conosciuti, e venga posto in un campo elettrico uniforme.

L'Hamiltoniana di questo sistema è riscrivibile come somma di una prima Hamiltoniana imperturbata \mathcal{H}_0 (l'atomo d'Idrogeno) e da una seconda Hamiltoniana perturbativa \mathcal{H}' (il campo elettrico). L'Hamiltoniana sarà quindi

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

L'Hamiltoniana completa del sistema sarà quindi

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} + e\varepsilon \cdot \mathbf{q} \quad (9.1)$$

Poichè questo approccio sia utilizzabile, è necessario supporre che l'Hamiltoniana del campo elettrico è "piccola", cioè che il campo elettrico perturbi i livelli di energia di circa 10^{-4} eV , ergo che $E \simeq 10^4 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ e che rimuova parzialmente, se non totalmente, la degenerazione dei livelli d'energia. È importante notare che se \mathcal{H}_0 commuta con tutte le componenti di \mathbf{L} , l'Hamiltoniana perturbata commuterà solo con le componenti di \mathbf{L} parallele alla direzione del campo elettrico.

In generale, un primo approccio alla risoluzione del problema è dato dall'effettuare una

trasformazione di coordinate, ponendoci nella base degli autovettori di \mathcal{H}_0 . In tale base avremo che

$$\mathcal{H}_{ij} = E_i^0 \delta_{ij} + \mathcal{H}'_{ij}$$

Dove abbiamo posto con E_i^0 gli "autovalori imperturbati" dell'Hamiltoniana. Supponiamo in oltre, per semplicità di conto, che lo spazio di Hilbert su cui è definito il sistema sia 2-dimensionale. In questo caso, la soluzione del problema si trova effettuando la diagonalizzazione di \mathcal{H}_{ij} , che avrà una rappresentazione semplice, data dalla matrice 2×2

$$\mathcal{H}_{ij} = \begin{pmatrix} E_1^0 + \mathcal{H}'_{11} & \mathcal{H}'_{12} \\ \mathcal{H}'_{21} & E_2^0 + \mathcal{H}'_{22} \end{pmatrix}$$

Gli autovalori saranno dati dalla soluzione dell'equazione secolare, cioè saranno

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[(E_1^0 + \mathcal{H}'_{11} + E_2^0 + \mathcal{H}'_{22}) \pm \sqrt{((E_1^0 + \mathcal{H}'_{11}) - (E_2^0 + \mathcal{H}'_{22}))^2 + 4|\mathcal{H}'_{21}|^2} \right]$$

Poiché i termini sotto radice sono di ordine due (se il termine sotto radice quadra è piccolo), possiamo ignorarli nel contesto di una perturbazione al prim'ordine, e otteniamo infine, che

$$\begin{cases} E_+ \simeq E_1^0 + \mathcal{H}'_{11} \\ E_- \simeq E_2^0 + \mathcal{H}'_{22} \end{cases} \quad (9.2)$$

Questo "spostamento" dei livelli d'energia, è evidentemente dato dagli elementi diagonali dell'Hamiltoniana perturbativa, ed è tipico delle perturbazioni al prim'ordine.

Effetto Stark

Riprendiamo l'Hamiltoniana di un'atomo d'Idrogeno, perturbata da un campo elettrico, e posizioniamo l'asse z del nostro sistema di riferimento, parallelo alla direzione del campo elettrico. Per definizione del sistema, l'Hamiltoniana sarà

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} - e\epsilon z \quad (9.3)$$

I livelli d'energia imperturbati dell'atomo d'Idrogeno sono già conosciuti, e sono dati dalla successione

$$E_n^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2 n^2}$$

Dove possiamo chiamare $E_{ion} = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2} = -13.6 \text{ eV}$ l'energia di ionizzazione dell'atomo. Prendendo il campo elettrico $\epsilon \approx 10^4 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ possiamo perturbare tranquillamente i livelli

per $n \leq 10$.

Notiamo che la perturbazione al prim'ordine sull'atomo d'Idrogeno, sarà dell'ordine di $|\mathcal{H}'_{nn}|$ ed è

$$|\mathcal{H}'_{nn}| = e\varepsilon \langle n | z^2 | n \rangle \leq e\varepsilon \sqrt{\langle z^2 \rangle_n} \lesssim e\varepsilon a_B n^2$$

Per $n = 1$ la perturbazione sarà dell'ordine di 7.6×10^{-16} .

Applichiamo la perturbazione ai primi due livelli energetici dell'atomo di Idrogeno, con autovalori associati E_1^0, E_2^0 ed autovettori (indicati con convenzione $|nlm\rangle$)

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1^0 \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2} |100\rangle \\ E_2^0 \rightarrow -\frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2} \left\{ \begin{array}{l} |200\rangle \\ |210\rangle \\ |211\rangle \\ |21-1\rangle \end{array} \right. \end{array} \right.$$

L'Hamiltoniana imperturbata, nel suo autospazio, sarà quindi rappresentata da una matrice diagonale 5×5 con autovalore E_2^0 4 volte degeneri

$$\mathcal{H}_{ij}^0 = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix} \quad (9.4)$$

Prima di calcolare gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana perturbativa è utile introdurre il concetto di *regole di selezione*

Regola di selezione di L Tra stati con numero quantico $l = 0$, gli elementi di matrice di x, y, z sono nulli

Regola di selezione di Parità Tra stati con lo stesso numero quantico l (stessa parità), gli elementi di matrice di x, y, z sono nulli

Regola di selezione di L_z Tra stati con numero quantico m diverso, gli elementi di matrice di z sono nulli

Grazie a queste regole, l'unico elemento di matrice di \mathcal{H}'_{ij} diverso da zero sarà l'elemento $\langle 100 | z | 210 \rangle = a = -3a_B e\varepsilon$.

L'Hamiltoniana perturbata sarà quindi data dalla somma delle due Hamiltoniane, e troviamo infine

$$\mathcal{H}_{ij} = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 & \langle a \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle a \rangle & E_2^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix} \quad (9.5)$$

Il problema della diagonalizzazione è ridotto alla diagonalizzazione di un blocco 2×2 dato da

$$\mathcal{B}_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} E_2^0 & -3a_B e\varepsilon \\ -3a_B e\varepsilon & E_2^0 \end{pmatrix}$$

Gli autovalori del blocco saranno quindi

$$\begin{cases} E_+ = E_2^0 + 3a_B e\varepsilon \\ E_- = E_2^0 - 3a_B e\varepsilon \end{cases} \quad (9.6)$$

Questo *shift* degli autovalori è chiamato *effetto Stark lineare* dell'atomo d'Idrogeno.

9.1.2 Teoria delle Perturbazioni al prim'ordine, Approccio Formale

Consideriamo un Hamiltoniana perturbata come somma di un Hamiltoniana imperturbata ed un Hamiltoniana perturbatrice, anch'essa ipotizzata come somma di due componenti

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}''$$

Siano E_n gli autovalori di \mathcal{H}_0 con degenerazione $\nu = 1, \dots, g_n$

$$\mathcal{H}_0 |E_{n,\nu}\rangle = E_n |E_{n,\nu}\rangle$$

Definiamo il proiettore n-esimo nell'autospazio degenerare di \mathcal{H}_0 come

$$\mathcal{P}_n = \sum_{\nu=1}^{g_n} |E_{n,\nu}\rangle \langle E_{n,\nu}|$$

Per definizione, è ovvio che

$$\sum_n \mathcal{P}_n = \mathbb{1}$$

Grazie a questa proprietà del proiettore possiamo scrivere

$$\sum_{nk} \mathcal{P}_n \mathcal{H}' \mathcal{P}_k = \underbrace{\sum_n \mathcal{P}_n \mathcal{H}' \mathcal{P}_n}_{\mathcal{H}'_0} + \underbrace{\sum_n \sum_{k \neq n} \mathcal{P}_n \mathcal{H}' \mathcal{P}_k}_{\mathcal{H}''}$$

Gli elementi di matrice di $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0$ saranno

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0)_{n,\nu;m,\mu} = \langle E_{n,\nu}^0 | (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0) | E_{m,\mu}^0 \rangle = E_n^0 \delta_{nm} \delta_{\nu\mu} + (\mathcal{H}'_0)_{n\nu;m\mu} \delta_{nm}$$

Per risolvere l'equazione agli autovalori di \mathcal{H} è necessario diagonalizzare i blocchi della matrice $(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0)_{n,\nu;m,\mu}$

Gli autovalori perturbati avranno la forma

$$E_{n,\nu}^1 = E_n^0 + \Delta_{n\nu}^1$$

Dove $\Delta_{n\nu}^1$ sono gli autovalori della matrice $(\mathcal{H}'_0)_{n\mu;m\nu}$.
Poichè per definizione $\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}''$ posso porre

$$\mathcal{H}_\epsilon = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0) + \epsilon \mathcal{H}''$$

L'equazione agli autovalori di \mathcal{H}_ϵ è per definizione

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0) + \epsilon \mathcal{H}'' |E_{n\nu}(\epsilon)\rangle = E_{n\nu}(\epsilon) |E_{n\nu}(\epsilon)\rangle$$

Derivando rispetto ad ϵ otteniamo

$$\left. \frac{d}{d\epsilon} E_{n\nu}(\epsilon) \right|_{\epsilon=0} = \dot{E}_{n\nu}(0)$$

Dove $E_{n\nu}(\epsilon) = E_{n\nu}^1 + \epsilon \dot{E}_{n\nu} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$ Reinserendo il tutto nell'equazione agli autovalori ottengo un'equazione operatoriale in $E_{n\nu}(0)$ che mi permette di determinare $\dot{E}_{n\nu}(0) = 0$, quindi dimostrando che \mathcal{H}'' non contribuisce al prim'ordine

9.1.3 Teoria delle Perturbazioni al second'ordine

Nella teoria delle perturbazioni al second'ordine \mathcal{H}'' contribuisce alla perturbazione. Esprimendo \mathcal{H} come

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0 + \lambda \mathcal{H}''$$

Possiamo scrivere l'equazione agli autovalori della stessa in funzione di $E_{n\nu}(\lambda)$ tramite lo sviluppo in serie della stessa, tenendo conto che $E_{n\nu}^1(0) = 0$

$$E_{n\nu}(\lambda) = E_{n\nu}(0) + \frac{1}{2} \lambda^2 \ddot{E}_{n\nu}(0) + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Ricordando che la parte al prim'ordine è data dall'autovalore dell'Hamiltoniana imperturbata, con la correzione al prim'ordine dell'autovalore, otteniamo che la correzione al second'ordine, che indicheremo con $\Delta_{n\nu}^2$ è data dal termine, appunto, al second'ordine

$$\Delta_{n\nu}^2 = \frac{1}{2} \ddot{E}_{n\nu}(0)$$

Reinserendo questo risultato nell'equazione agli autovalori di \mathcal{H} , derivando due volte, ed infine moltiplicando per $\langle E_{n\nu}^1 |$, ricordando che $E_{n\nu}^1 = E_{n\nu}(0)$, troviamo

$$2 \langle E_{n\nu}^1 | \mathcal{H}'' | \dot{E}_{n\nu}(0) \rangle = \ddot{E}_{n\nu}(0)$$

Inserendo un operatore identità a destra di \mathcal{H}'' , definendolo come

$$\mathbb{1} = \sum_{\gamma=1}^{g_k} |E_{k\gamma}^1\rangle \langle E_{k\gamma}^1|$$

Troviamo che

$$\Delta_{n\nu}^2 = \sum_{k \neq n} \sum_{\gamma=1}^{g_k} \underbrace{\langle E_{n\nu}^1 | \mathcal{H}'' | E_{k\gamma}^1 \rangle}_{\mathcal{H}'} \langle E_{k\gamma}^1 | \dot{E}_{n\nu}(0) \rangle \quad (9.7)$$

Il valore di $\langle E_{k\gamma}^1 | \dot{E}_{n\nu}(0) \rangle$ si trova dalla derivazione dell'equazione agli autovalori, ed è

$$\langle E_{k\gamma}^1 | \dot{E}_{n\nu}(0) \rangle = - \frac{\langle E_{k\gamma}^1 | \mathcal{H}' | E_{n\nu}^1 \rangle}{E_{n\nu}^1 - E_{k\gamma}^1}$$

Sostituendo nell'espressione di $\Delta_{n\nu}^2$ ed escludendo termini di ordine superiore al secondo, otteniamo l'espressione finale della correzione al second'ordine

$$\Delta_{n\nu}^2 = - \sum_{k \neq n} \sum_{\gamma=1}^{g_k} \frac{|\langle E_{n\nu}^1 | \mathcal{H}' | E_{k\gamma}^1 \rangle|^2}{E_k^0 - E_n^0} + \mathcal{O}(\mathcal{H}'^3) \quad (9.8)$$

Infine, gli autovalori dell'Hamiltoniana \mathcal{H} saranno dati da

$$E_{n\nu} = E_{n\nu}^0 + \Delta_{n\nu}^1 + \Delta_{n\nu}^2 \quad (9.9)$$

9.2 Perturbazioni Dipendenti dal Tempo

9.2.1 Approccio Informale

Per spiegare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, è utile sfruttare una tipologia d'esercizio, comunemente chiamata come *toy model*, ergo una tipologia d'esercizio abbastanza generale da poter permettere la comprensione del funzionamento generale di questa teoria perturbativa.

Sia \mathcal{H}_0 l'Hamiltoniana di un sistema quantistico a due livelli, definita come

$$\mathcal{H}_0 = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2| \quad (9.10)$$

Dove $E_1 > E_2$ sono gli autovalori dell'Hamiltoniana e $|1\rangle, |2\rangle$ i suoi autovettori. In questa base l'Hamiltoniana sarà rappresentata da una matrice diagonale contenente i suoi due autovalori

$$\mathcal{H}_{ij}^0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

Definiamo uno stato ad un tempo iniziale $t_0 = 0$ come

$$|A, 0\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle$$

La condizione di normalizzazione dello stato è data da

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

Per definizione di evoluzione temporale dello stato $|A\rangle$ abbiamo

$$|A, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t} |A, 0\rangle = c_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} |1\rangle + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} |2\rangle$$

Per definizione di probabilità di transizione e dalle proprietà degli esponenziali complessi è evidente che la stessa probabilità è indipendente dal tempo

$$\begin{aligned} |c_1(t)|^2 &= |c_1|^2 \\ |c_2(t)|^2 &= |c_2|^2 \end{aligned}$$

Supponiamo che sul sistema (9.10) agisca una perturbazione \mathcal{H}' definita come segue

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} 0 & a \\ a & 0 \end{pmatrix}$$

Dove $a \in \mathbb{R}$

L'Hamiltoniana del sistema perturbato sarà data dalla somma delle due Hamiltoniane ed è

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_1 & a \\ a & E_2 \end{pmatrix}$$

Gli autovalori sono dati dalle radici del polinomio caratteristico della matrice

$$(E_1 - E)(E_2 - E) - a^2 = 0$$

Le radici di questo polinomio sono due non degeneri, che indicheremo con E_{\pm} per non appesantire la notazione

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}(E_2 - E_1) \sqrt{1 + \frac{4a^2}{(E_2 - E_1)^2}}$$

Approssimando la radice ed ignorando termini di ordine superiore al primo otteniamo i due autovalori cercati

$$\begin{cases} E_+ = E_2 + \frac{a^2}{E_1 - E_2} \\ E_- = E_1 - \frac{a^2}{E_2 - E_1} \end{cases}$$

Gli autovettori della nuova Hamiltoniana invece, saranno dati dalla risoluzione dell'equazione lineare

$$\begin{pmatrix} E_1 - E_- & a \\ a & E_2 - E_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Dato che le due equazioni sono linearmente dipendenti è possibile utilizzare solo una delle due per ottenere i valori cercati. Scegliendo la prima otteniamo che il primo autovettore

del sistema perturbato $|E_-\rangle$ è

$$y = -\frac{a}{E_2 - E_1}x \rightarrow |E_-\rangle = x \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{a}{E_2 - E_1} \end{pmatrix}$$

Per la condizione di normalizzazione troviamo il vincolo sulla variabile libera x , ed infine l'autovettore diventa

$$|E_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a^2}{(E_2 - E_1)^2}}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{a}{E_2 - E_1} \end{pmatrix}$$

Analogamente, inserendo l'autovalore E_+ troviamo il secondo autovettore $|E_+\rangle$

$$|E_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a^2}{(E_1 - E_2)^2}}} \begin{pmatrix} \frac{a}{E_1 - E_2} \\ 1 \end{pmatrix}$$

Grazie a questi conti, ora è possibile studiare il sistema perturbato evoluto temporalmente. Consideriamo l'Hamiltoniana perturbatrice come funzione del tempo $\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}'\theta(t)$. Proiettando lo stato $|A, 0\rangle$ = nell'autospazio dell'Hamiltoniana perturbata troviamo

$$|A, 0\rangle = c_1 |E_1\rangle + c_2 |E_2\rangle$$

I quali coefficienti sono dati dalla proiezione dello stato $|A, 0\rangle = |E_1^0\rangle$ nei nuovi autostati, ed hanno valore

$$c_1 = \langle E_1 | E_1^0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a^2}{(E_2^0 - E_1^0)^2}}}$$

$$c_2 = \langle E_2 | E_1^0 \rangle = -\frac{a\sqrt{1 + \frac{a^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2}}}{E_1^0 - E_2^0}$$

La probabilità di transizione ad un autostato *perturbato* sarà dipendente dal tempo, e ha valore

$$P_{21}(t) = \left| \langle E_2^0 | A, t \rangle \right|^2 = \left| c_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} \langle E_2^0 | E_1 \rangle + c_2 e^{\frac{i}{\hbar} E_2 t} \langle E_2^0 | E_2 \rangle \right|^2$$

$$\langle E_2^0 | E_1 \rangle = -\frac{\frac{a}{E_2^0 - E_1}}{\sqrt{1 + \frac{a^2}{(E_2^0 - E_1)^2}}} \sim \mathcal{O}(a)$$

$$\langle E_1^0 | E_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a^2}{(E_1^0 - E_2)^2}}} \sim 1 + \mathcal{O}(a^2)$$

Quindi, ricordando le relazioni fondamentali degli esponenziali complessi, possiamo affermare con certezza che

$$P_{21}(t) \simeq \frac{a^2}{(E_2^0 - E_1^0)^2} + \frac{a^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2} + 2 \frac{a^2}{(E_2^0 - E_1^0)(E_1^0 - E_2^0)} \cos \left[\frac{t}{\hbar} (E_2 - E_1) \right]$$

Rimuovendo i termini di ordine superiore al secondo e ricordando che $1 - \cos \alpha = \sin \left(\frac{\alpha}{2} \right)$ otteniamo infine

$$P_{21}(t) = \frac{a^2}{(E_2^0 - E_1^0)^2} \sin \left[\frac{t}{2\hbar} (E_2^0 - E_1^0) \right] + \mathcal{O}(a^2) \quad (9.11)$$

9.2.2 Approccio Formale

Per spiegare formalmente la teoria delle perturbazioni è necessario tornare al caso generale di un Hamiltoniana imperturbata ed una perturbatrice, dove la seconda è esplicitamente dipendente dal tempo. Il nostro sistema sarà quindi

$$\begin{cases} \mathcal{H}_0 |E_n^0\rangle = E_n^0 |E_n^0\rangle \\ \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t) \end{cases}$$

Definiamo l'operatore di evoluzione temporale imperturbato e del sistema totale rispettivamente come \mathcal{U}_0 e \mathcal{U}

Per definizione di operatore temporale, sappiamo che dovrà rispettare, insieme al suo aggiunto, la seguente equazione differenziale, data l'indipendenza dal tempo di \mathcal{H}_0

$$\mathcal{U}'_0 = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 \mathcal{U}_0$$

Data la dipendenza esplicita dal tempo di \mathcal{H} questo non sarà valido, data l'invalidità del teorema di Stone.

Per poter calcolare esplicitamente quest'operatore è necessario introdurre *evoluzione in rappresentazione d'interazione*.

La probabilità di transizione dallo stato iniziale $|E_i^0\rangle$ allo stato finale $|E_f^0\rangle$ al tempo t sarà data dall'espressione

$$P_{fi}(t) = \left| \langle E_f^0 | \mathcal{U}(t, t_0) | E_i^0 \rangle \right|^2 = \left| \langle E_f^0 | \mathcal{U}_0^\dagger(t, t_0) \mathcal{U}(t, t_0) | E_i^0 \rangle \right|^2 = \left| \langle E_f^0 | \tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) | E_i^0 \rangle \right|^2$$

$\tilde{\mathcal{U}}$ è l'operatore di evoluzione temporale in rappresentazione d'interazione.

Notiamo immediatamente che se la perturbazione è abbastanza piccola abbiamo che $\tilde{\mathcal{U}} \simeq \mathbb{1}$.

In generale, il valore d'aspettazione di un'osservabile ξ in uno stato $|A\rangle$ al tempo t , in rappresentazione d'interazione (notando che $\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 \tilde{\mathcal{U}}$), sarà data da

$$\langle \xi \rangle_t = \langle A, 0 | \tilde{\mathcal{U}}^\dagger \mathcal{U}_0^\dagger \xi \mathcal{U}_0 \tilde{\mathcal{U}} | A, 0 \rangle = \overline{\langle A, t | \xi^0(t) | A, t \rangle}$$

L'operatore $\tilde{\mathcal{U}}$ soddisfa l'equazione differenziale

$$\frac{d}{dt}\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{U}_0^\dagger \underbrace{(\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})}_{\mathcal{H}'}\mathcal{U}_0\tilde{\mathcal{U}}$$

Per definizione di evoluzione temporale di un operatore otteniamo infine

$$\frac{d}{dt}\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}\tilde{\mathcal{H}}(t)\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

L'espressione di $\tilde{\mathcal{U}}$ si ottiene approssimando l'operatore tramite un'espressione in serie e ricordando, che all'ordine zero $\tilde{\mathcal{U}}^0 = \mathbb{1}$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\tilde{\mathcal{U}}^1 &= -\frac{i}{\hbar}\tilde{\mathcal{H}}\mathbb{1} \\ \tilde{\mathcal{U}}^1 &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}(t') dt' \\ \tilde{\mathcal{U}}^2 &= \underbrace{\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}(t'') dt''}_{\tilde{\mathcal{U}}^1} + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t''} \tilde{\mathcal{H}}(t'') \tilde{\mathcal{H}}(t') dt' dt''\end{aligned}\tag{9.12}$$

Infine la probabilità di transizione tra lo stato iniziale e finale al tempo t sarà data dall'espressione

$$P_{fi}(t) = \left| \left\langle E_f^0 \left| \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}(t') dt' \right| E_i^0 \right\rangle \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t \left\langle E_f^0 \left| \mathcal{H}' \right| E_i^0 \right\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)(t' - t_0)} dt' \right|^2 \tag{9.13}$$

9.3 Metodi di Approssimazione

L'espressione della transizione di probabilità di un'Hamiltoniana perturbata dipendente dal tempo (9.13) permette lo sviluppo di metodi di approssimazione quantistica, come la regola d'oro di Fermi ed il metodo variazionale

9.3.1 Regola d'oro di Fermi

Per evitare di appesantire la notazione indicheremo con I l'integrale

$$I(t, t_0) = \int_{t_0}^t \left\langle E_f^0 \left| \mathcal{H}'(s) \right| E_i^0 \right\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)(s - t_0)} ds$$

Supponiamo che l'Hamiltoniana perturbata sia data da quest'espressione funzionale

$$\mathcal{H}'(t) = \begin{cases} 0 & t < t_0 \\ \mathcal{H}' & t > t_0 \end{cases}$$

Grazie a questa considerazione possiamo portare fuori dal segno d'integrale l'elemento di matrice di \mathcal{H}' , e abbiamo che

$$I(t, t_0) = \langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle \int_{t_0}^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)(s-t_0)} ds$$

$$I(t, t_0) = \langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)(s-t_0)}}{\frac{i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)} \Big|_{s=t_0}^{s=t} = \langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)(t-t_0)}}{\frac{i}{\hbar}(E_f^0 - E_i^0)}$$

Manipolando l'esponentiale complesso ed utilizzando le identità fondamentali delle funzioni trigonometriche otteniamo

$$\langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle e^{\frac{i}{2\hbar}(E_f^0 - E_i^0)(t-t_0)} \frac{\sin[(E_f^0 - E_i^0) \frac{t-t_0}{2\hbar}]}{\frac{1}{2\hbar}(E_f^0 - E_i^0)} = J$$

La probabilità di transizione sarà data infine dalla *regola d'oro di Fermi*

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |J|^2 = \frac{1}{\hbar} \left| \langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle \right|^2 \underbrace{\frac{\sin^2[(E_f^0 - E_i^0) \frac{t-t_0}{2\hbar}]}{\pi \left(\frac{t-t_0}{2\hbar}\right)^2 (E_f^0 - E_i^0)^2}}^{h(x)} \left(\frac{t-t_0}{2\hbar}\right)^2 \pi \quad (9.14)$$

Dove $h(x)$ è una funzione $\text{sinc}^2(x)$, definita positiva $\forall x \in \mathbb{R}$, dove

$$\int_{\mathbb{R}} h(x) dx = 1$$

Definendo una funzione $g_n(x) = nh(nx)$ abbiamo che

$$g_n(x) = nh(nx) = \frac{\sin^2(nx)}{\pi(nx)^2} n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \delta(x)$$

Dove con $\delta(x)$ è la distribuzione delta di Dirac.

Sostituendo $x = \frac{t-t_0}{2\hbar}(E_f^0 - E_i^0)$ otteniamo, dalla formula (9.14) che

$$\frac{t-t_0}{2\hbar}(E_f^0 - E_i^0) \gg 1 \implies t-t_0 \gg \frac{2\hbar}{E_f^0 - E_i^0} \xrightarrow{\approx} \delta(x)$$

Quindi, per tempi lunghi, è valida l'approssimazione della funzione $\text{sinc}^2(x)$ trovata nella formula (9.14) in una delta, portando infine ad una probabilità di transizione definita come

$$P_{fi}(t-t_0) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle \right|^2 \delta(E_f^0 - E_i^0) (t-t_0) \quad (9.15)$$

Nel caso che gli stati iniziali $|E_i^0\rangle$ sono degeneri, abbiamo invece il rate di transizione dato dalla formula

$$\frac{d}{dt} P_{fi}(t-t_0) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle \right|^2 \delta(E_f^0 - E_i^0) \quad (9.16)$$

Il rate di transizione definito nella formula precedente, permette di definire una densità di probabilità d'energia ρ data la continuità di E_f^0

$$dE_f^0 = \frac{E_f^0 + dE_f^0}{E_f^0} \implies \rho(E)dE$$

Questa densità di probabilità ci permette di integrare senza problemi il rate di transizione \dot{P}_{fi}

$$\int \dot{P}_{fi} \rho(E) dE = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle E_f^0 | \mathcal{H}' | E_i^0 \rangle \right|^2 \rho(E_f^0)$$

9.3.2 Metodo Variazionale

Il metodo variazionale consiste nel considerare le energie del sistema dipendenti da dei parametri λ_i per poi procedere alla ricerca dei minimi.

Sia \mathcal{H} l'Hamiltoniana del sistema. Quest'operatore rispetta l'equazione secolare $\mathcal{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$, dove $\{E_n\}_{n=0}^\infty$ è una successione crescente di energie. Supponiamo altresì che $|\tilde{0}\rangle$ sia lo stato fondamentale per questo sistema, normalizzato ad 1.

È possibile proiettare $|\tilde{0}\rangle$ nell'autospazio dell'Hamiltoniana tramite la proiezione

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad c_n = \langle n | \tilde{0} \rangle$$

L'energia in questo supposto stato fondamentale sarà l'elemento di matrice $\tilde{0}, \tilde{0}$ dell'Hamiltoniana, e data la definizione di $|\tilde{0}\rangle$ nell'autospazio della stessa, otteniamo

$$\tilde{E}_0 = \langle \tilde{0} | \mathcal{H} | \tilde{0} \rangle = \sum_{n,n'} \tilde{c}_n \tilde{c}_{n'} \langle n | \mathcal{H} | n' \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n = |c_0|^2 E_0 + \sum_{n>0} |c_n|^2 E_n = E_0$$

In sintesi, indicando con \mathbb{H} lo spazio di Hilbert degli stati

$$\forall |\tilde{0}\rangle \in \mathbb{H}, |\tilde{0}(\lambda_1, \dots, \lambda_k)\rangle \text{ dove } \tilde{E}_0 > E_0 \in \mathbb{R} \implies \tilde{E}_0(\lambda_1, \dots, \lambda_k) \geq E_0$$

Dalla precedente relazione risulta ovvio che lo stato fondamentale dovrà essere estremale per \tilde{E}_0 , quindi il calcolo dello stesso livello si riduce a trovare la soluzione per le equazioni

$$\frac{\partial E_0}{\partial \lambda_i} = 0 \quad i = 1, \dots, k$$

Un utile esempio dell'utilizzo di questo metodo è dato dal calcolo dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo d'Idrogeno.

L'Hamiltoniana di questo sistema è data da

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

L'autofunzione nello stato fondamentale sarà la funzione $\langle r, \theta, \phi | 100 \rangle$ e sarà data dall'espressione

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{2}{a_B \sqrt{4\pi}} e^{-\frac{r}{a_B}}$$

Ed il corrispondente autovalore sarà $E_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2}$. Supponiamo invece che l'autofunzione dipenda anche dal singolo parametro $\lambda \in \mathbb{R}$ tramite la relazione

$$\psi(r; \lambda) = \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{\sqrt{\pi\lambda^3}}$$

La normalizzazione sarà data dall'integrale

$$4\pi \int_0^\infty r^2 \psi^2(r) dr = 4\pi \int_0^\infty |c|^2 e^{-\frac{2r}{\lambda}} r^2 dr = 1$$

Ponendo la sostituzione $t = \frac{2r}{\lambda}$ abbiamo

$$4\pi |c|^2 \int_0^\infty t^2 e^{-t} \left(\frac{\lambda}{3}\right) dt$$

La quale integrazione ci dà la costante di normalizzazione $c = \frac{1}{\sqrt{\pi\lambda^3}}$

L'energia $E(\lambda)$ sarà data da

$$E(\lambda) = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \int_0^\infty 4\pi r^2 \left(\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{\sqrt{\pi\lambda^3}} \right) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{r} \right) \left(\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{\sqrt{\pi\lambda^3}} \right) dr$$

Applicando l'operatore di derivazione otteniamo

$$E(\lambda) = \frac{4}{\lambda^3} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{\lambda}} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{2}{r\lambda} \right) - \frac{e^2}{r} \right) dr$$

Con la sostituzione $t = \frac{2r}{\lambda}$ otteniamo

$$E(\lambda) = \frac{4}{\lambda^3} \int_0^\infty t^2 e^{-t} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu\lambda^2} + \frac{2\hbar^2}{\mu\lambda^2 t} - \frac{2e^2}{\lambda t} \right) \left(\frac{\lambda}{2}\right)^3 dt$$

Infine

$$E(\lambda) = \frac{\hbar^2}{2\mu\lambda^2} - \frac{e^2}{\lambda}$$

Derivando ed imponendo l'azzeramento della stessa troviamo che $\lambda_{min} = a_B$, che ci porta alla conclusione che

$$E(\lambda_{min}) = \frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2}$$

La quale è *esattamente* l'energia del livello fondamentale dell'atomo d'Idrogeno

10 Sistemi di Più Particelle e Spin

Nella meccanica quantistica è comune lo studio di sistemi dati da più di una particella. Un esempio di questi sistemi è appunto l'atomo d'Idrogeno, sistema d'importanza fondamentale nella meccanica quantistica moderna.

10.1 Prodotto Tensoriale di Spazi di Hilbert

Consideriamo il sistema quantistico enunciato prima, l'atomo d'Idrogeno. Una prima analisi del sistema ci dà un'intuizione sulla struttura degli spazi, infatti, la funzione d'onda ψ è fattorizzabile in due funzioni distinte

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Analizzando il sistema vettorialmente risulta evidente che la base stessa sia fattorizzata. Algebricamente questo può essere descritto tramite l'introduzione del prodotto tensoriale di due spazi vettoriali generati da due basi distinte. Per l'Idrogeno abbiamo quindi

$$\mathbb{H}_H = \mathbb{H}_r \otimes \mathbb{H}_{\theta, \phi} \quad (10.1)$$

Analogamente per le basi, avremo (in notazione di Dirac)

$$|r, \theta\phi\rangle = |r\rangle \otimes |\theta\phi\rangle$$

In generale, per un sistema di due particelle generiche

$$\begin{aligned} \mathbb{H} &= \mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2 \\ |mn\rangle &= |m\rangle \otimes |n\rangle = |m\rangle |n\rangle \end{aligned} \quad (10.2)$$

In generale, potremo quindi affermare che, se \mathbb{H} è formato dal prodotto tensoriale di due spazi separati, con basi $|m\rangle, |n\rangle$, la base dello spazio iniziale sarà data dal prodotto tensoriale delle due basi, quindi sarà data dall'insieme massimale dei tensori fondamentali linearmente indipendenti.

È possibile formare il bra in questo spazio con la solita definizione di trasposizione

e coniugazione complessa del tensore ket, quindi, in notazione di Dirac e notazione tensoriale, avremo

$$|ab\rangle = |a\rangle |b\rangle \rightarrow \langle ba| = \langle b| \langle a| \quad |a\rangle \in \mathbb{H}_1, |b\rangle \in \mathbb{H}_2$$

$$A^{ij} = a^i b^j \rightarrow A_{ji} = b_j a_i = \overline{(a^i b^j)}^T = \overline{(A^{ij})}^T \quad a \in \mathbb{H}_1, b \in \mathbb{H}_2$$

Tramite la notazione di Dirac risulta ovvio introdurre un prodotto scalare nello spazio tensoriale, indotto dai prodotti scalari negli spazi che lo vanno a formare.

Per due tensori $|kj\rangle, |mn\rangle$ si ha quindi

$$\langle jk|mn\rangle = \langle k|m\rangle \langle j|n\rangle$$

Gli operatori agenti sullo spazio tensoriale saranno differenti dagli operatori agenti sui singoli spazi.

Prendiamo un'osservabile ξ , che senza perdere generalità, la consideremo come l'operatore impulso della prima particella p_1

Per poter agire sullo spazio tensoriale, dovremo creare un nuovo operatore che agirà solo sulla particella del primo spazio e lascerà invariata la seconda. Quest'operatore sarà indubbiamente

$$P_1 = p_1 \otimes \mathbb{1}$$

Il valore di aspettazione su un tensore generico dello spazio tensoriale sarà quindi

$$\langle P_1 \rangle_{|A\rangle} = \langle nm| P_1 |mn\rangle = \langle nm| p_1 \otimes \mathbb{1} |mn\rangle = \langle n| p_1 |n\rangle \langle m| \mathbb{1} |m\rangle$$

Se definiamo una base nello spazio \mathbb{H}_1 e una base (per semplicità, bidimensionale) nello spazio \mathbb{H}_2 possiamo indicare l'operazione di prodotto tensoriale in notazione indiciale (dove I, J sono superindici)

$$P_{IJ}^{(1)} = p_{ij}^{(1)} \delta_{kl}$$

Ed in rappresentazione matriciale come

$$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{11}\mathbb{1} & p_{12}\mathbb{1} \\ p_{21}\mathbb{1} & p_{22}\mathbb{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & p_{12} & 0 \\ 0 & p_{11} & 0 & p_{12} \\ p_{21} & 0 & p_{22} & 0 \\ 0 & p_{21} & 0 & p_{22} \end{pmatrix}$$

Notiamo che in generale il prodotto tensoriale di due operatori rappresentati da due matrici $n \times n$ dimensionali sarà un singolo operatore $N^2 \times N^2$ dimensionale.

Il trattamento è facilmente generalizzabile al prodotto tensoriale iterato n volte, chiamato *potenza tensoriale*.

Una particolarità dello spazio tensoriale \mathbb{H} è la presenza di due tipi di tensori (detti anche vettori per il loro comportamento sotto trasformazioni).

Questi tensori sono divisibili in due categorie principali

- Tensori fattorizzabili

- Tensori non fattorizzabili

Un tensore è detto fattorizzabile se è rappresentabile tramite una combinazione lineare di prodotti tensoriali di due ket

$$|X\rangle \in \mathbb{H} = \mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2$$

$$|X\rangle = \sum_{mn} a_m b_n |mn\rangle = \left(\sum_m a_m |m\rangle \right) \otimes \left(\sum_n b_n |n\rangle \right) = |A\rangle \otimes |B\rangle = |AB\rangle \quad (10.3)$$

Un tensore è detto non fattorizzabile se non è rappresentabile come combinazione lineare di due ket

$$|Y\rangle = \sum_{mn} c_{mn} |mn\rangle; \quad c_{mn} \neq a_m b_n \quad (10.4)$$

Gli stati non fattorizzabili, in meccanica quantistica, sono conosciuti come stati *entangled*. Utilizzando le definizioni precedentemente sviluppate, è possibile proiettare tutti gli stati tensoriali nella rappresentazione di Schrödinger, dove tutte le definizioni rimarranno valide.

Gli stati entangled saranno quindi descritti da funzioni d'onda non fattorizzabili, invece ogni altro stato non entangled sarà definito da una funzione d'onda fattorizzabile. In formule, per un sistema di n particelle

$$\langle \mathbf{x} | X \rangle = \Psi_X(\mathbf{x}) = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} a_{i_1, i_2, \dots, i_n} \prod_{i=1}^n \psi_i(x_i) = \prod_{j=1}^n \sum_{i_j} a_{i_j} \psi_j(x_j) \quad (10.5)$$

$$\langle \mathbf{x} | Y \rangle = \Psi_Y^{en}(\mathbf{x}) = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} a_{i_1, i_2, \dots, i_n} \prod_{i=1}^n \phi_i(x_i) \neq \prod_{j=1}^n \sum_{i_j} a_{i_j} \phi_j(x_j) \quad (10.6)$$

10.2 Spin

Vengano considerate le equazioni di Maxwell per una particella in un campo elettromagnetico

$$\begin{cases} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \\ \mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A} \end{cases}$$

Dove \mathbf{E} è il campo elettrico, \mathbf{B} il campo magnetico, e \mathbf{A} il potenziale vettore del campo. L'Hamiltoniana classica sarà dato da un termine cinetico composto da momento e momento di dipolo ed un potenziale scalare

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\phi + V$$

L'equazione è equivalente in forma operatoriale, tranne che in rappresentazione di Schrödinger è necessario tenere conto della noncommutatività all'interno della parentesi.

L'Hamiltoniana quantizzata sarà

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar e}{2mc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \right) + e\phi + V$$

Per l'invarianza di Gauge, possiamo scegliere una trasformazione di gauge verso la gauge di Coulomb, dove la divergenza del potenziale vettore è nulla.

L'Hamiltoniana quantizzata sarà infine

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + e\phi + V$$

Posizionandoci nel caso uniforme, per evitare complicazioni non necessarie nel conto, riduciamoci al caso di campo magnetico uniforme.

Nella Gauge di Coulomb abbiamo quindi

$$\begin{cases} \mathbf{E} = 0 \\ \mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{q} \wedge \mathbf{B} \end{cases}$$

L'Hamiltoniana corrispondente diventerà quindi

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{i\hbar e}{2mc} (\mathbf{q} \wedge \mathbf{B}) \cdot \nabla + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{q} \wedge \mathbf{B})^2 + V$$

Portando dentro un $-i\hbar$ nel secondo membro troviamo la definizione di momento angolare orbitale

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{q} \wedge \mathbf{B})^2 + V$$

La quantità $-\frac{e}{2mc} \mathbf{L}$ è il momento di dipolo magnetico μ . L'Hamiltoniana del sistema considerato sarà infine

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \mu \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{q} \wedge \mathbf{B})^2$$

L'ultimo termine, è il termine *diamagnetico* dell'Hamiltoniana, trascurabile nella fisica atomica.

Il termine *paramagnetico* $\mu \cdot \mathbf{B} \gtrsim \frac{e}{2mc} \hbar$, e quindi è considerabile come una piccola perturbazione dall'Hamiltoniana iniziale.

Consideriamo quindi il caso di un atomo idrogenoide in un campo magnetico uniforme.

La funzione d'onda imperturbata sarà

$$\psi_0 = R_{nl} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

E la perturbazione, prendendo l'asse z come la direzione del campo magnetico, sarà

$$\mu \cdot \mathbf{B} = -\frac{eB}{2mc} L_z$$

Valutando per $l = 0$ la perturbazione non dovrebbe avere alcun effetto, ma sperimentalmente è misurabile, tramite l'esperimento di *Stern-Gerlach*, dove, un fascio di atomi di Argento viene deflesso da un campo magnetico uniforme, portando alla conclusione dell'esistenza di un secondo momento angolare "*intrinseco*".

Questo momento angolare è trovato sperimentalmente come

$$\mu_s = \frac{ge}{2mc} \mathbf{s}$$

Dove g è una costante d'accoppiamento ed \mathbf{s} è un'osservabile, detta *osservabile di Spin*. La costante g ha valore di circa 2, sperimentalmente, è una delle costanti fisiche più precisamente misurate, ed ha valore

$$g = 2.0023193043737(89)$$

Le osservabili \mathbf{s} sono delle variabili dinamiche rappresentanti un momento angolare. Per definizione dovranno soddisfare la relazione di commutazione

$$[s_i, s_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} s_k \quad (10.7)$$

In aggiunta, si assume che commutino con le osservabili canoniche *orbitali*

$$[s_i, q_j] = 0 \quad [s_i, p_j] = 0$$

Per spiegare i fatti sperimentali, si suppone che \mathbf{s} abbia solo due autovalori che devono necessariamente essere $\frac{1}{2}\hbar$ e $-\frac{1}{2}\hbar$, quindi ogni s_i^2 ha solo autovalore $\frac{1}{4}\hbar^2$, e di conseguenza, s^2 avrà autovalori

$$s^2 |s\rangle = (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2) |s\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |s\rangle = s(s+1)\hbar^2$$

Tutti gli autovalori di s_i sono semi-interi, a differenza degli autovalori interi di L_i che sono interi.

È possibile definire infine il *momento angolare totale* \mathbf{J} come

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{s}$$

Per definizione, gli autovalori di \mathbf{J} sono semi-interi e, gli autovalori di J^2 saranno indicati da $j(j+1)\hbar^2$.

Per la definizione di momento angolare totale abbiamo che lo spazio di Hilbert è prodotto di due spazi, $\mathbb{H}_{orb} \otimes \mathbb{H}_{spin}$. Anche se lo spazio tensoriale è infinito dimensionale, lo spazio \mathbb{H}_{spin} delle osservabili \mathbf{s} è bidimensionale, quindi in tale spazio, questi operatori saranno rappresentati da matrici 2×2 .

Come per \mathbf{L} si prende per convenzione s_z , la base dove quest'operatore è diagonale è la base a cui corrispondono gli unici due autovalori possibili

$$\begin{cases} s_z |+\rangle = \frac{1}{2}\hbar |+\rangle \\ s_z |-\rangle = -\frac{1}{2}\hbar |-\rangle \end{cases}$$

s_z sarà indubbiamente rappresentato dalla matrice 2×2

$$s_z \rightarrow \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

s_x sarà rappresentato da una matrice analoga

$$s_x \rightarrow \begin{pmatrix} a & b \\ \bar{b} & c \end{pmatrix}$$

I tre valori sono trovati tramite l'utilizzo delle regole di commutazione dell'operatore di spin, e dalle regole di anticommutazione

$$\begin{cases} [s_x, s_y]_+ = 0 \\ [s_y, s_z]_+ = 0 \\ [s_z, s_x]_+ = 0 \end{cases}$$

Per tutte le altre componenti di \mathbf{s} il procedimento è simile, e porta alla rappresentazione in *matrici di Pauli*, 3 matrici 2×2 che rappresentano le tre componenti di spin a meno di una costante. Queste matrici sono indicate con σ_i , e sono

$$\begin{cases} s_i \rightarrow \frac{1}{2}\hbar\sigma_i \\ \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (10.8)$$

Tale rappresentazione dello spin è detta rappresentazione di Pauli.

Nel caso di particelle quantistiche è utile porsi in un autostato comune tra variabili *orbitali* e variabili di *spin*.

È norma prendere gli autovettori di q_i ed s_z , che indicheremo come

$$|\mathbf{x}, +\rangle \quad \& \quad |\mathbf{x}, -\rangle \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$$

Per uno stato $|A\rangle \in \mathbb{H} = \mathbb{H}_{orb} \otimes \mathbb{H}_{spin}$ generico avremo quindi una duplice rappresentazione

$$\begin{cases} \psi_{A+}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, + | A \rangle \\ \psi_{A-}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, - | A \rangle \end{cases}$$

Le due funzioni d'onda con i due stati di spin diversi possono essere quindi riunite in un singolo vettore, detto *spinore*

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_{A+} \\ \psi_{A-} \end{pmatrix}$$

10.3 Composizione di Momenti Angolari

Al contrario della già conosciuta composizione dei momenti angolari in meccanica classica, in meccanica quantistica i momenti angolari vengono composti in maniera differente, valutando i valori che possono assumere i singoli momenti.

Nel caso di un atomo di Elio, dove non è considerata l'interazione tra i due elettroni e tra gli elettroni ed il nucleo, possiamo considerare i momenti angolari orbitali singoli dei due elettroni, che indicheremo con \mathbf{L}_1 ed \mathbf{L}_2 , ed analoghi spin.

Lo spazio di Hilbert di un atomo di Elio è indicabile come prodotto tensoriale delle variabili del primo e del secondo elettrone $\mathbb{H}_{He} = \mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2$.

I due elettroni dell'atomo avranno momento angolare orbitale $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$. I momenti angolari orbitali dei singoli elettroni avranno autovalori ed autovettori

$$\left\{ \begin{array}{l} L_1^2 |l_1 m_1\rangle = l_1(l_1 + 1)\hbar^2 |l_1 m_1\rangle \\ L_2^2 |l_2 m_2\rangle = l_2(l_2 + 1)\hbar^2 |l_2 m_2\rangle \\ L_{1z} |l_1 m_1\rangle = \hbar^2 m_1 |l_1 m_1\rangle \\ L_{2z} |l_2 m_2\rangle = \hbar^2 m_2 |l_2 m_2\rangle \end{array} \right.$$

Nello spazio composto \mathbb{H}_{He} la base di autotensori sarà la base prodotto delle due basi di autovettori. La sua dimensione sarà il numero totale di valori che l_1 ed l_2 possono assumere, e sarà $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$.

Sapendo le regole di commutazione seguenti

$$\left\{ \begin{array}{l} [L_{1i}, L_{1k}] = i\hbar\epsilon_{ikl}L_{1l} \\ [L_{2i}, L_{2k}] = i\hbar\epsilon_{ikl}L_{2l} \\ [L_i, L_k] = i\hbar\epsilon_{ikl}L_l \\ [L_{1i}, L_{2j}] = 0 \end{array} \right.$$

Ed utilizzando gli autovalori di L^2 ed L_z , possiamo comporre una seconda base di autostati in \mathbb{H}_{He} , grazie alla degenerazione di \mathbf{L}_i . Questa base, indicata con $|l_1 l_2 l m\rangle$ è la base degli autovettori di L^2, L_z, L_1^2, L_2^2 combinati.

Questa base è ottenibile tramite una trasformazione della base precedente, data da

$$|l_1 l_2 l m\rangle = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$$

Dove i coefficienti $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm}$ sono detti *coefficienti di Clebsch-Gordan*.

Per il momento di spin il ragionamento è analogo. Ricordando che S^2 è un *c-numero* dato da $S^2 = \frac{3\hbar^2}{2} \mathbb{1}$ (per i sistemi di spin $\frac{1}{2}$) abbiamo che

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1^2 |s, \pm\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, \pm\rangle \\ S_{1z} \left| \frac{1}{2}, \pm \right\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2}, \pm \right\rangle \end{array} \right.$$

I nuovi stati possibili saranno quindi dati dalle varie combinazioni $|\pm, \pm\rangle$ dei due spin, e potranno quindi essere

$$|\pm, \pm\rangle = \begin{cases} |++\rangle \\ |--\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \end{cases}$$

Nel caso dove vengono considerati gli autovettori simultanei di S_1^2, S_2^2, S^2, S_z , per distinguere i vari stati, è possibile introdurre un operatore di scambio di particelle Π , un operatore unitario, che su un ket del tipo $|AB\rangle = |A\rangle \otimes |B\rangle$ agisce trasponendo i due vettori $\Pi|AB\rangle = \pm|BA\rangle$.

Indicando i nuovi ket distinti con i valori possibili di m_1 ed m_2 troviamo che il ket $|++\rangle$ ed il ket $|--\rangle$ possono avere rappresentazione data solo da, rispettivamente $|11\rangle$ e $|1-1\rangle$. Applicando Π sullo stato $|++\rangle$ e sullo stato $|--\rangle$ troviamo che sono simmetrici per scambio di particelle.

Il $|10\rangle$ si trova tramite le relazioni

$$\begin{cases} S_- |11\rangle = |10\rangle \\ S_- = S_{1-} + S_{2-} \\ S_- = \Pi S_- \Pi^{-1} \end{cases}$$

Entrambi gli stati $|10\rangle$ e $|00\rangle$ saranno combinazione lineare di due stati, il primo simmetrico ed il secondo antisimmetrico. Infine, a seconda della simmetria o antisimmetria per scambio di particelle i due stati prendono nomi diversi

$$\text{Stati di Tripletto} \begin{cases} |11\rangle = |++\rangle \\ |1-1\rangle = |--\rangle \\ |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \end{cases}$$

$$\text{Stati di Singoletto} \begin{cases} |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \end{cases}$$

10.4 Principio di Esclusione di Pauli

Per introdurre il *principio di esclusione di Pauli* è necessario utilizzare delle particelle di spin $\frac{1}{2}$, dette *Fermioni*. Nel caso dell'atomo di Elio, approssimabile al comportamento di due elettroni in un campo centrale.

Le due particelle saranno descritte dalle variabili orbitali e di spin. I due set di variabili sono legate dall'operatore di scambio tramite la relazione

$$\begin{cases} \Pi \mathbf{q}_1 \Pi^{-1} \\ \Pi \mathbf{p}_1 \Pi^{-1} \\ \Pi \mathbf{s}_1 \Pi^{-1} \end{cases}$$

Poiché Π è unitario, ha autovalori ± 1 e vale $\Pi^2 = \mathbb{1}$. I due autovalori corrispondono agli stati simmetrici ($+1$) o agli stati antisimmetrici (-1).

Applicando questo alla base degli autostati simultanei dei due elettroni, lo spazio di Hilbert degli stati possibili dell'atomo di Elio, può essere decomposto nella somma diretta di due spazi di Hilbert distinti, infatti

$$\begin{aligned}\text{span}\{|A_1 B_2\rangle\} &= \mathbb{H}_{He} \\ |A_1 B_2\rangle &= \frac{1}{2} (|A_1 B_2\rangle + |B_2 A_1\rangle) + \frac{1}{2} (|A_1 B_2\rangle - |B_2 A_1\rangle) \\ \Pi \left[\frac{1}{2} (|A_1 B_2\rangle + |B_2 A_1\rangle) \right] &= \frac{1}{2} (|A_1 B_2\rangle + |B_2 A_1\rangle) \\ \Pi \left[\frac{1}{2} (|A_1 B_2\rangle - |B_2 A_1\rangle) \right] &= -\frac{1}{2} (|A_1 B_2\rangle - |B_2 A_1\rangle)\end{aligned}$$

Poiché $\text{span}\{|A_1 B_2\rangle + |B_2 A_1\rangle\} \cap \text{span}\{|A_1 B_2\rangle - |B_2 A_1\rangle\} = \{\}$ ed i due tensori fondamentali generano due spazi vettoriali distinti, abbiamo che

$$\mathbb{H}_{He} = \mathbb{H}_A \oplus \mathbb{H}_S = \mathbb{H}_1 \wedge \mathbb{H}_2 \oplus \mathbb{H}_{(1} \otimes \mathbb{H}_2)$$

Dove l'operatore \wedge indica il prodotto tensoriale completamente antisimmetrico, e le parentesi tonde sugli indici indicano il prodotto tensoriale completamente simmetrizzato tra gli spazi 1 e 2.

I fermioni, essendo particelle con spin $\frac{1}{2}$ con autostati antisimmetrici vivono sullo spazio di Hilbert completamente antisimmetrico, ed essendo l'atomo di Elio approssimabile a 2 elettroni, il secondo spazio completamente simmetrico è vuoto.

Infine otteniamo che

$$\mathbb{H}_{He} = \mathbb{H}_1 \wedge \mathbb{H}_2$$

Le combinazioni di stati $|A\rangle \in \mathbb{H}_1$ e $|B\rangle \in \mathbb{H}_2$ saranno date dal prodotto $|A\rangle \wedge |B\rangle$ che sarà dato da

$$|e^- e^-\rangle = |A\rangle \wedge |B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |A\rangle & |B\rangle \\ |A\rangle & |B\rangle \end{vmatrix}$$

Generalizzando a sistemi con n elettroni, otteniamo quindi

$$|A_{1_1}\rangle \wedge \cdots \wedge |A_{1_n}\rangle \wedge |A_{2_1}\rangle \wedge \cdots \wedge |A_{n_n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |A_{1_1}\rangle & \cdots & |A_{1_n}\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |A_{n_1}\rangle & \cdots & |A_{n_n}\rangle \end{vmatrix} \quad (10.9)$$

Il determinante indicato nell'espressione (10.9) è detto *Determinante di Slater*. Questo determinante preserva il *Principio di Esclusione di Pauli*, che vieta a due fermioni di convivere nello stesso stato quantico. Per questo stesso motivo non è nemmeno permesso a due fermioni di convivere in stati simmetrici.

11

Correzioni Relativistiche

11.1 Atomi Idrogenoidi

La trattazione degli atomi idrogenoidi nel contesto della meccanica quantistica di Bohr-Sommerfeld, non è adatta per ricavare i *reali* livelli energetici misurati negli atomi, infatti, per poter raggiungere un accordo maggiore con la sperimentazione, è necessario applicare delle correzioni relativistiche alla trattazione degli atomi, nella Meccanica Quantistica. Partendo dall'equazione di Dirac, è possibile ricavare i tre fattori perturbativi necessari per effettuare questi calcoli. Le perturbazioni ricavate saranno 3, e sono:

1. La correzione per l'energia cinetica relativistica
2. La correzione per l'interazione spin-orbita
3. La correzione per l'effetto di Darwin

L'Hamiltoniana finale sarà quindi data dalla somma delle tre Hamiltoniane perturbative con l'Hamiltoniana iniziale dell'Atomo Idrogenoide.

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ \mathcal{H}_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \\ \mathcal{H}_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \\ \mathcal{H}_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0} \right) \delta(r) \end{array} \right. \quad (11.1)$$

Le perturbazioni su gli autostati di energia saranno date quindi dagli elementi di matrice di \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_3 .

Data la forma delle perturbazioni e dell'Hamiltoniana imperturbata \mathcal{H}_0 è evidente che il calcolo dello shift degli autovalori d'energia sarà ridotto al calcolo del valore d'aspettazione $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$, $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$, $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ semplificando notevolmente il calcolo finale delle perturbazioni sugli

autostati.

Infatti

$$\begin{aligned}\Delta E_1 &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = -\frac{1}{8m^3c^2} \langle \psi | p^4 | \psi \rangle \\ T^2 &= \frac{p^4}{4m^2} \rightarrow p^4 = 4m^2 T^2 \\ T &= \mathcal{H}_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \Delta E_1 &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \psi | \left(\mathcal{H}_0^2 + \mathcal{H}_0 \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 r} + \frac{Z^2 e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \right) | \psi \rangle\end{aligned}$$

Poiché $|\psi\rangle$ è autostato di \mathcal{H}_0 abbiamo quindi, che lo shift per la correzione data dall'energia cinetica relativistica è data infine da

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + \frac{ZE_n e^2}{2\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \frac{Z^2 e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right)$$

Dove

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_B n} \qquad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{a_B^2 n^3 (l + 1/2)}$$

Sostituendo i valori d'aspettazione trovati, avremo che quindi, la correzione finale sarà

$$\Delta E_1 = -E_n \frac{Z\alpha^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right] \quad (11.2)$$

La correzione per l'accoppiamento Spin-Orbita può essere ricavata riscrivendo l'Hamiltoniana perturbativa \mathcal{H}_2 come

$$\mathcal{H}_2 = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Dove, la funzione $\xi(r)$ è definita come

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{8m^2 c^2 \pi \epsilon_0}$$

Per trovare un'espressione comoda da utilizzare per $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, scriviamo il momento angolare totale \mathbf{J} come

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Scrivendone il quadrato, e ricordando che $[\mathbf{L}, \mathbf{S}] = 0$ abbiamo

$$\begin{aligned}J^2 &= L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \\ \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} &= \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)\end{aligned}$$

Tramite i coefficienti di Clebsh-Gordan è possibile passare ad un autostato comune tra \mathcal{H}_0 e \mathcal{H}_1 , tramite una trasformazione

$$\psi_{nlsm_l} \longrightarrow \psi_{nljm_j}$$

I valori di j , saranno limitati per definizione di \mathbf{J} tra i valori $|l - s| < j < l + s$.
Di conseguenza otterremo che

$$\begin{aligned}\Delta E_2 &= \langle \psi_{nljm_j} | \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \psi_{nljm_j} \rangle \\ \Delta E_2 &= \langle \psi_{nljm_j} | \xi(r) \left(\frac{J^2 - S^2 - L^2}{2} \right) | \psi_{nljm_j} \rangle \\ \Delta E_2 &= \langle \xi(r) \rangle \left(\frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \right)\end{aligned}$$

Eseguendo i conti restanti otteniamo che la seconda perturbazione sull'energia sarà

$$\Delta E_2 = -\frac{Z^3 E_n \alpha^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (11.3)$$

Risulta evidente una dipendenza dell'energia da l e, di conseguenza da j , precedentemente assente. I valori che i due parametri potranno assumere sono

$$\begin{aligned}l &= 1, \dots, n \\ s &= \frac{1}{2} \\ \left| l - \frac{1}{2} \right| &\leq j \leq \left| l + \frac{1}{2} \right|\end{aligned}$$

Questi valori portano ad un ulteriore splitting dei livelli di energia.

Per completare il quadro delle correzioni relativistiche per l'atomo d'Idrogeno è necessario considerare la terza Hamiltoniana perturbativa \mathcal{H}_3 , che indica l'effetto Darwin.

Essendo \mathcal{H}_3 espressa come

$$\mathcal{H}_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(r)$$

Abbiamo, calcolando l'elemento di matrice della perturbazione sull'autoket $|\psi\rangle$

$$\Delta E_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \langle \psi | \delta(r) | \psi \rangle = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \psi(0) \quad (11.4)$$

Data la dipendenza di ψ da l abbiamo che

$$\lim_{r \rightarrow 0} \psi_{nljm_j} = \begin{cases} 0 & l \neq 0 \\ \neq 0 & l = 0 \end{cases}$$

Sommando tutte le energie perturbate otteniamo infine la correzione relativistica totale per i livelli energetici

$$E_{nj} = E_n^0 \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (11.5)$$

Dove α è la costante di struttura fine e Z è il numero di cariche elementari e .

Utilizzando la notazione spettroscopica per gli orbitali atomici s, p, d, f abbiamo che prendendo come esempio il livello $n = 3$, abbiamo che

$$l = 0, l = 1, l = 2$$

$$j = \frac{1}{2}, j = \frac{3}{2}, j = \frac{5}{2}$$

Dalla definizione di j avremo quindi uno splitting del livello $n = 3$ in 3 sottolivelli, a loro volta splittati in ulteriori sottolivelli. Questi livelli corrispondono a diversi orbitali molecolari, che saranno, in ordine

$$3s_{1/2} \ 3p_{1/2}, 3p_{3/2} \ 3d_{3/2}, 3d_{5/2}$$

Questa struttura atomica è detta *struttura fine* per il primo splitting dato dall'interazione spin-orbita, e *struttura iperfine* per il secondo splitting dato dagli effetti relativistici.

11.2 Interazione con un Campo Elettromagnetico

Avendo trovato la forma esatta dei livelli d'energia atomici, considerando le correzioni relativistiche, è possibile perturbare ulteriormente l'autostato dell'Hamiltoniana introducendo un campo elettromagnetico.

Definiamo le equazioni di Maxwell per i potenziali scalare e vettore del campo elettromagnetico come

$$\begin{cases} \mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A} \\ \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \end{cases} \quad (11.6)$$

Ponendoci nella Gauge di Coulomb, e quindi ponendo $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, abbiamo che $\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}$, e di conseguenza, avremo che la soluzione delle equazioni di Maxwell, sarà semplicemente

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta\omega)} \hat{\mathbf{e}} \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{E}_0(\omega)}{\omega} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta\omega)} \hat{\mathbf{k}} \wedge \hat{\mathbf{e}} \end{cases} \quad (11.7)$$

Dalle equazioni di Maxwell possiamo altrettanto scrivere la Lagrangiana per un campo elettromagnetico non relativistico come

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m v^2 + q \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} - q \phi \quad (11.8)$$

Il momento coniugato sarà

$$\mathbf{p} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$$

Ed il momento cinematico sarà

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}$$

Dalla definizione di trasformata di Legendre possiamo quindi scrivere l'Hamiltoniana del sistema. Ponendo $q = -e$, abbiamo quindi

$$\mathcal{H}_{em} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + e\phi \quad (11.9)$$

Quantizzando l'Hamiltoniana, e considerando che $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] \neq 0$, abbiamo che infine, una particella quantistica in un campo elettromagnetico (monocromatico), avrà Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left\{ -\hbar^2 \nabla^2 + e^2 A^2 - i\hbar e [(\nabla \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{A} \cdot \nabla)] \right\} + e\phi$$

Data la scelta della Gauge di Coulomb, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, quindi, il risultato finale sarà

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \nabla^2 + e^2 A^2 - i\hbar e (\mathbf{A} \cdot \nabla) \right] + e\phi \quad (11.10)$$

11.2.1 Atomo d'Idrogeno in un Campo Elettromagnetico

Avendo definito l'Hamiltoniana quantistica per un campo elettromagnetico, è possibile verificare il comportamento dei livelli d'energia di un atomo d'Idrogeno in un campo elettromagnetico, utilizzando la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Scriviamo l'Hamiltoniana del sistema come

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{e^2}{2m} A^2 - \frac{ie\hbar}{m} (\mathbf{A} \cdot \nabla)$$

L'Hamiltoniana imperturbata \mathcal{H}_0 è l'Hamiltoniana di un atomo d'Idrogeno, mentre l'Hamiltoniana perturbativa è data dall'interazione con il campo EM.

L'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo sarà

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\mathcal{H}_0 + W(t)] \psi$$

Dove, $W(t) = \frac{ie\hbar}{m} (\mathbf{A} \cdot \nabla)$.

Scrivendo il tutto utilizzando la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, ottengo che

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(t) \langle \psi_b | W(t) | \psi_k \rangle e^{-\frac{i(E_k - E_b)t}{\hbar}}$$

Usando il principio variazionale ed indicando W come una perturbazione sul sistema, $W = \lambda \mathcal{H}'$ e sviluppando in serie al prim'ordine, si ha

$$\lambda \dot{c}_b(t)' = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(0) \langle \psi_b | W(t) | \psi_k \rangle e^{-\frac{i(E_k - E_b)t}{\hbar}}$$

Partendo dagli autostati di \mathcal{H}_0 ho che i coefficienti saranno $c_k(t) = 1$ se $k = a$, altrimenti saranno nulli. Di conseguenza

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} W_{ba}(t) e^{i\omega_{ba}t}$$

Dove W_{ba} è definito come

$$W_{ba} = \langle \psi_b | W(t) | \psi_a \rangle$$

Si ottiene, integrando l'equazione

$$c_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt'$$

Trascurando tutti i termini in A^2 dell'Hamiltoniana e ponendo $\phi = 0$ e riscrivendo le definizioni delle quantità introdotte precedentemente, ho che

$$q = -e$$

$$W(t) = -\frac{ie\hbar}{m} (\mathbf{A} \cdot \nabla)$$

$$W_{ba}(t) = -\frac{ie\hbar}{m} \langle \psi_b | \mathbf{A} \cdot \nabla | \psi_a \rangle$$

E da questo, posso definire il potenziale vettore del campo elettromagnetico come

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty \mathbf{A}_0(\omega) \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)} \right] \hat{\epsilon} \quad (11.11)$$

E di conseguenza

$$W_{ba}(t) = -\frac{ie\hbar}{2m} \left[\int_0^\infty \mathbf{A}_0(\omega) e^{i(-\omega t + \delta_\omega)} \langle \psi_b | \hat{\epsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle d\omega \right. \\ \left. \int_0^\infty \mathbf{A}_0(\omega) e^{-i(-\omega t + \delta_\omega)} \langle \psi_b | \hat{\epsilon} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle d\omega \right] \quad (11.12)$$

Applicando l'operatore di ordinamento temporale e sostituendo la definizione di $c_b(t)$ ho

$$c_b(t) = -\frac{e}{2m} \left[\int_0^\infty \mathbf{A}_0(\omega) \langle \psi_b | \hat{\epsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle e^{i\delta_\omega} \int_0^t e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} dt' d\omega \right. \\ \left. \int_0^\infty \mathbf{A}_0(\omega) \langle \psi_b | \hat{\epsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle e^{i\delta_\omega} \int_0^t e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} dt' d\omega \right] \quad (11.13)$$

Il primo integrale è diverso da zero iff $\omega_{ba} = \omega$ e quindi $E_b > E_a$ e si ha un assorbimento, invece se $\omega_{ba} = -\omega$ e $E_b < E_a$ e si ha emissione.

La funzione d'onda sarà

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$$

$|c_b(t)|^2$ sarà la probabilità che il sistema si trovi nell'autostato ψ_b ad un dato tempo t . Calcolando il modulo quadro di c_b abbiamo che

$$\langle e^{i\delta\omega}, e^{-i\delta\omega'} \rangle = \delta(\omega - \omega')$$

Poiché sono statisticamente scorrelati.

Conseguentemente

$$\begin{aligned} |c_b(t)|^2 &= \frac{e^2}{4m^2} \int_0^\infty |M_{ba}|^2 A_0^2(\omega) F(t, \omega_{ba} - \omega) d\omega \\ F(t, \omega_{ba} - \omega) &= \left| \int_0^t e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} dt' \right|^2 \\ \frac{1}{2\pi t} F(t, \omega_{ba} - \omega) &= \delta(\omega) \end{aligned} \quad (11.14)$$

Dove la seconda relazione è stata ottenuta dalla regola d'oro di Fermi.

Riscrivendo il tutto, otteniamo che la probabilità di transizione verso lo stato ψ_b al tempo t è

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} [|M_{ba}|^2 A_0^2(\omega_{ba}) 2\pi t] = \frac{\pi e^2}{2m^2} |M_{ba}|^2 |A_0(\omega_{ba})|^2 t$$

La probabilità di transizione per unità di tempo $W_{ba}(t)$ sarà data da $c_b(t)/t$. Considerando l'intensità del fascio di radiazione elettromagnetica incidente

$$I(\omega) = \frac{4\pi\epsilon_0 c}{8\pi} \omega^2 A_0^2(\omega)$$

E si ottiene infine, sostituendo il valore di I in W_{ba}

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 c \omega_{ba}^2} |M_{ba}|^2 I(\omega_{ba}) \quad (11.15)$$

Data la conservazione dell'energia, $c_b(t)$ diventa

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} |M_{ba}|^2 A_0^2(\omega_{ba}) \delta(\omega_{ba} - \omega) 2\pi t$$

Ed applicando la regola d'oro di Fermi, abbiamo

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} \frac{8\pi I(\omega)}{4\pi\epsilon_0 \omega^2 c} |M_{ba}|^2 \delta(\omega_{ba} - \omega) = \frac{4\pi^2 e^2 t}{4\pi\epsilon_0 \omega^2 m^2 c} I(\omega) \delta(\omega_{ba} - \omega) |M_{ba}|^2 \quad (11.16)$$

11.2.2 Atomo in un Campo Magnetico

Il momento magnetico totale di un atomo si ricava sommando il momento magnetico orbitale μ_l con il momento magnetico di spin μ_s , dove il primo è definito come

$$\mu_l = -\frac{e\hbar}{2m} \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} \right) = -\mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} \right)$$

Ed il secondo come

$$\mu_S = -g_S \frac{e}{2m} \mathbf{S} = -2\mu_B \left(\frac{\mathbf{S}}{\hbar} \right)$$

Dove $\mu_B \approx 9.27 \cdot 10^{-24}$ J/T è il magnetone di Bohr, e $g_S \approx 2.002$ è il *g-factor*, derivante dalla equazione di Dirac.

Trattando il campo magnetico in cui è immerso l'atomo considerato come una perturbazione ulteriore alle correzioni relativistiche, abbiamo che

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{1\text{ rel}} + \mathcal{H}_{2\text{ rel}} + \xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} - \mu B \quad (11.17)$$

L'ultima parte, che indicheremo con $\mathcal{H}_M = -\mu B$ è l'Hamiltoniana di un campo magnetico forte, ed è diagonalizzabile nella base $|n, l, m_l, m_s\rangle$. Lo shift d'energia ΔE sarà quindi

$$\Delta E = -\langle n, l, m_l, m_s | \mu B | n, l, m_l, m_s \rangle$$

Risolvendo il calcolo, troviamo che

$$\Delta E = \mu_B B_z (m_l + 2m_s) \longrightarrow E = E_n + \mu_B B_z (m_l + 2m_s), \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (11.18)$$

È evidente che non è stata rimossa la degenerazione in l , ma in m_l ed m_s , scegliendo una direzione preferenziale del campo magnetico

12 Atomi a Più Elettroni

Per comprendere la periodicità della tavola degli elementi di Mendeleev è necessario introdurre sistemi a più elettroni, e quindi Hamiltoniane più complesse, per le quali sono necessarie delle approssimazioni nei termini di interazione elettrone-elettrone.

In figura è riportata la tavola periodica. Nel capitolo seguente verranno studiati gli elementi alcalini.

Group Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	* 72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	* 104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Figura 12.1: Tavola periodica degli elementi. Nella prima colonna sono presenti gli elementi alcalini, nell'ultima i gas nobili. Gli elementi alcalini sono in rosso, i gas nobili in azzurro, gli alcalini terrosi in pesca, i metalli in rosa, i semimetalli in grigio. I lantanidi sono indicati in rosa scuro

12.1 Atomi Alcalini

12.1.1 Metodo di Hartree

Gli elementi alcalini sono gli elementi del primo gruppo, nella stessa colonna dell'idrogeno, e hanno la particolarità di comportarsi come se avessero un singolo elettrone con $l = 0$, sia nell'assorbimento ed emissione della luce, che nel comportamento chimico degli stessi. L'Equazione di Schrödinger per un elemento alcalino si può scrivere come

$$\mathcal{H}\psi = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_i} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_{ij}} \right) \psi = E\psi \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (12.1)$$

Prendendo la seconda somma interna alla prima, possiamo introdurre un'approssimazione di campo medio, sostituendoci un potenziale medio $\langle v_{ee}(\mathbf{r}_i) \rangle$. Con questa approssimazione, l'Hamiltoniana alcalina diventa una somma di Hamiltoniane di singolo elettrone \hat{h}_i

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_i} + \langle v_{ee}(\mathbf{r}_i) \rangle \right) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (12.2)$$

Dalla teoria della meccanica quantistica con molte particelle, sapendo che lo spazio vettoriale dell'Hamiltoniana del sistema sarà dato dal prodotto tensoriale degli N spazi su cui agiscono le hamiltoniane \hat{h}_i , abbiamo che l'autofunzione di \mathcal{H} , sarà

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{n=1}^N \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}_n) \quad (12.3)$$

Dove, le funzioni $\tilde{\psi}$ risolvono l'equazione agli autovalori

$$\hat{h}_i |\tilde{\psi}_i\rangle = \varepsilon_i |\tilde{\psi}_i\rangle$$

Dalle definizioni precedenti, possiamo scrivere le N equazioni di Schrödinger \hat{h}_i come

$$\hat{h}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_i} + \langle v_{ee}(\mathbf{r}_i) \rangle \right) \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}_i) \quad (12.4)$$

È evidente che nell'approssimazione di campo medio di Hartree, la funzione d'onda finale dipende dalle posizioni ma non dallo spin degli N elettroni. Di conseguenza, la funzione d'onda non è né antisimmetrica, né simmetrica.

Hartree impone un ordinamento ulteriore (ed empirico) per gli N autostati $|\tilde{\psi}_i\rangle$, in modo che possa essere rispettato il principio d'esclusione di Pauli. Supponendo che questo ordinamento sia dato dall'insieme di autovalori ε_{i_j} dove $\varepsilon_{i_1} < \varepsilon_{i_2} < \dots < \varepsilon_{i_k} < \dots$, dove $j, k \in \mathbb{N}$. Ritornando all'approssimazione di campo medio ed imponendo che il potenziale dipenda solo dal modulo della distanza dal nucleo atomico, ergo $\langle v_{ee}(\mathbf{r}) \rangle \approx v_{ee}(r)$, posso

riscrivere le N autofunzioni elettroniche come, (per semplicità di notazione è stata omessa la tilde)

$$\tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \varepsilon_i = \varepsilon_{nl} \quad (12.5)$$

Di conseguenza, ogni singola autofunzione elettronica è classificabile con i numeri quantici $i = nlm$, in analogia con gli orbitali atomici dell'Idrogeno.

Il termine di campo aggiuntivo modifica il potenziale da quello perfettamente Coulombiano dell'Idrogeno, e quindi l'energia degli orbitali dipende pure dal numero quantico angolare l . L'ordinazione delle energie, seguendo la notazione spettroscopica, sarà $\varepsilon_{ns} < \varepsilon_{np} < \varepsilon_{nd} < \varepsilon_{nf} < \dots$

12.1.2 Atomo di Litio

L'atomo di Litio è l'atomo ideale per poter vedere correttamente il comportamento degli atomi alcalini e l'approssimazione di Hartree.

La funzione d'onda del Litio è il prodotto delle funzioni d'onda di 3 elettroni in 2 orbitali. In formule

$$\psi_{Li}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_3) = \psi_{He}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_3) \quad (12.6)$$

La funzione d'onda dell'elettrone più esterno "vede" i due primi elettroni che occupando lo stato $1s$ riempiono la prima shell (K) dell'atomo. Poiché si trova ad uno stato con $n \geq 2$, nell'approssimazione di campo medio, questo elettrone risentirà di una carica efficace $Z^* < 3$, che dipende da n, l , cioè

$$Z^* = Z_{nl}^*$$

L'energia dell'elettrone avrà quindi la forma, in unità atomiche

$$E_{nl} = -\frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} \quad (12.7)$$

In generale, per atomi e ioni con un solo elettrone, poiché Z risulta indipendente da n, l si ha l'usuale forma

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}$$

La stima della carica efficace è puramente sperimentale, ed attraverso lo studio degli spettri d'assorbimento ed emissione, si trova che

$$E_{nl} = -\frac{1}{(n - \delta_{nl})^2} = -\frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} \quad (12.8)$$

δ_{nl} è un valore misurato sperimentalmente, chiamato *difetto quantico*.

Negli atomi alcalini, la carica nucleare efficace Z^* è circa 1. In generale, negli atomi con un solo elettrone di valenza è data dalla formula

$$Z^* = Z_v = Z - N_c$$

Dove N_c è il numero di elettroni che non sono di valenza. Le energie saranno date dalla formula

$$E_{nl} = -\frac{Z_v^2}{(n - \delta_{nl})^2} \quad (12.9)$$

Un esempio semplice è dato dagli atomi alcalino-terrosi ionizzati una volta, dove i livelli di riferimento sono $-\frac{4}{2n^2}$

12.2 Regole di Selezione

Ricordando ciò che è stato scritto per il comportamento di una particella quantistica in un campo elettromagnetico, prendiamo l'elemento di matrice di M_{ab} , definito come

$$M_{ab} = \langle \psi_a | \hat{e} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \nabla | \psi_b \rangle \quad (12.10)$$

Possiamo effettuare un'approssimazione di dipolo espandendo in serie di potenze l'esponenziale, e troncando al second'ordine. Allora

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2}{2}$$

Poiché considerando radiazione elettromagnetica nell'infrarosso e nel visibile $kr < 10^{-3}$, abbiamo che l'esponenziale è approssimabile all'unità, e di conseguenza $M_{ba} = \langle \psi_b | \hat{e} \cdot \nabla | \psi_a \rangle$.

Ricordando che in rappresentazione di Heisenberg la derivata di un'operatore può essere scritta con il commutatore dello stesso con l'Hamiltoniana del sistema, abbiamo che

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, \mathcal{H}_0] \quad \& \quad \mathbf{p} = -i\hbar \nabla \\ \nabla &= \frac{m}{\hbar^2} (\mathbf{r} \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0 \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (12.11)$$

Di conseguenza, è possibile riscrivere l'elemento di matrice di M come

$$\begin{aligned} M_{ba} &= \frac{m}{\hbar^2} \langle \psi_b | \hat{e} \cdot [\mathbf{r}, \mathcal{H}_0] | \psi_a \rangle \\ M_{ba} &= -\frac{m}{\hbar} \omega_{ba} \langle \psi_b | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle \end{aligned} \quad (12.12)$$

Definendo l'operatore *momento di dipolo* $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$, posso scrivere alternativamente

$$M_{ba} = \frac{m}{e\hbar} \omega_{ba} \langle \psi_b | \hat{e} \cdot \mathbf{D} | \psi_a \rangle \quad (12.13)$$

Applicando la regola d'oro di Fermi, si ottiene la probabilità di transizione W_{ba} come

$$W_{ba} = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{c\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \psi_b | \hat{e} \cdot \mathbf{D} | \psi_a \rangle|^2 \quad (12.14)$$

Essendo la probabilità di transizione dipendente da $|\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{D}_{ba}|^2$, dove si è definito

$$\mathbf{D}_{ba} = -e \int \bar{\psi}_b(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12.15)$$

Poiché la ψ è definita come la classica funzione d'onda dell'atomo d'idrogeno, è possibile trovare quando saranno nulli gli elementi di matrice di \mathbf{D} , Infatti

$$\int \bar{R}_{\tilde{n}\tilde{l}} R_{nl} r^3 dr \neq 0 \quad \forall n, l, \forall r \in \mathbb{R}_+$$

Invece, la parte delle armoniche sferiche potrà annullarsi, imponendoci delle regole di selezione.

Le transizioni possibili sono

- $\Delta l = \pm 1$
 - $\Delta m = 0$ polarizzata lungo z
 - $\Delta m = \pm 1$ polarizzata ortogonalmente a z
- $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0 \rightarrow J = 0$ è vietata)
 - $\Delta m_j = 0, \pm 1$

I vari tipi di transizione possono essere riassunti in una tabella, e associate alla tipologia di trasformazione che effettuano

Tipo di Transizione	Trasforma Come
Dipolo Elettrico	x, y, z
Quadrupolo Elettrico	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
Polarizzabilità	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
Dipolo Magnetico	R_x, R_y, R_z

12.3 Atomi a Due Elettroni

Restringendo il caso degli atomi a più elettroni al caso degli atomi con soli due elettroni (come H^- ($Z = 1$), He ($Z = 2$), Li^+ ($Z = 3$)), è possibile utilizzare senza errori la teoria quantistica non relativistica.

Indicando con M la massa del nucleo e con m la massa dell'elettrone, posso scrivere il termine cinetico dell'Hamiltoniana di un generico atomo ad N elettroni come

$$T = \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_0}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \quad (12.16)$$

I termini \mathbf{R}_μ , con $\mu = 0, \dots, N$ derivano dalla funzione d'onda complessiva dell'atomo, dove \mathbf{R}_0 è il raggio vettore del nucleo, ed \mathbf{R}_i sono i raggi vettore degli elettroni. Indicando

con \mathbf{r}_i i raggi vettore degli elettroni nel nuovo sistema di coordinate, abbiamo Effettuando un cambio di coordinate verso il sistema di riferimento, otteniamo che

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M + Nm} \left[M\mathbf{R}_0 + m \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i \right]$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0$$

$$\nabla_{\mathbf{R}_0} = \frac{M}{M + Nm} \nabla_{\mathbf{R}} - \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}$$

$$\nabla_{\mathbf{R}_i} = \frac{M}{M + Nm} \nabla_{\mathbf{R}} + \nabla_{\mathbf{r}_i}$$

Quadrando i gradienti nelle nuove coordinate, otteniamo infine

$$T = -\frac{\hbar^2}{2(M + Nm)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \sum_{i>j}^N \nabla_{\mathbf{r}_i} \nabla_{\mathbf{r}_j} \quad (12.17)$$

Il potenziale dipenderà solo da \mathbf{r}_i , e avrà la forma

$$V(r_1, \dots, r_N) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (12.18)$$

Nel caso $N = 2$, si avrà quindi, l'Hamiltoniana sarà

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{\mathbf{r}_1} \nabla_{\mathbf{r}_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (12.19)$$

Dove è stata usata la notazione μ per la massa ridotta e r_{12} per la distanza $\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|$. Passando in unità atomiche e considerando $M \rightarrow \infty$ otteniamo infine

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (12.20)$$

In prima approssimazione trascuro il terzo termine del potenziale, trattandolo come una piccola perturbazione.

Considerando l'autofunzione $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ associata al problema agli autovalori dell'Hamiltoniana (12.20) e facendoci agire sopra l'operatore di permutazione P_{12} è possibile trovare due autofunzioni, simmetriche (*para*) o antisimmetriche (*orto*).

Tenendo conto dello spin possiamo riassumere le funzioni para ed orto in uno spinore, con la notazione

$$\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(1, 2) \quad (12.21)$$

Considerando gli operatori \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 e gli spinore $\alpha = |\uparrow\rangle$ e $\beta = |\downarrow\rangle$ trovo che

$\chi_1(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2)$	$S_z \chi_1 = \chi_1$	$S^2 \chi_1 = 2\chi_1$	Para
$\chi_2(1, 2) = \alpha(1)\beta(2)$	$S_z \chi_2 = 0$	$S^2 \chi_2 = \chi_2 + \chi_3$	N.D
$\chi_3(1, 2) = \beta(1)\alpha(2)$	$S_z \chi_3 = 0$	$S^2 \chi_3 = \chi_2 + \chi_3$	N.D
$\chi_4(1, 2) = \beta(1)\beta(2)$	$S_z \chi_4 = \chi_4$	$S^2 \chi_4 = 2\chi_4$	Para

Le due funzioni χ_2 e χ_3 , avendo simmetria indefinita, non sono autofunzioni. È possibile però definire due nuove autofunzioni, simmetrizzando ed antisimmetrizzando le precedenti due, che risultano autofunzioni dell'Hamiltoniana. Avremo quindi

$$\begin{aligned}\chi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_2(1, 2) + \chi_3(1, 2)) && \text{Para} \\ \chi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_2(1, 2) - \chi_3(1, 2)) && \text{Orto}\end{aligned}$$

Raggruppando tutto, troviamo che

$$\begin{cases} \chi_1(1, 2) & \text{Para} \\ \chi_4(1, 2) & \text{Para} \\ \chi_+(1, 2) & \text{Para} \\ \chi_-(1, 2) & \text{Orto} \end{cases} \quad (12.22)$$

I primi 3 vengono detti stati di tripletto, mentre l'ultimo sarà lo stato di singoletto. Poiché il principio di esclusione di Pauli ci impone che la funzione d'onda sia antisimmetrica, si potranno considerare solo le combinazioni *Para-Singoleto* e *Orto-Tripletto*. In notazione matematica

$$\begin{aligned}\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{0,0}(1, 2) && \text{Para-Singoleto} \\ \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{1,0\pm 1}(1, 2) && \text{Orto-Tripletto}\end{aligned} \quad (12.23)$$

Questo ci comporta che non si hanno transizioni di spin, cioè il sistema non può effettuare transizioni da stati di tripletto a stati di singoletto.

Nel caso specifico dell'Elio, questo ci porta ad avere due specie diverse di *He*, *ParaElio* e *OrtoElio*.

È possibile introdurre una notazione che ci permette di distinguere tra stati di tripletto e singoletto. Considerando un elemento L , si può scrivere $n^{2s+1}L$. Negli stati di tripletto si avrà n^3L , negli stati di singoletto n^1L , con n si indica il numero quantico principale.

12.3.1 Modello a Particelle Indipendenti

Riscrivendo l'Hamiltoniana (12.20) includendo il termine perturbativo, abbiamo che

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \\ \mathcal{H}' &= \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}$$

Dove possiamo indicare l'Hamiltoniana \mathcal{H}_0 come somma di due Hamiltoniane elettroniche h_1, h_2 , scrivibili come

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i}$$

Entrambe le Hamiltoniane elettroniche hanno autofunzioni $\psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i)$ con autovalori associati $E_{n_i} = -\frac{Z^2}{n_i^2}$.

Essendo la perturbazione \mathcal{H}' piccola, è trascurabile, ed è possibile riscrivere

$$\mathcal{H}_0 \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\underbrace{\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)}_{E^{(0)}} \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (12.24)$$

Essendo l'Hamiltoniana $\mathcal{H}_0 = h_1 + h_2$, l'autofunzione $\psi^{(0)}$ è separabile nel prodotto delle due autofunzioni elettroniche.

Dato che è necessaria una funzione d'onda antisimmetrica, per poter permettere che il principio di esclusione di Pauli venga rispettato, è necessario riscrivere $\psi^{(0)}$ come l'antisimmetrizzazione delle funzioni elettroniche, e la indicheremo come ψ_{\pm} .

Conseguentemente, avremo che

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1)) \quad (12.25)$$

La ψ_+ essendo simmetrica, sarà associata ad uno stato Para-Tripletto, e ψ_- ad uno stato di Orto-Singoletto.

È di facile di osservazione che nel ground state ($n_i = 1, l_i = 0, m_i = 0$), la funzione Orto si annulla, rendendo il ground state uno stato Para-Singoletto. Questo stato ha spin totale $S = 0$, con $s_{z_1} = 1/2$ e $s_{z_2} = -1/2$. In notazione di Dirac

$$|n, l, m, m_s\rangle \propto \left| 1, 0, 0, \frac{1}{2} \right\rangle + \left| 1, 0, 0, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Poiché sia funzioni simmetriche che antisimmetriche sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di Elio, abbiamo che esistono due “versioni” dell'Elio: Para-Elio ed Orto-Elio.

Queste due “versioni” hanno livelli energetici differenti, e possono essere considerate la dimostrazione sperimentale del principio di indeterminazione di Pauli.

Nelle approssimazioni utilizzate, è possibile scrivere lo stato fondamentale dell'Elio come

$$\begin{aligned} \psi_{100}(\mathbf{r}_1) &= \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-Zr_1} \\ \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-Z(r_1+r_2)} \end{aligned} \quad (12.26)$$

L'energia associata sarà

$$E_{1,1} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} \right) = -Z^2 \quad (12.27)$$

Inserendo i valori di Z noto che si discostano notevolmente dalle misure sperimentali, dato che non viene considerato il termine perturbativo \mathcal{H}'

12.4 Metodo di Hartree-Fock

Nello studio della fisica degli atomi a molti elettroni si può far uso del metodo *Hartree-Fock*. Questo metodo di calcolo ci permette di usare il *Determinante di Slater* per definire sistemi atomici a molti elettroni, preservando la necessaria antisimmetricità della funzione d'onda degli elettroni, come richiesto dal principio di indeterminazione.

Posso quindi indicare la ψ complessiva di un atomo ad n elettroni come

$$\psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} f_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) & \dots & f_{\alpha_n}(\mathbf{q}_1) \\ f_{\alpha_1}(\mathbf{q}_2) & \dots & f_{\alpha_n}(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & & \vdots \\ f_{\alpha_1}(\mathbf{q}_n) & \dots & f_{\alpha_n}(\mathbf{q}_n) \end{vmatrix} \quad (12.28)$$

Dove le f_{α_i} sono delle funzioni di prova delle coordinate spaziali e dello spin (\mathbf{q}_i) ed α_i è un superindice dei numeri quantici.

È importante notare che è valida la seguente relazione per le f_{α_i}

$$\langle f_{\alpha_i} | f_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij}$$

La ψ sarà evidentemente antisimmetrica, per le proprietà del determinante, e per le stesse sarà nulla se due righe (due stati quantistici di due differenti elettroni) sono uguali, automaticamente soddisfacendo il principio di esclusione di Pauli.

Riprendendo gli atomi a molti elettroni, posso trovare l'energia dello stato fondamentale esprimendo la trial function sotto la forma di determinante di Slater (12.28). In formule

$$\begin{cases} E_0 < E(\phi) = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \\ \phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} f_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) & \dots & f_{\alpha_n}(\mathbf{q}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ f_{\alpha_1}(\mathbf{q}_n) & \dots & f_{\alpha_n}(\mathbf{q}_n) \end{vmatrix} \\ \langle f_{\alpha_i} | f_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij} \end{cases}$$

Ora consideriamo un sistema Hamiltoniano, somma di due termini, uno elettronico ed uno di interazione elettrone-elettrone

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \\ \mathcal{H}_1 &= \sum_{i=1}^n \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \end{aligned} \quad (12.29)$$

Sviluppando il determinante e riscrivendolo in termini dell'operatore di scambio \mathbb{P} , otteniamo che

$$\phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^p \mathbb{P} \prod_i^n f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) \quad (12.30)$$

Definendo l'operatore di antisimmetrizzazione A come

$$A = \frac{1}{n!} \sum_p (-1)^p \mathbb{P} \quad (12.31)$$

E la funzione di Hartree

$$\phi_H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \prod_i^n f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) \quad (12.32)$$

Posso riscrivere la ϕ come

$$\phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \sqrt{n!} A \phi_H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \quad (12.33)$$

Utilizzando i principi variazionali calcolo l'energia come valore atteso dell'Hamiltoniana

$$E(\phi) = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle = \langle \phi | \mathcal{H}_1 | \phi \rangle + \langle \phi | \mathcal{H}_2 | \phi \rangle \quad (12.34)$$

Sostituiamo a $|\phi\rangle$ la definizione appena data con la funzione di Hartree, e calcoliamo esplicitamente il primo termine

$$\langle \phi | \mathcal{H}_1 | \phi \rangle = n! \langle \phi_H | A^\dagger \mathcal{H}_1 A | \phi_H \rangle = n! \langle \phi_H | A \mathcal{H}_1 A | \phi_H \rangle$$

Ma \mathcal{H}_1 è la somma delle Hamiltoniane elettroniche, quindi sostituendo nell'equazione, e sfruttando di nuovo che A sia un proiettore per definizione, abbiamo

$$\langle \phi | \mathcal{H}_1 | \phi \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_p (-1)^p \langle \phi_H | \hat{h}_i \mathbb{P} | \phi_H \rangle \quad (12.35)$$

Poiché l'interazione elettrone-elettrone viene considerata trascurabile, i vettori $|f_{\alpha_i}\rangle$ sono autovettori di \hat{h}_i , le funzioni ϕ_i sono ortonormali, gli elementi di matrice non vengono permutati (essendo non nulli al di fuori della diagonale). L'unico termine da valutare è la somma delle Hamiltoniane elettroniche. Più precisamente, poiché i vettori $|f_{\alpha_i}\rangle$ sono ortonormali, l'unico termine da calcolare è la somma $\sum_{i=1}^n \langle f_{\alpha_i} | \hat{h}_i | f_{\alpha_i} \rangle$. Di conseguenza

$$\langle \phi | \mathcal{H}_1 | \phi \rangle = \sum_{\alpha_i=1}^n \langle f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) | \hat{h}_i | f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) \rangle = \sum_{\alpha_i=1}^n I_{\alpha_i} = \sum_{\alpha_i=1}^n E_{\alpha_i} \quad (12.36)$$

Per il secondo termine il calcolo sarà analogo, tenendo conto che l'Hamiltoniana \mathcal{H}_2 è un operatore a due corpi. In notazione di Dirac, si trova che l'elemento di matrice è dato dall'espressione

$$\langle \phi | \mathcal{H}_2 | \phi \rangle = n! \langle \phi_H | \mathcal{H}_2 A | \phi_H \rangle$$

Che, in maniera esplicita diventa

$$\sum_{\alpha_i, \alpha_j=1}^n \left[\left\langle f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) f_{\alpha_j}(\mathbf{q}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) f_{\alpha_j}(\mathbf{q}_j) \right\rangle - \left\langle f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) f_{\alpha_j}(\mathbf{q}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| f_{\alpha_j}(\mathbf{q}_i) f_{\alpha_i}(\mathbf{q}_j) \right\rangle \right] \quad (12.37)$$

Possiamo quindi dividere l'elemento di matrice in due termini, J_{α_i, α_j} detto termine diretto, e K_{α_i, α_j} , detto termine di scambio. Con questa notazione possiamo quindi scrivere

$$\langle \phi | \mathcal{H}_2 | \phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha_i, \alpha_j=1}^n \left(J_{\alpha_i, \alpha_j} - K_{\alpha_i, \alpha_j} \right) \quad (12.38)$$

Riunendo ciò che è stato trovato per il primo ed il secondo termine dell'Hamiltoniana completa, troviamo che infine, l'energia è

$$E(\phi) = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle = \sum_{\alpha_i=1}^n I_{\alpha_i} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_i, \alpha_j=1}^n \left(J_{\alpha_i, \alpha_j} - K_{\alpha_i, \alpha_j} \right) \quad (12.39)$$

Sfruttando il principio variazionale, minimizziamo questa grandezza per poter trovare l'energia di stato fondamentale.

Utilizzando i moltiplicatori di Lagrange con le n^2 condizioni $\langle f_{\alpha_i} | f_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij}$, si ottiene l'equazione

$$\delta E - \sum_{\alpha_i, \alpha_j=1}^n \epsilon_{\alpha_i, \alpha_j} \delta \langle f_{\alpha_i} | f_{\alpha_j} \rangle = 0 \quad (12.40)$$

dove $\epsilon_{\alpha_i, \alpha_j}$ sono gli n^2 moltiplicatori di Lagrange. Il tutto può essere diagonalizzato tramite una trasformazione unitaria, passando all'equazione

$$\delta E - \sum_{\alpha_i=1}^n E_{\alpha_i} \delta \langle f_{\alpha_i} | f_{\alpha_i} \rangle = 0 \quad (12.41)$$

13 Molecole Biatomiche

La fisica molecolare tratta di sistemi quantistici composti da più atomi. Il caso più semplice è dato dal considerare molecole biatomiche omonucleari o eteronucleari, a seconda delle specie atomiche utilizzate.

La prima considerazione da attuare per poter lavorare con questi sistemi è l'utilizzo di approssimazioni sui comportamenti, principalmente, il legame molecolare viene approssimato ad un oscillatore armonico quantistico.

Le energie in gioco, considerando l'energia dell'interazione elettromagnetica E_{em} , l'energia data dall'approssimazione armonica E_{arm} e l'energia della rotazione della molecola E_{rot} sono dell'ordine di

$$\begin{aligned} E_{em} &\sim 1 \text{ eV} \approx 10^3 \text{ cm}^{-1} \\ E_{arm} &\sim 10^{-2} \text{ eV} \approx 10 \text{ cm}^{-1} \\ E_{rot} &\sim 10^{-3} \text{ eV} \approx 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

L'Hamiltoniana del sistema molecolare sarà formata da due parti principali, la parte elettronica e quella nucleare. In formule

$$\mathcal{H} = T_{e^-}(\mathbf{p}_{e^-}) + T_N(\mathbf{p}_N) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \quad (13.1)$$

Le componenti di un'Hamiltoniana di una molecola biatomica, saranno, esplicitamente in rappresentazione di Schrödinger

$$\begin{aligned} T_{e^-} &= -\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i} \\ T_N &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}} \\ V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) &= \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \sum_{i>j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i\|^2} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_i\|^2} \end{aligned}$$

Dove, con \mathbf{R} sono stati indicati i raggi vettori dei due nuclei, e con \mathbf{r}_i i raggi vettori degli elettroni, entrambi presi rispetto al centro di massa della molecola.

13.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Avendo descritto l'Hamiltoniana del sistema, possiamo iniziare a cercare delle valide approssimazioni per rendere l'intero sistema risolvibile.

Una prima approssimazione è data dal fatto che i nuclei si muovono poco relativamente agli elettroni, permettendo di separare l'equazione di Schrödinger in due equazioni, una elettronica (in \mathcal{H}_e) ed una nucleare, (in \mathcal{H}_N)

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_e |\phi\rangle &= E |\psi\rangle \\ \mathcal{H}_e \phi &= E(R) \phi \quad \text{dove} \quad \phi = \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)\end{aligned}\tag{13.2}$$

La \mathbf{R} deriva dalla diretta dipendenza del potenziale dalla distanza dei nuclei, e ricompare nella ϕ come una dipendenza parametrica, data l'approssimazione di Born-Oppenheimer applicata prima.

Indicheremo la funzione elettronica ϕ con un numero quantico elettronico generico q .

La ϕ_q cercata dovrà soddisfare la relazione

$$\langle \phi_q | \phi_s \rangle = \delta_{qs}$$

Essa sarà soddisfatta se e solo se $\mathcal{H}_e = \mathcal{H}_e^\dagger$, quindi i vettori $|\phi_q\rangle$ devono essere un sistema ortonormale completo.

Posso supporre, quindi infine una soluzione completa dell'Hamiltoniana molecolare \mathcal{H} come la somma su tutti gli autostati elettronici, moltiplicati ad un autostato nucleare $|F_q\rangle$. Quindi

$$\begin{aligned}\mathcal{H} |\psi\rangle &= E |\psi\rangle \\ |\psi\rangle &= \sum_q |F_q\rangle |\phi_q\rangle\end{aligned}\tag{13.3}$$

La proiezione di $|F_q\rangle$ sulle coordinate nucleari \mathbf{R} ci permette di indicare $F_q(\mathbf{R})$ come una funzione d'onda dei nuclei atomici.

La probabilità del sistema in funzione delle coordinate nucleari sarà (in rappresentazione di Schrödinger) l'integrale della $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$ sulle coordinate elettroniche. In formule

$$\begin{aligned}P(R) &= \langle \psi | \psi \rangle = \sum_q \sum_s \langle F |_s \underbrace{\langle \phi_s | \phi_q \rangle}_{\delta_{qs}} | F_q \rangle \\ P(R) &= \sum_q \sum_s \langle F_q | F_s \rangle \delta_{qs} = \sum_q \langle F_q | F_q \rangle\end{aligned}\tag{13.4}$$

Dove $|\psi\rangle$ e $|\phi\rangle$ sono ortonormali per definizione.

Posso trovare l'energia del sistema come il valore atteso dell'Hamiltoniana totale, sommando su tutti gli indici q . Otteniamo quindi

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_s \sum_q \langle F_s | \langle \phi_s | (\mathcal{H}_e + T_N) | F_q \rangle | \phi_q \rangle$$

Svolgendo un po' di conti, e sapendo che vale $\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, riscriviamo

$$\begin{aligned}\sum_q (\mathcal{H}_e + T_N - E) |F_q\rangle |\psi_q\rangle &= 0 \\ \sum_q \langle \phi_s | (\mathcal{H}_e + T_N - E) |F_q\rangle |\psi_q\rangle &= 0 \\ \sum_q (\langle \phi_s | T_N | \phi_q \rangle |F_q\rangle + \langle \phi_s | (\mathcal{H}_e - E) | \phi_q \rangle |F_q\rangle) &= 0\end{aligned}$$

Valutando il secondo membro dell'addizione, possiamo scrivere

$$\begin{aligned}\sum_q (\langle \phi_q | E_s(R) |F_q\rangle | \phi_s \rangle - E \langle \phi_s | \phi_q \rangle) \\ \sum_q (E_s(R) \delta_{sq} |F_q\rangle - E \delta_{sq}) = (E_s(R) - E) |F_s\rangle\end{aligned}$$

Reinserendolo nel calcolo precedente, troviamo

$$\sum_q \langle \phi_s | T_N | \phi_q \rangle + (E_s(R) - E) |F_s\rangle \quad (13.5)$$

Per sviluppare il primo addendo è utile passare in rappresentazione di Schrödinger, ottenendo quindi

$$\begin{aligned}T_N \sim \nabla_{\mathbf{R}}^2 \longrightarrow T_N |\psi\rangle &\sim \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} (\phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) + F_q(\mathbf{R})) \\ T_N |\psi\rangle &\sim \nabla_{\mathbf{R}} \cdot (F_q \nabla_{\mathbf{R}} \phi_q + \phi_q \nabla_{\mathbf{R}} F_q) \\ T_N |\psi\rangle &\sim F_q \nabla_{\mathbf{R}}^2 \phi_q + 2 \nabla_{\mathbf{R}} F_q \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \phi_q + \phi_q \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_q\end{aligned}$$

Supponendo $\nabla_{\mathbf{R}} \phi_q \ll \nabla_{\mathbf{R}} F_q$ si ottiene direttamente

$$T_N |\psi\rangle \sim \phi_q \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_q \quad (13.6)$$

Inserendo il tutto nell'equazione precedente, troviamo un'equazione di Schrödinger per $|F_q\rangle$

$$\begin{aligned}T_N |F_s\rangle + (E_s(R) - E) |F_s\rangle &= 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} F_s(R) + (E_s(R) - E) F_s(R) &= 0\end{aligned} \quad (13.7)$$

È importante notare come l'energia $E_s(R)$ si comporti come un'energia potenziale in questa equazione. Essendo un campo di forze centrali, la dipendenza vettoriale in \mathbf{R} si riduce semplicemente ad una dipendenza in modulo.

Sfruttando questa dipendenza dal modulo della distanza dei nuclei, posso passare in coordinate sferiche, ottenendo un'equazione risolta dalle armoniche sferiche $Y_{jm_j}(\theta, \phi)$ e da una parte radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) F_q(R) + \frac{N^2}{R^2} F_q(R) \quad (13.8)$$

Dove con N è stato indicato il momento angolare dei nuclei.
La soluzione generale dell'equazione sarà

$$F_q(R, \theta, \phi) = f_{q\nu j}(R) Y_{jm_j}(\theta, \phi) \quad (13.9)$$

Risolvendo l'equazione (13.7) trovo la classica soluzione in armoniche sferiche, moltiplicate per una funzione radiale.

Reinserendola nell'equazione di Schrödinger, e ricordando che $Y_{jm_j}(\theta, \phi)$ sono autofunzioni di N , otteniamo

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \underbrace{\frac{j(j+1)}{2R^2}}_{\text{rot.}} + \underbrace{E_s(R)}_{\text{vib.}} \right] f_{q\nu j}(R) = E_{q\nu j} f_{q\nu j}(R) \quad (13.10)$$

Possiamo riscrivere la parte rotazionale del potenziale come una costante B moltiplicata all'autovalore del momento angolare $j(j+1)$, dove $B = \hbar^2/2I_0$ con I_0 l'inerzia della molecola, μR^2 .

Essendo $E_s(R)$ la parte vibrazionale della molecola, posso riscriverla come una serie di potenze centrata nella posizione d'equilibrio R_0 , terminando l'espansione al second'ordine. Quindi

$$E_s(R) \simeq E_s(R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_s}{\partial R^2} \bigg|_{R=R_0} (R - R_0)^2 \quad (13.11)$$

Rinominiamo la derivata seconda di E_s all'equilibrio k_0 , la *costante di forza* del legame molecolare.

Reinserendola nell'equazione di Schrödinger otteniamo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{1}{2} k_0 (R - R_0)^2 \right] f_{s\nu j}(R) = E'_{s\nu j} f_{s\nu j}(R) \quad (13.12)$$

Essendo esattamente l'equazione di un oscillatore armonico quantistico, $f_{s\nu j}$ ha soluzione esatta, e $E'_{s\nu j}$ risulta semplicemente essere $\hbar\omega_0 (\nu + 1/2)$, l'energia di un oscillatore armonico. Quest'energia verrà indicata con E_ν , dove ν sarà il numero quantico vibrazionale. ω_0 è definito da k_0 , imponendo la già conosciuta forma

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_0}{\mu}}$$

Riunendo tutto, troviamo che l'energia E_s sarà

$$E_s(R) = E_s(R_0) + \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B j(j+1) \quad (13.13)$$

Un approssimazione migliore è data scrivendo E_s come

$$E_s(R) = E_s(\infty) + V(R)$$

Dove $V(R)$ è un *potenziale di Morse*, con forma analitica

$$V(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right] \quad (13.14)$$

Dove, D_e è una costante con dimensioni di un'energia, e α una costante con dimensioni di lunghezza⁻¹

Approssimando gli esponenziali al second'ordine troviamo che

$$\begin{aligned} V(R) &\simeq D_e \left[\alpha^2 (R - R_0)^2 - 1 \right] \\ E_s &\simeq D_e \left[\alpha^2 (R - R_0)^2 - 1 \right] = \frac{1}{2} k_0 (R - R_0)^2 \end{aligned}$$

Riscrivendo il tutto, troviamo che

$$\begin{cases} D_e = E_s(\infty) - E(R_0) \\ \alpha = \sqrt{\frac{k_0}{2D_e}} \end{cases} \quad (13.15)$$

Nel caso che il sistema sia governato da un potenziale di tipo Morse, l'energia vibrazionale E_ν non è data semplicemente da un termine armonico, ma è presente un ulteriore termine anarmonico. In formule

$$\begin{cases} E_\nu = \hbar\omega_0 \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ \beta = \frac{\hbar^2\omega_0}{4D_e} \end{cases} \quad (13.16)$$

Di conseguenza, l'energia totale del sistema sarà una combinazione di elementi armonici, anarmonici, puramente rotazionali, rotovibrazionali e delle correzioni aggiuntive per tener conto di energia di dissociazione e “*dissipazioni*” anarmoniche nella componente rotazionale.

$$\begin{aligned} E_{s\nu j} = & \hbar\omega_0 \left[\underbrace{\left(\nu + \frac{1}{2} \right)}_{\text{arm.}} + \underbrace{\beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2}_{\text{anarm.}} \right] + \underbrace{\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R_0^2}}_{\text{rot.}} - \\ & - \underbrace{a \left(\nu + \frac{1}{2} \right) j(j+1)}_{\text{rotovib}} - \underbrace{b [j(j+1)]^2}_{\text{corr.rot.}} - \underbrace{D_e}_{\text{diss.}} \end{aligned} \quad (13.17)$$

Dove

$$\begin{cases} a = \frac{3\hbar^3\omega_0}{4\mu\alpha R_0^3 D_e} \left(1 - \frac{1}{\alpha R_0} \right) \\ b = \frac{\hbar^2}{4\mu^2 \alpha^2 R_0^6 D_e} \end{cases} \quad (13.18)$$

13.2 Molecola di H_2^+

La molecola di H_2^+ è un sistema composto da due nuclei di carica $Z = 1$ ed un singolo elettrone. L'Hamiltoniana del sistema comprenderà i termini cinetici nucleari, del singolo elettrone, ed i potenziali di interazione elettrostatica. In rappresentazione di Schrödinger avremo quindi

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla_R^2 - \frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{AB}(\mathbf{R}) - V_{Ae}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - V_{Be}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (13.19)$$

Si nota immediatamente come l'Hamiltoniana sia data dalla somma di due Hamiltoniane, una elettronica \mathcal{H}_e con autofunzione ϕ_s , ed una nucleare \mathcal{H}_N , con autofunzione F_{sn} . L'autofunzione dell'Hamiltoniana totale sarà il prodotto di queste due, come già noto dalle leggi della meccanica quantistica.

In generale, gli indici di queste due autofunzioni possono essere definiti come

- s , come numero quantico elettronico
- n , come numero quantico nucleare

Prendendo l'asse molecolare come asse z del nostro sistema di riferimento, e valutando le simmetrie del sistema, è subito evidente che la proiezione del momento angolare lungo questo asse (L_z) è conservata, cioè

$$[\mathcal{H}, L_z] = 0 \quad (13.20)$$

Definendo il modulo di L_z come $\Lambda = |L_z|$, e rappresentando L_z in coordinate sferiche, possiamo trovare una prima soluzione per ϕ . Infatti

$$\begin{aligned} \Lambda |\phi_s\rangle &\rightarrow \hbar \frac{\partial \phi_s}{\partial \varphi} = 0 \\ \phi_s(\varphi) &= e^{\pm i\Lambda\varphi} \end{aligned} \quad (13.21)$$

È evidente una doppia degenerazione per $\Lambda \neq 0$. Per $\Lambda = 0$ abbiamo che $\phi_s(\varphi) = 1$, e l'energia che in generale dipenderà da \mathbf{R} , invece dipenderà solo dal modulo dello stesso, dato che il campo descritto sarà un campo di forze centrali.

Questo ragionamento è valido per orbitali molecolari con $\Lambda = 0$, indicati con la lettera greca maiuscola Σ . La notazione per gli orbitali sarà quindi

- s, p, d, f, \dots per gli orbitali elettronici
- S, P, D, F, \dots per gli orbitali atomici
- $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ per gli orbitali molecolari

Il potenziale totale dell'Hamiltoniana può essere riscritto infine come un potenziale centrale $V^{BO}(R)$, e l'autofunzione nucleare avrà, conseguentemente, la forma

$$F_{ns}(R) = Y_{l_R m_R}(\theta, \phi) R^{-1} f_{sn}(R) \quad (13.22)$$

Dove R^{-1} è un opportuna costante.

Riscrivendo tutte le componenti dell'Hamiltoniana (13.19) in coordinate sferiche, avremo quindi

$$\mathcal{H} |F_{sn}\rangle = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V^{BO} + \frac{\hbar^2 l_R(l_R + 1)}{2\mu R^2} \right]}_{\mathcal{H}_{BO}} f_{sn}(R) = E_{sn}(R) f_{sn}(R) \quad (13.23)$$

Dove con \mathcal{H}_{BO} è stata indicata l'Hamiltoniana in approssimazione di Born-Oppenheimer. La funzione d'onda totale del sistema, ψ sarà quindi la nostra *soluzione di Born-Oppenheimer*, e sarà, come indicato precedentemente, il prodotto di ϕ_s e F_{ns} , cioè

$$\psi_{sn}(R, \mathbf{r}) = R^{-1} f_{ns}(R) \phi_s(R, \mathbf{r}) Y_{l_R m_R}(\theta, \phi) \quad (13.24)$$

Non potendo risolvere esattamente l'equazione con l'aggiunta del potenziale $V^{BO}(R)$, si suppone uno sviluppo al second'ordine in serie di potenze di V^{BO} attorno ad un punto d'equilibrio per lo stato elettronico $R = R_s$.

$$V^{BO}(R) \simeq V^{BO}(R_s) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{BO}}{dR^2} \right|_{R=R_s} (R - R_s)^2 \quad (13.25)$$

Sostituendo nell'Hamiltoniana molecolare di Born-Oppenheimer (e ricordando che $\hbar^2 l_R(l_R + 1)$ è autovalore di N^2), otteniamo un'approssimazione armonica dell'energia, ed un nuovo numero quantico vibrazionale ν , che quantificherà i livelli puramente vibrazionali.

$$\mathcal{H}_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{BO}}{dR^2} \right|_{R=R_s} + V^{BO}(R_s) + \frac{N^2}{2\mu R_s^2} \quad (13.26)$$

I livelli di energia n sono quindi livelli nucleari rotovibrazionali, che includono i numeri quantici ν ed i numeri quantici l_R . Le energie associate saranno

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (13.27)$$

$$E_{l_R} = \frac{\hbar^2 l_R(l_R + 1)}{2\mu R_s^2} \quad (13.28)$$

Da quest'approssimazione è evidente che $f_{s\nu l_R}(R)$ è in realtà un semplice oscillatore armonico, e di conseguenza, indicando con $x = R - R_s$ e con $\alpha = \hbar\mu\omega_{0s}$ avremo che

$$f_{s\nu l_R}(R) = H_\nu(\alpha x) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad (13.29)$$

Che è la soluzione di un oscillatore armonico quantistico monodimensionale. È utile ricordare che

$$\omega_{0s} = \sqrt{\frac{k_s}{\mu}}$$

L'energia totale del sistema sarà quindi dato dalla somma di tutti questi contributi, cioè

$$E_{svl_R}(R) = \underbrace{V^{BO}(R_s)}_{\text{elettroni}} + \underbrace{\hbar\omega_{0s}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)}_{\text{vibrazionale}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l_R(l_R + 1)}{2\mu R_s^2}}_{\text{rotazionale}} \quad (13.30)$$

La componente rotazionale è comunemente scritta come

$$E_{l_R} = \frac{\hbar^2 l_R(l_R + 1)}{2\mu R_s^2} = B_s l_R(l_R + 1)$$

Dove $B_s = \hbar^2/2\mu R_s^2$.

13.3 Regole di Selezione

Per determinare le regole di selezione per le transizioni energetiche molecolari è utile basarsi sulla derivazione delle stesse per gli atomi singoli, infatti sarà analogo.

Per un atomo singolo, avremo che l'elemento di matrice $W_{ab}(t)$ della transizione, trattato come perturbazione dipendente dal tempo sull'Hamiltoniana, sarà

$$W_{ab}(t) = \frac{1}{2}|c_b(t)|^2 = \frac{\pi e^2}{2m}|M_{ab}A_0(\omega_0)|^2$$

Ricordando la definizione dell'elemento M_{ba} abbiamo

$$M_{ba} = \langle \psi_b | (\hat{\epsilon} \cdot \nabla) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_a \rangle$$

Valutando per regimi $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ abbiamo che $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$ al prim'ordine, e di conseguenza

$$M_{ba} = \langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \nabla | \psi_a \rangle$$

Ricordando che $p = -i\nabla$ abbiamo quindi

$$M_{ba} \propto -e \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle$$

E, poiché il momento di dipolo $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$, si ha infine

$$M_{ba} \propto \langle \psi_b | \mathbf{D} | \psi_a \rangle$$

Analogamente, per le molecole, avremo che

$$\mathbf{D} = \sum_{j=1}^N eZ_j \mathbf{R}_j - \sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j \quad (13.31)$$

Che è il momento di dipolo molecolare, dato dalla carica nucleare e dalla sua interazione con le N cariche elettroniche.

Nel caso specifico di una molecola biatomica con un singolo elettrone, abbiamo che se \mathbf{R}_i , con $i = A, B$ è la posizione dei due nuclei, si troverà in prima approssimazione ad $\mathbf{R}/2$. Sviluppando quindi le serie e tenendo conto di quest'approssimazione, otteniamo

$$\mathbf{D} = \frac{e\mathbf{R}}{2} (Z_A - Z_B) - e\mathbf{r} \quad (13.32)$$

Calcolando quindi la perturbazione sullo stato $|sn\rangle |s\rangle$ per una transizione del tipo $s \rightarrow s'$, $n \rightarrow n'$, abbiamo, definendo l'elemento di matrice di transizione

$$\langle sn | \langle s_e | \mathbf{D} | s'_e \rangle | s'n' \rangle = M_{s'n'sn} \quad (13.33)$$

Dove, con $|s_e\rangle$ sono stati indicati gli stati elettronici per evitare confusioni al momento dei calcoli degli elementi di matrice.

Inserendo la definizione di \mathbf{D} trovata in (13.32), abbiamo

$$M_{s'n'sn} = \langle sn | \langle s_e | \frac{e\mathbf{R}}{2} (Z_A - Z_B) | s'_e \rangle | s'n' \rangle - \langle sn | \langle s_e | e\mathbf{r} | s'_e \rangle | s'n' \rangle \quad (13.34)$$

È evidente che l'equazione sia divisa linearmente in due parti, una parte nucleare ed una parte elettronica. Nella prima sezione dell'equazione gli stati $|s_e\rangle$ non agiscono e viceversa nella seconda.

Data l'ortogonalità di questi stati, essendo tutti autostati dell'Hamiltoniana (e quindi una base ortonormale nello spazio di Hilbert di definizione), si avrà in definitiva

$$M_{s'n'sn} = \langle sn | \frac{e\mathbf{R}}{2} (Z_A - Z_B) | s'n' \rangle \delta_{ss'} \quad (13.35)$$

Dove, la parte elettronica scompare, data la distribuzione identica tra i due nuclei.

Ricordando la definizione del numero quantico n come numero quantico “rotovibrazionale” molecolare, dove $n = \nu l_R$, possiamo definire 2 transizioni principali

1. $n \rightarrow n'$, $s \rightarrow s$
2. $n \rightarrow n'$, $s \rightarrow s'$

Inoltre, possiamo definire dei casi ulteriori:

- Molecole Omonucleari
- Molecole Eteronucleari

Nel primo caso $Z_A = Z_B$ e di conseguenza $M_{s'n'sn} = 0$, cioè non esistono possibili transizioni di dipolo rotovibrazionali, e la molecola, al prim'ordine, non assorbe nè emette.

Nel secondo caso, possiamo definire un momento di dipolo dato da due componenti, una radiale ed una angolare. Definendo quindi \mathbf{D} come

$$\mathbf{D}(R) = \underbrace{D(R)}_{f_{s\nu}} \underbrace{D_{\varphi\theta}(R)}_{Y_{lm}(\theta, \phi)} \simeq D_s(R_s) + \left. \frac{\partial D}{\partial R} \right|_{R_s} (R - R_s) \quad (13.36)$$

Espandendo quindi, con questa approssimazione in serie, abbiamo, per il caso 1), per la parte radiale

$$\langle sn | D(R) | sn' \rangle = \underbrace{\langle sn | sn' \rangle}_{\nu=\nu' \rightarrow \Delta\nu=0} D_s(R_s) + (Z_A - Z_B) \underbrace{\langle sn | (R - R_s) | sn' \rangle}_{\Delta\nu=\pm 1} \quad (13.37)$$

Ed analogamente, per la parte angolare, analogamente, si otterrà

$$\langle sn | D_{\theta\varphi}(R) | sn' \rangle = \underbrace{\langle sl_R m_R | D_{\theta,\varphi}(R) | sl'_R m'_R \rangle}_{\Delta l_R=\pm 1} \quad (13.38)$$

Poiché $\Delta l_R = \Delta J$ ci implica che la variazione dello spin sia $\Delta S = 0$.

Nel caso 2), si ha che $\Delta s \neq 0$, quindi, l'elemento di matrice perturbativo sarà

$$M_{s'n'sn} = - \langle sn | \langle s_e | \mathbf{er} | s'_e \rangle | s'n' \rangle \quad (13.39)$$

Utilizzando la scomposizione dell'operatore momento di dipolo (13.36) ed ignorando tutti i termini oltre $\mathcal{O}(\mathbf{1})$, abbiamo che $\mathbf{D}(R) \simeq D(R_s) + \mathcal{O}(\mathbf{1})$, ed essendo $D(R_s)$ dipendente dalla variazione del numero quantico s , otterremo

$$\mathbf{D}_{ss'}(R) \simeq D_{ss'}(R_s) + \mathcal{O}(\mathbf{1}) \quad (13.40)$$

Calcolando gli elementi di matrice si otterrà

$$\langle sn | \mathbf{D}(R) | s'n' \rangle \simeq \langle sn | D_{ss'} | s'n' \rangle + \langle sn | D_{ss'}^{\theta,\varphi} | s'n' \rangle \quad (13.41)$$

Il primo elemento è un integrale, detto *integrale di sovrapposizione*, mentre il secondo elemento ci ridà il vincolo per le transizioni $\Delta l_R = \pm 1$.

Riassumendo, le transizioni possibili saranno tutte le transizioni con

$$\begin{cases} \Delta\nu = 0, \pm 1 \\ \Delta l_R = \pm 1 \\ \Delta S = 0 \end{cases} \quad (13.42)$$

Di conseguenza la probabilità di transizione da uno stato $|sn\rangle$ ad uno stato $|s'n'\rangle$ sarà proporzionale all'integrale di scambio contratto tensorialmente con il contributo matriciale della parte angolare del momento di dipolo. In formule

$$W_{sns'n'} \propto D_{ss'} \langle sn | s'n' \rangle \langle sl_R m_R | D_{ss'}^{\theta,\varphi}(R_s) | s'l'_R m'_R \rangle \quad (13.43)$$

13.3.1 Fluorescenza e Fosforescenza

I calcoli precedenti sono validi per il dipolo elettrico generato dai due nuclei atomici. Considerando ora un secondo contributo elettronico, si considera la seconda parte della matrice di transizione, definita nell'equazione (13.34). La probabilità di transizione tra i

due stati considerati, si ottiene, indicando con D_N il momento di dipolo nucleare, e con D_e il momento di dipolo elettronico

$$W_{sns'n'} = \langle sn | \langle s_e | D_e | s'_e \rangle | s'n' \rangle + \langle sn | \langle s_e | D_N | s'_e \rangle | s'n' \rangle \quad (13.44)$$

È possibile approssimare i valori attesi del dipolo sugli stati “spezzando” il prodotto bra-ket, ottenendo quindi

$$W_{sns'n'} \approx \underbrace{\langle n | n' \rangle}_{\text{FC}} \underbrace{\langle s | D_e | s' \rangle}_{\text{Orbitale}} \underbrace{\langle s_e | s_e \rangle}_{\text{Spin}} + \underbrace{\langle s | s' \rangle}_{\langle s | s' \rangle = 0} \underbrace{\langle n | D_N | n' \rangle}_{\langle s | s' \rangle = 0} \langle s_e | s'_e \rangle \quad (13.45)$$

Dove il contributo “FC” è il contributo dato dall’effetto detto di *Frank-Condon*.

L’effetto Frank-Condon è utile per studiare delle transizioni forti, per esempio delle transizioni $|\nu = 0\rangle |s\rangle \longrightarrow |\nu' = 2\rangle |s'\rangle$.

Considerando ora lo spin (e quindi cambiando la notazione in $s \rightarrow q$ in modo da evitare confusioni), abbiamo che per $\Delta s = 0$ e $\Delta \nu = 2$, dopo la transizione allo stato $|\nu = 2\rangle$ il sistema decade lentamente, fino a quando non raggiunge nuovamente lo stato iniziale, emettendo un fotone con energia minore di quella necessaria per generare la transizione iniziale $E_{out} = \hbar\omega_o < \hbar\omega_i = E_{in}$. Questo processo è comunemente conosciuto come *Fosforescenza*. La transizione opposta è possibile, ed è chiamata *Fluorescenza*.

13.4 Spettri Rotazionali

Consideriamo ora solo transizioni del tipo $\Delta l_R = \Delta J = \pm 1$. L’energia del sistema sarà data dall’energia E_{rot} , e ricordando che la differenza tra i vari livelli è $\Delta E = 2(l_R + 1)$, abbiamo una successione di energie equidistanziata di esattamente $2B$. In formule

$$\begin{aligned} E_{l_R} &= \frac{\hbar}{2\mu R_s^2} l_R(l_R + 1) = B l_r(l_R + 1) \\ \Delta E &= E_{l_R+1} - E_{l_R} = B [(l_R + 1)(l_R + 2) - l_R(l_R + 1)] = 2B \end{aligned} \quad (13.46)$$

Poiché i picchi di assorbimento sono relazionati all’assorbimento di un fotone, possiamo dire che $B \approx h\nu$, permettendoci di valutare la distanza tra i vari picchi. Per comodità esprimiamo B in cm^{-1} convertendo la frequenza d’assorbimento in lunghezza d’onda

$$B = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \longrightarrow \tilde{B} = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R_0^2} \text{ cm}^{-1}$$

In notazione spettroscopica, le serie di righe sono indicate con due branche, le *Branche R* e le *Branche P*. Queste branche corrispondono alle seguenti transizioni, dove gli stati sono indicati con $|\nu l_r\rangle$

- $R(0), |00\rangle \rightarrow |11\rangle$
- $R(1), |01\rangle \rightarrow |12\rangle$

- $R(n), |0, n-1\rangle \rightarrow |1, n\rangle$
- $P(1), |11\rangle \rightarrow |00\rangle$
- $P(2), |12\rangle \rightarrow |01\rangle$
- $P(n), |1, n\rangle \rightarrow |0, n-1\rangle$

È importante notare che la branca P inizia da 1 e non da 0, come la branca R . Sperimentalmente, le righe hanno intensità differente, data dalla *legge di Beer-Lambert* della teoria del trasporto radiativo, che ci indica che l'intensità della radiazione $I(\tilde{\nu})$ ($\tilde{\nu} = 1/\lambda \text{ cm}^{-1}$) sarà

$$I(\tilde{\nu}) = I_0 e^{-A(\tilde{\nu})} \quad (13.47)$$

Dove A è l'assorbanza

$$A(\tilde{\nu}) = \ln\left(\frac{1}{T(\tilde{\nu})}\right) = \ln\left(\frac{I_0}{I(\tilde{\nu})}\right)$$

La diversa intensità delle righe, quantisticamente, equivale ad una diversa popolazione dello stato in questione. Essa dipenderà dalla temperatura del sistema, e si trova utilizzando l'*equazione di Saha*

$$N(q, T) = g_q e^{\frac{E_q}{kT}} \quad (13.48)$$

Dove g_n è la degenerazione del livello q -esimo. Per gli spettri rotazionali $q = l_R$, $E_q = Bl_R(l_R + 1)$, $g_{l_R} = 2(l_R + 1)$. È facile notare che a $T = 0 \text{ K}$, l'unica transizione rotovibrazionale possibile è la transizione $|\nu l_R\rangle = |00\rangle \leftrightarrow |11\rangle = |\nu' l'_R\rangle$

Sperimentalmente, si nota altresì un restringimento dell'intervallo delle righe della branca R ed un allargamento delle righe della branca P . Questo è dato dal fatto che il tutto è stato valutato in un'approssimazione di potenziale $V(R)$ puramente armonico, in realtà, il potenziale che governa il sistema è meglio approssimato da un potenziale *Morse*, che ha forma

$$V_{morse}(R) = D_e \left[e^{2\alpha(R-R_0)} - 2e^{\alpha(R-R_0)} \right] \quad (13.49)$$

Con D_e ed α delle costanti.

Con la riformulazione di ciò che è stato trattato, utilizzando questo potenziale, si ottiene che in realtà il coefficiente B è una successione dipendente dallo stato quantico vibrazionale, poiché anche le posizioni d'equilibrio R_s variano con esso.

In formule, quindi, si ha

$$B_n = \frac{\hbar^2}{2\mu R_n^2} \quad (13.50)$$

13.5 Spettroscopia Raman

Ricordando ciò che è stato derivato dalla (13.35) si ha che nelle molecole omonucleari non si osserva nessuna riga spettrale rotovibrazionale. In realtà è possibile osservare due righe, date da un tipo di transizione detta *transizione Raman*.

Con una trattazione semiclassica avremo che la radiazione incidente, essendo elettromagnetica, sarà

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (13.51)$$

Definiamo $\mathbf{D} = \alpha \mathbf{E}$, con α la polarizzabilità del sistema. Si suppone che α sia in realtà funzione della distanza intermolecolare r , ed espandendo al prim'ordine

$$\alpha(r, t) \simeq \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right|_{eq} r_0 \cos(\omega_V t)$$

Con ω_V la frequenza di vibrazione molecolare.

Di conseguenza, avremo che la radiazione incidente totale sarà, al prim'ordine

$$\mathbf{D}(t) = \left(\alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right|_{eq} r_0 \cos(\omega_V t) \right) \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (13.52)$$

$$\mathbf{D}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{\partial \alpha}{\partial r} r_0 \mathbf{E}_0 (\cos[(\omega - \omega_V)t] + \cos[(\omega + \omega_V)t])$$

Valutando quest'equazione, abbiamo che il sistema può rimettere a frequenza $\omega_S = \omega - \omega_V$, detta radiazione *Raman Stokes*, a $\omega_{AS} = \omega + \omega_V$, detta *Raman Antistokes* ed alla frequenza $\omega_R = \omega$, detta di *Rayleigh*.

Quantizzando il sistema, si ha che queste emissioni corrispondono a delle transizioni verso uno stato quantico ad energie altissime, quindi poco definito per il principio d'indeterminazione, che afferma $\Delta E \Delta r \gtrsim \hbar$. Le transizioni per le diverse frequenze saranno:

$$\begin{aligned} |0\rangle &\longrightarrow |n\rangle \longrightarrow |1\rangle \text{ Raman Stokes} \\ |1\rangle &\longrightarrow |n\rangle \longrightarrow |0\rangle \text{ Raman Antistokes} \\ |0\rangle &\longrightarrow |n\rangle \longrightarrow |0\rangle \text{ Rayleigh} \end{aligned} \quad (13.53)$$

Se le frequenze delle transizioni Raman sono simmetriche rispetto alla frequenza ω si ha che si avranno transizioni Raman Attive e le transizioni IR saranno inattive, e l'opposto nel caso che siano asimmetriche.

14 Orbitali Molecolari

Per studiare gli orbitali molecolari è possibile utilizzare due teorie principali, la *LCAO-MO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) e la teoria *VB* (*Valence Bond*)

14.1 LCAO-MO

La teoria LCAO-MO è riassumibile semplicemente ragionando sulla molecola biatomica più semplice possibile, l' H_2^+ . Prendendo uno dei due atomi e mandando all'infinito la distanza intramolecolare, otteniamo una semplice reazione del tipo



Ora in questo modo, è possibile costruire gli orbitali dell'Idrogeno, e successivamente, con certi accorgimenti, aggiungere il protone nel conteggio.

L'equazione di Schrödinger completa per il problema degli orbitali molecolari sarebbe

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\phi\rangle &= E(R)|\phi\rangle \\ \mathcal{H}\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E(R)\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (14.2)$$

Mandando $R \rightarrow \infty$ posso quindi avere due soluzioni per lo stato fondamentale, una $\psi_{1s}(r_a)$ ed una seconda $\psi_{1s}(r_b)$. Per fare in modo che il sistema rispetti il principio di esclusione di Pauli, posso supporre una soluzione totale per lo stato fondamentale dell' H_2^+ come

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\mathbf{r}_a) \pm \psi(\mathbf{r}_b)] \quad (14.3)$$

Dove, abbiamo che $\lim_{R \rightarrow \infty} \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_a)$ o $\psi_{1s}(\mathbf{r}_b)$

L'incertezza sul segno porta alla definizione di due funzioni d'onda orbitali, le funzioni *gerade* ed *ungerade* (dal tedesco simmetrico ed antisimmetrico, rispettivamente).

In generale avremo quindi due stati $|g\rangle$ e $|u\rangle$ che rappresenteranno questi orbitali

$$\begin{aligned} |g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_a |1s\rangle_a + c_b |1s\rangle_b) \\ |u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_a |1s\rangle_a - c_b |1s\rangle_b) \end{aligned} \quad (14.4)$$

Per simmetria nell' H_2^+ avremo $c_a = c_b = 1$, che non è vero generalmente. L'energia del sistema sarà calcolata come il valor medio dell'Hamiltoniana (14.2)

$$E_{g/u} = \frac{\langle g/u | \mathcal{H} | g/u \rangle}{\langle g/u | g/u \rangle} \quad (14.5)$$

Calcolando gli integrali in (14.5), abbiamo

$$\langle g/u | g/u \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\infty |\psi_{1s}(\mathbf{r}_a)|^2 + |\psi_{1s}(\mathbf{r}_b)|^2 \pm 2\psi_{1s}(r_a)\psi_{1s}(r_b) d\mathbf{r} \quad (14.6)$$

Supponendo che la funzione d'onda dell'orbitale del singolo atomo sia

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Abbiamo che l'integrale $\langle g/u | g/u \rangle$ si riduce semplicemente al calcolo di

$$\langle g/u | g/u \rangle = \frac{1}{2} \left(1 \pm \underbrace{\int_0^\infty \psi_{1s}(\mathbf{r}_a)\psi_{1s}(\mathbf{r}_b) d\mathbf{r}}_{I(\mathbf{R})} \right)$$

Approssimando l'integrale in serie, abbiamo che

$$\langle g/u | g/u \rangle = 1 + \left(1 + R + \frac{1}{3}R \right) e^{-R} \quad (14.7)$$

Calcolando le energie con la tecnica perturbativa al prim'ordine, si ottiene, separando l'Hamiltoniana iniziale in due Hamiltoniane di singolo atomo ed una d'interazione

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e &= -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \\ E_{AA} &= {}_a\langle 1s | \mathcal{H}_e | 1s \rangle_b = E_{1s} + \frac{1}{R}(1+R)e^{-R} \\ E_{AB} &= {}_a\langle 1s | \mathcal{H}_e | 1s \rangle_b = (E_{1s} + \frac{1}{R})I(R) - (1+R)e^{-R} \\ E_{g/u} &= \langle g/u | \mathcal{H}_e | g/u \rangle = E_{AA} + E_{AB} \end{aligned} \quad (14.8)$$

Si ritrova quindi infine, che l'energia degli stati gerade e ungerade sarà

$$E_{g/u} = E_{1s} \pm \frac{1}{R} \left[\frac{(1+R)e^{-R} \pm (1 - \frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1 \pm (1+R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}} \right] \quad (14.9)$$

Prendendo l'energia con il segno + si ha l'energia dell'orbitale molecolare σ_u^* detto ungerade o antibonding, e viceversa, quella dell'orbitale σ_g detto gerade o bonding.

Prendendo ora come esempio il Li_2 , si può valutare lo stato complessivo del Ground State e del primo stato eccitato, utilizzando la notazione compatta $^{2s+1}\Lambda_{g,u}$, analoga alla

notazione spettroscopica della fisica atomica

Riempiendo per sovrapposizione il GS del Li_2 avremo quindi

$$\underbrace{1\sigma_g^2}_{gg} \underbrace{1\sigma_u^2}_{uu} \underbrace{2\sigma_g^2}_{gg}, \quad s=0, \Lambda=0 \longrightarrow {}^1\Sigma_g \quad (14.10)$$

E per il primo stato eccitato

$$\underbrace{1\sigma_g^2}_{gg} \underbrace{1\sigma_u^2}_{uu} \underbrace{2\sigma_g^1}_g \underbrace{2\sigma_u^1}_u, \quad s=1, \Lambda=0 \longrightarrow {}^3\Sigma_u \quad (14.11)$$

È da notare che esistono 4 orbitali molecolari degeneri di tipo Σ , distinti da un segno \pm posto come indice superiore.

Questi vengono trovati eseguendo due trasformazioni di parità, una nel piano xz ($y_i \rightarrow -y_i$) ed una seconda riguardo al centro di simmetria $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$. Combinando gli effetti si possono distinguere i 4 stati:

- La funzione d'onda cambia segno $\longrightarrow \Sigma_u^-, \Sigma_g^+$
- La funzione d'onda rimane invariata $\longrightarrow \Sigma_u^+, \Sigma_g^-$

Ciò deriva dal fatto che scegliendo l'asse intermolecolare come asse z , L_z commuta con l'Hamiltoniana elettronica \mathcal{H}_e .

Definendo l'operatore di parità lungo gli assi come \mathbb{P} , troviamo che $[\mathcal{H}_e, \mathbb{P}_y] = 0$, e di conseguenza, omettendo i conti

$$\mathbb{P}_y L_z = -L_z \mathbb{P}_y$$

La doppia definizione degli stati Σ come Σ^+ e Σ^- è ultimamente data dalle autofunzioni molecolari e la loro simmetria rispetto a \mathbb{P}_y .

Siano quindi $|g\rangle_\Sigma$ e $|u\rangle_\Sigma$ due autostati dell'Hamiltoniana \mathcal{H}_e , rappresentanti due orbitali molecolari.

I quattro orbitali Σ possibili saranno quindi univocamente determinati tramite l'applicazione dell'operatore \mathbb{P}_y

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_y |g\rangle_\Sigma &= -|g\rangle_\Sigma \longrightarrow \Sigma_g^- \\ \mathbb{P}_y |g\rangle_\Sigma &= |g\rangle_\Sigma \longrightarrow \Sigma_g^+ \\ \mathbb{P}_y |u\rangle_\Sigma &= -|u\rangle_\Sigma \longrightarrow \Sigma_u^+ \\ \mathbb{P}_y |u\rangle_\Sigma &= |u\rangle_\Sigma \longrightarrow \Sigma_u^- \end{aligned} \quad (14.12)$$

Nel caso del Li_2 abbiamo quindi che il GS sarà di tipo ${}^1\Sigma_g^+$, ed il primo stato eccitato di tipo ${}^3\Sigma_u^-$

14.1.1 Idrogeno Molecolare

Ora è possibile studiare l'Idrogeno molecolare H_2 . Rinominando gli elettroni come 1 e 2 è possibile costruire gli stati più bassi $|g\rangle$ e $|u\rangle$.

Data la presenza di due elettroni è necessario valutare lo spin dei due, in modo da poter

fare in modo che il sistema rispetti le solite leggi.

Avremo quindi, in rappresentazione di Dirac per gli spinori

$$\begin{aligned}
 |sm_s\rangle &= |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\
 |11\rangle &= |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \\
 |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\
 |1-1\rangle &= |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2
 \end{aligned} \tag{14.13}$$

Che è la classica divisione in singoletti ($S = 0$) e tripletti ($S = 3$). La necessità che gli autostati siano antisimmetriche negli elettroni, si ha che gli autostati di singoletto devono essere simmetrici, mentre quelli di tripletto devono essere antisimmetrici.

Possono essere formati quindi quattro combinazioni

$$\begin{aligned}
 |A\rangle_{1,2} &= |g\rangle_1 |g\rangle_2 |00\rangle \\
 |B\rangle_{1,2} &= |u\rangle_1 |u\rangle_2 |00\rangle \\
 |C\rangle_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\rangle_1 |u\rangle_2 + |u\rangle_1 |g\rangle_2) |00\rangle \\
 |D\rangle_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\rangle_1 |u\rangle_2 - |u\rangle_1 |g\rangle_2) |1, m_s\rangle, \quad m_s = 0, \pm 1
 \end{aligned} \tag{14.14}$$

Gli stati $|A\rangle, |B\rangle$ corrispondono a stati $^1\Sigma_g^+$, mentre $|C\rangle$ corrisponde ad un $^1\Sigma_u^+$ e il $|D\rangle$ ad un $^3\Sigma_u^+$.

Per uno studio dettagliato del sistema scriviamo l'Hamiltoniana elettronica \mathcal{H}_e , che sarà

$$\mathcal{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \tag{14.15}$$

Che è riscrivibile come

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \tag{14.16}$$

Dove abbiamo preso come \mathcal{H}_i

$$\mathcal{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}}$$

Ogni elettrone rispetterà quindi l'equazione di Schrödinger

$$\mathcal{H}_i |g/u\rangle = \left(E_{g/u} - \frac{1}{R} \right) |g/u\rangle \tag{14.17}$$

Dove è stato dato per scontato che $\langle g/u | g/u \rangle = 1$.

Tramite il calcolo variazionale si trova che, l'energia, per esempio dello stato $|A\rangle$, sarà

$$E_A = \langle A | \mathcal{H}_e | A \rangle = 2E_g(R) - \frac{1}{R} + \iint_{\mathbb{R}^2} \| |g\rangle_1 |g\rangle_2 \|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{14.18}$$

Espandendo lo stato $|A\rangle$ si nota che può essere separato in due parti $|A\rangle_{cov}$ e $|A\rangle_{ion}$, che saranno gli stati di *legame covalente* e *legame ionico*. Notando che la molecola di H_2 al GS ha simmetria $^1\Sigma_g^+$, avremo che sarà meglio rappresentato da un mix di stati $|A\rangle$ e $|B\rangle$, entrambi con la simmetria corretta.

Avremo quindi

$$|^1\Sigma_g^+\rangle = |A\rangle + \lambda |B\rangle \quad (14.19)$$

Valutando tramite il calcolo variazionale il parametro λ e l'energia associata si troveranno infine le energie di dissociazione e la distanza di equilibrio.

È possibile riscrivere $|^1\Sigma_g^+\rangle$ in termini di stato di legame covalente e ionico con la formula

$$|^1\Sigma_g^+\rangle = (1 - \lambda) |A\rangle_{cov} + (1 + \lambda) |A\rangle_{ion} \quad (14.20)$$

È possibile definire da qui il parametro q , che è il rateo della parte di legame ionico vs covalente, che in generale è una funzione della distanza intermolecolare, come

$$q = \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}$$

Che avrà un massimo approssimativamente intorno alla posizione di equilibrio R_0 e tenderà a 0 per $R \rightarrow \infty$

Parte II

Meccanica Statistica

15 Concetti Fondamentali

15.1 Matrice Densità

Venga considerato un operatore Hermitiano A ed uno stato puro $|\psi\rangle$ tali che $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Il valore atteso dell'operatore A verrà calcolato con l'usuale formula

$$\langle A \rangle_\psi = \langle\psi| A |\psi\rangle$$

Introduciamo l'operatore ρ , detto operatore densità, definito come

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (15.1)$$

Considerando uno spazio di Hilbert \mathbb{H} ed indicando con $|n\rangle$ (con $n \in \mathbb{N}$) i vettori dello spazio \mathbb{H} possiamo definire gli elementi di matrice di quest'operatore come

$$\rho_{ij} = \langle i | \rho | j \rangle = \langle i | \psi \rangle \langle \psi | j \rangle = \rho_{ji} \quad (15.2)$$

È evidente che quest'operatore sia Hermitiano, e grazie alla sua definizione, possiamo quindi scrivere il valore atteso di A come

$$\langle A \rangle_\psi = \text{tr} (\rho A \rho) = \sum_n \langle n | \rho A | n \rangle \quad (15.3)$$

Ponendo $A = \mathbb{1}$ è dimostrabile che $\text{tr} (\rho) = 1$. Infatti

$$\begin{aligned} \text{tr} (|\psi\rangle\langle\psi| A) &= \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | A | n \rangle = \\ &= \sum_n \langle \psi | A | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \langle \psi | A \cdot \mathbb{1} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \mathbb{1} \cdot \mathbb{1} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \end{aligned}$$

Dato che l'operatore densità è una proiezione, è anche ovvio che $\rho^2 = \rho$

Ora definiamo una base ortonormale di \mathbb{H} , $\{|u_n\rangle\}, \{|v_n\rangle\} \in \mathbb{H}$. È dimostrabile che la traccia di un operatore generico X è indipendente dalla base su cui è definito.

Infatti

$$\begin{aligned} \text{tr} X &= \sum_n \langle u_n | X | u_n \rangle = \sum_n \sum_m \langle u_n | v_m \rangle \langle v_m | X | u_n \rangle = \\ &= \sum_n \sum_m \langle v_m | X | u_n \rangle \langle u_n | v_m \rangle = \sum_m \langle v_m | X | v_m \rangle = \text{tr} X \end{aligned} \quad (15.4)$$

15.1.1 Ensemble

L'ensemble è un insieme statistico.

Prendiamo come esempio l'insieme $\{|\psi\rangle\}$ ed un operatore Hermitiano ξ . Definiamo l'evoluzione temporale degli stati come

$$\{|\psi\rangle\} \longrightarrow \{|\psi, t\rangle\}$$

Definiamo la *frequenza d'ensemble*, nel caso che $|\psi\rangle$ sia autostato di ξ come

$$\xi_n \rightarrow \xi_n |\langle \xi_n | \psi, t \rangle|^2 = f(\xi_n) \quad (15.5)$$

Dove ξ_n è l'autovalore associato a ξ .

Definisco la *probabilità dello stato* associata a $|\psi_i\rangle$

$$p_i = \frac{N_i}{N} \quad (15.6)$$

Di conseguenza, la probabilità totale sarà

$$P_i(\langle \xi_n | \psi_i \rangle)_{\in \frac{N_i}{N}} = \sum_i \frac{N_i}{N} |\langle \xi_n | \psi_i \rangle|^2 \longrightarrow \langle \xi \rangle_\psi \quad (15.7)$$

Stati Puri e Miscele

Dopo aver definito l'ensemble, esso può essere diviso in due sottocategorie

- Ensemble di Stati Puri
- Ensemble di Stati Miscela

Ad ognuno dei due posso assegnare una matrice densità. Per lo stato puro sarà definita come

$$\rho_{puro} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (15.8)$$

Mentre per uno stato miscela sarà definita attraverso il “peso” della probabilità del singolo stato, come

$$\rho_{misc} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (15.9)$$

Uno stato puro è quindi definito come uno stato dove $p_i = 1 \ \forall i = 1, \dots$.

In generale, le proprietà di un operatore densità su un ensemble miscela saranno diverse da quelle per gli stati puri, infatti si può avere

- $\text{tr } \rho_{\text{misc}} < 1$
- $\rho^2 \neq \rho$

Sono invece valide in generale le formule (15.3) nelle basi ortonormali.

Invece, $\forall |\psi\rangle \in \mathbb{H}$ si ha che

$$\langle \psi | \rho | \psi \rangle = \sum_i p_i \langle \psi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi \rangle = \sum_i p_i |\langle \psi_i | \psi \rangle|^2 \leq 1 \quad (15.10)$$

Come conseguenza dell'equazione (15.10). È anche ovvio che per uno stato miscela $\rho \neq \rho^2$ e, conseguentemente $\text{tr } \rho^2 \leq 1$, infatti

$$\text{tr } \rho^2 = \sum_n \langle p_n | \left(\sum_m p_m^2 |p_m\rangle \langle p_m| p_n \right) = \sum_m p_m^2 \leq 1 \quad (15.11)$$

Ensemble Statistici

In Meccanica Statistica, è comune dividere i vari sistemi fisici in degli ensemble, a seconda delle proprietà degli stessi. Esistono tre ensemble principali:

- Ensemble Microcanonico
- Ensemble Canonico
- Ensemble Macrocanonico

Un ensemble microcanonico è un sistema isolato, un ensemble canonico è un sistema a diretto contatto con l'ambiente, dove avviene solo uno scambio di energia ed il sistema macrocanonico è un sistema a diretto contatto con l'ambiente, dove accade un trasferimento d'energia e di particelle tra ambiente e sistema.

15.1.2 Evoluzione Temporale

Il valore atteso di un operatore per uno stato dipendente dal tempo è indicato come

$$\langle A \rangle_{(\psi, t)} = \langle \psi, t | A | \psi, t \rangle$$

Dove lo stato $|\psi, t\rangle$ soddisfa l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = \mathcal{H} |\psi, t\rangle$$

Come definito precedentemente, è possibile indicare il valore atteso con la matrice densità, e nel caso di uno stato dipendente dal tempo, avremo che

$$\langle A \rangle = \text{tr} (\rho(t) A)$$

Dove, $\rho(t)$ è definito come

$$\rho(t) = \sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t| \quad (15.12)$$

Scrivendo l'equazione di Schrödinger sia per il bra che per il ket abbiamo che

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_k, t\rangle = \mathcal{H} |\psi_k, t\rangle \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_k, t| = \langle \psi_k, t| \mathcal{H} \end{cases} \quad (15.13)$$

Combinandole e scrivendo l'equazione per $\rho(t)$ abbiamo

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho}{dt} &= \sum_k p_k \underbrace{\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_k, t\rangle \right) \langle \psi_k, t|}_{\mathcal{H}} - \underbrace{|\psi_k, t\rangle \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_k, t| \right)}_{\mathcal{H}^\dagger} \\ \hbar \frac{d\rho}{dt} &= [\mathcal{H}, \rho(t)] \end{aligned} \quad (15.14)$$

L'equazione d'evoluzione della matrice densità avrà quindi un segno di differenza rispetto all'evoluzione temporale di un operatore generico. Questo è riflettuto in forma operatoriale dalla seguente espressione

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \mathcal{U} \rho \mathcal{U}^\dagger \longrightarrow \frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] \\ \xi(t) &= \mathcal{U}^\dagger \xi \mathcal{U} \longrightarrow \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \xi] \end{aligned} \quad (15.15)$$

La prima relazione è dimostrabile facilmente, infatti

$$\rho(t) = \sum_k p_k \mathcal{U} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U} \left(\sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) \mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U} \rho \mathcal{U}^\dagger \quad (15.16)$$

È anche ovvio che

$$\text{tr} (\rho(t) A) = \text{tr} (\rho A(t)) \quad (15.17)$$

15.2 Teorema del Limite Centrale

Il teorema del limite centrale, afferma che ogni distribuzione di probabilità tende ad una distribuzione Gaussiana per $N \rightarrow \infty$.

Siano X_i N variabili casuali indipendenti, con funzione di densità di probabilità $w(x_i)$ uguale per tutte e variabili.

Supponiamo che, definendo il valore atteso con $\mathbb{E}[X_i]$, che $\mathbb{E}[X_i] = \mathbb{E}[X_{i+1}] = \mathbb{E}[X] \quad \forall i = 1, \dots, N$ e che $\mathbb{E}[X_i^2]$

Definiamo una seconda variabile stocastica Y nel seguente modo

$$Y = \sum_{k=1}^N x_k \quad (15.18)$$

Ed una terza variabile Z come

$$Z = \frac{1}{\sqrt{N}} (Y - \mathbb{E}[X] N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N (x_k - \mathbb{E}[X]) \quad (15.19)$$

Per definizione, la funzione densità di probabilità di Z sarà

$$w_Z(z) = \int \cdots \int \delta \left(z - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N x_k - \mathbb{E}[X] \right) \prod_{j=1}^N w(x_j) dx_j \quad (15.20)$$

Quindi

$$w_Z(z) = \int \cdots \int \prod_{i=1}^N w(x_i) dx_i \quad (15.21)$$

Rappresentando la δ con la sua rappresentazione integrale ($\delta(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int e^{ik\alpha} dk$)

$$w_Z(z) = \mathbb{E}[\delta(z - x)] \quad (15.22)$$

Conseguentemente, dalla definizione di valore atteso, potremo scrivere

$$\begin{aligned} w_Z(z) &= \frac{1}{2\pi} \int e^{ik(z + \mathbb{E}[X]\sqrt{N})} \int \cdots \int \prod_{i=1}^N w(x_i) e^{\frac{ik}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N x_j} dx_i \\ w_Z(z) &= \frac{1}{2\pi} \int e^{ik(z + \sqrt{N}\mathbb{E}[X])} \left(\int w(x) e^{-\frac{ik}{\sqrt{N}}x} dx \right)^N \end{aligned} \quad (15.23)$$

Dalla seconda delle equazioni (15.23), riconosciamo che la parte all' N -esima potenza è la trasformata di Fourier di una funzione $\chi(k/\sqrt{N})$, che ci permette di riscrivere w_Z come

$$w_Z(z) = \frac{1}{2\pi} \int e^{ik(z + \sqrt{N}\mathbb{E}[X])} \chi^N \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) dk \quad (15.24)$$

È possibile effettuare un'espansione in momenti di χ , ergo

$$\chi(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} \underbrace{\mathbb{E}[X^n]}_{\mu_n} = \int w(x) e^{-iqx} dx \quad (15.25)$$

Riscrivendo $\chi(q)$ come $e^{\log(\chi(q))}$, possiamo definire uno sviluppo in cumulative

$$\log(\chi(q)) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} c_n \quad (15.26)$$

Ergo

$$\chi(q) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \log(\chi(q))^i = \sum_{i=0}^{\infty} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iq)^i}{i!} c_n \right)^j \quad (15.27)$$

Espandendo fino all'ordine cubico sia (15.25) che (15.27), otteniamo un sistema per le due serie

$$\begin{cases} \chi(q) = 1 - iq\mu_1 + \frac{1}{2}(-iq)^2\mu_2 + \frac{1}{3!}(-iq)^3\mu_3 + \mathcal{O}((-iq)^4) \\ \chi(q) = 1 - iq c_1 + \frac{(-iq)^2}{2} (c_2 + c_1^2) + (-iq)^3 \left(\frac{1}{3!} c_3 + \frac{1}{2} c_1 c_2 + \frac{1}{3!} c_1^3 \right) + \mathcal{O}((-iq)^4) \end{cases} \quad (15.28)$$

Dal quale si ricava, per comparazione

$$\begin{cases} \mu_1 = c_1 \\ \mu_2 = c_2 + c_1^2 \\ \mu_3 = c_3 + 3c_1 c_2 + c_1^3 \\ \vdots \end{cases} \quad (15.29)$$

E

$$\begin{cases} c_1 = \mu_1 \\ c_2 = \mu_2 - \mu_1^2 \\ c_3 = \mu_3 - 3\mu_1 \mu_2 + 2\mu_1^2 - \mu_1^3 \\ \vdots \end{cases} \quad (15.30)$$

Ritornando alla (15.26), possiamo affermare che, quindi

$$\chi^N \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) = \left[\exp \left(-\frac{ik}{\sqrt{N}} \mu_1 - \frac{k^2}{2N} (\mu_2 - \mu_1^2) - \frac{ik^3}{6N\sqrt{N}} c_3 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right)^N \right) \right) \right]^N \quad (15.31)$$

Sfruttando le proprietà degli esponenziali, otteniamo quindi

$$\chi^N \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) = \exp \left(-ik\sqrt{N}\mu_1 - \frac{k^2}{2} (\mu_2 - \mu_1^2) - \frac{ik}{6\sqrt{N}} (\mu_3 + 3\mu_1(\mu_2 - \mu_1^2)\mu_1^2) + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right)^N \right) \right) \quad (15.32)$$

Ricordando la definizione di χ^N , otteniamo quindi che w_Z sarà, per $N \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} w_Z &\simeq \frac{1}{2\pi} \int e^{ikz} e^{-\frac{1}{2}k^2\Delta x^2} dk = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-\frac{1}{2}(k\Delta x + \frac{iz}{\Delta x})^2} e^{-\frac{1}{2}\frac{z^2}{\Delta x^2}} dk = \\ &= \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{k^2}{2\Delta x^2}} \int e^{-u^2} \frac{\sqrt{z}}{\Delta x} du \end{aligned} \quad (15.33)$$

Dove è stata effettuata la sostituzione $u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k\Delta x + \frac{iz}{\Delta x} \right)$

Dalla (15.33) è possibile affermare, quindi che

$$w_Z(z) \simeq \frac{\sqrt{2\pi}}{\Delta x} e^{-\frac{z^2}{2\Delta x^2}}$$

Dalla definizione di Z , (15.19), si trova che

$$\frac{dz}{dy} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

E di conseguenza è possibile effettuare una semplice trasformazione, dove $w_Y(y)dy = w_Z(z)dz$.

Si avrà

$$w_Y(y) = w_Z(z) \frac{dz}{dy} = \frac{w_Z(z)}{\sqrt{N}} \quad (15.34)$$

Sostituendo, si ha quindi

$$w_Y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta x^2}} e^{-\frac{(y-N\mu_1)^2}{2N\Delta x^2}} \quad (15.35)$$

Essendo questa un approssimazione per $N \rightarrow \infty$, abbiamo ottenuto che per N grandi, Y è una variabile stocastica gaussiana, e di conseguenza anche X , poiché, partendo dalla (15.18) si può ottenere

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[Y] &= N\mathbb{E}[X] \\ \Delta y &= \sqrt{N}\Delta x \\ \frac{\Delta y}{\mathbb{E}[X]} &= \frac{\Delta x}{\sqrt{N}\Delta x} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \end{aligned} \quad (15.36)$$

15.3 Spazio delle Fasi

Nella meccanica statistica, è fondamentale la definizione di uno spazio vettoriale particolare, detto *spazio delle fasi* Γ^{6n} . La base di questo spazio è data dai momenti generalizzati \mathbf{p} e dalle coordinate generalizzate \mathbf{q} .

Consideriamo ora un sistema di equazioni *Hamiltoniano*, cioè tale che, dopo aver definito un Hamiltoniana \mathcal{H} del sistema, rispetti il seguente sistema di equazioni differenziali

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{q}}_k(t) = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_k} \\ \dot{\mathbf{p}}_k(t) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_k} \\ (\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) = (\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0)) \end{cases} \quad (15.37)$$

È possibile quindi definire una funzione di evoluzione temporale su questo spazio, tale che $W(q_0, p_0) \rightarrow W(q(t), p(t))$, e un equivalente classico di matrice densità, $\rho(q, p, t)dqdp =$

$P_t(q, p)dV$, la quale definisce la probabilità di trovare il sistema nel punto (q, p) al tempo t in un volume dV .

Poiché il sistema in questo caso è classico, posso scrivere che

$$\rho(q, p, t) = \delta(q - q(t; q_0, p_0))\delta(p - p(t; q_0, p_0)) \quad (15.38)$$

Di conseguenza, attraverso questa definizione con le delta di Dirac, è possibile scrivere ρ come una distribuzione funzionale

$$\rho(q, p, t) = \int W(q_0, p_0) \delta(q - q(t; q_0, p_0)) \delta(p - p(t; q_0, p_0)) dq_0 dp_0 \quad (15.39)$$

Poiché ρ è una densità di probabilità, la sua derivata *totale* rispetto al tempo dev'essere nulla, siccome la probabilità si deve conservare.

In formule

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\mathcal{H}, \rho\} \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\{\mathcal{H}, \rho\} \end{aligned} \quad (15.40)$$

La seconda equazione è conosciuta come *equazione di Liouville*

16 Ensemble Microcanonico

L'*Ensemble Microcanonico*, corrisponde fisicamente ad un sistema isolato, dove numero di particelle N , volume V ed energia E sono fissati, in particolare, l'energia è fissata in un intorno $E + \Delta$.

In questo caso, l'Hamiltoniana del sistema corrisponde con l'energia.

16.1 Caso Classico

Nel caso classico microcanonico, dato che gli stati devono essere *equiprobabili*, possiamo scrivere la funzione densità come

$$\rho_{MC}(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta} & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta \\ 0 & \text{altrove} \end{cases} \quad (16.1)$$

Per $\Delta \rightarrow 0$, avremo quindi che

$$\rho_{MC} \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - \mathcal{H}(q, p)) \quad (16.2)$$

Dato che ρ dovrà essere sempre normalizzata, abbiamo che $\Omega(E)$ è la costante di normalizzazione cercata.

Valutando il tutto nello spazio delle fasi, abbiamo che Δ è lo “spessore” di una regione dello spazio dove l'Hamiltoniana prenderà i valori cercati, ed essendo $\Omega(E)$ la superficie della stessa (per definizione) si ha che $\Omega(E)\Delta$ è l'ipervolume di questa shell.

La costante di normalizzazione sarà trovata risolvendo il seguente integrale

$$\iint \rho_{MC}(q, p) \frac{dq dp}{h^{3N} N!} = \int \rho_{MC}(q, p) d\mu(q, p) = 1 \quad (16.3)$$

La presenza della costante $(h^{3N} N!)^{-1}$ è irrilevante per i calcoli, ma è presente per ragioni di natura quantistica. Infatti, lo spazio delle fasi è discretizzato a livello quantistico.

Per alleggerire la notazione è stata introdotta la misura di Lebesgue $d\mu(q, p)$.

Dalla definizione data di funzione densità, indichiamo il valor medio di una funzione ξ sul sistema come $\text{tr}(\rho\xi)$, che tramite un abuso di notazione, può essere indicato come

$$\langle \xi \rangle = \text{tr}(\rho\xi) \longrightarrow \int \rho(q, p) \xi(q, p) d\mu(q, p) \quad (16.4)$$

Dalla definizione (16.2), abbiamo che, il volume della shell d'energia (e quindi il valore della costante di normalizzazione), sarà

$$\Omega(E) \int \delta(E - \mathcal{H}(q, p)) d\mu(q, p) \quad (16.5)$$

Definendo l'*ipersuperficie* della shell d'energia come $\bar{\Omega}(E)$, e ricordando che la derivata debole della delta è una theta di Heaviside, definita come

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x < 0 \\ 0 & x \geq 0 \end{cases} \quad (16.6)$$

Ergo, avremo che l'ipersuperficie $\bar{\Omega}(E)$ è pari a

$$\bar{\Omega}(E) = \int \Theta(E - \mathcal{H}(q, p)) d\mu(q, p) \quad (16.7)$$

Risulta anche evidente che

$$\Omega(E) = \frac{d\bar{\Omega}}{dE} \quad (16.8)$$

16.2 Caso Quantistico

Nel caso quantistico, avremo una quantizzazione dell'energia, e di conseguenza una diversa definizione dell'operatore ρ_{MC} .

Supponendo che \mathcal{H} sia l'operatore Hamiltoniano del sistema, con autostati $|n\rangle$ e autovalori associati E_n , avremo che l'operatore densità sarà definito come

$$\rho_{MC} = \sum_n p(E_n) |n\rangle\langle n| \quad (16.9)$$

Dove $p(E_n)$ è definita come

$$p(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta} & E \leq E_n \leq E + \Delta \\ 0 & \text{altrove} \end{cases} \quad (16.10a)$$

La normalizzazione dell'operatore sarà data dalla condizione

$$\text{Tr}(\rho_{MC}) = 1 \quad (16.11)$$

Quindi, svolgendo i conti, otteniamo

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho_{MC}) &= \sum_k \langle k | \rho_{MC} | k \rangle = \sum_k \sum_n \langle k | n \rangle p(E_n) |n\rangle \langle k| = \\ &= \sum_n p(E_n) = \sum_n' \frac{1}{\Omega(E)\Delta} = 1 \end{aligned} \quad (16.12)$$

Avend definito con un abuso di notazione un nuovo tipo di somma valido solo nei casi quantistici, indicata con \sum'_n , che indica una somma per energie $E_n \in [E, E + \Delta]$, abbiamo una definizione quantistica di $\Omega(E)$

$$\Omega(E) = \frac{1}{\Delta} \sum'_n 1 \quad (16.13)$$

La strana notazione $\sum'_n 1$ indica che la somma va effettuata solo negli stati tali che $E \leq E_n \leq E + \Delta$.

Alternativamente, definendo la delta di un operatore, avremo una definizione più compatta del tutto.

$$\begin{cases} \rho_{MC} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(\mathcal{H} - E) \\ \Omega(E) = \text{Tr} \delta(\mathcal{H} - E) \end{cases} \quad (16.14)$$

Dove

$$\delta(\mathcal{H} - E) = \frac{1}{\Delta} \sum'_n |n\rangle\langle n| \quad (16.15)$$

16.3 Gas Classico Ideale

Un esempio di sistema microcanonico classico è dato da un gas ideale.

L'Hamiltoniana del sistema è

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_{wall} \quad (16.16)$$

L' Ω del sistema sarà

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int \delta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) d^{3N} q d^{3N} p \quad (16.17a)$$

È possibile calcolare direttamente l'integrale, oppure trovare il valore passando per il valore $\bar{\Omega}(E)$, dato dall'integrale

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int \Theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) d^{3N} q d^{3N} p \quad (16.17b)$$

Passando in coordinate ipersferiche e ricordando che una sfera N -dimensionale ha volume

$$\int dV_{SN} = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \quad (16.17c)$$

Otteniamo, quindi, dopo aver espanso la funzione di Heaviside

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d\Omega_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^{3N-1} dp \quad (16.17d)$$

Integrando

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \quad (16.18a)$$

Supponendo un numero di particelle pari e approssimando la gamma ad un fattoriale, e quindi sfruttando l'approssimazione di Stirling, otteniamo

$$\bar{\Omega}(E) \approx \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} \quad (16.18b)$$

Sfruttando l'equazione (16.8), otteniamo infine

$$\Omega(E) = \frac{V^N 2\pi m (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}-1}}{h^{3N} N! \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \quad (16.19a)$$

Ed una sua approssimazione asintotica per grandi N

$$\Omega(E) \approx \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} \quad (16.19b)$$

16.4 Gas di Oscillatori Armonici Quantistici

A livello quantistico, un sistema microcanonico è dato dallo studio di un sistema di oscillatori armonici quantistici non interagenti. L'Hamiltoniana del sistema sarà data da

$$\mathcal{H} = \sum_i \hbar\omega \left(\eta_i^\dagger \eta_i + \frac{1}{2} \right) \quad (16.20)$$

Dove η_i sono gli operatori di creazione e distruzione della singola particella. L'energia del singolo oscillatore sarà data da

$$E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) \quad (16.21)$$

Dalla definizione (16.14), abbiamo che $\Omega(E) = \text{Tr } \delta(\mathcal{H} - E)$, cioè

$$\Omega(E) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \delta \left(E - \sum_{j=1}^N \hbar\omega \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (16.22a)$$

Utilizzando la trasformata di Fourier della delta di Dirac, otteniamo

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \int e^{ik \left(E - \sum_{j=1}^N \hbar\omega \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \right)} dk \quad (16.22b)$$

Sfruttando le proprietà degli integrali, otteniamo quindi

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \int e^{ikE} \prod_{j=1}^N e^{-ik\hbar\omega(n_j+\frac{1}{2})} dk \quad (16.22c)$$

Poiché l'integrale e la produttoria convergono assolutamente, è possibile scambiare i simboli e sommare la funzione nella produttoria come una serie geometrica, per ottenere infine

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi} \int e^{ikE} \prod_{j=1}^N \frac{e^{-ik\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-ik\hbar\omega}} \quad (16.22d)$$

Infine, si ottiene l'integrale

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi} \int e^{N(ik(\frac{E}{N}) - \log(2i \sin(\frac{k\hbar\omega}{2})))} dk \quad (16.22e)$$

Questo integrale può essere valutato utilizzando il metodo del punto di sella.

Ponendo $\epsilon = E/N$ abbiamo che la funzione $f(k) = ik\epsilon - \log(2i \sin(k\hbar\omega/2))$ ha un massimo al punto

$$k_0 = \frac{1}{\hbar\omega i} \log \left(\frac{\epsilon + \frac{\hbar\omega}{2}}{\epsilon - \frac{\hbar\omega}{2}} \right)$$

f e la sua derivata seconda di in k_0 saranno

$$f(k_0) = \frac{\epsilon}{\hbar\omega} \log \left(\frac{\epsilon + \frac{\hbar\omega}{2}}{\epsilon - \frac{\hbar\omega}{2}} \right) + \frac{1}{2} \log \left[\left(\epsilon + \frac{\hbar\omega}{2} \right) \frac{\epsilon - \frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar^2 \omega^2} \right]$$

$$f''(k_0) = \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2} \right)^2}{\sin^2 \left(\frac{k_0 \hbar\omega}{2} \right)}$$

Da questo troviamo che $\Omega(E)$ è pari al risultato dell'integrazione seguente

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi} e^{Nf(k_0)} \int e^{\frac{N}{2} f''(k_0)(k-k_0)^2} dk \quad (16.22f)$$

Svolgendo l'integrale, otterremo alla fine il valore esatto di $\Omega(E)$

$$\Omega(E) = \exp \left\{ N \left[\frac{\epsilon + \frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega} \log \left(\frac{\epsilon + \frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega} \right) - \frac{\epsilon - \frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega} \log \left(\frac{\epsilon - \frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega} \right) \right] \right\} \quad (16.23)$$

16.5 Temperatura e Pressione

Per definire Temperatura e Pressione, consideriamo un sistema microcanonico composto da due Hamiltoniane ed un termine d'interazione sufficientemente piccolo

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + W \quad (16.24)$$

L'operatore densità sarà definito nel seguente modo

$$\rho_{MC} = \frac{1}{\Omega_{12}(E)} \delta(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - E) \quad (16.25)$$

Definiamo la probabilità che il sistema 1 abbia un'energia E_1 come $\omega(E_1)$. Per definizione di densità di probabilità, e dato il possibile scambio di energia tra i due sistemi, avremo che $\omega(E_1)$ sarà trovato come una media

$$\omega(E_1) = \langle \delta(\mathcal{H}_1 - E_1) \rangle = \iint \delta(\mathcal{H}_1 - E_1) \frac{1}{\Omega_{12}(E)} \delta(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - E) d\mu_1(q, p) d\mu_2(q, p) \quad (16.26a)$$

Esprimendo il tutto in termini di volume nello spazio delle fasi del sistema 1 e del sistema 2, otteniamo

$$\omega(E_1) = \frac{1}{\Omega_{12}(E)} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) = \omega(E_2) \quad (16.26b)$$

Cercando un estremo per $\omega(E_1)$, deriviamo ed imponiamo la derivata uguale a 0

$$\frac{d\omega}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_{12}} \left(\frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2(E - E_1) - \frac{d\Omega_2}{dE_1} \Omega_1(E_1) \right) = 0 \quad (16.27a)$$

Indicando questo punto estremo come $\tilde{E}_1 \in \mathbb{R}$, abbiamo che, conseguentemente

$$\frac{1}{\Omega_1(\tilde{E}_1)} \frac{d\Omega_1}{d\tilde{E}_1} = \frac{1}{\Omega_2(\tilde{E}_1)} \frac{d\Omega_2}{d\tilde{E}_1} \quad (16.27b)$$

Definendo l'Entropia di un sistema, come $S = k \log(\Omega(E)\Delta) = k \log(\bar{\Omega}(E))$, trovo

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k}{\Omega(E)} \frac{d\Omega}{dE} \quad (16.28)$$

Essendo Ω generico, trovo una relazione diretta tra $\Omega_{1,2}(E)$ e l'Entropia del sistema in questione, infatti risulta che, dall'equazione (16.27b)

$$\frac{\partial S_1}{\partial \tilde{E}_1} = \frac{\partial S}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E-\tilde{E}_1} \quad (16.29)$$

Dalla definizione classica della Temperatura T di un sistema, ottengo quindi

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k}{\Omega(E)} \frac{d\Omega}{dE} \quad (16.30)$$

Definiamo ora l'Hamiltoniana del sistema come dipendente da un parametro a , avremo di conseguenza che anche $\bar{\Omega}$ dipenderà da a , poiché

$$\bar{\Omega}(E, a) = \text{Tr}(\Theta(E - \mathcal{H}(a))) = \int \Theta(E - \mathcal{H}(a)) d\mu(q, p) \quad (16.31)$$

Il differenziale di questa funzione, sarà definito secondo le regole di differenziazione all'interno del segno d'integrale

$$\begin{aligned} d\bar{\Omega}(E, a) &= \int \left(\delta(E - \mathcal{H}(a)) dE - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} da \right) d\mu(q, p) = \\ &= \Omega(E, a) dE - \Omega(E, a) \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \right\rangle da \end{aligned} \quad (16.32)$$

Dividendo per $\bar{\Omega}(E, a)$ e moltiplicando per k otteniamo la definizione di dS , quindi

$$\begin{aligned} dS &= k d \log(\bar{\Omega}(E, a)) = k \frac{\Omega(E, a)}{\bar{\Omega}(E, a)} \left(dE - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \right\rangle da \right) = \\ dS &= \frac{1}{T} \left(dE - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \right\rangle da \right) \end{aligned} \quad (16.33)$$

Ma poiché $S \equiv S(E, a)$, abbiamo che

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial a} da \quad (16.34a)$$

E, di conseguenza

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial a} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \right\rangle \end{cases} \quad (16.34b)$$

Valutando un sistema formato da un cilindro con del gas, con un pistone di area A bloccato ad una distanza L dalla base dello stesso, abbiamo che il potenziale del sistema sarà

$$V_p = \sum_{i=1}^N v(x_i - L) \quad (16.35)$$

Per definizione di energia potenziale, abbiamo che la forza applicata dalle singole particelle sarà

$$\begin{aligned} F_i &= -\frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{\partial V}{\partial L} \\ F &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial v_i}{\partial L} = \frac{\partial V_p}{\partial L} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial L} \end{aligned} \quad (16.36)$$

Definendo la pressione esercitata dal gas sul pistone come $P = -F/A$, abbiamo che

$$P = -\frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial L} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \quad (16.37)$$

Ricordando che $dS(E, a) = T^{-1} \left(dE - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} da \right)$ e ponendo $a = V$, otteniamo

$$dS(E, V) = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (16.38a)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle = \frac{P}{T} \end{cases} \quad (16.38b)$$

<++>

17 Ensemble Canonico

17.0.1 Gas Classico

17.0.2 Gas di Oscillatori Armonici Quantistici

17.1 Teorema dell'Equipartizione Canonico

18 Ensemble Gran Canonico

18.1 Caso Quantistico

18.2 Distribuzioni di Bose-Einstein e Fermi-Dirac

18.3 Gas di Fotoni

A Funzioni Speciali

A.1 Armoniche Sferiche

Nello studio delle autofunzioni dell'operatore del momento angolare compaiono le *armoniche sferiche*, delle funzioni speciali derivanti dalla soluzione di una PDE.

È utile passare ad un sistema di coordinate polari sferiche data la stretta connessione con queste particolari funzioni. Il sistema di coordinate è dato dalla trasformazione

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

L'operatore gradiente in coordinate sferiche diventerà quindi, dopo aver eseguito i conti

$$\nabla = \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{\phi}}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\hat{\theta}}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Dove, i versori sono dati dalla seguente trasformazione

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{r}} = \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta \sin \phi \hat{\mathbf{y}} + \cos \theta \hat{\mathbf{z}} \\ \hat{\phi} = -\sin \theta \hat{\mathbf{x}} + \cos \phi \hat{\mathbf{y}} \\ \hat{\theta} = \cos \theta \cos \phi \hat{\mathbf{x}} + \cos \theta \sin \phi \hat{\mathbf{y}} - \sin \theta \hat{\mathbf{z}} \end{cases}$$

Nel caso di un sistema fisico è utile considerare la soluzione dell'equazione per trovare le autofunzioni simultanee di L^2 ed L_z .

La rappresentazione di L_z in coordinate sferiche è data dall'operatore differenziale seguente

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

L^2 invece è dato da una rappresentazione più complessa, ottenuta elevando al quadrato e combinando le rappresentazioni delle singole componenti di \mathbf{L}

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]$$

Dato che $[L_z, L^2] = 0$ è possibile trovare una soluzione nella forma $Y(\theta, \phi) = \Phi(\phi)\Theta(\theta)$ risolvendo le due equazioni differenziali indipendentemente per L_z ed L^2 .

Ricordiamo le due equazioni secolari simultanee di entrambi gli operatori

$$\begin{cases} L_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle \\ L^2 |lm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Proiettando entrambe nella rappresentazione di Schrödinger otteniamo due PDE distinte

$$\begin{cases} L_z Y(\theta, \phi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \phi} = \hbar m Y(\theta, \phi) \\ L^2 Y(\theta, \phi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] Y(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \phi) \\ Y(\theta, \phi + 2\pi) = Y(\theta, \phi) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Tramite separazione delle variabili è possibile risolvere direttamente l'equazione per L_z

$$\begin{aligned} L_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{d\Phi}{d\phi} = \hbar m \Phi(\phi) \\ \frac{d\Phi}{d\phi} &= im \Phi(\phi) \\ \int_0^\phi \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d\Phi}{d\phi} d\phi &= im \int_0^\phi d\phi \\ \ln(\Phi(\phi)) + h &= im\phi \\ \Phi(\phi) &= g e^{im\phi} \end{aligned}$$

Applicando le condizioni al contorno otteniamo che $g = 1$, quindi $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$ dove $m \in \mathbb{Z}$, in modo che possa permettere la periodicità della funzione $\Phi(\phi)$. Per risolvere la seconda equazione simultanea, riscriviamo il sistema e riduciamo la seconda equazione ad un ODE per separazione delle variabili

$$L^2 \Theta(\theta) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta = -\lambda \Theta$$

Tramite un cambio di variabili è possibile trasformare ulteriormente l'equazione differenziale

$$\begin{cases} \xi = \cos \theta \\ F(\xi) = \Theta(\theta) \end{cases}$$

Che diventa

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{dF}{d\xi} \right] - \frac{m^2}{1 - \xi^2} F + \lambda F = 0 \quad (\text{A.3})$$

Per $m = 0$ si ottiene l'equazione differenziale di Legendre

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{dF}{d\xi} \right] + \lambda F = 0$$

Supponendo una soluzione in serie per $F(\xi)$ abbiamo

$$F(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$$

Derivando, rinominando gli indici e sostituendo otteniamo quindi

$$\sum_{k=0}^{\infty} \xi^k [a_k(\lambda - k(k+1)) + (k+1)(k+2)a_{k+2}] = 0$$

Questa soluzione ci porta ad una formula di ricorrenza per i coefficienti a_k

$$-\frac{\lambda - k(k+1)}{(k+1)(k+2)} a_k = a_{k+2}$$

Questa soluzione ci afferma che, nel caso pari ($a_1 = 0$) tutti i coefficienti dipenderanno da a_0 , e viceversa nel caso dispari. Per l'equazione agli autovalori del momento angolare è evidente che $\lambda = l(l+1)$.

La formula di ricorrenza trovata tramite la soluzione in serie di potenze è soddisfatta dai *Polinomi di Legendre*, che sono dati, tramite la formula di Rodriguez

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l(\xi^2 - 1)^l}{d\xi^l} \quad (\text{A.4})$$

Per $l+k$ pari si ottiene che il coefficiente di ξ^k nell'espressione di $F(\xi)$ è dato da

$$a_k = \frac{(-1)^{\frac{l-k}{2}} (l+k)(l+k-1) \dots (k+2)(k+1)}{2^l l!} \binom{l}{\frac{1}{2}(l+k)}$$

La costante moltiplicativa dei Polinomi di Legendre è scelta per controbilanciare una proprietà degli stessi, infatti $P_l(\pm 1) = (\pm 1)^l$.

Nel caso che $m \neq 0$, l'equazione è ancora risolvibile, e ha come soluzione le *funzioni di Legendre associate*. Per $m \leq l$ sono soluzioni dell'equazione differenziale (A.3), e vengono comunemente chiamate *funzioni associate di Legendre del primo tipo*, indicate comunemente con $Q_l^m(\xi)$.

$$P_l^m(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(\xi)}{d\xi^m} = \frac{(1 - \xi^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}(\xi^2 - 1)^l}{d\xi^{l+m}} \quad (\text{A.5})$$

Essendo le Armoniche Sferiche le autofunzioni dell'operatore momento angolare, trovate tramite la soluzione simultanea delle due equazioni secolari per L^2, L_z , abbiamo che, le Armoniche Sferiche saranno date dal prodotto delle due soluzioni trovate precedentemente

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (-1)^m e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta) \quad (\text{A.6})$$

Data la definizione delle funzioni di Legendre associate del primo tipo abbiamo che $-l \leq m \leq l$, e le armoniche sferiche saranno

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \overline{Y_{-ml}}(\theta, \phi)$$

B Digressione sulle Basi Tensoriali

Quest'appendice può essere ritrovata nella bibliografia come [Tm]

Venga considerato un sistema di due oscillatori armonici accoppiati descritto da due spazi di Hilbert N dimensionali moltiplicati tensorialmente $\mathbb{H} = \mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2$, e la base dello spazio sia il prodotto delle basi dei due spazi componenti $|ij\rangle = |i\rangle \otimes |j\rangle$. Per definizione abbiamo che

$$\langle ij|kl\rangle = \delta_{ij}\delta_{kl}$$

La rappresentazione dell'Hamiltoniana in questa base sarà data da

$$\langle ij| \mathcal{H} |kl\rangle = \mathcal{H}_{(ij)(kl)} = \mathcal{H}_{IJ} \quad (\text{B.1})$$

I, J sono gli indici dei blocchi dell'Hamiltoniana.

Le autofunzioni saranno

$$\Psi = \sum_{ij} \psi_{ij} |ij\rangle = \sum_I \psi_I |I\rangle \quad (\text{B.2})$$

Esiste una ed un'unica trasformazione che ci permette di passare dall'Hamiltoniana descritta a blocchi all'Hamiltoniana tensoriale, dato che $I = (ij), J = (kl)$, quindi

$$\mathcal{H}_{IJ} \leftrightarrow \mathcal{H}_{ijkl}$$

Poiché lo spazio di Hilbert è N^2 dimensionale si possono avere N^2 valori diversi per I, J , poiché i valori di i, j, k, l sono vincolati dalla dimensione dei due spazi componenti

$$\begin{aligned} 0 \leq i \leq N & \quad 0 \leq j \leq N \\ 0 \leq k \leq N & \quad 0 \leq l \leq N \\ 0 \leq I \leq N^2 & \quad 0 \leq J \leq N^2 \end{aligned}$$

Questo ci assicura che la matrice a blocchi \mathcal{H}_{IJ} è una matrice $N^2 \times N^2$.

La trasformazione tra le due rappresentazioni dell'Hamiltoniana si ottiene tramite dei calcoli semplici. Per qualsiasi indice del blocco M e una qualsiasi coppia di indici rs si ha

$$M = Nr + s$$

Questo ci porta a definire un sistema, che passa dall'indice del blocco agli indici singoli

$$\begin{cases} r = \left\lfloor \frac{M}{N} \right\rfloor \\ s = M \mod N \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

Dove la divisione è data dalla divisione per interi.

Nel caso precedente quindi, è possibile risolvere il problema trovando quindi la rappresentazione tensoriale per un Hamiltoniana a blocchi su uno spazio di Hilbert con base tensoriale

Sia $N = 5$

$$\mathcal{H}_{IJ} \in M_{25 \times 25} \rightarrow \dim(\mathbb{H}) = 25$$

Qual'è la rappresentazione tensoriale di $\psi_I = \psi_{24}$? (B.4)

$$I = 24 \rightarrow i = \left\lfloor \frac{24}{5} \right\rfloor = 4, \quad j = 24 \mod 5 = 4$$

$$\psi_I = \psi_{24} \leftrightarrow \psi_{4,4} = \psi_{ij}$$

Alternativamente, utilizzando lo stesso esempio, possiamo trovare la rappresentazione tensoriale per l'Hamiltoniana

Qual'è la rappresentazione tensoriale di $\mathcal{H}_{IJ} = \mathcal{H}_{17,9}$?

$$I = 17 \rightarrow i = \left\lfloor \frac{17}{5} \right\rfloor = 3, \quad j = 17 \mod 5 = 2$$

$$J = 9 \rightarrow k = \left\lfloor \frac{9}{5} \right\rfloor = 1, \quad l = 9 \mod 5 = 4$$

$$\mathcal{H}_{IJ} = \mathcal{H}_{17,9} \leftrightarrow \mathcal{H}_{3,2,1,4} = \mathcal{H}_{ijkl}$$

C Metodo del Punto di Sella

[Pre13], 11.5 pp 193-198

Un metodo utile di calcolo asintotico di integrali è il *metodo del punto di sella*, conosciuto anche come metodo di *Laplace*.

Si consideri la funzione $I(\lambda) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$, definita come

$$I(\lambda) = \int_{\gamma} e^{\lambda f(z)} g(z) dz \quad (\text{C.1})$$

Dove f, g sono due funzioni analitiche definite da $D \subset \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$ ed inoltre $\{\gamma\} \subset D$ è regolare, senza perdita di generalità si può assumere $\lambda \in \mathbb{R}, \lambda > 0$.

Sia $\gamma(t)$ la parametrizzazione della curva, allora l'integrale diventerà

$$I(\lambda) = \int_{\gamma} e^{\lambda f(\gamma(t))} g(\gamma(t)) \gamma'(t) dt \quad (\text{C.2})$$

Per poter continuare con questa approssimazione, è necessario che corrisponda un punto critico semplice di f a $\gamma(t_0) = z_0$ in una sfera centrata su z_0 con raggio $\varepsilon > 0$ arbitrariamente piccolo, dove $f'(z_0) = 0$ e $f''(z_0) > 0$

Data l'analiticità di f, g è possibile applicare un omotopia al cammino γ e portarlo ad un nuovo cammino η (lungo il quale $\Re(f)$ realizza la discesa più ripida e $\Im(f)$ rimane stazionaria), senza variare il risultato dell'integrale.

Definendo γ_- e γ_+ come

$$\begin{aligned} \gamma_+(t) &= z_0 + (t - t_0) e^{-\frac{i}{2} \text{Arg} f''(z_0)} \\ \gamma_-(t) &= z_0 + (t - t_0) e^{i(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \text{Arg} f''(z_0))} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Si può quindi definire il cammino η come

$$\eta(t) = \begin{cases} \gamma_-(t) & t \in [t_0 - \varepsilon/2, t_0 + \varepsilon/2] \\ \gamma(t) & \forall t \notin B(z_0, \varepsilon) \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

Otterremo quindi

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int_a^{t_0 - \frac{\varepsilon}{2}} e^{\lambda f(\eta(t))} g(\eta(t)) \eta'(t) dt + \int_{t_0 - \frac{\varepsilon}{2}}^{t_0 + \frac{\varepsilon}{2}} e^{\lambda f(\gamma_-(t))} g(\gamma_-(t)) \gamma'_-(t) dt + \\ &+ \int_{t_0 + \frac{\varepsilon}{2}}^b e^{\lambda f(\eta(t))} g(\eta(t)) \eta'(t) dt \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Sviluppando in serie di Taylor al second'ordine la funzione f e ponendo la sostituzione $\sqrt{(t - t_0)\lambda|f''(t_0)|} = u$, si ha, integrando la funzione approssimata, che

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} I(\lambda) = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda|f''(t_0)|}} e^{\lambda f(z_0)} g(z_0) e^{i(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \text{Arg} f''(z_0))} + \mathcal{O}(\lambda^{-3/2} e^{\lambda f(t_0)}) \quad (\text{C.6})$$

D Costanti e Conversioni

D.1 Costanti Fondamentali

k_B	$1.38064852(79) \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	$8.6173303(50) \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$	1 a.u.
h	$6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$	
\hbar	$1.055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$6.582 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$	1 a.u.
α			1/137
c	299792458 m/s		137 a.u.

Tabella D.1: Alcune costanti importanti

D.2 Fisica Atomica

	SI	eV	a.u.	a.m.u.
\hbar	$1.054571800(13) \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	$6.582119514(40) \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$	1 a.u.	
m_e	$9.10938356(11) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	511 keV/c ²	1 a.u.	$5.48579909070(16) \cdot 10^{-4} \text{ u}$
e	$-1.6021766208(28) \cdot 10^{-19} \text{ C}$		1 a.u.	

Tabella D.2: Costanti fondamentali

	1 cm ⁻¹	1 eV	1 J	1 K
1 cm ⁻¹	1 cm ⁻¹	$1.240 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$	$1.985 \cdot 10^{-23} \text{ J}$	1.439 K
1 eV	8065.45 cm ⁻¹	1 eV	$1.6013 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	11604.363 K
1 J	$5.037 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1}$	$6.245 \cdot 10^{18} \text{ eV}$	1 J	$7.247 \cdot 10^{22} \text{ K}$
1 K	0.695 cm ⁻¹	8.617 eV	1.380 J	1 K

Tabella D.3: Conversione delle unità di energia

Bibliografia

- [BJ90] B. H. Bransden e C. J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons Inc., 1990.
- [BS17] G. B. Bachelet e V. D. P. Servedio. *Elementi di Fisica Atomica, Molecolare e dei Solidi*. Aracne Editrice, 2017.
- [LLP89] L. D. Landau, E. M. Lifshits e L. P. Pitajevsky. *Course of Theoretical Physics, Vol.3, Non-relativistic Quantum Mechanics*. MIR, 1989.
- [Pd16] L. E. Picasso e E. d’Emilio. *Lectures in Quantum Mechanics*. Springer International Publishing, 2016.
- [Pre13] Carlo Presilla. *Elementi di Analisi Complessa, Funzioni di una Variabile*. Springer, 2013.
- [Sch16] F. Schwabl. *Statistical Mechanics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016.
- [Tm] Trmok e mfenn. *Two-oscillator system coupled to reservoir*. Physics Stackexchange. URL: <https://physics.stackexchange.com/a/72861/176558>.