Meccanica Quantistica

Prima Parte

Roberto Casalbuoni
Dipartimento di Fisica, Università di Firenze

Appunti delle lezioni date all'Universita' di Firenze nell'a.a. 2010/2011.

Indice

Indice 1

1 Introduzione **2**

2 Introduzione storica alla meccanica quantistica **5**
2.1 Il corpo nero 6
2.2 Calori Specifici a Bassa Temperatura 12
2.3 L'effetto fotoelettrico 14
2.4 L'effetto Compton 16
2.5 Stati Stazionari 21
2.5.1 La stabilità degli atomi 21
2.5.2 La teoria di Bohr 24
2.6 Onde di De Broglie (1923). 29
2.7 La meccanica delle matrici e l'equazione di Schrödinger 33
2.8 L'esperimento di Davisson e Germer (1927). 35
2.9 Il significato probabilistico della funzione d'onda 37
2.10 Il Principio di Indeterminazione 38
2.11 Il Principio di Sovrapposizione 43
2.12 Quantizzazione spaziale 45

3 L'esperimento di interferenza di Young **48**

4 Richiami sugli spazi vettoriali e sui metodi operatoriali **55**
4.1 Spazi vettoriali 55
4.2 Spazi vettoriali con prodotto interno 59
4.3 La notazione di Dirac 62
4.4 Sottospazi vettoriali 66
4.5 Operatori lineari 67
4.6 Elementi di matrice di un operatore lineare 70
4.7 Trasformazioni attive e passive 75
4.8 Il problema agli autovalori 76
4.9 Equazione caratteristica 77
4.9.1 Il caso degenere 82
4.9.2 Diagonalizzazione di una matrice hermitiana 85
4.10 Diagonalizzazione di due operatori hermitiani 89
4.11 Un'applicazione alla meccanica classica 95
4.12 Funzioni di operatori 101

4.13 Derivata di un operatore rispetto a un parametro 103
4.14 Generalizzazione al caso infinito-dimensionale 104
4.15 Operatori in dimensioni infinite 113
4.16 Un problema di modi normali nello spazio di Hilbert 118
4.17 Operatori normali 121

5 I postulati della meccanica quantistica 123
5.1 I postulati 123
5.2 Il collasso del vettore di stato 129
5.3 Come si verifica la teoria quantistica 132
5.4 Valori di aspettazione 133
5.5 Variabili compatibili e incompatibili 138
5.6 Generalizzazione dei postulati a sistemi con più gradi di libertà 145
5.7 L'equazione di Schrödinger 147
5.7.1 Scrittura dell'equazione di Schrödinger 147
5.7.2 Studio generale della soluzione 148
5.7.3 La scelta della base 151

6 Problemi unidimensionali 153
6.1 La particella libera 153
6.1.1 Evoluzione temporale di un pacchetto gaussiano 156
6.2 Autofunzioni dell'energia 159
6.2.1 La particella nella scatola 159
6.2.2 Il potenziale a delta di Dirac 165
6.3 Equazione di continuità 167
6.4 Un problema di diffusione: il gradino di potenziale 170
6.5 Alcune proprietà dell'equazione di Schrödinger unidimensionale 172

7 Limite classico 175
7.1 La rappresentazione di Heisenberg 179

8 L'oscillatore armonico 183
8.1 La soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'oscillatore armonico nella base delle coordinate 188
8.2 L'oscillatore armonico nella base dei numeri di occupazione (o dell'energia) 195

9 Il principio di indeterminazione 202
9.1 Il pacchetto d'onda con la minima indeterminazione 203
9.2 La relazione di indeterminazione tempo-energia 204

10 Sistemi con N gradi di libertà 206
10.1 Prodotto tensoriale di spazi 207
10.2 Equazione di Schrödinger per due particelle 210
10.3 Più particelle in più dimensioni 214
10.4 Particelle identiche 214
10.4.1 Il caso classico 214
10.4.2 Il caso di due particelle identiche. Stati simmetrici ed antisimmetrici 216

10.5 Spazi di Hilbert per bosoni e fermioni . . . 218
10.6 Determinazione sperimentale della statistica . . . 220
10.7 Quando si può ignorare la simmetrizzazione o l'antisimmetrizzazione della funzione d'onda? . . . 222

11 Simmetrie **224**
11.1 Invarianza per traslazioni . . . 224
11.2 Implicazioni dell'invarianza per traslazioni . . . 230
11.3 Invarianza per traslazioni temporali . . . 232
11.4 Invarianza sotto parità . . . 233
11.5 Rotazioni in due dimensioni spaziali . . . 234
11.5.1 Il problema agli autovalori per L_z . . . 237
11.5.2 Problemi invarianti per rotazioni . . . 239
11.6 Rotazioni in tre dimensioni . . . 242
11.6.1 Problema agli autovalori per $\vec{L}^2$ e L_z . . . 244
11.6.2 Autofunzioni del momento angolare nella base delle coordinate . . . 249
11.6.3 Problemi invarianti per rotazioni . . . 253
11.6.4 La particella libera in coordinate sferiche . . . 257

12 L'atomo di idrogeno **261**
12.1 Moto relativo di due corpi . . . 261
12.2 L'equazione d'onda per l'atomo di idrogeno . . . 262
12.2.1 Stime numeriche . . . 267

13 L'approssimazione WKB **269**
13.1 Condizioni di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld . . . 273
13.2 Il decadimento α . . . 274

14 Teoria delle perturbazioni nel caso stazionario **276**
14.1 La teoria perturbativa nel caso non degenere . . . 276
14.1.1 L'oscillatore armonico perturbato . . . 279
14.1.2 Stato fondamentale dell'atomo di elio . . . 280
14.1.3 Regole di selezione . . . 282
14.2 Teoria delle perturbazioni nel caso degenere . . . 283
14.2.1 Effetto Stark . . . 284

15 Momento angolare intrinseco o spin **286**
15.1 Lo spin . . . 286
15.1.1 L'equazione di Pauli per un elettrone in un campo magnetico . . . 292
15.1.2 Moto di spin . . . 296
15.2 Addizione di momenti angolari . . . 297
15.2.1 Coefficienti di Clebsch-Gordan . . . 299
15.3 Operatori tensoriali . . . 302
15.3.1 Il teorema di Wigner-Eckart . . . 304

Capitolo 1

Introduzione

Queste dispense sono solo degli appunti utilizzati per le lezioni della prima parte del corso di Meccanica Quantistica del corso di laurea in Fisica dell'Università di Firenze. Per questo corso ho seguito in particolare il volume: *Principles of Quantum Mechanics* di *R. Shankar* edito da *Kluver Academic/Plenum Press*. A mio modesto parere questo libro rappresenta una delle migliori introduzioni alla meccanica quantistica per la sua estrema chiarezza e ricchezza di discussione. In questo senso queste dispense sono inutili, dato che lo studente può studiare direttamente l'originale. Ciò nonostante ho ritenuto personalmente utile raccogliere questi appunti, dato che alcune parti dello Shankar vengono omesse dal corso, o perché trattate in altri corsi, quali la parte di meccanica classica, o parti applicative che verranno invece trattate nella seconda parte del corso. Inoltre in alcuni punti (pochi) mi sono distaccato dalla trattazione dello Shankar ed essendo delle dispense nate dalla preparazione delle lezioni, contengono forse un maggior dettaglio di calcoli. Pertanto non c'è assolutamente nessuna pretesa di originalità in queste note ed ovviamente ogni errore che vi sia contenuto è da attribuire al sottoscritto. Altri libri consultati per la preparazione di questi appunti sono stati *Meccanica Quantistica Moderna* di *J.J. Sakurai* edito da *Zanichelli* e *Meccanica Quantistica I, Principi* di *G. Nardulli* edito da *Franco Angeli*.

La fisica classica, meccanica, acustica, ottica, elettromagnetismo, ecc. studia fenomeni che sono direttamente alla nostra portata, cioè fenomeni che possiamo vedere, sentire o toccare. In altri termini la fisica classica è connessa con una percezione diretta dei fenomeni. Quindi, sia che uno conosca o meno la fisica in senso formale, l'esperienza di tutti i giorni, a partire dall'infanzia, ci crea dei pregiudizi su come gli oggetti che ci circondano si dovrebbero comportare e sulla loro caratterizzazione. I concetti di forza, moto, ecc. sono in qualche modo insiti nel nostro modo di riguardare la natura, anche se non sappiamo formulare le equazioni di Newton. Lo scopo della fisica classica è quello di cercare di dare una descrizione quantitativa (cioè matematica) di quanto osserviamo e questo viene fatto tramite la formulazione di leggi fisiche, che poi cerchiamo di estrapolare dall'osservazione quotidiana ad altre situazioni. Per esempio, il moto delle palle di un biliardo è ben descritto dalle leggi di Newton, se si estrapola questo a scala astronomica si osserva che anche il

moto dei pianeti è ben descritto dalle stesse leggi. Questo fatto rafforza l'idea che questa descrizione si possa applicare ad oggetti di qualunque dimensione. Quindi fu naturale, nella seconda metà del secolo scorso, quando Maxwell, Boltzmann ed altri iniziarono a studiare le proprietà atomiche e molecolari, assumere che ancora le leggi di Newton e dell' elettromagnetismo fornissero una buona descrizione dei fenomeni. Quindi un elettrone era pensato come un corpuscolo molto piccolo che si poteva in pratica descrivere come un punto materiale, assegnandone posizione e velocità ad ogni istante. I fatti hanno però dimostrato che questo non è il caso. La nostra conoscenza istintiva dei fenomeni fisici non sopravvive quando la si proietta nel mondo atomico. Il comportamento della materia a questa scala non ha un corrispondente nell'ambito delle sensazioni che ci sono familiari. Un esempio molto illustrativo è il seguente: esiste un modo per superare un albero che non sia quello di passargli a destra o a sinistra? La risposta classica è ovviamente NO. Se però parliamo di un elettrone, i fatti sperimentali dimostrano che la risposta è SI. Un elettrone può passare contemporaneamente da entrambe le parti, cosi come fa un raggio di luce, che viene diviso in due da un ostacolo. Questo fenomeno che suona come completamente assurdo alla nostra intuizione è stato verificato sperimentalmente in molti modi. Quindi non dovremmo avere pregiudizi troppo radicati quando si affrontano fenomeni su scale molto diverse da quelle abituali.

È nelle considerazioni precedenti che sta la difficoltà del primo contatto con la meccanica quantistica. Quando le nostre conoscenze della fisica classica sono migliorate si sono potuti studiare sperimentalmente i fenomeni a livello atomico, cosa che era preclusa senza una adeguata conoscenza tecnico-scientifica. A questo punto si è trovato che le idee applicate fino a quel momento non erano più valide. Quindi i fisici si sono dovuti formare un nuovo mondo percettivo, adeguato a far diventare comuni anche quei fenomeni contrari a quello che, fino a quel momento, era ritenuto buon senso. Questo processo deve combattere con tutto il mondo delle percezioni che si è formato in noi sin dall'infanzia e quindi richiede del tempo. Una ulteriore difficoltà, ma di natura più tecnica e quindi più facilmente affrontabile, è che la meccanica quantistica richiede in genere un tipo di matematica diversa e più raffinata di quanto non sia richiesto a livello classico.

Per concludere, ci sono due possibili modi di presentare la meccanica quantistica:
1) <u>Metodo deduttivo</u>. A seguito degli esperimenti effettuati e della loro interpretazione si è oggi arrivati a condensare la meccanica quantistica in alcuni assiomi. Questi assiomi sono il risultato di una serie di tentativi di spiegazione dei fenomeni, ed alla fine hanno preso un aspetto alquanto matematico ed impadronirsi del loro uso richiede una certa quantità di lavoro.
2) <u>Metodo storico</u>. Per questa via si segue lo sviluppo della meccanica quantistica dagli inizi ed in un certo modo si <u>capisce</u> perchè si arriva poi a formulare certi postulati. In realtà c'è comunque un salto logico a qualche livello. Tutto sembra più comprensibile semplicemente perché, ripercorrendo le varie fasi, ci si familiarizza con certi fenomeni che diventano quindi parte del nostro bagaglio di sensazione e ci danno la confidenza di capire.

Nel primo metodo si devono accettare gli assiomi come atto di fede ed il mondo delle

nostre sensazioni viene arricchito dalle applicazioni degli assiomi alle varie situazioni fisiche. Una scelta netta è molto difficile perché la ricostruzione del cammino storico non è facile e come detto piena di salti logici dovuti ad intuizioni di alcuni fisici, non facilmente giustificabili.

L'approccio storico è stato parzialmente seguito nel corso di Quanti, pertanto adesso ci dedicheremo a sviluppare piuttosto l'aspetto assiomatico. Faremo precedere l'aspetto assiomatico da una serie di richiami di tipo matematico sugli spazi vettoriali, operatori lineari e relative estensioni al caso infinito-dimensionale. Vedremo infatti che la struttura matematica alla base della meccanica quantistica è quella di uno spazio vettoriale complesso con prodotto interno, cioè uno spazio di Hilbert.

In ogni caso nel capitolo 2 verrà verranno presentati i principali risultati sia teorici che sperimentali che, a partire dal 1900, hanno portato alla genesi della meccanica quantistica. Inoltre, nel capitolo 3 faremo una discussione dettagliata dell'esperimento di interferenza di Young che, come vedremo, illustra i punti fisici principali della meccanica quantistica e che permette anche di capire l'origine della struttura matematica che sottostà alla meccanica quantistica stessa.

Capitolo 2

Introduzione storica alla meccanica quantistica

Il modo in cui la meccanica quantistica è nata ben esemplifica come le scienze fisiche si evolvono. All'inizio del 900 quando ormai, dopo le equazioni di Maxwell, la fisica sembrava una scienza completamente sistematizzata, una serie di fatti sperimentali mise in crisi questo edificio. Senza parlare dei problemi connessi con la teoria della relatività ricordiamo qui i seguenti fenomeni in totale disaccordo con quanto aspettato dalla descrizione classica:

- Spettro del corpo nero
- Calori specifici a bassa temperatura
- Stabilità degli atomi
- Dualismo onda-corpuscolo (effetto fotoelettrico, scattering Compton, ecc.)

In aggiunta a ciò esisteva tutta un'altra serie di fenomeni del mondo atomico che la fisica classica non era assolutamente in grado di spiegare quali:

- Spettri atomici
- Legami chimici
- Forze molecolari
- Periodicità della tavola di Mendeleiev

Lo scopo di questa introduzione è di illustrare brevemente quali siano state le difficoltà della fisica classica e le idee fondamentali che hanno permesso di arrivare alla formulazione della meccanica quantistica.

2.1 Il corpo nero

Lo studio dell'irraggiamento termico del corpo nero è di importanza storica fondamentale, in quanto è stato l'ambito nel quale Planck ha introdotto l'idea della quantizzazione e dove è stata introdotta la costante caratteristica dell meccanica quantistica, la costante di Planck. Consideriamo dei corpi alla temperatura T in

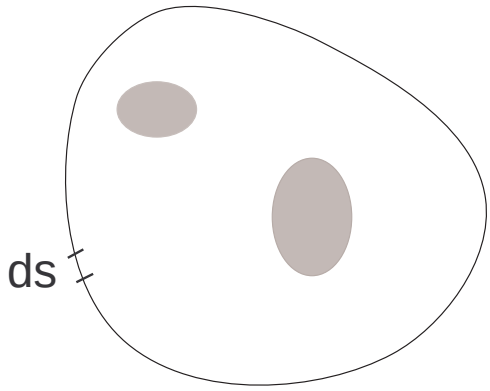


Figura 2.1: La cavità discussa nel testo

una cavità vuota, come in Fig. 2.1. Sia i corpi che le pareti della cavità emetteranno energia elettromagnetica (e.m.). Il problema che ci si pone è quello di calcolare la densità di energia presente nella cavità ad una assegnata frequenza ν ed una data temperatura T. Un elemento di superficie ds di uno qualunque dei corpi o della cavità emetterà nella banda compresa tra ν e $\nu + d\nu$, nel tempo dt e nell'angolo solido $d\Omega$ una quantità di energia che potremo scrivere nella forma

$$E_\nu d\nu ds dt d\Omega \tag{2.1}$$

E_ν è chiamato <u>potere emissivo specifico</u>. Sull'elemento ds potrà inoltre arrivare un'energia dw sempre nella banda ν e $\nu + d\nu$, nel tempo dt e nell'angolo solido $d\Omega$. Di questa energia la superficie sarà in grado di assorbirne una frazione (vedi Fig. 2.2)

$$A_\nu dw \tag{2.2}$$

dove A_ν è detto <u>potere assorbente specifico</u>. Anche l'energia dw potrà essere scritta in forma analoga alla (2.1)

$$dw = u_\nu d\nu ds dt d\Omega \tag{2.3}$$

Kirchoff ha mostrato per via termodinamica che, all'equilibrio, la quantità u_ν è una funzione universale di ν e T. In particolare risulta indipendente dal punto considerato nella cavità e dall'orientazione della superficie. Poiché u_ν caratterizza la radiazione nella cavità, possiamo dire che la radiazione deve essere isotropa e non

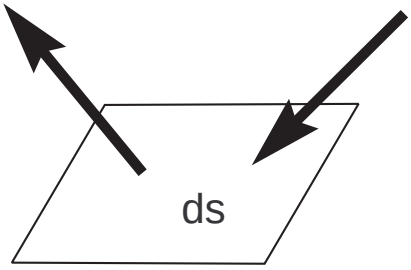


Figura 2.2: Illustrazione dell'emissione e dell' assorbimento di un elemento di superficie ds

polarizzata. Sempre all'equilibrio si dovrà avere compensazione tra energia assorbita ed energia emessa e quindi

$$E_\nu d\nu dsdtd\Omega = A_\nu u_\nu d\nu dsdtd\Omega \tag{2.4}$$

da cui

$$E_\nu = A_\nu u_\nu \tag{2.5}$$

Segue dunque che sebbene E_ν ed A_ν dipendano dal corpo considerato, il loro rapporto ne è indipendente. Per misurare u_ν si può far ricorso ad un corpo per il quale il potere assorbente sia uguale ad 1. Questo corpo idealizzato totalmente assorbente è quello che si chiama il corpo nero. Segue dall'equazione precedente che u_ν altro non è che il potere emissivo del corpo nero. Sperimentalmente un corpo nero può

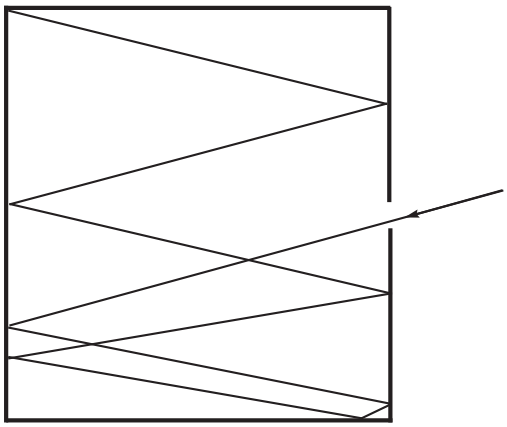


Figura 2.3: Illustrazione del corpo nero

essere realizzato con il dispositivo mostrato in Fig. 2.3. Cioè tramite un involucro a pareti molto assorbenti e con un piccolo foro. La radiazione viene intrappolata all'interno della cavità e durante le riflessione multiple assorbita in modo pressoché totale. Dunque il forellino è capace di assorbire tutta la radiazione in arrivo

riemettondone una quantità trascurabile. Tramite un'analisi spettroscopica della radiazione in uscita si determina E_ν. La densità di energia e.m. nella cavità, ρ_ν, risulta proporzionale ad u_ν

$$\rho_\nu = \frac{8\pi}{c} u_\nu \tag{2.6}$$

Il principio di relatività e la termodinamica permettono di dimostrare che la densità di energia, pur essendo una funzione di due variabili, ne dipende in modo estremamente particolare (legge di Wien)

$$\rho_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) \tag{2.7}$$

Cioè il rapporto ρ_ν/T^3 dipende solo dal rapporto ν/T e non dalle due variabili separatamente. La funzione F deve essere determinata usando le proprietà del campo e.m. e vedremo in seguito come fare. Per il momento diciamo che il calcolo classico dà come risultato la formula di Rayleigh e Jeans

$$\rho_\nu = \frac{8\pi k}{c^3}\nu^2 T = \nu^3\left[\frac{8\pi k}{c^3}\left(\frac{T}{\nu}\right)\right] \tag{2.8}$$

dove k è la costante di Boltzmann

$$k = 1.381 \times 10^{-23}\ JK^{-1} \tag{2.9}$$

Questa formula è in contrasto clamoroso con i dati sperimentali, eccetto per la regione di piccole frequenze. Infatti se riportiamo in grafico i dati sperimentali per ρ_ν/T^3 in funzione di $x = \nu/T$, si ottiene la curva in Fig. 2.4. Mentre i dati mostrano che la funzione tende a zero per grandi valori di x la soluzione di Rayleigh e Jeans (equazione (2.8)) diverge. In ogni caso la legge di Wien permette di dedurre una certa quantità di informazioni generali sul corpo nero, senza necessità di determinare la funzione F. Per esempio una semplice conseguenza è la legge dello spostamento di Wien, che dice che la frequenza alla quale si ha la massima emittività aumenta linearmente con la temperatura. Infatti il massimo in frequenza è determinato dalla condizione

$$\frac{d\rho_\nu}{d\nu} = 0 \tag{2.10}$$

cioè

$$\frac{d}{d\nu}\left[\nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)\right] = 0 \tag{2.11}$$

o semplificando ed introducendo la variabile $x = \nu/T$

$$3F(x) + x^3 F'(x) = 0 \tag{2.12}$$

Questa equazione fissa in maniera univoca la posizione del massimo in x, $x = x_0$, e quindi il massimo in frequenza sarà dato da

$$\nu = x_0 T \tag{2.13}$$

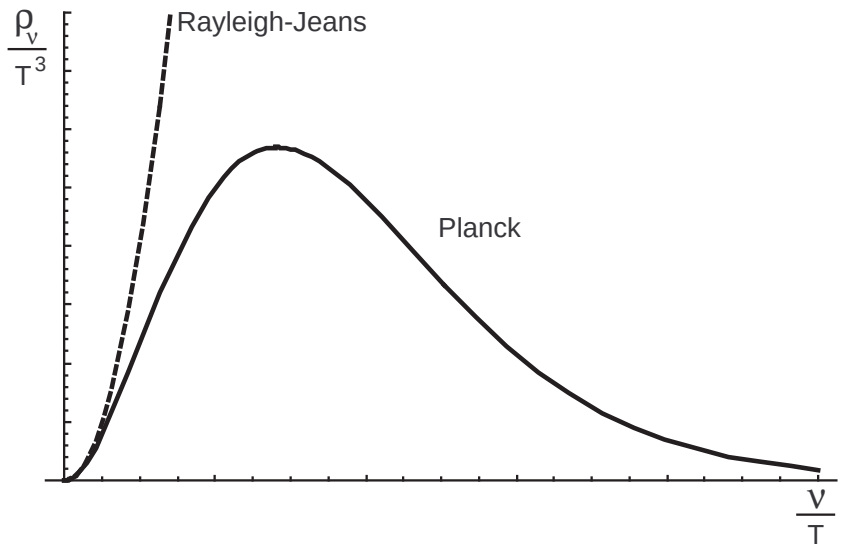


Figura 2.4: La soluzione di Rayleigh e Jeans confrontata con i valori sperimentali, fittati perfettamente dalla distribuzione di Planck (vedi dopo)

Un altro risultato generale è la legge di Stefan-Boltzmann che riguarda la densità totale di energia, che si ottiene integrando ρ_ν su tutte le frequenze

$$\rho = \int_0^\infty \rho_v d\nu = \int_0^\infty \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu \tag{2.14}$$

da cui

$$\rho = T^4 \int_0^\infty x^3 F(x) dx \equiv aT^4 \tag{2.15}$$

Queste espressione si può connettere con l'energia emessa dal forellino del corpo nero integrando su metà dell'angolo solido. Questa sarà data da

$$E(T) = \int_0^\infty d\nu \int_{meta'} d\Omega u_\nu = \int_0^\infty d\nu \int_{meta'} d\Omega \frac{c}{8\pi}\rho_\nu = \frac{c}{4}\rho = \sigma T^4 \tag{2.16}$$

con

$$\sigma = a\frac{c}{4} \tag{2.17}$$

una costante universale detta costante di Stefan-Boltzmann.

Ricapitolando, la legge di Wien, conseguenza della relatività e della termodinamica è in accordo con gli esperimenti effettuati a varie temperature, cioè l'universalità di ρ_ν/T^3. La legge dello spostamento e la legge di Stefan-Boltzmann sono ben verificate. Il punto in cui la fisica classica cade è nella determinazione della funzione F che si fa usando le proprietà statistiche del campo e.m.. Non solo il risultato di Rayleigh e Jeans contraddice i risultati sperimentali, ma porta addirittura ad

un risultato paradossale. Infatti se calcoliamo la costante di Stefan-Boltzmann con l'equazione (2.15) si trova

$$\sigma = \frac{c}{4}\int_0^\infty x^3 \frac{8\pi k}{c^3}\left(\frac{1}{x}\right) dx = \frac{2\pi k}{c^2}\int_0^\infty x^2 dx = \infty \tag{2.18}$$

Questa è la famosa catastrofe dell'ultravioletto, come fu chiamata da Ehrenfest.

Sperimentalmente era stata dedotta, nel caso di alte frequenze, la seguente formula empirica (Wien)

$$\rho_\nu = B\nu^3 \exp\left(-\frac{b\nu}{T}\right) \tag{2.19}$$

che è in accordo con la legge di Wien. Nel 1900 Planck, cercando una formula che interpolasse tra i due tipi di comportamento, Wien e Rayleigh-Jeans, fu portato a postulare l'espressione

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \tag{2.20}$$

con h (costante di Planck), determinata sperimentalmente, data da

$$h = 6.626 \times 10^{-34}\ Js \tag{2.21}$$

La costante h ha le dimensioni di un'azione (energia$\times$ tempo). Si ha

$$\lim_{\nu\to 0}\rho_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 \tag{2.22}$$

e

$$\lim_{\nu\to\infty}\rho_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 \exp(-\frac{h\nu}{kT}) \tag{2.23}$$

Vediamo adesso come la densità di energia possa essere ottenuta dal trattamento statistico della radiazione. Poiché ρ_ν non dipende dal tipo di pareti della cavità, possiamo pensare che la radiazione sia prodotta nel modo più semplice possibile, cioè da un sistema di oscillatori armonici. L'energia della radiazione sarà allora data dall'energia media degli oscillatori con frequenza nell'intervallo $(\nu, \nu + d\nu)$ per unità di volume. Il numero di oscillatori può essere contato dal numero di modi normali di un'onda stazionaria nella cavità. In altri termini richiediamo che ogni modo normale dell'onda corrisponda ad un oscillatore con la stessa frequenza. Considerando una cavità cubica di lato L e richiedendo condizioni di periodicità sulle pareti, dato che ogni modo normale è descritto da un'onda piana di tipo $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{x})$, segue che il vettore di propagazione deve essere della forma

$$k_i L = 2\pi n_i, \qquad n_i = 1, 2, 3, \cdots \tag{2.24}$$

quindi il numero di oscillatori con frequenza tra $(\nu, \nu + d\nu)$, cui corrispondono modi normali con vettori d'onda compresi tra $(\vec{k}, \vec{k} + d\vec{k})$, sarà dato da

$$d^3n = \frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3k = \frac{V}{8\pi^3} k^2 dk d\Omega \tag{2.25}$$

dato che la radiazione è isotropa e non polarizzata possiamo integrare sull'angolo solido e sommare sui due gradi di libertà di polarizzazione. Chiamando il risultato dN si ha

$$dN = 2\frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \tag{2.26}$$

dove abbiamo usato la relazione $k = 2\pi\nu/c$. Dunque la densità di energia è data da

$$\rho_\nu(T) = \frac{1}{V}\frac{dN}{d\nu}\bar{\epsilon} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\bar{\epsilon} \tag{2.27}$$

con $\bar{\epsilon}$ l'energia media degli oscillatori con frequenza nell'intervallo $(\nu, \nu + d\nu)$. Secondo la meccanica statistica classica, all'equilibrio termodinamico, si pesa ogni configurazione del sistema con il fattore di Boltzmann $\exp(-E/kT)$ dove E è l'energia dello stato. Per un oscillatore armonico classico, la cui energia può variare con continuità, non è difficile dimostrare che la media termodinamica dell'energia è data da

$$\bar{\epsilon} = kT \tag{2.28}$$

Infatti l'energia di un oscillatore unidimensionale di frequenza ω è

$$E = \frac{1}{2}(\frac{p^2}{m} + \omega^2 q^2) \tag{2.29}$$

Definendo

$$Z = \int dpdq \exp(-\beta E) \tag{2.30}$$

con $\beta = 1/kT$, segue

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{d}{d\beta} Z \tag{2.31}$$

Si trova subito che in questo caso

$$Z = \frac{2\pi}{\omega\beta}\sqrt{m} \tag{2.32}$$

e quindi derivando si trova il risultato in eq. (2.28). In effetti questo non è altro che un caso particolare del teorema di equipartizione dell'energia che assegna ad ogni grado di libertà classico un'energia media pari a $kT/2$. Si giunge cosi alla formula di Rayleigh e Jeans (2.8).

Planck notò che era possibile riprodurre la sua formula (2.20) postulando che l'energia dei singoli oscillatori fosse discreta

$$E = nh\nu \tag{2.33}$$

Il valor medio dell'energia si calcola come nel caso classico ma adesso avremo

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n h \nu) \tag{2.34}$$

Questa è una serie geometrica e quindi

$$Z = \frac{1}{1 - \exp(-\beta h \nu)} \tag{2.35}$$

Calcolando la derivata si trova

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{\exp(\beta h \nu) - 1} \tag{2.36}$$

che sostituito nella (2.27) riproduce la formula di Planck (2.20). È importante realizzare che mentre la fisica classica assegna la stessa energia media a tutti gli oscillatori indipendentemente dalla loro frequenza, e quindi porta alla catastrafofe ultravioletta, il risultato di Planck mostra che i modi a frequenza più alta devono contribuire meno alla media termodinamica. Come risultato la costante di Stefan-Boltzmann risulta adesso finita ed in accordo con l'esperimento. Infatti, integrando la formula di Planck su tutte le frequenze (vedi (2.14)) ed usando

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^4}{15} \tag{2.37}$$

si trova

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} = 5.671 \times 10^{-8}\ Js^{-1} m^{-2} K^{-4} \tag{2.38}$$

2.2 Calori Specifici a Bassa Temperatura

I calori specifici possono essere calcolati classicamente usando la legge di Dulong e Petit. Se assimiliamo gli atomi di un solido ad un sistema di oscillatori tridimensionali, segue dalla sezione precedente che l'energia media per atomo, all'equilibrio termodinamico, è data da

$$\bar{\epsilon} = 3kT \tag{2.39}$$

dato che si hanno ora tre gradi di libertà per ogni oscillatore. Quindi l'energia interna per mole risulterà

$$U = N_A \bar{\epsilon} = 3 N_A k T = 3RT \tag{2.40}$$

dove $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ è il numero di Avogadro e R la costante dei gas, $R = N_A k = 8.316\ J/(\text{mole}\ \ K) = 1.988\ Cal/(mole\ K)$, dove abbiamo usato $1\ Cal = 4.185\ J$. Si trova allora per il calore specifico a volume costante

$$c_V = \frac{\partial U(T)}{\partial T}\Big|_V = 3R \approx 6\ Cal/(\text{mole}K) \tag{2.41}$$

Sperimentalmente si osservano deviazioni sia ad alta che a bassa temperatura. Le deviazioni ad alta temperatura dipendono evidentemente dall'approssimazione che stiamo facendo di considerare piccole oscillazioni degli atomi del solido e quindi di considerare dei potenziali armonici. Ad alte temperature le fluttuazioni aumentano e questa approssimazione non è più valida. Invece a basse temperature l'approssimazione dovrebbe essere migliore. Anche in questo caso la fisica classica si trova in grossa difficoltà. Nel 1907 Einstein, prendendo spunto dall'ipotesi di quantizzazione di Planck, riusciva a spiegare il fatto che $c_V \to 0$ per $T \to 0$, anche se non il corretto andamento sperimentale. Infatti se assumiamo che tutti gli atomi oscillino con la stessa fequenza ν abbiamo (vedi equazione (2.36))

$$U = 3N_A\bar{\epsilon} = \frac{3N_A h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} \tag{2.42}$$

Nel limite di grandi temperature questa formula riproduce la legge di Dulong e Petit. Infatti in questo caso

$$U \approx 3N_A h\nu \frac{kT}{h\nu} = 3N_A kT \tag{2.43}$$

Il calore specifico risulta allora (vedi Fig. 4.5)

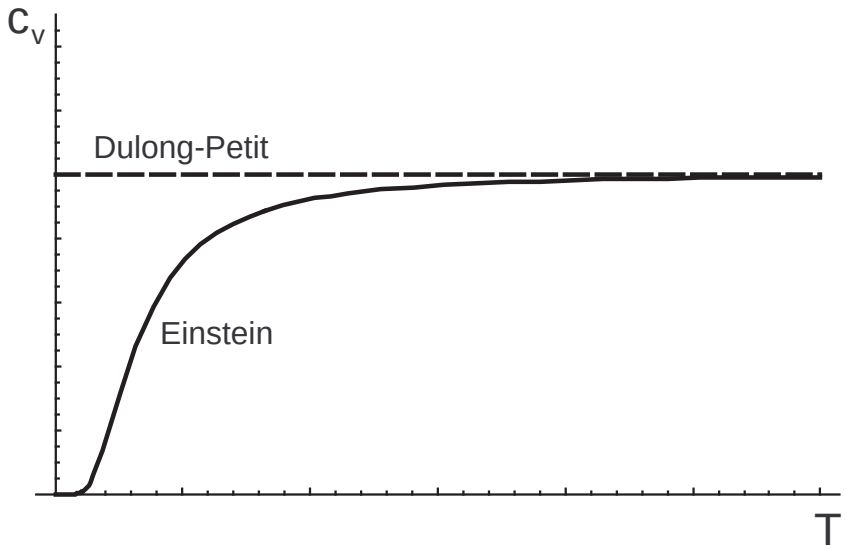


Figura 2.5: La soluzione di Einstein per i calori specifici confrontata con la legge di Dulong e Petit

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{(\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1)^2} \tag{2.44}$$

da cui per $T \to 0$

$$c_V \approx 3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp(-\frac{h\nu}{kT}) \tag{2.45}$$

Dunque il calore specifico va correttamente a zero a piccole temperature, ma il corretto andamento sperimentale è piuttosto

$$c_V \approx T^3 \tag{2.46}$$

Evidentemente stiamo facendo una approssimazione troppo brutale nell'assumere che tutti gli atomi oscillino con la stessa frequenza. In genere in un solido esiste uno spettro di frequenze caratterizzato da una funzione $f(\nu)$. L'energia interna viene allora scritta nella forma

$$U(T) = \int_0^\infty \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} f(\nu) d\nu \tag{2.47}$$

con la condizione

$$\int_0^\infty f(\nu) d\nu = 3N_A \tag{2.48}$$

al fine di riottenere la legge di Dulong e Petit nel limite di alte temperature. La teoria di Einstein si riottiene assumendo appunto che esista una sola frequenza ν_0, e ponendo

$$f(\nu) = 3N_A \delta(\nu - \nu_0) \tag{2.49}$$

La teoria completa di questo effetto fu sviluppata da Debye.

2.3 L'effetto fotoelettrico

Nel 1905 Einstein, basandosi sull'ipotesi di quantizzazione di Planck e sull'idea che un campo e.m. in una cavità si comporta come un sistema di oscillatori armonici, mostrò come l'energia e.m. che compete alla banda di frequenze $d\nu$ si comporta come un insieme di corpuscoli indipendenti in numero pari a:

$$n = \frac{U}{h\nu} \tag{2.50}$$

In altri termini l'energia si ripartiva tra n corpuscoli (fotoni) ognuno di energia $E = h\nu$. In questo modo l'interpretazione di Einstein del corpo nero era che la luce veniva emessa come un insieme di fotoni di energia $h\nu$. Applicando questa idea anche all'assorbimento Einstein fu in grado di spiegare in modo semplice l'effetto fotoelettrico. L'effetto consiste nell'emissione di elettroni da parte di metalli irraggiati con la radiazione e.m.. I principali fatti sperimentali a questo riguardo sono:
1) - esiste una frequenza di soglia ν_0 che dipende dal metallo irraggiato.
2) - L'energia cinetica degli elettroni emessi varia tra 0 ed un massimo che dipende

in modo lineare dalla frequenza ν_0, ma non dipende dall'intensità della radiazione.
3) - Il numero di elettroni emessi per secondo e per unità di superficie è proporzionale all'intensità della radiazione.
4) - L'estrazione degli elettroni avviene istantaneamente.
La spiegazione classica del fenomeno assume che sulla superficie del metallo ci sia una barriera di doppio strato e che gli elettroni siano in pratica liberi all'interno. Per estrarre gli elettroni occorre compiere un lavoro w sufficiente a superare la barriera, detto lavoro di estrazione. Supponiamo che l'energia incidente sia distribuita in modo uniforme sulla superficie, occorrerà un certo tempo perché un elettrone accumuli l'energia sufficiente a superare la barriera. Il processo avviene invece in modo istantaneo. Una stima qualitativa del tempo necessario all'estrazione si può effettuare considerando un'energia incidente su 1 cm^2 di superficie pari a $10^{-7}\ Js^{-1}$ (cioè 1 erg al secondo), portata da un'onda di frequenza di circa $0.5 \times 10^{15}\ s^{-1}$ (il doppietto del sodio). Il lavoro di estrazione è circa 2 eV, vale a dire $w \approx 3.2 \times 10^{-19} J$. Un atomo delle dimensioni di circa $10^{-8}\ cm$ riceverà una energia di circa $10^{-23}\ Js^{-1}$. Quindi per accumulare un'energia pari a w occorrerà un tempo dell'ordine di

$$\frac{3.2 \times 10^{-19}\ J}{10^{-23}\ Js^{-1}} = 3.2 \times 10^4\ s \tag{2.51}$$

quindi un tempo dell'ordine di 9 ore. Inoltre in questo caso la velocità di emissione degli elettroni dovrebbe essere funzione dell'intensità. Nell'ipotesi dei fotoni, si assume invece che l'estrazione avvenga perché il singolo elettrone assorbe il singolo fotone, cioè con un assorbimento localizzato. Il processo è allora istantaneo e detta K l'energia cinetica massima che può assumere l'elettrone, si ha

$$h\nu = w + K \tag{2.52}$$

Inoltre all'aumentare dell'intensità aumenterà il numero di fotoni emessi ma non

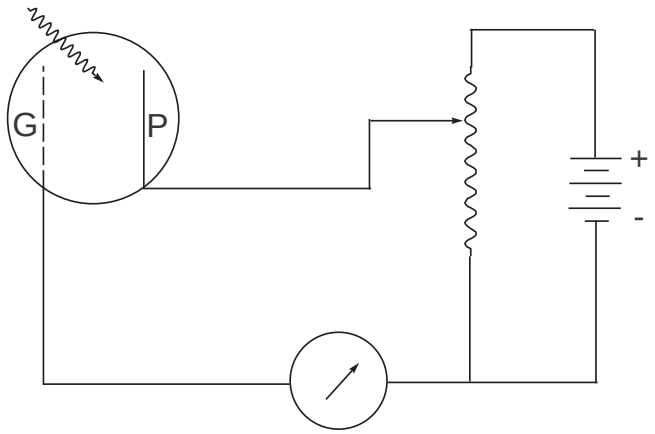


Figura 2.6: Il dispositivo sperimentale per l'effetto fotoelettrico

la loro energia. Questa ipotesi si può verificare con il dispositivo in Fig. 2.6. I

fotoelettroni vengono emessi dalla placca e catturati dalla griglia. Rendendo la griglia sempre più negativa la corrente diminuisce sino ad annullarsi per una valore della differenza di potenziale griglia-placca tale che $eV = K$. Riportando in un grafico (vedi Fig. 2.7) K in funzione di ν si può determinare sia w che la costante di Planck.

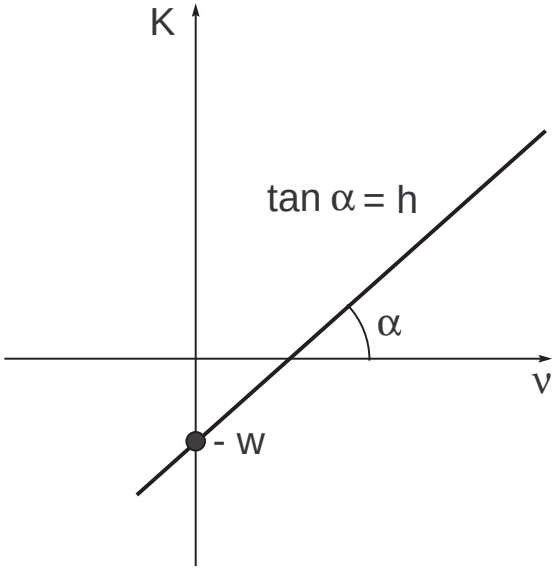


Figura 2.7: L'energia cinetica degli elettroni misurata nell'esperimento sull'effetto fotoelettrico in funzione della frequenza

2.4 L'effetto Compton

Una conferma di queste idee di Einstein venne dall'effetto Compton. Questo effetto è stato scoperto nel 1923 e non ha avuto un'influenza diretta sulla scoperta della meccanica quantistica, ma è comunque una delle conferme più dirette dell'ipotesi dei fotoni. Nell'esperimento si fanno diffondere dei raggi X da parte di un materiale (nell'esperimento originale si trattava di paraffina), come mostrato in Fig. 2.8. L'osservazione mostra che l'onda diffusa ha una lunghezza d'onda (o una frequenza) diversa dall'onda incidente. La teoria classica prevede che la radiazione diffusa sia dovuta alle cariche elettriche che effettuano delle oscillazioni forzate nel campo dell'onda incidente e che quindi riemettono sulla stessa frequenza. L'effetto si spiega invece semplicemente con il modello corpuscolare tramite la conservazione dell'energia e dell'impulso. Abbiamo visto come nella teoria di Einstein si assegni ad un fotone un'energia pari ad $h\nu$. Mostriamo che dovremo anche attribuire un impulso pari a $h\nu/c$. Consideriamo un'onda piana che trasporti un'energia E e che incida su una particella di carica e, come in Fig. 2.9. Il lavoro effettuato dall'onda sulla

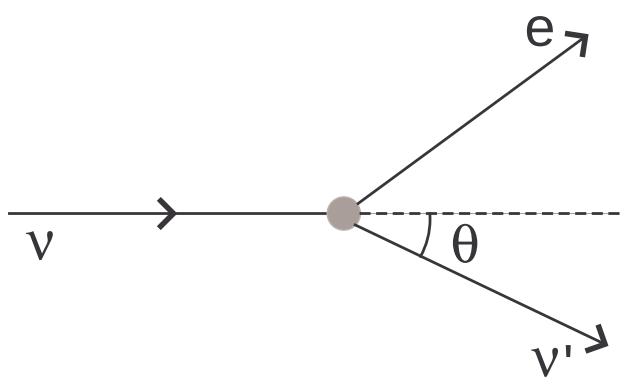


Figura 2.8: Lo scattering Compton

particella sarà

$$dL = e\vec{E} \cdot \vec{v}dt = eEv_y dt \tag{2.53}$$

la forza lungo l'asse x è data da

$$F_x = e\left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{B}\right)_x = e\frac{v_y}{c}B \tag{2.54}$$

Pertanto l'impulso trasmesso alla particella sarà

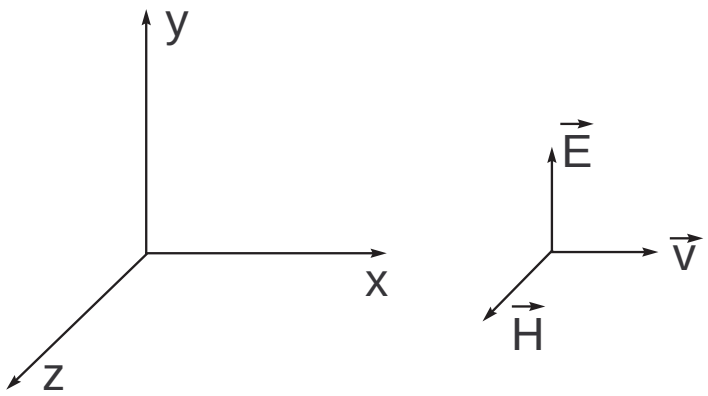


Figura 2.9: La disposizione dei campi elettrico e magnetico discussa nel testo

$$dp = F_x dt = e\frac{v_y}{c}Bdt = \frac{1}{c}dL \tag{2.55}$$

dove si è usato $B = E$ (qui stiamo usando le unità di Heaviside Lorentz) Nell'interpretazione di Einstein quest'onda non è altro che un fotone che, essendo assorbito

dall'elettrone, produce dunque una variazione di impulso sulla particella carica pari ad $1/c$ volte la variazione di energia. Dovremo dunque assegnare ad un fotone

$$E = \hbar\omega, \qquad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad |\vec{k}| = \frac{\omega}{c} \tag{2.56}$$

dove abbiamo definito

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \qquad \omega = 2\pi\nu \tag{2.57}$$

Il vettore $\vec{k}$ è detto il vettore d'onda. Segue anche che il fotone è una particella di massa invariante nulla, infatti

$$m^2c^4 = E^2 - c^2|\vec{p}|^2 = 0 \tag{2.58}$$

Supporremo che l'elettrone iniziale sia a riposo (in realtà questo si può giustificare vista la grande differenza di energia tra i raggi X, dell'ordine delle decine di KeV, ed i legami atomici, dell'ordine delle decine di eV). Il processo è pensato come un assorbimento del fotone incidente da parte dell'elettrone ed una successiva riemissione. Le condizioni cinematiche sono allora (vedi Fig. 2.8)
<u>Prima della collisione</u>

$$\begin{aligned} (E, \vec{p})_{\text{fotone}} &= (\hbar\omega, \hbar\vec{k}) \\ (E, \vec{p})_{\text{elettrone}} &= (mc^2, \vec{0}) \end{aligned} \tag{2.59}$$

<u>Dopo la collisione</u>

$$\begin{aligned} (E, \vec{p})_{\text{fotone}} &= (\hbar\omega', \hbar\vec{k}') \\ (E, \vec{p})_{\text{elettrone}} &= (E, \vec{p}) \end{aligned} \tag{2.60}$$

Inoltre l'energia e l'impulso dell'elettrone dopo la collisione devono soddisfare la relazione

$$E^2 = m^2c^4 + c^2|\vec{p}|^2 \tag{2.61}$$

mentre per i fotoni si ha

$$|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}, \qquad |\vec{k}'| = \frac{\omega'}{c} \tag{2.62}$$

la conservazione dell'energia e dell'impulso danno le condizioni

$$\begin{aligned} \hbar\omega + mc^2 &= \hbar\omega' + E \\ \hbar\vec{k} &= \hbar\vec{k}' + \vec{p} \end{aligned} \tag{2.63}$$

Conviene riscrivere queste condizioni portando a primo membro le variabili relativi ai fotoni ed a secondo membro quelle degli elettroni

$$\begin{aligned} \hbar\omega - \hbar\omega' &= E - mc^2 \\ \hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}' &= \vec{p} \end{aligned} \tag{2.64}$$

Quadrando entrambe le equazioni, sottraendo la seconda (dopo averla moltiplicata per c^2) dalla prima ed usando (2.61) e (2.62), si trova

$$-\hbar^2\omega\omega' + c^2\hbar^2\vec{k}\cdot\vec{k}' = m^2c^4 - Emc^2 \tag{2.65}$$

Sfruttando ancora la conservazione dell'energia per esprimere E, e sviluppando il prodotto scalare si ha

$$\hbar\omega\omega'(1-\cos\theta) = mc^2(\omega-\omega') \tag{2.66}$$

che può anche riscriversi nella forma

$$\frac{1}{\omega'} - \frac{1}{\omega} = \frac{\hbar}{mc^2}(1-\cos\theta) \tag{2.67}$$

o in termini delle lunghezze d'onda $\lambda = 2\pi c/\omega$

$$\lambda' - \lambda = 2\pi\frac{\hbar}{mc}(1-\cos\theta) \tag{2.68}$$

la quantità

$$\lambda_C = \frac{\hbar}{mc} = 3.862\times 10^{-13}\ m \tag{2.69}$$

è detta la lunghezza d'onda Compton dell'elettrone. Vediamo tra l'altro che l'introduzione della costante di Planck permette di formare una ulteriore quantità con le dimensioni di una lunghezza, partendo dalle costanti fondamentali. La relazione tra le lunghezze d'onda cosi ricavata risulta in perfetto accordo con i dati sperimentali.

L'ipotesi del fotone non permette di poter accettare una teoria corpuscolare della luce quale quella formulata da Newton, perché non sarebbe possibile spiegare i fenomeni tipicamente ondulatori, quali l'interferenza e la diffrazione. Inoltre nell'idea stessa del fotone appare un concetto tipicamente ondulatorio quale la frequenza ($E = \hbar\omega$). I due aspetti appaiono qui legati in modo inestricabile. Un ulteriore passo fu fatto in questa strada da De Broglie (1923) che generalizzò questa proprietà alla materia. La sua ipotesi fu quella di associare ad una particella di massa invariante m, energia E ed impulso $\vec{p}$ un'onda piana

$$\psi(\vec{x},t) = A\exp(i\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t) \tag{2.70}$$

in cui la frequenza ed il vettore d'onda sono legati ai parametri cinematici della particella dalle relazioni

$$E = \hbar\omega, \qquad \vec{p} = \hbar\vec{k} \tag{2.71}$$

Questa relazione è assunta vera anche nel caso relativistico in cui

$$\vec{p} = m\vec{v}\frac{1}{(1-\beta^2)^{1/2}} \tag{2.72}$$

In questo modo risulta associata ad ogni particella, sia essa materiale (un elettrone) od a massa nulla (fotone), una lunghezza d'onda data da

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} \tag{2.73}$$

Questa ipotesi porta come conseguenza naturale che anche le particelle materiali devono dar luogo a fenomeni ondulatori, quali l'interferenza e la diffrazione. Questo effetto fu verificato da Davisson e Germer nel 1927 che mostrarono la diffrazione di elettroni su un cristallo di nichel. Nell'esperimento gli elettroni avevano un'energia cinetica, K di 50 eV, o 8×10^{-18} J. Usando formule non relativistiche (l'energia associata alla massa dell'elettrone, mc^2, è 0.511 MeV), si ha

$$p = (2mK)^{1/2} \approx 4 \times 10^{-24} \frac{Kg\ m}{s} \tag{2.74}$$

La lunghezza d'onda associata risulta allora data da

$$\lambda = \frac{h}{p} \approx 1.5 \times 10^{-10}\ m \tag{2.75}$$

Per raggi X, con energia della decina di KeV la lunghezza d'onda associata è dello stesso ordine di grandezza, visto che in questo caso avremo $p = E/c = h\nu/c$ e quindi

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{ch}{E} \approx \frac{3 \times 10^8 \times 6.6 \times 10^{-34}}{10^4 \times 1.6 \times 10^{-19}} \approx 1.3 \times 10^{-10} \tag{2.76}$$

Infatti le figure ottenute da Davisson e Germer erano molto simili alle figure di diffrazione da raggi X. Si vede dunque che sia per la radiazione e.m. che per la materia, coesistono i due aspetti, quello corpuscolare e quello ondulatorio, ed a seconda del tipo di fenomeno che vogliamo studiare prevale uno dei due aspetti. L'unica sintesi che si è resa possibile per conciliare questo comportamento apparentemente schizoide è stata tramite una interpretazione probabilistica. In questa interpretazione i due aspetti sono legati assieme assumendo che la densità di energia e.m. di un'onda monocromatica di frequenza ν sia proporzionale al numero <u>probabile di fotoni</u> per unità di volume $\bar{n}$. In formule

$$\bar{n} = \frac{1}{h\nu} \frac{\vec{E}^2 + \vec{B}^2}{8\pi} \tag{2.77}$$

Si ottiene in questo modo un legame tra l'aspetto ondulatorio, espresso dai campi $\vec{E}$ e $\vec{H}$ e quello corpuscolare. Notiamo che in questa idea la probabilità è data dai <u>quadrati</u> dei campi. Questa idea è allora generalizzabile alle onde di De Broglie. Assegnando alle particelle materiali un'onda piana e definendo in modo opportuno l'energia per unità di volume, è possibile anche in questo caso legare i due aspetti. Queste idee saranno discusse più in dettaglio in seguito quando sarà trattata la meccanica quantistica, ma l'essenza della materia è in queste considerazioni.

2.5 Stati Stazionari

2.5.1 La stabilità degli atomi

Il problema della stabilità degli atomi si è manifestato sin dai primi modelli atomici. Infatti dall'emissione β (cioè dal decadimento di un nucleo di peso atomico A e numero atomico Z, (Z, A) in un nucleo $(A, Z+1)$ con emissione di un elettrone, detto radiazione β), era noto che gli atomi dovevano essere costituiti sia da cariche positive che negative. D'altra parte nel 1831 il reverendo Samuel Earnshaw aveva dimostrato che un sistema di cariche soggetto a forze coulombiane non può esistere in equilibrio statico. Nel volume atomico finito queste cariche saranno allora in equilibrio dinamico e soggette quindi ad accelerazioni. La teoria classica dell'elettromagnetismo prevede però che una carica accelerata perda energia per irraggiamento. Dunque l'atomo doveva essere instabile (vedi in seguito per una valutazione più quantitativa).

Prima di arrivare alla concezione atomica attuale furono proposti vari modelli tra cui alcuni esempi sono:
- Modelli con atomo costituito per la massima parte da elettroni. L'atomo era costituito da un gran numero di elettroni (da 500 a 1000 nel caso dell'atomo di idrogeno) con idee estremamente vaghe per quanto riguardava le cariche positive. In una variante del 1897 dovuta a Thomson la carica positiva era attribuita allo spazio tra gli elettroni.
- Modello di Thomson (1903-1906). In questo caso la carica positiva era distribuita in modo omogeneo in una sfera con gli elettroni sparsi come lo zibibbo in un panettone. Gli elettroni erano pari al numero atomico e la massa quindi concentrata nelle cariche positive.

Si affacciava cosí l'idea che le cariche positive e negative avessero proprietà intrinsecamente diverse (Jeans 1901). Lenard nel 1903 proponeva che la massa atomica fosse dovuta quasi interamente alle cariche positive e che l'atomo fosse quasi vuoto. In questo contesto apparivano naturali i modelli planetari proposti da Perrin (1901) e da Nagaoka (1903). Questo modello era alquanto curioso in quanto l'atomo avrebbe avuto una struttura ad anelli simile a quella di Saturno. Nel 1911 Rutherford effettuò un esperimento che dette informazioni uniche sulla struttura atomica. Rutherford utilizzava particelle α che sono composte da due neutroni e due protoni (sono il nucleo dell'elio), che faceva diffondere nella materia. Il risultato dell'esperimento fu che queste particelle venivano diffuse con grandi deviazioni (o come si dice a grandi angoli). Questo fatto implica che il bersaglio non può avere una struttura uniforme ma deve essere piuttosto composto di grani molto massicci (come si capisce intuitivamente). Si affermò così il
- Modello di Rutherford in cui l'atomo è strutturato come un nucleo centrale positivo (contenente in pratica tutta la massa), con gli elettroni orbitanti attorno al nucleo come i pianeti di un sistema solare.

Il modello di Rutherford presenta due grossi problemi per la fisica classica:

a) il problema già accennato della stabilità
b) la radiazione viene emessa dall'atomo in modo continuo e non con uno spettro di righe come l'osservazione sperimentale richiede.
Questi due problemi sono correlati e cercheremo ora di darne una spiegazione quantitativa. Una carica accelerata (consideriamo un elettrone) perde un'energia per unità di tempo data dalla seguente formula (vedi un testo di elettromagnetismo)

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2}{3}\frac{e^2 a^2}{4\pi c^3} \tag{2.78}$$

dove $e = 1.602 \times 10^{-19}\ C$ è la carica elettrica dell'elettrone cambiata di segno, a è la sua accelerazione e $c = 2.998 \times 10^8\ ms^{-1}$ è la velocità della luce. Per effettuare questo calcolo conviene esprimere sia E che a come funzioni della distanza dell'elettrone dal nucleo. Se consideriamo l'atomo di idrogeno (costituito da un protone di carica e e da un elettrone di carica $-e$), l'energia totale dovuta all'attrazione coulombiana è

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi r} \tag{2.79}$$

dove m è la massa dell'elettrone (stiamo considerando qui un protone con massa molto maggiore di m, infatti $m_p \approx 2000\ m$). Se ci limitiamo a considerare <u>orbite circolari</u>, la condizione di equilibrio tra forza elettrostatica e forza centrifuga è

$$m\frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi r^2} \tag{2.80}$$

da cui

$$v^2 = \frac{e^2}{4\pi m r} \tag{2.81}$$

Sostituendo nella equazione (2.79) si trova

$$E = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi r} \tag{2.82}$$

Inoltre l'accelerazione risulterà

$$a = \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi m r^2} \tag{2.83}$$

Sostituendo la (2.82) al primo membro della (2.78) ed usando la (2.83) per l'accelerazione al secondo membro si trova

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi r^2}\frac{dr}{dt} = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{4\pi c^3}\left(\frac{e^2}{4\pi m r^2}\right)^2 \tag{2.84}$$

da cui si ricava

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{4}{3}\frac{e^4}{(4\pi)^2 m^2 c^3 r^2} \tag{2.85}$$

Questa è una equazione differeziale a variabili separabili che può essere integrata immediatamente. L'integrale sarà calcolato a partire da $t = 0$ dove l'elettrone si trova sulla sua orbita di raggio a_0, dove a_0 definisce il raggio atomico, fino all'istante τ del collasso allorché l'elettrone finisce a distanza zero sul protone (che qui è assunto puntiforme). Avremo

$$\int_{a_0}^{0} r^2 dr = -\frac{1}{3}a_0^3 = -\frac{4}{3}\frac{e^4}{(4\pi)^2 m^2 c^3}\tau \tag{2.86}$$

quindi l'atomo collassa in un tempo pari a

$$\tau = \frac{1}{4}\frac{(4\pi)^2 m^2 c^3 a_0^3}{e^4} \tag{2.87}$$

Questa equazione si può anche riscrivere nel seguente modo

$$\tau = \frac{1}{4}\left(\frac{a_0}{r_0}\right)^2 \frac{a_0}{c} \tag{2.88}$$

dove abbiamo introdotto il <u>raggio classico</u> dell'elettrone

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi m c^2} \tag{2.89}$$

Che questa quantità abbia le dimensioni di una lunghezza si riconosce subito dal fatto che $[r_0] = [\text{carica}^2/m\ell^3 t^{-2}]$ come segue dalla legge di Coulomb. Numericamente si ha

$$r_0 = 2.817 \times 10^{-15} m \tag{2.90}$$

Conviene osservare a questo punto che un'ulteriore difficoltà della teoria classica è nello spiegare i raggi atomici. Infatti date le costanti fondamentali e e c, l'unico modo per formare una lunghezza è quello esemplificato in eq. (2.89), cioé tramite una unità di massa. Ma se si fa uso della massa del nucleo in una formula analoga alla precedente, si vede che il raggio atomico risulta dell'ordine di 10^{-18} m, mentre si sa che le dimensioni atomiche sono dell'ordine di 10^{-10} m. Quindi l'uso sia di m che della massa del nucleo nella (1.12) porta ad un risultato in disaccordo con l'esperimento. Come vedremo la meccanica quantistica introduce una ulteriore costante dimensionata, la costante di Planck, tramite la quale è possibile formare una seconda quantità con le dimensioni di una lunghezza, il raggio di Bohr, che ha il giusto ordine di grandezza. Tornando al nostro problema, se prendiamo il valore

$$a_0 \approx 0.5 \times 10^{-10}\ m \tag{2.91}$$

come valore approssimato del raggio dell'atomo di idrogeno, si trova

$$\tau \approx 1.3 \times 10^{-11}\ sec \tag{2.92}$$

Vista la stabilità degli atomi questo è un tempo ridicolmente piccolo.

Veniamo ora al problema della frequenza con cui viene emessa la radiazione. La frequenza dell'elettrone nel suo moto attorno al nucleo è data da

$$\omega = \frac{v}{r} \approx r^{-3/2} \tag{2.93}$$

come segue dalla (2.83). Dunque la frequenza della radiazione emessa è continua ed inoltre diverge per $r \to 0$.

2.5.2 La teoria di Bohr

Nella determinazione degli spettri atomici la regola di Rydberg-Ritz (1905) ha giocato un ruolo fondamentale. Lo spettro dell'atomo di idrogeno mostrava una serie di righe (vedi Fig. 2.10). La qualità delle misure era tale che Balmer poté stabilire che si potevano riprodurre le frequenze osservate con la formula

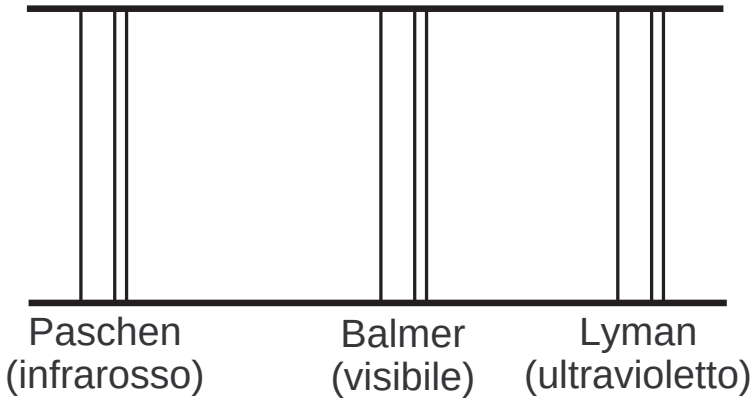


Figura 2.10: Lo spettro dell'atomo di ifrogeno

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}), \qquad R = 1.09677 \times 10^5 \ cm^{-1} \tag{2.94}$$

R prende il nome di costante di Rydberg. Fissando m e variando n si osservano le varie serie di righe:
m = 1 (serie di Lyman)
m = 2 (serie di Balmer)
m = 3 (serie di Paschen)
La struttura di questa formula suggerì a Rydberg e Ritz di definire dei termini spettrali

$$R\frac{1}{n^2} \tag{2.95}$$

tali che le possibili frequenze di emissione si potevano ottenere per differenza di tali termini. Queste idee non hanno alcuna giustificazione classica, in quanto se

la radiazione fosse dovuta ad un moto periodico di cariche all'interno dell'atomo, oltre alle frequenze fondamentali si sarebbero dovute osservare anche le armoniche superiori, cosa che non è. Viceversa la formula si può spiegare se l'atomo esiste solo in stati stazionari di energia definita, e se l'emissione di radiazione avviene solo quando si ha una transizione dell'atomo da uno stato ad un'altro. In questo caso, sfruttando l'ipotesi di Planck avremo che la frequenza della radiazione emessa sarà data da

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \tag{2.96}$$

dove ΔE è la differenza di energia tra i due stati stazionari, come è illustrato in Fig. 2.11. Possiamo allora ricavare l'energia degli stati stazionari tramite la regola

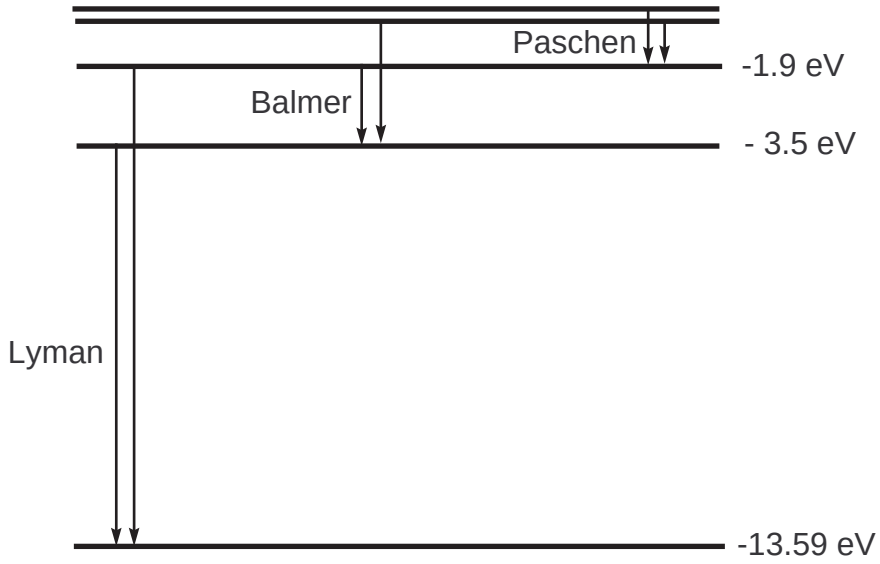


Figura 2.11: Gli stati stazionari dell'atomo di idrogeno

di Rydberg e Ritz

$$E_n = -hc\frac{R}{n^2} \tag{2.97}$$

Prima di discutere la teoria di Bohr degli stati stazionari (1913) è opportuno sottolineare che l'esistenza di questi stati stazionari fu verificata direttamente tramite un esperimento di collisione tra elettroni ed atomi effettuato da Franck e Hertz nel 1914 (quindi un anno dopo la teoria di Bohr). Il dispositivo sperimentale è illustrato in Fig. 2.12. Il tubo contiene dei vapori di mercurio ed un flusso di elettroni viene emesso dal filamento incandescente f. La differenza di potenziale V accelera gli elettroni ed un debole controcampo è mantenuto tra G e P. Se gli elettroni effettuano una collisione elastica sugli atomi, quindi senza perdita di energia, la velocità massima che possono raggiungere in G è data da

$$\frac{1}{2}mv_{\max}^2 = eV \tag{2.98}$$

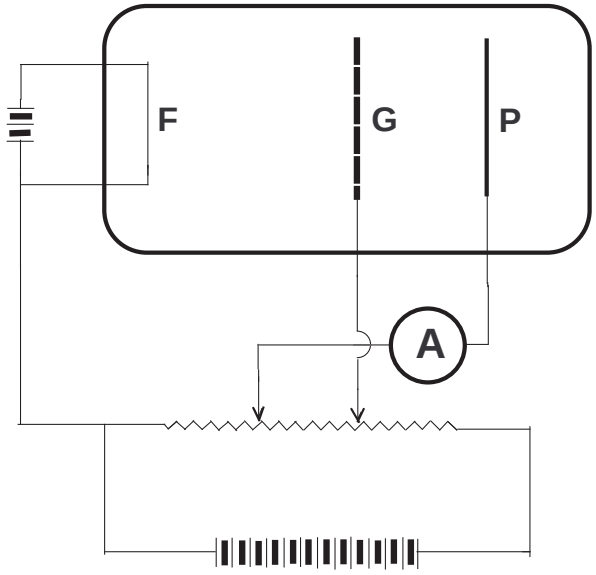


Figura 2.12: Il dispositivo di Franck e Hertz

Regolando il potenziale di placca P si può fare in modo che questa energia sia appena sufficiente a far arrivare gli elettroni in P. Nel circuito fluirà allora una corrente che aumenterà via via che aumentiamo V. L'esperienza mostra delle brusche cadute di corrente (vedi Fig. 2.13). L'elettrone urtando con l'atomo può cedere energia

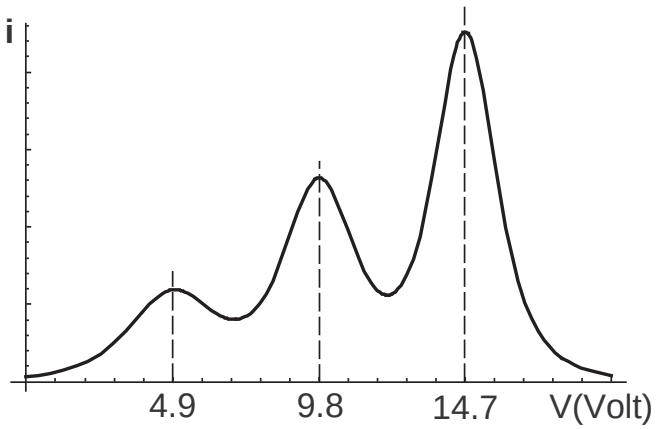


Figura 2.13: I risultati dell'esperienza di Franck e Hertz

facendo effettuare una transizione, diciamo dallo stato fondamentale al primo stato eccitato. In questo caso però non ha più energia sufficiente a raggiungere P e quindi si ha una caduta di corrente. Se l'elettrone effettua due urti anelastici con due atomi diversi, allora perderà un'energia doppia e cosi via. Questo esperimento mostra dunque che l'atomo è in grado di assorbire solo energie definite. Per di più

si può completare l'esperimento effettuando una osservazione spettroscopica del vapore di mercurio. Si osserva allora che in corrispondenza della caduta di corrente, cioè degli urti anelastici, il vapore emette radiazione e.m. nella riga $\lambda = 2536.52\ A$ corrispondente ad un quanto di energia $h\nu = hc/\lambda = 4.86\ eV$. Infatti l'atomo eccitato dalla collisione con l'elettrone ritorna successivamente nello stato fondamentale emettendo un fotone.

Lo spettro dell'atomo di idrogeno fu spiegato da Bohr nel 1913 sulla base delle seguenti ipotesi:
1) Gle elettroni possono stare solo su certe orbite, ed emettono radiazione e.m. solo quando passano da un'orbita all'altra. La frequenza della radiazione emessa è data da

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \tag{2.99}$$

dove ΔE è la differenza tra le energie delle due orbite. L'atomo non può emettere quando si trova in una orbita stazionaria (quindi la stabilità dell'atomo è postulata da Bohr).
2) Le orbite permesse sono solo quelle per cui il momento angolare nella direzione perpendicolare al piano dell'orbita (che sceglieremo come asse z) è quantizzato secondo la regola

$$M_z = n\hbar, \qquad n \text{ intero} \tag{2.100}$$

(commenteremo dopo perché Bohr fu portato a questa congettura).
3) Fatta eccezione per queste due regole si possono applicare le leggi classiche del moto.

Consideriamo il caso particolare di un'orbita circolare e di un atomo idrogenoide con carica Ze. Trascuriamo il rapporto tra la massa dell'elettrone e la massa del nucleo. L'energia dell'elettrone è allora data da

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi r} \tag{2.101}$$

Per avere un'orbita stazionaria occorre che la forza centrifuga e quella coulombiana si compensino

$$\frac{Ze^2}{4\pi r^2} = \frac{mv^2}{r} \tag{2.102}$$

segue

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi r} \tag{2.103}$$

quindi l'energia cinetica è pari alla metà del modulo dell'energia coulombiana e segue

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi r} \tag{2.104}$$

La regola 2) richiede, per un'orbita circolare

$$mvr = n\hbar \Longrightarrow v = \frac{n\hbar}{mr} \tag{2.105}$$

si trova allora

$$mv^2 = \frac{n^2\hbar^2}{mr^2} \tag{2.106}$$

da cui

$$\frac{Ze^2}{4\pi r} = \frac{n^2\hbar^2}{mr^2} \tag{2.107}$$

Dunque i raggi delle orbite stazionarie sono quantizzati e dati dall'espressione

$$r_n = \frac{4\pi n^2\hbar^2}{Ze^2m} \tag{2.108}$$

Per $n = 1$ e $Z = 1$ si definisce il raggio di Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10}\ m \tag{2.109}$$

Si trova cosi che i valori permessi dell'energia sono

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{Z^2e^4m}{2(4\pi)^2\hbar^2} \tag{2.110}$$

Ricordando l'espressione per i termini spettrali dell'atomo di idrogeno (vedi eq. (5.4))

$$E_n = -hc\frac{R}{n^2} \tag{2.111}$$

si trova per la costante di Rydberg

$$R = \frac{mZ^2e^4}{(4\pi)^3c\hbar^3} \tag{2.112}$$

Inserendo i valori numerici si ha (per l'atomo di idrogeno)

$$R = 13.6\ eV \tag{2.113}$$

in ottimo accordo con il valore sperimentale.

Originariamente Bohr assunse per le energie degli stati stazionari l'espressione data dai termini spettrali. Fece inoltre l'ipotesi che per grandi numeri quantici la frequenza della radiazione emessa calcolata classicamente (cioè data dalla frequenza di rotazione dell'elettrone) coincidesse con quella ottenuta dai termini spettrali. Questo è ragionevole dato che per grandi n e m i livelli si infittiscono e tendono ad un continuo, come ci si aspetta classicamente. Questa ipotesi si chiama il principio di corrispondenza. Da questa identificazione si ricava l'espressione per la costante di Rydberg e quindi la quantizzazione dei raggi delle orbite e del momento angolare.

Sebbene questo risultato di Bohr sia stato uno dei primi successi dell'ipotesi quantistica è chiaro che eravamo ben lontani dall'avere una teoria soddisfacente.

Comunque le idee di Bohr furono generalizzate in seguito da Sommerfeld e Watson (1915) che considerarono moti periodici e proposero la loro quantizzazione richiedendo che i seguenti integrali di fase soddisfacessero la condizione

$$\oint p_i dq_i = 2\pi n_i \hbar \tag{2.114}$$

con (p_i, q_i) variabili canonicamente coniugate ed n_i interi arbitrari. L'integrale è esteso ad un periodo del moto. Da queste regole si ricavano facilmente le energie di un oscillatore armonico

$$E_n = nh\nu \tag{2.115}$$

Infatti, dato che energia e tempo sono variabili canonicamente coniugate, segue

$$\int_0^T E dt = ET = nh \tag{2.116}$$

e da $T = 1/\nu$, segue $E = nh\nu$ (ma la meccanica quantistica da $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ e le energie dei livelli atomici nel caso di orbite ellittiche. Si può anche osservare che dalla quantizzazione di Sommerfeld e Watson segue subito la condizione di Bohr. Infatti, usando coordinate polari (r, θ, ϕ), si ha che p_ϕ è la componente del momento angolare perpendicolare al piano dell'orbita, e quindi

$$\oint p_\phi d\phi = nh \longrightarrow 2\pi M_z = nh \longrightarrow M_z = n\hbar \tag{2.117}$$

2.6 Onde di De Broglie (1923).

L'ipotesi di De Broglie era che ad una particella materiale con massa a riposo m fosse associata un'onda

$$\psi(\vec{x},\ t) = Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}, \tag{2.118}$$

con $\vec{k}$, vettore di propagazione, parallelo all'impulso $\vec{p}$ della particella e ω legato all'energia dalla stessa relazione valida per la radiazione e.m., cioè dalla relazione di Planck

$$E = h\nu = \hbar\omega. \tag{2.119}$$

Partendo da questa ipotesi si trattava di ricavare la relazione tra impulso e lunghezza d'onda, in modo da stabilire una relazione tra le caratteristiche corpuscolari E e $\vec{p}$ e quelle ondulatorie ω e $\vec{k}$, dove $k = 2\pi/\lambda$, $\omega = 2\pi\nu$.

Per il fotone (caso a massa zero) questa relazione era già stata stabilita da Planck ed Einstein

$$E = h\nu = \hbar\omega, \qquad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \tag{2.120}$$

con

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}. \tag{2.121}$$

Per una particella materiale libera l'onda associata sarà la (2.118), o più precisamente un pacchetto d'onde, la cui velocità è perciò data dalla velocità di gruppo

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}, \tag{2.122}$$

supposta nota la relazione tra ω e k: $\omega = \omega(k)$, cioè la relazione di dispersione.

De Broglie identificò v_g con la velocità della particella.; ricordiamo che, come si è visto nella parte dedicata alla relatività speciale, le velocità di gruppo si compongono con la stessa legge delle velocità di particella.

Notare che l'esistenza di una relazione di dispersione $\omega = \omega(k)$ presuppone che il fenomeno sia governato da un'equazione differenziale per $\psi(\vec{x}, t)$ alle derivate parziali (a coefficienti costanti), come avviene in tutti i fenomeni ondulatori. Dalla (2.122), se v_g è la velocità v della particella, segue

$$v_g = v = \frac{d\omega}{dv}\frac{dv}{dk}, \tag{2.123}$$

ovvero

$$\frac{dk}{dv} = \frac{1}{v}\frac{d\omega}{dv}. \tag{2.124}$$

Usando la (2.119) si ha

$$\hbar\omega = E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \beta = \frac{v}{c}, \tag{2.125}$$

per cui si ha

$$\frac{d\omega}{dv} = \frac{mc^2}{\hbar}\frac{1}{(1-\beta^2)^{3/2}}\frac{v}{c^2}; \tag{2.126}$$

sostituendo nella (2.124) si ha

$$\frac{dk}{dv} = \frac{m}{\hbar(1-\beta^2)^{3/2}}. \tag{2.127}$$

Se si integra quest'espressione, supponendo che

$$k(v=0) = 0, \tag{2.128}$$

si ha

$$k = \int_0^v \frac{mdv}{\hbar(1-\beta^2)^{3/2}} = \frac{mc}{\hbar}\int_0^\beta \frac{d\beta}{(1-\beta^2)^{3/2}}. \tag{2.129}$$

Posto $\beta = \mathrm{sen}(\alpha)$

$$\int_0^\beta \frac{d\beta}{(1-\beta^2)^{3/2}} = \int_0^\alpha \frac{\cos(\alpha)}{\cos^3(\alpha)} d\alpha = \tan(\alpha), \tag{2.130}$$

cioè

$$\int_0^\beta \frac{d\beta}{(1-\beta^2)^{3/2}} = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{2.131}$$

e quindi

$$k = \frac{m}{\hbar} \frac{v}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{p}{\hbar} \tag{2.132}$$

(essendo $p = m\gamma v$, $\gamma = (1-\beta^2)^{-1/2}$).

Dalla (2.132) segue la <u>relazione di De Broglie</u>

$$\lambda = \frac{h}{p}, \qquad (k = \frac{2\pi}{\lambda}). \tag{2.133}$$

Quindi anche per le particelle materiali si ha

$$E = \hbar\omega, \qquad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \tag{2.134}$$

identiche alle (2.120).

La relazione di De Broglie (2.133) implica una dipendenza della lunghezza d'onda λ dalla velocità

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\gamma v} = \frac{h}{mc} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta}, \tag{2.135}$$

dove

$$\frac{\not{h}}{mc} = \lambda_c \tag{2.136}$$

è la lunghezza d'onda Compton dell'elettrone, se m è la massa dell'elettrone, che si può anche leggere come una dipendenza di ω da k, cioè una relazione di dispersione.

La relazione $\omega = \omega(k)$ si può ricavare dalla prima delle (2.134), ricordando la relazione energia-impulso

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}, \tag{2.137}$$

cioè

$$\hbar\omega = \sqrt{c^2\hbar^2k^2 + m^2c^4}, \tag{2.138}$$

e si vede che <u>non</u> è lineare, cioè è una relazione di dispersione <u>dispersiva</u>, con velocità di fase

$$v_f = \frac{\omega}{k}, \tag{2.139}$$

non costante e quindi diversa dalla velocità di gruppo v_g.

La (2.135) ci dice che la lunghezza d'onda di una particella materiale è inversamente proporzionale alla massa e decrescente con la velocità.

Nel limite non relativistico, cioè per $\beta \simeq 0$, se si definisce l'energia cinetica T della particella con

$$E = T + mc^2 \tag{2.140}$$

cioè

$$T \quad = \tfrac{1}{2}mv^2 + O(\beta^4);$$

si ha dalla (2.135)

$$\lambda = \frac{h}{m\gamma c} = \frac{h}{mv}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2} + O(c^{-4})\right), \tag{2.141}$$

cioè

$$\lambda_{n.r.} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}. \tag{2.142}$$

Quindi la relazione di De Broglie vale anche nel caso non relativistico.

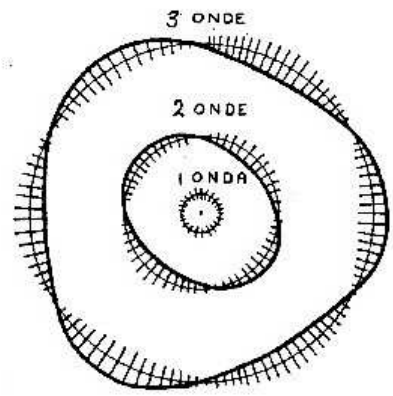


Figura 2.14: La relazione di De Broglie applicata all'atomo di idrogeno

È interessante osservare che la relazione di De Broglie permette di ricavare in modo molto semplice la regola di quantizzazione del momento angolare che porta allo spettro dell'atomo di idrogeno. Infatti se l'onda di De Broglie deve corrispondere

ad un moto circolare occorrerà richiedere che in una circonferenza ci stia un numero intero di lunghezze d'onda (vedi Fig. 2.14) e quindi

$$2\pi r = n\lambda, \quad n = 1, 2, \cdots \tag{2.143}$$

Ed usando $\lambda = h/p$ segue subito

$$pr = M_z = n\hbar \tag{2.144}$$

che coincide con la (6.23).

2.7 La meccanica delle matrici e l'equazione di Schrödinger

Il 19 Luglio 1925 Heisenberg pubblico' un lavoro fondamentale che dette luogo a quella che fu chiamata la meccanica delle matrici. Heisenberg partiva dall'idea che in fisica si deve parlare solo di quantita' osservabili, cioe' di quantita' che e' possibile misurare. La conseguenza immediata era che non si poteva parlare delle orbite degli elettroni che nessun esperimento dell'epoca avrebbe mai potuto osservare e misurare. Le uniche informazioni che si avevano sulla struttura atomica erano le frequenza della luce emessa dagli atomi e l'intensita' di queste radiazioni. Quindi Heisenberg partiva dall'idea che le energie degli elettroni fossero quantizzate e date dalla formula di Bohr (**??**). Successivamente Heisenberg notava che classicamente la readiazione emessa dipende dal dipolo elettrico che e' essenzialmente la distanza dell'elettrone dal nucleo moltiplicata per la carica dell'elettrone. D'altra parte, nelle ipotesi di Bohr la radiazione emessa dipende dai due livelli energetici tra i quali l'elettrone fa la sua transizione. Ovviamente in questa transizione la distanza dell'elettrone rispetto al nucleo cambia, ma in un modo che dipende dal livello iniziale e finale. Questo significa che la posizione dell'elettrone durante la transizione non puo' essere determinata. Alla posizione x andra' sostituito un numero x_{nm} che dipende dai livelli tra i quali avviene la transizione. In maniera analoga ci si trova costretti ad introdurre la velocita' e l'accelerazione dell'elettrone in termini di quantita' del tipo $\dot{x}_{nm}$ e $\ddot{x}_{nm}$. Classicamente si hanno le equazioni del moto (nel caso unidimensionale)

$$\ddot{x} = f(x) \tag{2.145}$$

Secondo Heisenberg queste equazioni rimangono valide ma sostituendo alle variabili numeriche la doppia infinita' di nuove variabili del tipo x_{nm}. Il problema immediato che sorgeva era l'interpretazione di $f(x)$ nella (2.145). La soluzione e' immediata se $f(x)$ e' una funzione lineare, come per l'oscillatore armonico. Con una serie di argomentazioni Heisenberg riusciva a mostrare che se

$$x \to x_{nm} \tag{2.146}$$

allora

$$x^2 \to x^2_{nm} = \sum_r x_{nr} x_{rm} \tag{2.147}$$

E' allora chiaro come si ottengono le potenze successive, per esempio

$$x^3_{nm} = \sum_r x^2_{nr} x_{rm} = \sum_{rs} x_{nm} x_{rs} x_{sm} \tag{2.148}$$

e cosi via. Heisenberg noto' anche che in generale

$$(xy)_{nm} = \sum_r x_{nr} y_{rm} \neq (yx)_{nm} = \sum_r y_{nr} x_{rm} \tag{2.149}$$

Subito dopo il lavoro di Heisenberg, il 27 Settembre 1925, Born e Jordan, notarono che le quantita' del tipo x_{nm} possono essere pensate come gli elementi di una matrice (che indicheremo con X) e che la regola di prodotto data in (2.147) altro non e' che il prodotto righe per colonne di due matrici. Questi autori furono anche in grado di dimostrare che le matrici associate alle variabili classiche x e p soddisfano la seguente regola (regola di commutazione)

$$[X, P]_- \equiv XP - PX = i\hbar \tag{2.150}$$

Poco piu' di un mese dopo, il 7 Novembre 1925 Dirac arrivava alla stessa regola di commutazione per via completamente indipendente. Inoltre Dirac mostrava che la matrice X (oggi detta operatore di posizione) soddisfa l'equazione

$$\dot{X} = -\frac{i}{\hbar}[X, H] \tag{2.151}$$

dove $H = H(X, P)$ e' l'hamiltoniana espressa in termini delle matrici X e P e quindi una matrice essa stessa. Dirac notava anche l'analogia che esiste tra questa equazione e l'equazione di Hamilton per la x

$$\dot{x} = \{x, H\} \tag{2.152}$$

qualora si mettano in corrispondenza il commutatore $-i[X, H]/\hbar$ con la parentesi di Poisson $\{x, H\}$. Dirac il 7 Novembre 1925 e pochi giorni dopo, il 16 Novembre, Heisenberg, Born e Jordan lasciarono perdere la strada originale di Heisenberg concentrandosi invece sulla formulazione di una nuova meccanica in cui le variabili di posizione e di impulso non fossero numeri ordinari ma matrici non commutanti tra loro. Questi autori fornirono la prima trattazione completa della meccanica delle matrici.

Il 17 Gennaio 1926 Schrödinger pubblico' il primo dei suoi lavori in cui riusciva a dare una formulazione precisa delle intuizioni di De Broglie. Cio' che Schrödinger fece fu di scrivere un'equazione analoga, in un certo senso all'equazione per le

onde elettromagnetico. Nel caso dello stato stazionario di un atomo di energia E_n, l'equazione soddisfatta dalla funzione d'onda $\psi_n(q)$ era

$$H\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\psi_n(q) = E_n\psi_n(q) \tag{2.153}$$

La funzione $H(q,p)$ e' l'hamiltoniana classica sulla quale Schrödinger effettuava la sostituzione

$$p \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial q} \tag{2.154}$$

Per l'atomo di idrogeno si ha

$$H(\vec{x},\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{x}|} \tag{2.155}$$

e dunque

$$H(\vec{x}, -i\hbar\vec{\nabla}) = -\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{\nabla}|^2 - \frac{e^2}{|\vec{x}|} \tag{2.156}$$

L'equazione differenziale che ne risultava era ben nota nella fisica matematica e non e' difficile trovare i valori E_n per i quali esistono soluzioni che si annullano all'infinito. Infatti Schrödinger pensava correttamente che essendo l'elettrone presente solo in vicinanza del nucleo, la funzione d'onda correlata dovesse annullarsi all'infinito. In questo modo Schrödinger ricavo' la formula di Bohr per le energie dell'atomo di idrogeno. Il lavoro di Schrödinger ebbe molta risonanza anche perche' faceva uso di equazioni differenziali, sulle quali i fisici matematici dell'epoca erano molto preparati, invece di usare un'algebra matriciale di conoscenza non comune. Inoltre Schrödinger generalizzo' la sua equazione d'onda al caso non stazionario

$$i\hbar\frac{\partial\psi(q,t)}{\partial t} = H\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\psi(q,t) \tag{2.157}$$

Erwin Schrödinger realizzo' molto presto che la funzione d'onda per un sistema di molti elettroni non poteva essere definita nello spazio ordinario a tre dimensioni. Per esempio, nel caso di due elettroni essa doveva dipendere dalle coordinate di entrambi e quindi doveva essere una funzione di sei variabili spaziali e del tempo. Ci si trovava davanti ad una generalizzazione mai vista prima, si aveva a che fare con oggetti definiti in uno spazio astratto multidimensionale ed inoltre le funzioni in oggetto assumevano valori complessi, come e' chiaro dal fatto che in entrambe le equazioni di Schrödinger, sia la (2.153) che la (2.157), compare esplicitamente l'unita' immaginaria.

2.8 L'esperimento di Davisson e Germer (1927).

La verifica sperimentale dell'esistenza delle onde di De Broglie fu data da Davisson e Germer (1927), che utilizzarono un fascio di elettroni a 50 eV incidente su di un cristallo di Nichel (vedi Fig. 2.15. L'impulso degli elettroni era perciò

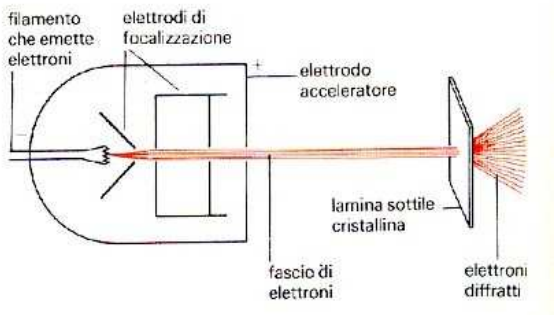


Figura 2.15: Il dispositivo sperimentale di Davisson e Germer.

$$
\begin{aligned}
p &= \sqrt{2mT} = 3,8\ 10^{-19}\ \frac{\text{gr cm}}{\text{sec}}, \\
v &= \frac{p}{m} = 4,2\ 10^{8}\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}},
\end{aligned}
\tag{2.158}
$$

dove il valore di v, pari a circa 1/100 di c, giustifica l'uso delle relazioni non relativistiche.

Gli elettroni avevano quindi una lunghezza d'onda data da

$$
\lambda = \frac{h}{mv} \simeq 1,7\ 10^{-8}\ \text{cm}. \tag{2.159}
$$

Questa lunghezza d'onda è dello stesso ordine di grandezza di quella dei raggi X utilizzati in un analogo esperimento e che danno luogo a figure di diffrazione.

Davisson e Germer ottennero delle figure di diffrazione simili, dimostrando così l'aspetto ondulatorio degli elettroni (vedi Fig. 2.16).

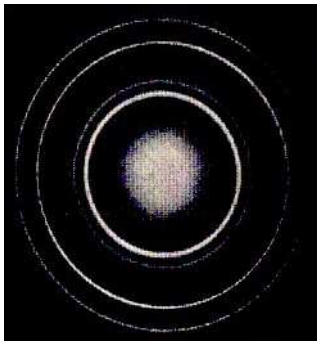


Figura 2.16: La figura di diffrazione ottenuta da Davisson e Germer.

2.9 Il significato probabilistico della funzione d'onda

Uno dei problemi della teoria atomica di Bohr era quello relativo al meccanismo di emissione e di assorbimento dei quanti di luce. Nel 1915-16 Einstein non riuscendo a trovare questi meccanismi uso' un metodo statistico per determinare le probabilita' relative. In questo modo fu capace di ritrovare la formula di Planck per la radiazione di corpo nero. Rimaneva pero' l'interrogativo sui meccanismi di base, cioe' su cosa provocava questi fenomeni. Un problema analoga si era presentato a Rutherford nel 1900 quando cerco' di formulare una teoria fenomenologica della radioattivita'. Anche Rutherford fece uso di metodi statistici introducendo la probabilita' di decadimento di un nucleo ed il concetto di mezza vita, cioe' in quanto tempo una popolazione atomica si dimezza. I due problemi (quello atomico e quello della radioattivita') erano molto simili, anche l'emissione da parte di un atomo puo' infatti essere pensata come una sorta di decadimento. Restava pero' nell'animo di Einstein l'idea che questa descrizione fosse provvisoria e che la si dovesse un giorno sostituire con una spiegazione deterministica al momento in cui si fosse formulata una teoria adeguata. Come vedremo la risposta della meccanica quantistica e' che invece non esiste nessuna spiegazione deterministica dei decadimenti, e che invece la natura probabilistica dei fenomeni atomici e' una legge fondamentale della natura. Nelle considerazioni atomiche esisteva anche un altro elemento di incomprensione e cioe' da dove viene e dove va il fotone al momento dell'emissione o dell'assorbimento. La risposta a questa particolare domanda risiede nella teoria quantistica della radiazione o piu' in generale nella teoria dei campi quantizzati che pero' non considereremo in questo corso.

Venendo alla questione dell'interpretazione probabilistica della meccanica quantistica, fu Max Born che il 25 Giugno del 1926 (e piu' compiutamente il mese successivo) scopri', per primo, il significato empirico della funzione d'onda, che poi dette luogo all'interpretazione di Copenhagen della meccanica quantistica. Born aveva in mente le considerazioni di Einstein ed in particolare il fatto che l'energia associata ad una radiazione di frequenza ν in un dato volume, V, dello spazio puo' essere interpretata come dovuta ad n fotoni di energia $h\nu$. Dunque in termini di fotoni l'energia sara' data da $nh\nu$. Questo significa che nel dato volume ci sono n fotoni. Se l'energia totale dell'onda (cioe' quella relativa a tutto lo spazio) corrisponde a N fotoni, allora n/N e' la probabilita' di trovare un fotone nel volume V. Ma la densita' di energia e' proporzionale al quadrato del campo em, e quindi la probabilita' n/N puo' essere calcolata dal quadrato del campo em. Dopo queste considerazioni l'analisi di Born si concentro' sul processo di collisione di un elettrone su un atomo analizzandolo in analogia con la diffrazione dei raggi X. In questo modo arrivo' a realizzare che l'elettrone poteva essere in tutti quei punti dello spazio dove la funzione d'onda era non nulla e che non c'era modo di dire dove esso fosse effettivamente dato che si trattava di un evento casuale. Quindi Born arrivo' a teorizzare che la probabilita', dP, affinche' un elettrone si trovi nell'elemento di volume infinitesimo

dV fosse data da

$$dP = |\psi(\vec{x})|^2 dV \tag{2.160}$$

Da questa interpretazione seguiva la necessita' di normalizzare la funzione d'onda, di richiedere cioe' che

$$\int |\psi(\vec{x})|^2 dV = 1 \tag{2.161}$$

dove l'integrale e' fatto su tutto lo spazio. Il significato di questa equazione e' che il trovare un elettrone in un qualunque punto e' un evento certo, e quindi la probabilita' corrispondente deve essere uguale ad uno. Come vedremo successivamente, la scelta del modulo quadro della funzione d'onda permette di ritrovare molto semplicemente le proprieta' di diffrazione e di interferenza mostrate anche dai corpuscoli materiali.

Ovviamente questa interpretazione da' luogo a un problema concettuale molto importante. Infatti noi possiamo calcolare la probabilita' che un elettrone dopo aver colliso con un atomo vada in una direzione assegnata, ma la teoria non ci offre alcun elemento per poter dire a priori in quale direzione l'elettrone potra' andare. Quindi non possiamo mai dire dove si trovi una particella, possiamo solo dare la probabilita' che si trovi in un certo punto. Dunque la meccanica quantistica deve essere una teoria strettamente probabilistica e pertanto atta a calcolare solo ed esclusivamente le probabilita' degli eventi. Una situazione, solo apparentemente analoga, esiste in meccanica statistica. In questo caso si tratta con un numero molto grande di sistemi elementari ed e' praticamente impossibile conoscere le condizioni iniziali di tutti questi sistemi che ci permetterebbe di fare delle previsioni completamente deterministiche. Si e' dunque costretti ad usare metodi probabilistici, ma questi sono dovuti ad ignoranza nostra. Invece nel caso della meccanica quantistica una concoscenza piu' dettagliata della realta' fisica e' imposssibile. Questo fu reso molto piu' chiaro dalla formulazione del principio di indeterminazione di Heisenberg (Marzo 1927).

2.10 Il Principio di Indeterminazione

Il principio di indeterminazione fu formulato da Heisenberg nel 1927 e fu derivato dalle leggi della meccanica quantistica. Ancora oggi nelle trattazioni moderne dell'argomento, questo principio viene dedotto piuttosto che assunto tra i postulati della meccanica quantistica. Però il principio di indeterminazione è il cuore stesso della meccanica quantistica e mostra esattamente il punto in cui la fisica classica fallisce. Il motivo per cui non è facilmente assumibile tra i postulati è che si tratta di un principio negativo, nel senso che pone delle limitazioni concettuali alla osservabilità delle grandezze fisiche. Non è, in altri termini, un principio costruttivo. L'enunciato è:

Due grandezze canonicamente coniugate non possono essere misurate contemporaneamente con precisione assoluta. Il limite inferiore sul prodotto delle indeterminazioni è $\Delta p \Delta q \geq \hbar/2$.

Mostreremo che questa indeterminazione non ha a che fare con possibili inedaguatezze degli strumenti di misura ma è invece una proprietà fondamentale della natura legata alla dualità onda-corpuscolo della materia e della luce. Viene cosi a mancare uno dei cardini della meccanica classica, cioè la possibilità di assegnare ad un dato istante coordinate e velocità in modo da poter prevedere il moto successivo del sistema. Si perde cosi il determinismo classico. Vediamo alcuni esempi di questa impossibilità:
Misura di posizione con un diaframma. Supponiamo di voler misurare la posizione e l'impulso lungo la direzione x di un elettrone in un fascio che si muova lungo l'asse z. A questo scopo possiamo usare un diaframma di larghezza d (vedi Fig. 2.17). La

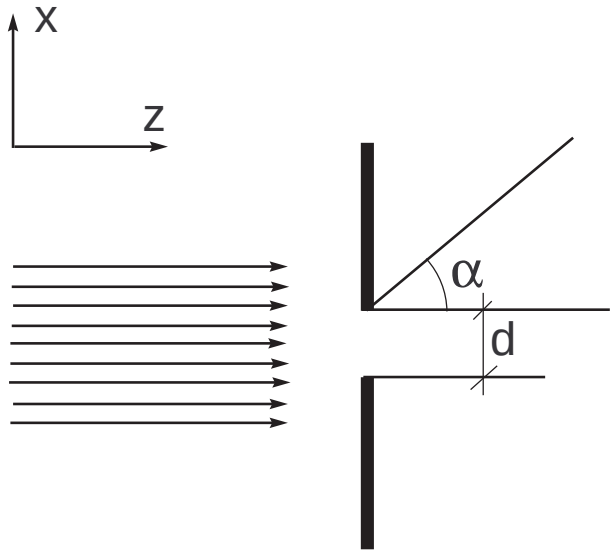


Figura 2.17: La misura della posizione con un diaframma

posizione lungo l'asse x è definita con una precisione

$$\Delta x = d \tag{2.162}$$

Però sappiamo che all'elettrone è associata una lunghezza d'onda data da $\lambda = h/p$. Quindi l'elettrone verrà diffuso dalla fenditura in maniera analoga ad un raggio luminoso. Assumendo che il modulo dell'impulso non venga modificato, l'elettrone acquisterà una componente di impulso lungo l'asse x dell'ordine di

$$p_x \approx p \sin \alpha \tag{2.163}$$

Per misurare p_x occorre misurare l'angolo α, cosa che in linea di principio si può fare raccogliendo gli elettroni su uno schermo posto dopo la fenditura. Ma dato che sullo schermo si forma una figura di diffrazione la massima precisione con cui si può

misurare p_x corrisponde ad un angolo

$$\alpha \approx \frac{\lambda}{d} = \frac{h}{pd} = \frac{h}{p\Delta x} \tag{2.164}$$

Quindi

$$\Delta p_x \approx p\alpha \approx \frac{h}{\Delta x} \tag{2.165}$$

e

$$\Delta p_x \Delta x \approx \hbar \tag{2.166}$$

È impossibile migliorare il risultato per il prodotto delle incertezze, dato che per migliorare la misura di posizione occorre scegliere una fenditura più piccola, aumentando in questo modo l'effetto della diffrazione e quindi l'incertezza sulla misura della compomente x dell'impulso. Un altro classico esperimento concettuale è:
Il microscopio di Heisenberg. Supponiamo di avere un elettrone praticamente riposo e cerchiamo di misurare la sua posizione e velocità lungo l'asse x. Si può immaginare di osservare l'elettrone con un microscopio con l'obiettivo disposto come in Fig. 2.18. L'elettrone lo immaginiamo collocato nel punto O e lo osserviamo con un fascio di

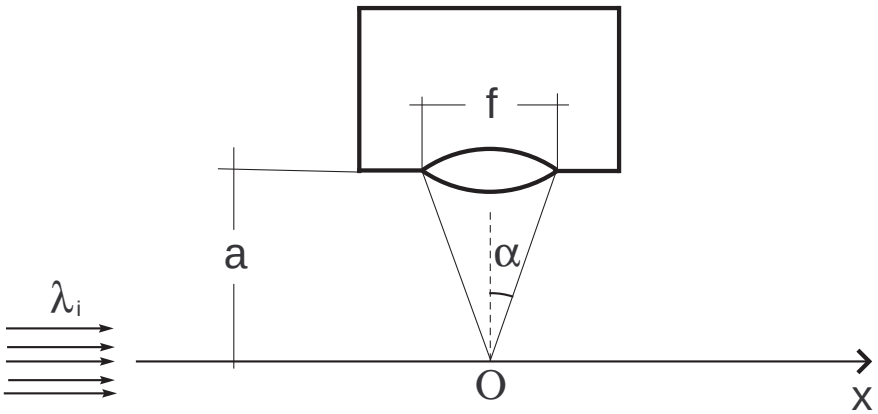


Figura 2.18: Il microscopio di Heisenberg

luce parallelo all'asse x. La luce diffusa dall'elettrone viene osservata al microscopio e dalla conoscenza della distanza dell'elettrone dall'obiettivo e dall'angolo con il quale la luce diffusa viene raccolta dal microscopio si può determinare la posizione lungo x. Indichiamo con λ_i la lunghezza d'onda della radiazione incidente e con λ quella delle luce diffusa (infatti sappiamo dall'effetto Compton che le due lunghezze d'onda sono in generale diverse). Mostriamo che la posizione dell'elettrone non può essere misurata con precisione superiore a

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin\alpha} \tag{2.167}$$

Infatti si ha dalla Fig. 5.1 che l'angolo α è determinato da

$$\sin\alpha \approx \frac{f}{a} \tag{2.168}$$

con a la distanza dell'elettrone dall'obiettivo. A causa della diffrazione della luce da parte del diaframma del microscopio, la precisione con la quale si determina la direzione dei fotoni, con ragionamento analoga al caso precedente non potrà essere migliore di un angolo β (vedi Fig. 2.19) tale che

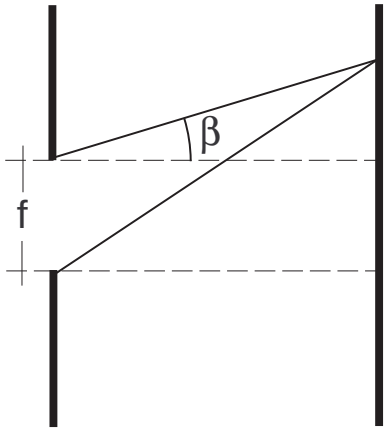


Figura 2.19: Illustrazione dell'equazione (2.169)

$$\sin\beta \approx \frac{\lambda}{f} \tag{2.169}$$

Dunque (trascurando le dimensioni della camera)

$$\Delta x \approx a\sin\beta = a\frac{\lambda}{f} = \frac{\lambda}{\sin\alpha} \tag{2.170}$$

L'indeterminazione sulla posizione può essere ridotta solo riducendo la lunghezza d'onda λ, ma occorre ricordare che questa lunghezza d'onda è determinata dall'effetto Compton. Quindi l'impulso dell'elettrone in direzione x viene modificato in relazione alla formula (2.63)

$$h\nu_i = h\nu\cos\theta + cp_x \tag{2.171}$$

dove θ è l'angolo di diffusione (vedi Fig. 2.8). Dunque

$$p_x = \frac{h\nu_i}{c}\left(1 - \frac{\nu}{\nu_i}\cos\theta\right) \tag{2.172}$$

Per poter osservare il fotone diffuso, l'angolo θ dovrà essere compreso nell'intervallo

$$\frac{\pi}{2} - \alpha \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} + \alpha \tag{2.173}$$

L'impulso p_x avrà una indeterminazione data da

$$\frac{h\nu_i}{c}\left(1-\frac{\nu}{\nu_i}\cos(\frac{\pi}{2}-\alpha)\right) \leq p_x \leq \frac{h\nu_i}{c}\left(1-\frac{\nu}{\nu_i}\cos(\frac{\pi}{2}+\alpha)\right) \tag{2.174}$$

segue dunque

$$\frac{h\nu_i}{c}\left(1-\frac{\nu}{\nu_i}\sin\alpha\right) \leq p_x \leq \frac{h\nu_i}{c}\left(1+\frac{\nu}{\nu_i}\sin\alpha\right) \tag{2.175}$$

da cui l'indeterminazione su p_x

$$\Delta p_x \approx \frac{h\nu}{c}\sin\alpha = \frac{h}{\lambda}\sin\alpha \tag{2.176}$$

Dunque tanto più si migliora la risoluzione sulla posizione riducendo λ, tanto più si aumenta l'indeterminazione sull'impulso. Infatti segue da questa relazione e dalla (2.167)

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \tag{2.177}$$

Il principio di indeterminazione può essere considerato come un caso particolare del principio di complementarietà di Bohr:
I fenomeni atomici non possono essere descritti con la completezza richiesta dalla meccanica classica, alcuni degli elementi che qui si completano reciprocamente risultano incompatibili nell'ambito della meccanica quantistica.

Abbiamo già visto come la conoscenza simultanea di variabili coniugate risulti impossibile da un punto di vista quantistico. Un ulteriore esempio è la dualità onda-corpuscolo. In questo caso non è possibile, con un singolo esperimento, mettere in luce contemporaneamente l'aspetto corpuscolare e l'aspetto ondulatorio. Consideriamo un esperimento di interferenza con fotoni, illustrato in Fig. (2.20). Sullo schermo si ha interferenza con un angolo tra i due primi picchi dato da

$$\alpha \approx \frac{\lambda}{a} \tag{2.178}$$

Per mettere in luce l'aspetto corpuscolare dovremmo misurare la posizione del fotone con un errore inferiore a $\Delta y = a/2$ per poter almeno determinare da quale delle due fessure è passato il fotone. Inoltre l'impulso trasverso acquistato dal fotone all'interno del rivelatore di posizione R a causa delle collisioni subite non dovrebbe superare $p\alpha$ per non distruggere l'interferenza. Quindi si dovrebbe avere

$$\Delta y \Delta p_y < \frac{a}{2}p\alpha = \frac{a}{2}\frac{h}{\lambda}\frac{\lambda}{a} = \frac{h}{2} \tag{2.179}$$

in contraddizione con il principio di indeterminazione.

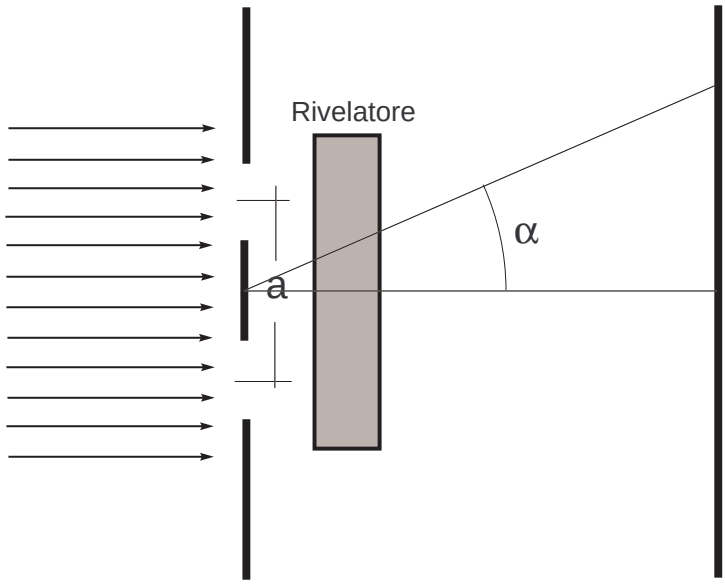


Figura 2.20: L'esperimento delle due fenditure (di Young)

2.11 Il Principio di Sovrapposizione

Il principio di indeterminazione permette di capire la fisica quantistica però la sua natura negativa lo rende inadatto a costruire una teoria. Più utile risulta il principio di sovrapposizione. Ricordiamo quanto abbiamo detto per i fotoni, cioè che la connessione tra il campo e.m. e la descrizione corpuscolare è tramite la relazione

$$\bar{n} = \frac{1}{h\nu}\frac{\vec{E}^2 + \vec{B}^2}{8\pi} \tag{2.180}$$

dove $\bar{n}$ è il numero medio di fotoni. In questa descrizione il sistema (o il suo stato) è descritto dai campi e.m. che ne descrivono l'aspetto ondulatorio e si assegnano delle regole per passare alla descrizione corpuscolare. Osserviamo che gli stati del campo e.m. si possono combinare linearmente tra loro per descrivere un altro stato, come segue dalle proprietà vettoriali dei campi. Possiamo dunque dire, generalizzando questa idea anche alla materia (ricordiamo che anche agli elettroni, secondo De Broglie si associa un'onda e quindi in definitiva un campo) che:
Lo stato di un sistema può essere considerato come la sovrapposizione di più stati

Consideriamo un esempio dall'ottica. In Fig. 6.3 è rappresentato un raggio di luce con polarizzazione rettilinea, che attraversa un cristallo polarizzante che funge quindi da analizzatore. Il polarizzatore è posto lungo l'asse y con la luce che si propaga in direzione z e polarizzata lungo una direzione che forma un angolo α con l'asse x. La legge di Malus dice che l'intensità della luce che attraversa il cristallo è una frazione pari a $\sin^2\alpha$ dell'intensità iniziale. Inoltre dopo il polarizzatore la

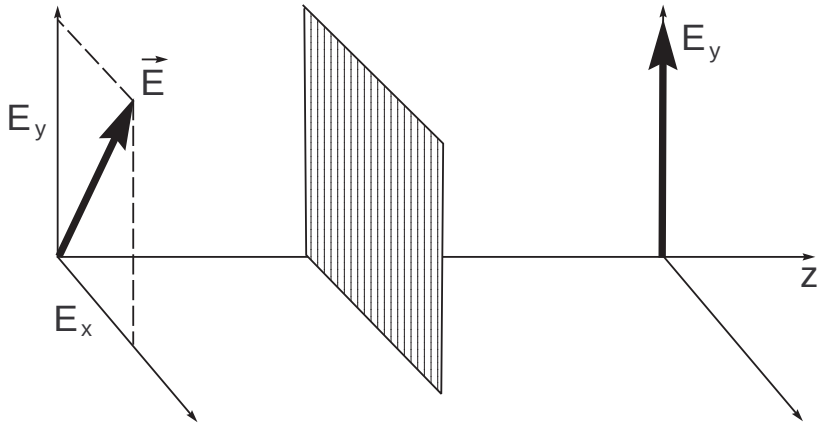


Figura 2.21: L'effetto di un polarizzatore sul campo elettrico

luce è polarizzata in direzione y. Per poter dare una interpretazione corpuscolare è necessario pensare a fotoni polarizzati, ognuno con due polarizzazioni indipendenti (come vuole la descrizione ondulatoria). Potremo dire che se il fotone è polarizzato lungo l'asse y passerà inalterato, altrimenti se è polarizzato lungo y verrà assorbito. La domanda delicata è: cosa accade se il fotone è polarizzato in una direzione intermedia? Il campo originale può essere decomposto nelle due componenti

$$\vec{E} = E(\vec{i}\cos\alpha + \vec{j}\sin\alpha) = E_x\vec{i} + E_y\vec{j} \tag{2.181}$$

Dato che dopo l'analizzatore si ha un'intensità proporzionale a $sin^2\alpha$, significa che il numero medio di fotoni è diminuito dello stesso fattore. Potremmo allora dire che il singolo fotone ha un'ampiezza di probabilità di passare attraverso l'analizzatore proporzionale a E_y, quindi a $\sin\alpha$, ed una probabilità pari a $\sin^2\alpha$. Un modo conveniente per descrivere questa situazione è quello di associare al fotone oltre all'energia ed all'impulso nel modo che sappiamo, anche un vettore a due componenti che giace nel piano di polarizzazione. Introduciamo allora i vettori

$$\begin{aligned}(fotone\ polarizzato\ lungo\ x) &\longrightarrow \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \equiv |x\rangle \\ (fotone\ polarizzato\ lungo\ y) &\longrightarrow \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \equiv |y\rangle\end{aligned} \tag{2.182}$$

Lo stato generico di fotone è allora descritto come una sovrapposizione di due stati. La scelta di questi stati è materia di convenienza ed è fissata, in questo caso, dall'analizzatore che definisce i due stati corrispondenti alla trasmissione totale ed all'assorbimento. Osseviamo anche che dopo l'analizzatore il fotone si trova con certezza nello stato $|y\rangle$, cioè l'analizzatore ha proiettato il fotone in uno stato tale da farlo passare con probabilità 1 attraverso un ulteriore analizzatore con la stessa polarizzazione.

Vediamo che in modo del tutto naturale emerge la possibilità di descrivere gli stati quantistici in termini di quantità che si possono combinare in modo lineare. Questo significa che gli stati di un sistema possono essere descritti in termini di uno spazio vettoriale.

2.12 Quantizzazione spaziale

Abbiamo visto nel caso dell'atomo di idrogeno che la componente del momento angolare nella direzione perpendicolare all'orbita è quantizzata con la regola $M_z = n\hbar$ con n intero. La quantizzazione del momento angolare fu verificata da Stern e Gerlach (1921-22). L'esperimento, descritto in Fig. 6.4 consiste nel far passare un fascio di atomi di argento, prodotto da un forno, attraverso le espansioni polari di un magnete, il quale ha uno dei due poli conformato ad angolo acuto, in modo da produrre un campo magnetico fortemente inomogeneo e perpendicolare al fascio. In

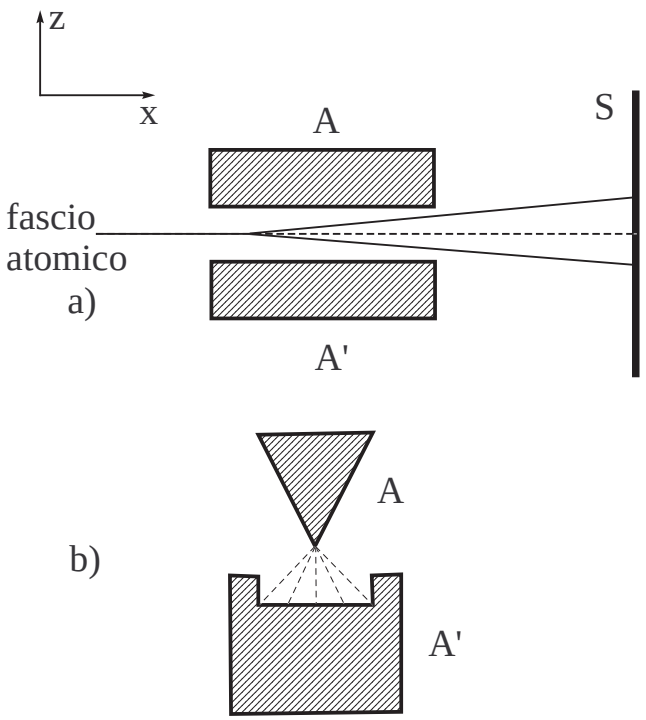


Figura 2.22: Disposizione dell'esperimento di Stern e Gerlach in figura a). In figura b) il particolare del magnete

genere un atomo (od una molecola) che possiedono un momento angolare intrinseco, hanno anche un momento magnetico proporzionale al momento angolare

$$\vec{\mu} = a\vec{M} \tag{2.183}$$

L'energia associata ad un momento magnetico in un campo $\vec{H}$ è data da

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{H} \tag{2.184}$$

Se, come in figura, $\vec{H}$ punta in direzione z e dipende solo dalla variabile z, $H = H(z)$, su ogni atomo agisce una forza

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}(-\vec{\mu} \cdot \vec{H}) = \mu_z \vec{\nabla} H(z) = \mu_z \frac{\partial H(z)}{\partial z} \vec{k} \tag{2.185}$$

con $\vec{k}$ il versore dell'asse z. Questa forza produce una deviazione del fascio in direzione di z, a seconda del segno di μ_z. Gli atomi incidenti avranno una distribuzione causale per quanto riguarda la direzione di μ e quindi ci si aspetta che il fascio si allarghi lungo l'asse z. Si osserva invece che il fascio si separa in due fasci distinti di uguale intensità. Questo effetto fu chiamato di quantizzazione spaziale. L'interpretazione è appunto la quantizzazione del momento angolare intrinseco (che in genere viene chiamato spin e si indica con $\vec{S}$). Come vedremo in seguito, il fatto che il fascio si separa in due sole componenti, porta alla conclusione che l'atomo di argento deve avere componenti di spin lungo l'asse z, $S_z^{\pm}$ date da

$$S_z^{\pm} = \pm \frac{1}{2} \hbar \tag{2.186}$$

Questa è una ulteriore novità perchè nell'atomo di Bohr il momento angolare assume valori che sono multipli interi di $\hbar$. In ogni caso quello che qui ci interessa è che tramite l'esperimento di Stern e Gerlach si può mostrare che lo spin sta all'atomo di argento (o meglio ad un elettrone perchè si può mostrare che il momento angolare è in questo caso dovuto ad un singolo elettrone, mentre il momento angolare risultante da tutti gli altri elettroni è nullo) come la polarizzazione sta al fotone. Infatti, mettiamo due apparati di Stern e Gerlach identici in serie, e blocchiamo uno dei fasci in uscita, per esempio quello corrispondente a S_z^-. L'altro fascio, viene ulteriormente deviato dal secondo apparato, ma viene lasciato inalterato in intensità. Se invece orientiamo il secondo apparato lungo l'asse x, il fascio S_z^+ si separa ulteriormente in due fasci di uguale intensità $S_x^{\pm}$. L'apparato di Stern e Gerlach agisce in modo analogo al polarizzatore nel caso della luce. Dopo il primo apparato lo spin è lungo l'asse z, questo stato si può rappresentare come una combinazione lineare di due stati corrispondenti alle due componenti $S_x^{\pm}$. In questo caso le due intensità risultano la metà delle intensità iniziali. Infatti in uno spazio a due dimensioni se si assegna un vettore $(1, 0)$ allo spin lungo l'asse x ed un vettore $(0, 1)$ allo spin lungo l'asse $-x$, risulta che lo spin lungo l'asse z può essere descritto da $(1, 1)/\sqrt{2}$, dove il fattore $\sqrt{2}$ è richiesto per conservare la normalizzazione dei vettori. Questo vettore (lo stato di spin lungo l'asse z) viene analizzato dall'apparato di Stern e Gerlach diretto lungo l'asse x e proiettato nei due fasci con ampiezza di probabilità $1/\sqrt{2}$ per ogni fascio. La probabilità di trovare lo spin lungo x o $-x$ è allora $1/2$. Vediamo anche in questo caso come la descrizione dello stato del sistema in termini di vettori risulti

particolarmente conveniente. Osseviamo infine che l'apparato di misura agisce sullo spazio vettoriale come un operatore lineare sullo spazio vettoriale (cioè come una matrice), dato che prende il vettore iniziale e lo proietta su un ulteriore vettore.

Capitolo 3

L'esperimento di interferenza di Young

L'esperimento che maggiormente mette in risalto gli aspetti più fondamentali della meccanica quantistica è **l'esperimento di interferenza di Young**, o **esperimento della doppia fenditura** illustrato in Figura 3.1.

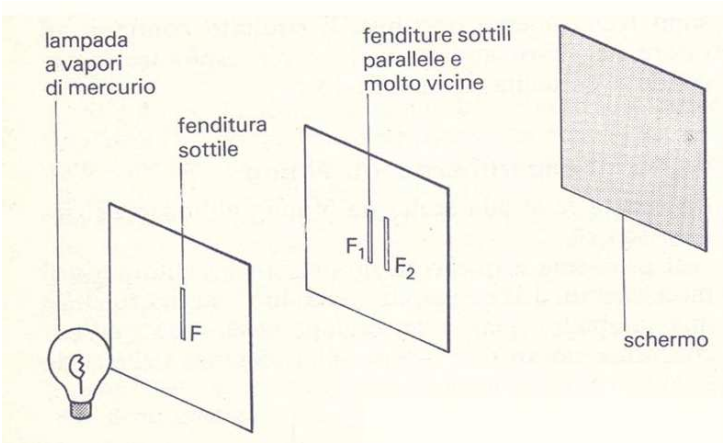


Figura 3.1: *Schema del dispositivo per l'esperimento di Young.*

In questo esperimento, un raggio luminoso viene scisso in due fasci per effetto delle due fenditure F_1 e F_2 producendo una figura di interferenza sullo schermo. Le frange di interferenza sono dovute ai diversi cammini percorsi dai due raggi che possono arrivare in fase o in opposizione di fase sullo schermo, producendo dei minimi o dei massimi di intensità luminosa, come mostrato in Figura 3.2. Tutto questo è perfettamente spiegabile nell'ambito della teoria ondulatoria della luce. Supponiamo adesso di analizzare al microscopio vari punti sullo schermo.

Sulla base dell'ipotesi ondulatoria della luce ci aspetteremmo di osservare delle distribuzioni uniformi, come mostrato nella parte sinistra di Figura 3.3. Ciò che

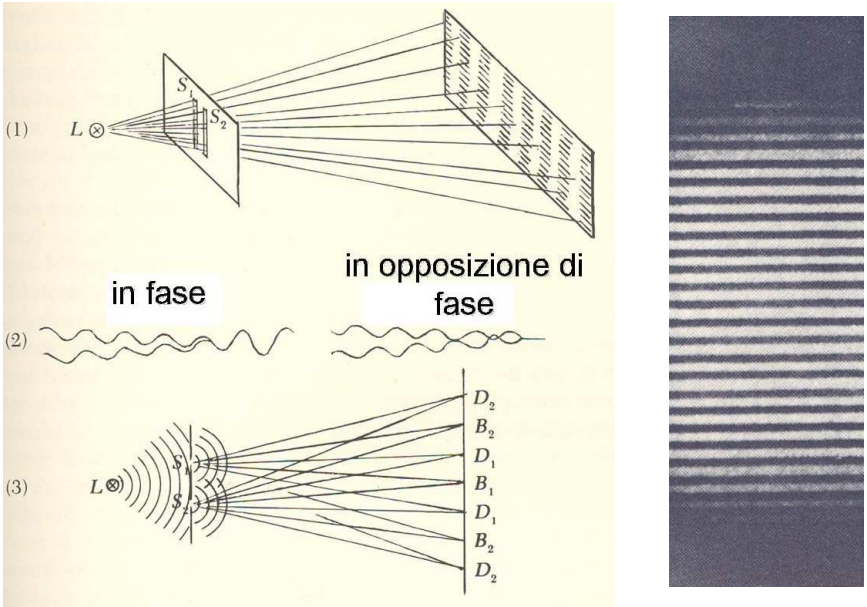


Figura 3.2: *L'esperimento della doppia fenditura di Young dimostra l'interferenza della luce. Nel grafico (1) è mostrato lo schema dell'esperimento. Nella parte (2) viene mostrato l'effetto dell'interferenza costruttiva o distruttiva di due onde elettromagnetiche. In (3) viene mostrata la costruzione delle frange di interferenza sullo schermo di cui è dato il dettaglio nella parte destra della figura*

invece viene osservato è rappresentato nella parte destra di Figura 3.3. Si vede un insieme di punti più o meno fitto a seconda della regione di intensità selezionata. Questo risultato è invece in accordo con la teoria corpuscolare della luce, cioè con l'ipotesi dei quanti o dei fotoni, per la quale l'assorbimento avviene per quantità discrete di energia. Una ulteriore osservazione si può fare confrontando tra loro punti situati nella stessa frangia di interferenza tramite un' analisi microscopica. Il risultato è riportato in Figura 3.4. Come si vede il numero di punti osservati è mediamente lo stesso nei vari casi, ma la distribuzione è diversa e apparentemente casuale. D'altronde ci si rende immediatamente conto che l'ipotesi corpuscolare cade subito in gravi difficoltà. Questo si può capire effettuando l'esperimento in tre condizioni diverse, quali quelle illustrate in Figura 3.5. Nel caso a) si chiude la fenditura F_2 e si osserva una distribuzione continua di intensità con un massimo in F_1, come mostrato in Figura 3.5. Questo è esattamente ciò che ci si attende dal punto di vista corpuscolare. Analogamente, se chiudiamo F_1 si trova la distribuzione simmetrica, centrata in F_2. Se invece apriamo entrambe le fenditure, come sappiamo non si ottiene la curva $a+b$ di Figura 3.5, cioè la somma delle due curve precedenti, ma invece si trova la figura di interferenza. Indicando con I le intensità della luce, si ha

$$I_{a+b} \neq I_a + I_b \tag{3.1}$$

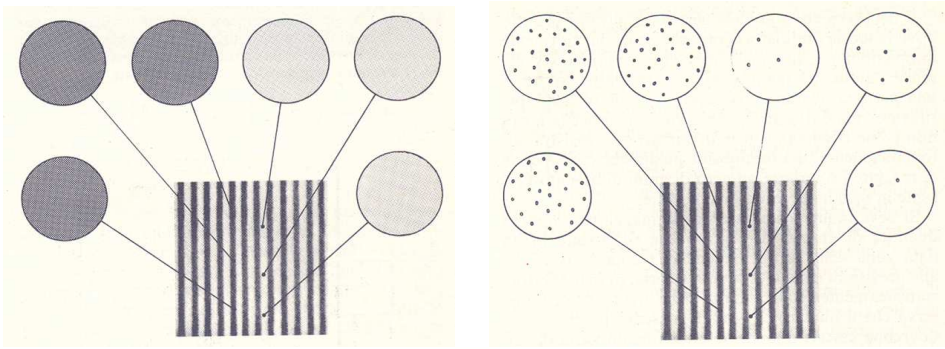


Figura 3.3: *Nella parte destra: cosa si dovrebbe osservare, in base alla teoria ondulatoria, guardando al microscopio le frange di interferenza prodotte nell'esperimento di Young. Nella parte sinistra cosa si osserva realmente al microscopio. Nei cerchi di sinistra l'osservazione di intensità massima, mentre nei cerchi di destra l'osservazione di tre zone di debole intensità*

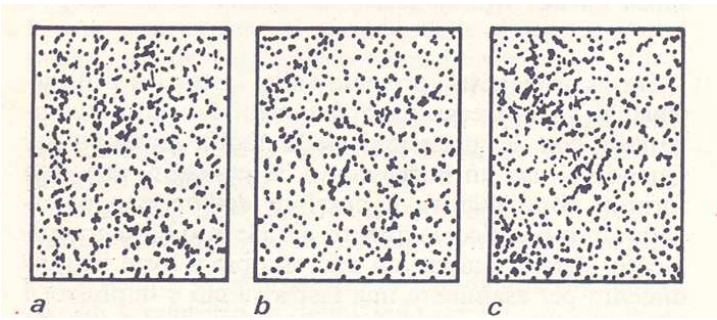


Figura 3.4: *L'analisi dettagliata di più punti situati nella stessa frangia di interferenza mostra che il numero medio di punti impressionati è lo stesso, ma cambia la loro distribuzione che appare del tutto casuale.*

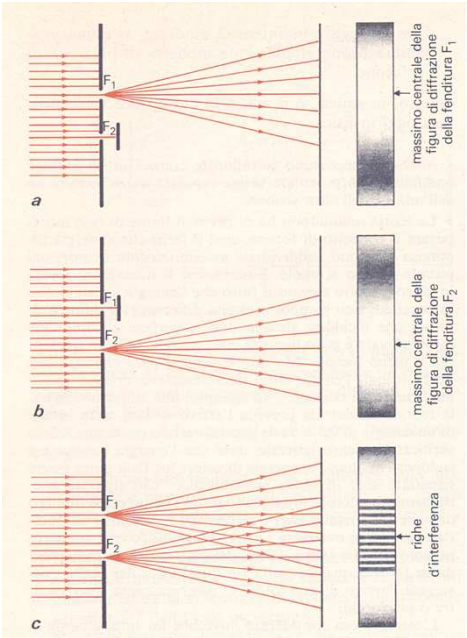
Ovviamente questo non è un problema dal punto di vista ondulatorio dato che nel caso della radiazione luminosa sappiamo che dobbiamo sommare i campi. Detta A l'ampiezza del campo si ha

$$A_{a+b} = A_a + A_b \tag{3.2}$$

e dato che l'intensità luminosa è essenzialmente il modulo quadrato del campo segue

$$|A_{ab}|^2 = |A_a|^2 + |A_b|^2 + A_a^* A_b + A_a A_b^* \neq |A_a|^2 + |A_b|^2 \tag{3.3}$$

D'altra parte abbiamo anche visto che sul piano microscopico la distribuzione dell'intensità sullo schermo non è ciò che ci si attende dall'ipotesi ondulatoria. Un passo ulteriore si può fare riducendo l'intensità della sorgente. Questo non avrebbe alcun effetto sul risultato se tutto andasse come previsto dall'ipotesi ondulatorio.



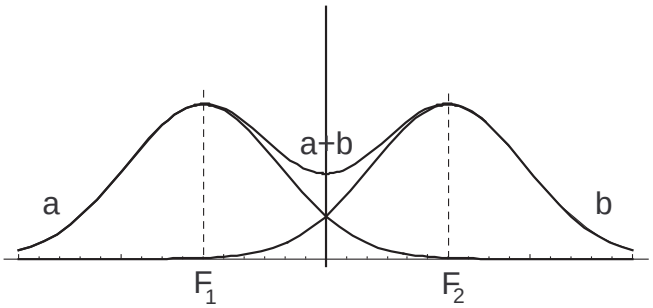


Figura 3.5: *L'esperimento di Young effettuato in tre condizioni diverse. Nel caso a) è chiusa la fenditura inferiore, non si hanno frange di interferenza e si osserva un massimo in corrispondenza della fenditura superiore. Il caso b) è identico al caso a) eccetto che si scambiano le due fenditure. Nel terzo caso le fenditure sono aperte e si osservano le frange di interferenza. Sul lato destro della figura sono riportate e le distribuzioni di intensità ottenute chiudendo la fenditura F_2, caso a), e la fenditura F_2, caso b). È anche riportata la somma delle due distribuzioni.*

Dal punto di vista corpuscolare le cose invece cambiano, dato che al limite si potrebbe far passare un solo fotone che potrebbe dare una sola immagine sullo schermo e certamente non produrre una figura di interferenza. In particolare si potrebbe cercare di capire cosa succede mandando una successione di fotoni, uno dietro l'altro. Con le tecniche odierne questo è un esperimento possibile, ma possiamo invece ottenere lo stesso risultato usando elettroni. Come sappiamo dall'esperimento di Davisson e Germer anche gli elettroni mostrano un aspetto ondulatorio. Quindi se si ripete l'esperimento di Young con elettroni ci attendiamo ancora una figura di interferenza. E questo è proprio ciò che si trova come mostrato in Figura 3.6. In questo caso possiamo ripetere varie volte l'esperimento utilizzando numeri diversi di elettroni, come illustrato in Figura 3.7. Vediamo che le frange si formano aumentando il numero di elettroni. Un risultato analogo nel caso della luce è quello di fotografie effettuate con pellicole poco sensibili (cioè con bassa densità di grani), oppure ingrandendo una determinata immagine sullo schermo di un computer. Per un numero basso di elettroni non si ha una immagine particolare, ma piuttosto una serie casuale di punti impressionati. Crescendo il numero degli elettroni i punti im-

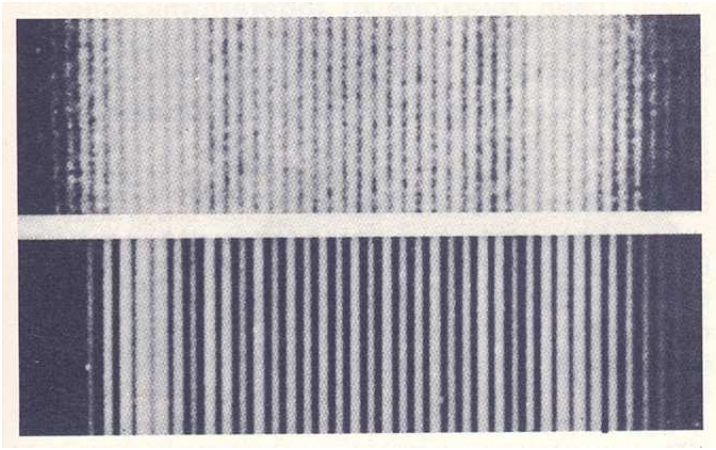


Figura 3.6: *Confronto tra le frange di interferenza ottenute nell'esperimento di Young con gli elettroni (frange superiori) e con la luce (frange inferiori).*

magine sullo schermo si infittiscono in determinate zone sino a formare le frange di interferenza. La distribuzione dei punti, aumentando la statistica, appare quindi essere pilotata da quelle che sono le leggi dell'ottica ondulatoria. Pertanto, anche usando elettroni, la loro distribuzione numerica sullo schermo con entrambe le fenditure aperte, n_{a+b}, è diversa dalla somma delle distribuzioni con una sola fenditura aperta, n_a e n_b. Da un punto di vista corpuscolare il fenomeno è chiaramente inspiegabile, dato che il fatto che un elettrone passi da F_1 non cambia a seconda che la fenditura F_2 sia aperta o chiusa.

Chiaramente l'interpretazione classica dei fenomeni non può essere mantenuta a livello microscopico. Prendendo spunto da considerazioni di questa natura Born arrivò a formulare l'attuale interpretazione probabilistica della meccanica quantistica. Abbiamo detto che la distribuzione dei punti sullo schermo appare regolata dalle leggi dell'ottica ondulatoria. Sembra allora naturale assumere che il campo elettromagnetico possa essere pensato come una ampiezza di probabilità per trovare un fotone in un certo punto. La probabilità si ottiene invece facendo il modulo quadrato. Questo spiega la distribuzione statistica dei punti sullo schermo e l'interferenza allo stesso tempo. Questo punto di vista può essere generalizzato agli elettroni e ad altre particelle, associando ad ognuna di esse una ampiezza di probabilità complessa, o funzione d'onda

$$\psi(x) \tag{3.4}$$

il cui modulo quadro fornisce la probabilità di trovare la particella nel punto x:

$$P(x) = |\psi(x)|^2 \tag{3.5}$$

Ovviamente, come il campo elettromagnetico soddisfa le equazioni di Maxwell, anche le funzioni d'onda delle varie particelle dovranno soddisfare un'equazione che è

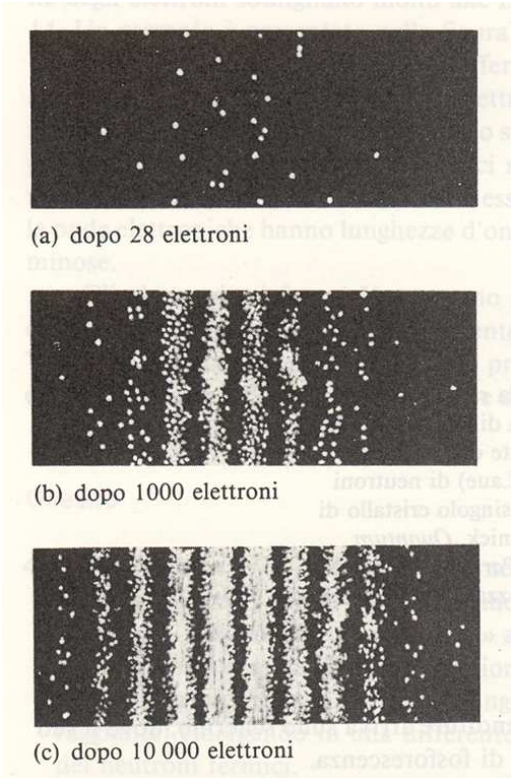


Figura 3.7: *L'esperimento di Young ripetuto usando un numero crescente di elettroni. Da una immagine informe a) ottenuta con 28 elettroni si passa alla figura di interferenza c) prodotta con 10,000 elettroni .*

quella che regola la distribuzione di probabilità. Questa equazione è l'equazione di Schrödinger che discuteremo in dettaglio nel seguito. In questa interpretazione probabilistica perde di senso il concetto di traiettoria di una particella: noi non siamo in grado di dire da dove sia passata la particella, se da F_1 o da F_2 ma possiamo dare solo la probabilità di trovarla in un certo punto dello spazio. Occorre menzionare che esiste un altro punto di vista, completamente equivalente, ed è l'idea della somma sui cammini di Feynman. In questo caso non si rinuncia all'idea di traiettoria, ma si cambiano le regole del gioco delle probabilità. Si assume cioè che siano le ampiezze di probabilità a comporsi con le regole della probabilità classica. Per esempio per due casi esclusivi, come il passaggio da F_1 o F_2, si assume che l'ampiezza di probabilità totale sia

$$\psi_a(x) + \psi_b(x) \tag{3.6}$$

dove le due ampiezze corrispondono al passaggio da F_1 o da F_2. Pertanto avremo un effetto di interferenza nella probabilità. Come detto questo punto di vista è completamente equivalente a quello di Born. Il solo problema è che la matematica associata è assolutamente non banale, e sebbene nei problemi più attuali il punto

di vista di Feynamn sia il più usato, noi affronteremo lo studio seguendo l'approccio alla Born. In ogni caso vediamo che, copiando dal campo elettromagnetico, si devono avere ampiezze di probabilità complesse che si possono sommare tra loro e che devono obbedire una equazione d'onda, che per la linearità delle ampiezze, deve essere lineare, perchè la somma di due soluzioni deve essere anch'essa una soluzione. Pertanto la struttura matematica che emerge da queste considerazioni è quella di uno spazio vettoriale complesso (spazio di Hilbert). Sebbene molte considerazioni sugli spazi di Hilbert vengano fatte nel corso di metodi matematici ho ritenuto utile riportare nel capitolo 4 una serie di definizioni e di richiami. Questo permette una rapida consultazione ed ha inoltre il vantaggio che il materiale è presentato propria nella forma utilizzata nel testo.

Capitolo 4

Richiami sugli spazi vettoriali e sui metodi operatoriali

4.1 Spazi vettoriali

Uno spazio vettoriale, V, è una collezione di oggetti (vettori), $\{\mathbf{v}_1, \cdots, \mathbf{v}_n\} \in V$ sui quali è definita una operazione di addizione ed una di moltiplicazione per quantita' scalari $\{\alpha, \beta, \gamma, \cdots\} \in F$, dove F è un campo numerico che usualmente verra' preso come il campo dei numeri reali o dei complessi a seconda della natura dello spazio vettoriale, vedi in seguito), tali che

$$\begin{aligned} &1) \quad \mathbf{v} + \mathbf{w} \in V \\ &2) \quad \alpha\mathbf{v} \in V, \text{ se } \mathbf{v} \in V, \alpha \in F \end{aligned} \tag{4.1}$$

Su F sono definite le operazioni di addizione e di prodotto ($\alpha + \beta \in F$, $\alpha\beta \in F$). Le due operazioni definite sui vettori soddisfano una serie di proprietà che si possono dividere in due classi:

Assiomi per l'addizione

$$\begin{aligned} &i) \quad \mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j = \mathbf{v}_j + \mathbf{v}_i \\ &ii) \quad \mathbf{v}_i + (\mathbf{v}_j + \mathbf{v}_k) = (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) + \mathbf{v}_k \\ &iii) \quad \exists \text{ vettore nullo}, \mathbf{0}, \quad \mathbf{v}_i + \mathbf{0} = \mathbf{0} + \mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i \\ &iv) \quad \exists \text{ unico vettore}, (-\mathbf{v}_i), \text{ tale che}, \mathbf{v}_i + (-\mathbf{v}_i) = \mathbf{0} \end{aligned} \tag{4.2}$$

Queste proprietà si sintetizzano dicendo che V è uno gruppo abeliano rispetto alla somma. In particolare, iii) e iv) mostrano che V possiede l'elemento identità (il vettore nullo) e l'inverso di ogni elemento $\mathbf{v}$ $(-\mathbf{v})$.

Assiomi per la moltiplicazione con gli scalari

$$\begin{aligned}
&i) && \alpha(\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) = \alpha\mathbf{v}_i + \alpha\mathbf{v}_j, \quad \alpha \in F,\ \mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \in V \\
&ii) && (\alpha + \beta)\mathbf{v}_i = \alpha\mathbf{v}_i + \beta\mathbf{v}_i \\
&iii) && \alpha(\beta\mathbf{v}_i) = (\alpha\beta)\mathbf{v}_i \\
&iv) && 1\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i, \quad 1 \in F
\end{aligned} \tag{4.3}$$

dove 1 e' l'identità nel campo F degli scalari, cioè $1\alpha = \alpha$.

Esempi di spazi vettoriali:

Esempio 1): Gli usuali vettori in tre dimensioni formano uno spazio vettoriale sul campo dei reali.

Esempio 2): Consideriamo le triple (a, b, c) con a, b, c elementi di F. Definendo addizione e moltiplicazione secondo le regole:

$$\begin{aligned}
&(+) && (a, b, c) + (d, e, f) = (a + d, b + e, c + f) \\
&(\,\cdot\,) && \alpha(a, b, c) = (\alpha a, \alpha b, \alpha c)
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Si verifica subito che queste triple su F formano uno spazio vettoriale. Se F coincide con i reali, lo spazio delle triple non è altro che la rappresentazione in un dato sistema di coordinate di un vettore reale tridimensionale. In questo spazio come si rappresenta il vettore nullo? Ed il vettore opposto di un vettore dato?

È interessante notare che lo spazio costituito dalle triple della forma $(a, b, 1)$ non è uno spazio vettoriale (perche?), mentre le triple della forma $(a, b, 0)$ formano uno spazio vettoriale.

Facendo uso delle definizioni si dimostrano facilmente le seguenti proprietà:

$$\begin{aligned}
&1) && 0\mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (0 \ = \ \text{identità scalare}, \ \mathbf{0} \ = \ \text{vettore nullo}) \\
&2) && \alpha\mathbf{0} = \mathbf{0} \\
&3) && (-1)\mathbf{v} = (-\mathbf{v})
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Infatti la 1) segue da:

$$0\mathbf{v} + \alpha\mathbf{v} = (0 + \alpha)\mathbf{v} = \alpha\mathbf{v} \tag{4.6}$$

Quindi $0\mathbf{v}$ coincide con il vettore nullo. Per la 2)

$$\alpha\mathbf{0} + \alpha\mathbf{v} = \alpha(\mathbf{0} + \mathbf{v}) = \alpha\mathbf{v} \tag{4.7}$$

Quindi $\alpha\mathbf{0}$ è il vettore nullo. Infine la 3) segue da:

$$(-1)\mathbf{v} + \mathbf{v} = (-1)\mathbf{v} + 1\mathbf{v} = (-1 + 1)\mathbf{v} = 0\mathbf{v} = \mathbf{0} \tag{4.8}$$

Un insieme di n vettori non nulli si dice **linearmente indipendente** se non ci sono soluzioni scalari all'equazione

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{v}_i = 0 \tag{4.9}$$

eccetto per la soluzione banale $\alpha_i = 0$. Il contenuto di questa definizione è che se n vettori sono indipendenti non si puo' scrivere uno di questi vettori come combinazione lineare degli altri. Infatti, se questo fosse il caso, si potrebbe scrivere, per esempio

$$\mathbf{v}_n = \sum_{i=1}^{n-1} \beta_i \mathbf{v}_i \tag{4.10}$$

con $\beta_i \neq 0$. Ma questa relazione significherebbe d'altro canto che gli n vettori sono linearmente dipendenti.

Si dice che **uno spazio vettoriale è n-dimensionale, se ammette al più n vettori linearmente indipendenti**. Denoteremo uno spazio vettoriale n-dimensionale su F con il simbolo $V^n(F)$. Su tale spazio vale il seguente:

Teorema: *Dati n vettori linearmente indipendenti $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \cdots, \mathbf{v}_n)$, ogni altro vettore $\mathbf{v} \in V^n(F)$ può essere scritto come combinazione lineare degli n vettori.*

Il teorema è vero se possiamo trovare una relazione del tipo

$$\alpha \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i' \mathbf{v}_i = 0 \tag{4.11}$$

con alcuni degli α_i non nulli. Ma se questo non fosse vero esisterebbero $n+1$ vettori linearmente indipendenti contrariamente all'ipotesi di essere in $V^n(F)$. Quindi almeno un coefficiente tra α e gli α_i è non nullo. ma α non può essere nullo, altrimenti gli n vettori non sarebbero linearmente indipendenti. Quindi $\alpha \neq 0$ e:

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{\alpha} \sum_{i=1}^{n} \alpha_i' \mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{v}_i \tag{4.12}$$

Inoltre i coefficienti α_i sono unici. Infatti, se esistesse un'altro modo di rappresentare $\mathbf{v}$ in termini dei $\mathbf{v}_i$ con diversi coefficienti β_i avremmo

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^{n} \beta_i \mathbf{v}_i \tag{4.13}$$

da cui

$$\sum_{i=1}^{n} (\alpha_i - \beta_i) \mathbf{v}_i = 0 \tag{4.14}$$

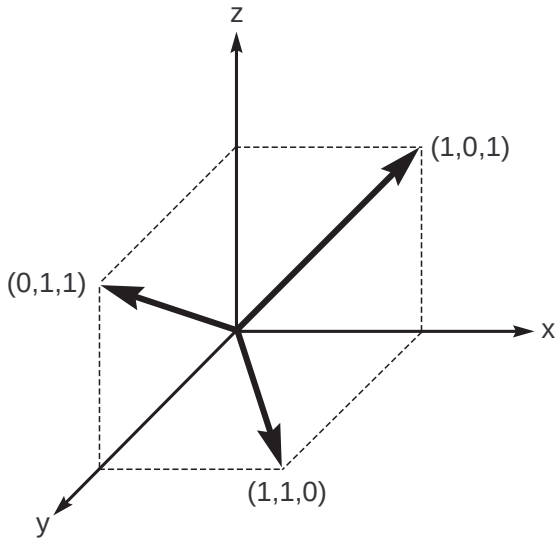


Figura 4.1: *I tre vettori dell 'esempio in un riferimento cartesiano.*

Ma dato che i $\mathbf{v}_i$ sono linearmente indipendenti si ha necessariamente $\alpha_i = \beta_i$.

Ogni insieme di n vettori linearmente indipendenti in $V^n(F)$ è chiamato una **base** in $V^n(F)$. I coefficienti dell'espansione di un generico vettore $\mathbf{v}$ in termini dei $\mathbf{v}_i$ sono chiamate le **componenti** di $\mathbf{v}$ in quella base. Si dice anche che $V^n(F)$ è sotteso da una base. Nel caso di vettori in R^3 è evidente che due vettori non paralleli sono linearmente indipendenti e che la stessa proprietà vale per tre vettori non paralleli e non sullo stesso piano. Vedremo più avanti che questo spazio altro non è che $V^3(R)$. Notiamo che il vettore nullo non può essere contenuto in un insieme di vettori linearmente indipendenti. Infatti se consideriamo un insieme di tali vettori con il vettore nullo incluso, $(\mathbf{v}_1.\mathbf{v}_2, \cdots, \mathbf{v}_n, \mathbf{0})$, questi vettori non sono indipendenti perché, per esempio, $\mathbf{0} = \mathbf{v} - \mathbf{v}$.

Esempio: Dimostrare che i vettori $\{(1,1,0),(1,0,1),(0,1,1)\}$ rappresentati in Fig. 4.1 sono linearmente indipendenti. Basta vedere se una combinazione lineare dei tre vettori con coefficienti non tutti nulli può o meno dare il vettore nullo, $(0,0,0)$. Consideriamo

$$\alpha(1,1,0) + \beta(1,0,1) + \gamma(0,1,1) = (0,0,0) \tag{4.15}$$

Questo dà luogo a tre equazioni omogenee nei coefficienti α, β, γ

$$\begin{aligned} \alpha + \beta &= 0 \\ \alpha + \gamma &= 0 \\ \beta + \gamma &= 0 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Si verifica che il determinante del sistema è diverso da zero (vale -2) e quindi il sistema ammette l'unica soluzione $\alpha = \beta = \gamma = 0$, ed i tre vettori sono linearmente

indipendenti.

È opportuno osservare che gli assiomi che definiscono uno spazio vettoriale permettono di sviluppare rapidamente il calcolo vettoriale. Consideriamo due vettori in $V^3(R)$ espressi una data base $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3)$:

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \alpha_1\mathbf{v}_1 + \alpha_2\mathbf{v}_2 + \alpha_3\mathbf{v}_3 \\ \mathbf{v}' &= \beta_1\mathbf{v}_1 + \beta_2\mathbf{v}_2 + \beta_3\mathbf{v}_3 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Ovviamente i due vettori si possono sommare con la regola del parallelogrammo, ma usando gli assiomi si vede subito che si può fare la somma per componenti

$$\begin{aligned} \mathbf{v} + \mathbf{v}' &= (\alpha_1\mathbf{v}_1 + \alpha_2\mathbf{v}_2 + \alpha_3\mathbf{v}_3) + (\beta_1\mathbf{v}_1 + \beta_2\mathbf{v}_2 + \beta_3\mathbf{v}_3) = \\ &= (\alpha_1 + \beta_1)\mathbf{v}_1 + (\alpha_2 + \beta_2)\mathbf{v}_2 + (\alpha_3 + \beta_3)\mathbf{v}_3 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Quindi le componenti del vettore somma sono la somma delle componenti dei due vettori. Analogamente

$$\alpha\mathbf{v} = \alpha(\alpha_1\mathbf{v}_1 + \alpha_2\mathbf{v}_2 + \alpha_3\mathbf{v}_3) = (\alpha\alpha_1)\mathbf{v}_1 + (\alpha\alpha_2)\mathbf{v}_2 + (\alpha\alpha_3)\mathbf{v}_3 \tag{4.19}$$

Quindi le componenti di $\alpha\mathbf{v}$ sono il prodotto delle componenti di $\mathbf{v}$ per α. Le due regole precedenti si estendono immediatamente a $V^n(F)$. Il punto importante è che assegnata una base un generico vettore in $V^n(F)$ si rappresenta in maniera univoca in termini delle n-uple delle sue componenti

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i\mathbf{v}_i \Rightarrow \mathbf{v} = (\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n) \tag{4.20}$$

4.2 Spazi vettoriali con prodotto interno

Un prodotto interno in uno spazio vettoriale associa a due vettori di V uno scalare di F. Cioè è un mapping bilineare $V \times V \to F$ che soddisfa ai seguenti assiomi:

$$\begin{aligned} &i) \quad \langle\mathbf{v}|\mathbf{v}\rangle \geq 0 \qquad (= 0 \text{ se e solo se } \mathbf{v} = 0) \\ &ii) \quad \langle\mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle = \langle\mathbf{v}_j|\mathbf{v}_i\rangle^* \\ &iii) \quad \langle\mathbf{v}_i|\alpha\mathbf{v}_j + \beta\mathbf{v}_k\rangle = \alpha\langle\mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle + \beta\langle\mathbf{v}_i|\mathbf{v}_k\rangle \end{aligned} \tag{4.21}$$

L'operazione * qui introdotta è la coniugazione complessa se $F = \boldsymbol{C}$ il campo dei complessi. È invece l'operazione identità nel caso dei reali. Noi lavoreremo quasi sempre nel campo complesso. La proprietà ii) dice che il prodotto interno (o prodotto scalare) è **simmetrico** sui reali, mentre si dice **hermitiano** per il caso complesso. La proprietà *iii*) esprime la linearità del prodotto interno rispetto al secondo vettore, mentre rispetto al primo è **antilineare**. Infatti

$$\langle\alpha\mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle = \langle\mathbf{v}_j|\alpha\mathbf{v}_i\rangle^* = (\alpha\langle\mathbf{v}_j|\mathbf{v}_i\rangle)^* = \alpha^*\langle\mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle \tag{4.22}$$

Uno spazio vettoriale sul quale sia definito un prodotto interno si chiama **spazio vettoriale con prodotto interno**. In un tale spazio si può definire la **norma** di un vettore:

$$|\mathbf{v}| = \sqrt{\langle \mathbf{v}|\mathbf{v}\rangle} \tag{4.23}$$

Un vettore si dice **normalizzato** o **vettore unitario** se ha norma pari ad uno. Due vettori si dicono **ortogonali** se il loro prodotto scalare è nullo

$$\langle \mathbf{v}|\mathbf{w}\rangle = 0 \Leftrightarrow \mathbf{v}\perp\mathbf{w} \tag{4.24}$$

Un insieme di vettori $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \cdots, \mathbf{e}_n)$ è detto **ortonormale** se

$$\langle \mathbf{e}_i|\mathbf{e}_j\rangle = \delta_{ij} \tag{4.25}$$

dove δ_{ij} è la delta di Kronecker, definita da

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \tag{4.26}$$

L'usuale prodotto scalare tra vettori in R^3 soddisfa tutti gli assiomi.

Se si assegna una base si può calcolare facilmente il prodotto scalare. Consideriamo due vettori in $V^3(\boldsymbol{C})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \alpha_1\mathbf{v}_1 + \alpha_2\mathbf{v}_2 + \alpha_3\mathbf{v}_3 \\ \mathbf{v}' &= \beta_1\mathbf{v}_1 + \beta_2\mathbf{v}_2 + \beta_3\mathbf{v}_3 \end{aligned} \tag{4.27}$$

Usando gli assiomi

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}|\mathbf{v}'\rangle &= \langle \mathbf{v}|\beta_1\mathbf{v}_1 + \beta_2\mathbf{v}_2 + \beta_3\mathbf{v}_3\rangle = \\ &= \beta_1\langle \mathbf{v}|\mathbf{v}_1\rangle + \beta_2\langle \mathbf{v}|\mathbf{v}_2\rangle + \beta_3\langle \mathbf{v}|\mathbf{v}_3\rangle = \sum_{i,j=1}^{3} \alpha_i^*\beta_j\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle \end{aligned} \tag{4.28}$$

Pertanto il risultato dipende dalle componenti nella base scelta e dalle quantità $\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle$. Nel caso di una base ortonormale si ha immediatamente

$$\langle \mathbf{v}|\mathbf{v}'\rangle = \sum_{i=1}^{3} \alpha_i^*\beta_i \tag{4.29}$$

Notiamo che nel caso complesso, l'operazione * che appare nell'assioma ii) è cruciale affinché valga la i).

Una proprietà importante del prodotto interno è quella che va sotto il nome di **disuguaglianza di Schwarz**:

$$|\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle|^2 \leq |\mathbf{v}_i|^2|\mathbf{v}_j|^2 \tag{4.30}$$

Nel caso particolare di vettori in R^3 questa equivale a:

$$|\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle|^2 = |\mathbf{v}_i||\mathbf{v}_j|\cos\theta_{ij} \leq |\mathbf{v}_i||\mathbf{v}_j| \Rightarrow \cos\theta_{ij} \leq 1 \tag{4.31}$$

che è banalmente soddisfatta. La dimostrazione generale è semplice. Consideriamo il vettore

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_i - \langle \mathbf{v}_j|\mathbf{v}_i\rangle \frac{\mathbf{v}_j}{|\mathbf{v}_j|^2} \tag{4.32}$$

ortogonale a $\mathbf{v}_j$ ($\langle \mathbf{v}_j|\mathbf{v}\rangle = 0$). Si ha

$$0 \leq \langle \mathbf{v}|\mathbf{v}\rangle = \langle \mathbf{v}_i - \langle \mathbf{v}_j|\mathbf{v}_i\rangle \frac{\mathbf{v}_j}{|\mathbf{v}_j|^2}|\mathbf{v}\rangle = \langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}\rangle = |\mathbf{v}_i|^2 - \langle \mathbf{v}_j|\mathbf{v}_i\rangle \frac{\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle}{|\mathbf{v}_j|^2} \tag{4.33}$$

Pertanto

$$|\mathbf{v}_i|^2|\mathbf{v}_j|^2 - |\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle|^2 \geq 0 \tag{4.34}$$

Dalla Eq. (4.33) segue che l'uguaglianza vale solo per $\mathbf{v} = 0$, cioè quando $\mathbf{v}_i \propto \mathbf{v}_j$ ossia $\mathbf{v}_i$ e $\mathbf{v}_j$ sono paralleli.

Un'altra importante disuguaglianza a cui soddisfa il prodotto interno è la **disuguaglianza triangolare**:

$$|\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j| \leq |\mathbf{v}_i| + |\mathbf{v}_j| \tag{4.35}$$

Il nome deriva dall'interpretazione geometrica illustrata in Fig. 4.2 per gli usuali vettori in R^3.

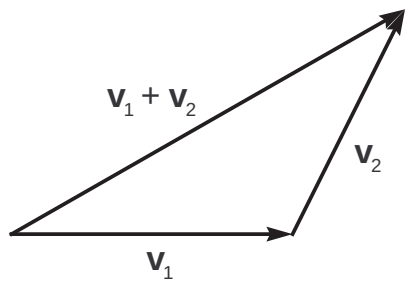


Figura 4.2: *La figura esemplifica la disuguaglianza triangolare, che per R^3 equivale all'affermazione che la somma di due lati di un triangolo è sempre maggiore del terzo lato.*

La dimostrazione è la seguente:

$$|\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j|^2 = \langle \mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j|\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j\rangle = |\mathbf{v}_i|^2 + |\mathbf{v}_j|^2 + 2Re\,\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle \tag{4.36}$$

Se si considera un numero complesso $z = a + ib$ segue che

$$a = Re\,z \leq |z| = \sqrt{a^2 + b^2} \tag{4.37}$$

Pertanto

$$|\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j|^2 \leq |\mathbf{v}_i|^2 + |\mathbf{v}_j|^2 + 2|\langle \mathbf{v}_i|\mathbf{v}_j\rangle| \leq |\mathbf{v}_i|^2 + |\mathbf{v}_j|^2 + 2|\mathbf{v}_i||\mathbf{v}_j| = (|\mathbf{v}_i| + |\mathbf{v}_j|)^2 \tag{4.38}$$

dove abbiamo fatto uso della disuguaglianza di Schwarz. Segue dunque la disuguaglianza (4.35).

4.3 La notazione di Dirac

Dirac ha introdotto una notazione particolarmente felice per la descrizione di uno spazio vettoriale. Abbiamo già osservato che un vettore è completamente specificato assegnando le sue componenti rispetto a una base fissata. Per esempio, scegliendo una base ortonormale

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{e}_i v_i \tag{4.39}$$

tutte le operazioni sui vettori si riportano ad operazioni sulle componenti v_i. Pertanto esiste una corrispondenza biunivoca tra il vettore $\mathbf{v}$ e la n-upla delle sue componenti in una data base

$$\mathbf{v} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n \end{pmatrix} \tag{4.40}$$

In questa base ortonormale il prodotto interno si può scrivere nella seguente forma:

$$\langle \mathbf{v} | \mathbf{v}' \rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i^* v_i' = \begin{pmatrix} v_1^* & \cdots & v_n^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1' \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n' \end{pmatrix} \tag{4.41}$$

dove abbiamo associato al vettore $\mathbf{v}$ la n-upla $\begin{pmatrix} v_1^* & \cdots & v_n^* \end{pmatrix}$. Chiaramente un vettore può essere rappresentato da una riga o da una colonna. L'elemento decisivo che fissa la rappresentazione è la posizione in cui compare il vettore nel prodotto interno. Questo vale all'interno della rappresentazione considerata. Se però vogliamo introdurre un modo di esprimere in forma più astratta il prodotto interno tra due vettori, è conveniente introdurre la notazione di Dirac. In questa notazione si introducono due simboli distinti corrispondenti a queste due rappresentazioni. Precisamente si introducono i **ket** che corrispondono ai vettori colonna, cioè

$$|v\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} v_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n \end{pmatrix} \tag{4.42}$$

e i **bra** che corrispondono ai vettori riga:

$$\langle v| \Leftrightarrow \begin{pmatrix} v_1^* & \cdots & v_n^* \end{pmatrix} \tag{4.43}$$

I nomi bra e ket originano dal fatto che mettendo assieme i due vettori si ottiene un bracket, cioè una parentesi che associa alla coppia il prodotto interno[1]:

$$\langle v||v'\rangle \equiv \langle \mathbf{v}|\mathbf{v}'\rangle \tag{4.44}$$

La rappresentazione che associa il bra al vettore $\mathbf{v}$ è anche detta duale di quella che ne associa il ket. Notiamo che in notazione matriciale la rappresentazione duale è ottenuta tramite le operazioni di trasposizione del vettore colonna e di coniugazione complessa. L'insieme di queste due operazioni costituisce l' **aggiunto**. Questa operazione in forma astratta fa passare dai ket ai bra e viceversa

$$\langle v| = |v\rangle^\dagger \tag{4.45}$$

Si richiede anche che

$$(|v\rangle^\dagger)^\dagger = |v\rangle \tag{4.46}$$

Nella base (4.39) i vettori base hanno la rappresentazione:

$$|e_i\rangle \equiv |i\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \text{ iesimo posto} \tag{4.47}$$

Ovviamente ogni ket si scrive in questa base come

$$|v\rangle = \sum_i v_i|i\rangle \tag{4.48}$$

mentre i bra

$$\langle v| = \sum_i v_i^*\langle i| \tag{4.49}$$

Ogni equazione che vale per i ket può essere trasformata in una equazione per i bra, semplicemente prendendo l'aggiunto. Per esempio, consideriamo l'aggiunto di $\alpha|v\rangle$:

$$\alpha|v\rangle \Leftrightarrow \alpha \begin{pmatrix} v_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha v_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \alpha v_n \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha^* v_1^* & \cdots & \alpha^* v_n^* \end{pmatrix} \Leftrightarrow \alpha^*\langle v| \tag{4.50}$$

[1]Da ora in avanti elimineremo la notazione in grassetto per i vettori all'interno dei bra e dei ket, cioè $|\mathbf{v}\rangle \equiv |v\rangle$

Vediamo dunque che

$$(\alpha|v\rangle)^\dagger = \alpha^*\langle v| \tag{4.51}$$

Inoltre si ha anche

$$\alpha|v\rangle = |\alpha v\rangle \tag{4.52}$$

e quindi

$$(|\alpha v\rangle)^\dagger = \langle \alpha v| = \alpha^*\langle v| \tag{4.53}$$

Quindi una equazione del tipo

$$\alpha|v\rangle = \beta|v'\rangle + \gamma|v''\rangle \tag{4.54}$$

implica

$$\alpha^*\langle v| = \beta^*\langle v'| + \gamma^*\langle v''| \tag{4.55}$$

Ripetiamo ancora che facendo il bracket di un bra con un ket (cioè prendendo il prodotto interno di un vettore con un altro) si ha

$$\langle v|v'\rangle = \begin{pmatrix} v_1^* & \cdots & v_n^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1' \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n' \end{pmatrix} = \sum_i v_i^* v_i' \tag{4.56}$$

L'ortonormalità dei vettori di base si scrive nella forma

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij} \tag{4.57}$$

Se un ket ha la decomposizione

$$|v\rangle = \sum_i v_i|i\rangle \tag{4.58}$$

le sue componenti si calcolano prendendone il prodotto interno con i vettori di base:

$$\langle j|v\rangle = \sum_i v_i\langle j|i\rangle = \sum_i v_i\delta_{ij} = v_j \tag{4.59}$$

Segue l'espressione

$$|v\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|v\rangle \tag{4.60}$$

Analogamente seguono le relazioni

$$\begin{aligned} \langle v| &= \sum_i \langle i|v_i^* \\ \langle v|j\rangle &= \sum_i \langle i|j\rangle v_i^* = v_j^* \\ \langle v| &= \sum_i \langle v|i\rangle\langle i| \end{aligned} \tag{4.61}$$

L'ultima equazione si poteva anche ottenere prendendo l'aggiunta della (4.60)

$$\langle v| = \sum_i \langle i|v\rangle^* \langle i| = \sum_i \langle v|i\rangle \langle i| \tag{4.62}$$

Quindi, nel prendere l'aggiunta di una espressione, occorre invertire i bra ed i ket anche quando si abbia un prodotto interno.

Vogliamo ora mostrare come sia possibile, dati n vettori linearmente indipendenti, costruire un set di vettori ortonormali (procedimento di Gram-Schmidt). Iniziamo definendo n vettori ortogonali dal set dato $(|v_1\rangle, \cdots, |v_n\rangle)$. Poniamo

$$\begin{aligned} |1'\rangle &= |v_1\rangle \\ |2'\rangle &= |v_2\rangle - \frac{|1'\rangle\langle 1'|v_2\rangle}{\langle 1'|1'\rangle} \end{aligned} \tag{4.63}$$

Il ket $|2'\rangle$ è costruito sottraendo da $|v_2\rangle$ la sua proiezione lungo $|1'\rangle$. Questo lo rende ortogonale a $|1'\rangle$ come si verifica immediatamente. Scegliamo poi

$$|3'\rangle = |v_3\rangle - \frac{|1'\rangle\langle 1'|v_3\rangle}{\langle 1'|1'\rangle} - \frac{|2'\rangle\langle 2'|v_3\rangle}{\langle 2'|2'\rangle} \tag{4.64}$$

Data l'ortogonalità di $|1'\rangle$ e $|2'\rangle$ segue immediatamente

$$\langle 1'|3'\rangle = \langle 2'|3'\rangle = 0 \tag{4.65}$$

A questo punto è evidente che il set di vettori ortogonali si costruisce iterativamente sottraendo al vettore $|v_k\rangle$ le sue proiezioni lungo i $k-1$ vettori ortogonali costruiti precedentemente

$$|k'\rangle = |v_k\rangle - \sum_{i'=1}^{k-1} \frac{|i'\rangle\langle i'|v_k\rangle}{\langle i'|i'\rangle}, \quad k = 2, \cdots, n \tag{4.66}$$

A questo punto la base ortonormale si ottiene normalizzando ogni ket $|i'\rangle$

$$|i\rangle = \frac{|i'\rangle}{|i'|} = \frac{|i'\rangle}{\sqrt{\langle i'|i'\rangle}} \tag{4.67}$$

L'indipendenza lineare degli n vettori iniziali è qui usata in modo implicito. Infatti se fossero linearmente dipendenti la costruzione precedente si potrebbe arrestare prima di arrivare al vettore $|n'\rangle$.

Esercizio: dati i tre vettori

$$|v_1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |v_2\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad |v_3\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 5 \end{pmatrix} \tag{4.68}$$

utilizzare il procedimento di Gram-Schmidt per trovare i tre vettori ortonormali

$$|1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad |3\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.69}$$

Un importante teorema sugli spazi vettoriali è il seguente

Teorema: *Il numero massimo di vettori ortogonali in uno spazio vettoriale è uguale al numero massimo di vettori linearmente indipendenti.*

Per dimostrarlo premettiamo il seguente **lemma**: *Un set di vettori mutuamente ortogonali è linearmente indipendente.* Infatti se esistesse una relazione:

$$0 = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i |v_i\rangle \tag{4.70}$$

tra n vettori ortogonali, seguirebbe

$$0 = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \langle v_k | v_i \rangle = \alpha_k |v_k|^2 \Rightarrow \alpha_k = 0 \, \forall \, k \tag{4.71}$$

Consideriamo ora uno spazio $V^n(F)$, che quindi conterrà n vettori linearmente indipendenti. Il numero di vettori ortogonali non può essere superiore ad n, altrimenti, dovendo essere linearmente indipendenti, contraddiremmo l'ipotesi di esser in $V^n(F)$. D'altra parte usando il procedimento di Gram-Schmidt, dagli n vettori linearmente indipendenti possiamo costruire n vettori mutuamente ortogonali e quindi il teorema segue.

4.4 Sottospazi vettoriali

Un sottospazio di uno spazio vettoriale, che sia anch'esso uno spazio vettoriale, è detto un **sottospazio vettoriale**. Per esempio in $V^3(R)$ i seguenti sono sottospazi vettoriali:
1) - I vettori lungo un asse, V_x^1
2) - I vettori in un piano, V_{xy}^2
Evidentemente un sottospazio vettoriale deve contenere il vettore nullo e i vettori opposti di ogni vettore. Per esempio, i vettori lungo l'asse positivo delle x non formano un sottospazio vettoriale.

Dati due sottospazi vettoriali V^i e V^j, possiamo definire un terzo sottospazio vettoriale, detto **somma diretta**, $V^i \oplus V^j$ prendendo tutti gli elementi di V^i, quelli di V^j e le loro combinazioni lineari (per avere la proprietá di chiusura rispetto all'addizione). Se per esempio considerassimo V_x^1 e V_y^1 e prendessimo solo i vettori nei due sottospazi, avremmo solo i vettori lungo x e quelli lungo y, ma questo non sarebbe uno spazio vettoriale, dato che combinando due tali vettori si ottiene un generico vettore nel piano xy. Invece la somma diretta precedentemente definita da proprio $V_x^1 \oplus V_y^1 = V_{xy}^2$.

4.5 Operatori lineari

Un operatore A è una istruzione che trasforma un vettore in un altro vettore. Cioè A è un mapping dello spazio vettoriale V in sé:

$$A: \quad V \to V \tag{4.72}$$

L'azione di A sui vettori si rappresenta nel seguente modo

$$|v'\rangle = A|v\rangle \tag{4.73}$$

Dato che stiamo considerando spazi vettoriali gli unici operatori che hanno senso, cioè che trasformano lo spazio vettoriale in un altro spazio vettoriale sono quelli che ne preservano la struttura lineare. Gli operatori con questa proprietà sono detti **operatori lineari**. Più precisamente un operatore è lineare se soddisfa la seguente proprietà:

$$A(\alpha|v\rangle + \beta|w\rangle) = \alpha A|v\rangle + \beta A|w\rangle \tag{4.74}$$

Un operatore A può agire anche sui bra:

$$(\langle v|\alpha + \langle w|\beta)A = \langle v|A\alpha + \langle w|A\beta \tag{4.75}$$

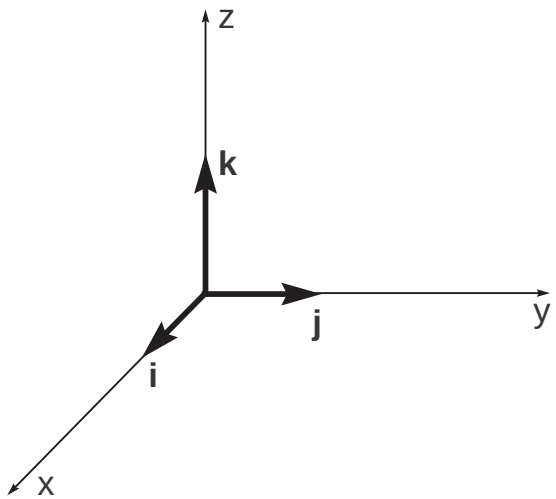


Figura 4.3: *I tre vettori unitari* $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ *in* R^3.

Un esempio molto semplice di operatore è l'operatore **identità** che trasforma ogni vettore in se stesso

$$I|v\rangle = |v\rangle, \quad \forall |v\rangle \in V \tag{4.76}$$

Un esempio un pò più complesso è quello di un operatore di rotazione di $\pi/2$ attorno all'asse delle x in R^3 (vedi Fig. 4.3). La sua azione sui singoli versori è:

$$\begin{aligned} R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)\mathbf{i} &= \mathbf{i} \\ R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)\mathbf{j} &= \mathbf{k} \\ R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)\mathbf{k} &= -\mathbf{j} \end{aligned} \tag{4.77}$$

ed è evidentemente un operatore lineare, per es.

$$R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)(\mathbf{j}+\mathbf{k}) = R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)\mathbf{j} + R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)\mathbf{k} = \mathbf{k}-\mathbf{j} \tag{4.78}$$

Un operatore lineare è completamente noto una volta che ne sia data l'azione sui vettori di base. Infatti se

$$A|i\rangle = |i'\rangle \tag{4.79}$$

l'azione su un generico vettore segue per linearità

$$A|v\rangle = A\sum_i v_i|i\rangle = \sum_i v_i|i'\rangle \tag{4.80}$$

Nell'esempio precedente, un generico vettore in R^3 è dato da

$$\mathbf{v} = v_1\mathbf{i} + v_2\mathbf{j} + v_3\mathbf{k} \tag{4.81}$$

da cui

$$R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)\mathbf{v} = v_1\mathbf{i} + v_2\mathbf{k} - v_3\mathbf{j} \tag{4.82}$$

Si può definire un'algebra[2] di operatori, introducendo il prodotto e la somma di due operatori tramite le relazioni:

$$\begin{aligned} i) \qquad & (A_1A_2)|v\rangle = A_1(A_2|v\rangle) \\ ii) \qquad & (A_1+A_2)|v\rangle = A_1|v\rangle + A_2|v\rangle \end{aligned} \tag{4.83}$$

nonché il prodotto di uno scalare per un operatore

$$iii) \qquad (\alpha A)|v\rangle = \alpha(A|v\rangle) \tag{4.84}$$

È importante osservare che il prodotto di due operatori in genere non è commutativo, cioè

$$A_1A_2 \neq A_2A_1 \tag{4.85}$$

Il grado di non commutatività è definito in termini di una quantità detta commutatore

$$[A_1, A_2] = A_1A_2 - A_2A_1 \tag{4.86}$$

[2]Un'algebra è uno spazio vettoriale, V, nel quale sia definito il prodotto di due vettori, come un mapping bilineare $V \times V \to V$

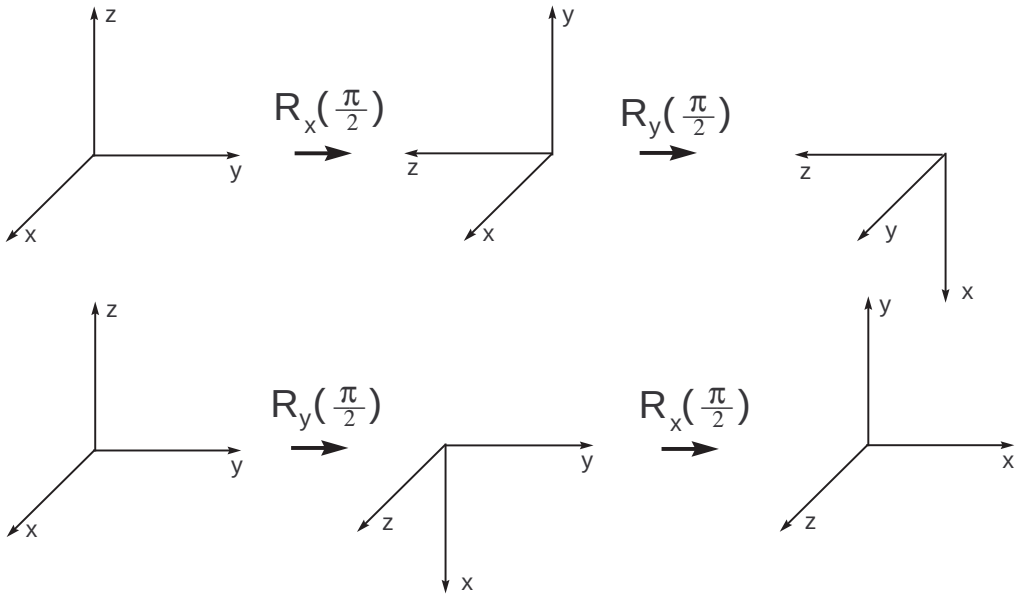


Figura 4.4: *L'applicazione di $R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)$ e di $R_y\left(\frac{\pi}{2}\right)$ nei due ordini possibili non dà luogo all'identico risultato. Notare che tutte le rotazioni sono riferite agli assi originari*

Come esempio di due operatori che non commutano consideriamo le rotazioni attorno all'asse x ed all'asse y entrambe di $\pi/2$, come illustrato in Fig. 4.4.

Due proprietà molto utili del commutatore, che si verificano immediatamente usando la definizione, sono le seguenti:

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C, \qquad [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \tag{4.87}$$

Per esempio:

$$A[B, C] + [A, C]B = A(BC - CB) + (AC - CA)B = [AB, C] \tag{4.88}$$

Se esiste, l'inverso di un operatore A si scrive A^{-1} ed è definito da

$$AA^{-1} = A^{-1}A = I \tag{4.89}$$

con I l'operatore identità. Nel caso di $R_x(\pi/2)$ si verifica subito che l'operatore inverso è $R_x(-\pi/2)$. L'inverso del prodotto di due operatore è uguale al prodotto degli inversi, cioè

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \tag{4.90}$$

Infatti:

$$AB(B^{-1}A^{-1}) = (B^{-1}A^{-1})AB = I \tag{4.91}$$

4.6 Elementi di matrice di un operatore lineare

Abbiamo visto che un vettore in una data base corrisponde ad una ennupla di numeri, le sue componenti in quella base. Analogamente, in una data base, un operatore lineare è rappresentato da una matrice di $n \times n$ numeri, i suoi elementi di matrice. Ovviamente i valori degli elementi di matrice dipendono dalla base scelta, ma il loro uso risulta estremamente conveniente. Abbiamo già osservato che un operatore è completamente assegnato una volta che ne sia stata definita l'azione sugli elementi di una base. In particolare si possono facilmente calcolare le componenti del ket trasformato sotto l'azione dell'operatore. Se

$$|v'\rangle = A|v\rangle \tag{4.92}$$

segue

$$v'_i = \langle i|v'\rangle = \langle i|A|v\rangle = \langle i|A\sum_j v_j|j\rangle = \sum_j \langle i|A|j\rangle v_j \tag{4.93}$$

Posto

$$A_{ij} = \langle i|A|j\rangle \tag{4.94}$$

segue

$$v'_i = \sum_j A_{ij} v_j \tag{4.95}$$

Quindi l'azione dell'operatore si può valutare agendo con i suoi elementi di matrice sulle componenti del vettore iniziale. Nella data base il vettore iniziale è rappresentato da un vettore colonna e l'azione dell'operatore è semplicemente il prodotto della matrice che lo rappresenta per il vettore colonna con la consueta definizione di prodotto righe per colonne.

Esempio 1: Consideriamo ancora l'operatore di rotazione

$$R \equiv R_x\left(\frac{\pi}{2}\right) \tag{4.96}$$

Ricordando che

$$R|1\rangle = |1\rangle, \quad R|2\rangle = |3\rangle, \quad R|3\rangle = -|2\rangle \tag{4.97}$$

segue

$$R \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \langle 1|R|1\rangle & \langle 1|R|2\rangle & \langle 1|R|3\rangle \\ \langle 2|R|1\rangle & \langle 2|R|2\rangle & \langle 2|R|3\rangle \\ \langle 3|R|1\rangle & \langle 3|R|2\rangle & \langle 3|R|3\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.98}$$

Esempio 2: Consideriamo l'operatore T, rappresentato dalla matrice:

$$T \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.99}$$

La sua azione sui vettori di base è data da

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow T|1\rangle = |2\rangle \tag{4.100}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow T|2\rangle = |3\rangle \tag{4.101}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow T|3\rangle = |1\rangle \tag{4.102}$$

Quindi dall'espressione degli elementi di matrice possiamo ricostruire l'azione dell'operatore astratto sui vettori di base.

Gli elementi di matrice dell'operatore identità si calcolano immediatamente:

$$\langle i|I|j\rangle = \langle i|j\rangle = \delta_{ij} \tag{4.103}$$

Quindi l'operatore identità in una base ortonormale corrisponde alla matrice identità.

Ricordiamo che abbiamo dimostrato la relazione

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i|v\rangle \tag{4.104}$$

che può essere riscritta nella forma

$$|v\rangle = \left(\sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i| \right) |v\rangle \tag{4.105}$$

Questa relazione che l'espressione in parentesi altro non è che un operatore che applicato al ket $|v\rangle$ lo riproduce. Quindi si ha

$$I = \left(\sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i| \right) \tag{4.106}$$

È interessante considerare le quantità $|i\rangle\langle i|$ come operatori. La loro azione è data da

$$(|i\rangle\langle i|)\,|v\rangle = |i\rangle\langle i|v\rangle = v_i|i\rangle \tag{4.107}$$

Questi operatori sono definiti **proiettori**

$$P_i = |i\rangle\langle i| \tag{4.108}$$

Vediamo che

$$\sum_{i=1}^{n} P_i = I \tag{4.109}$$

Inoltre i proiettori definiscono la seguente algebra[3]

$$P_i P_j = |i\rangle\langle i|j\rangle\langle j| = \delta_{ij}|i\rangle\langle i| = \delta_{ij} P_i \tag{4.110}$$

Il contenuto fisico di questa equazione può essere capito considerando gli analizzatori di polarizzazione, che in pratica funzionano come proiettori, vedi Fig 4.5.

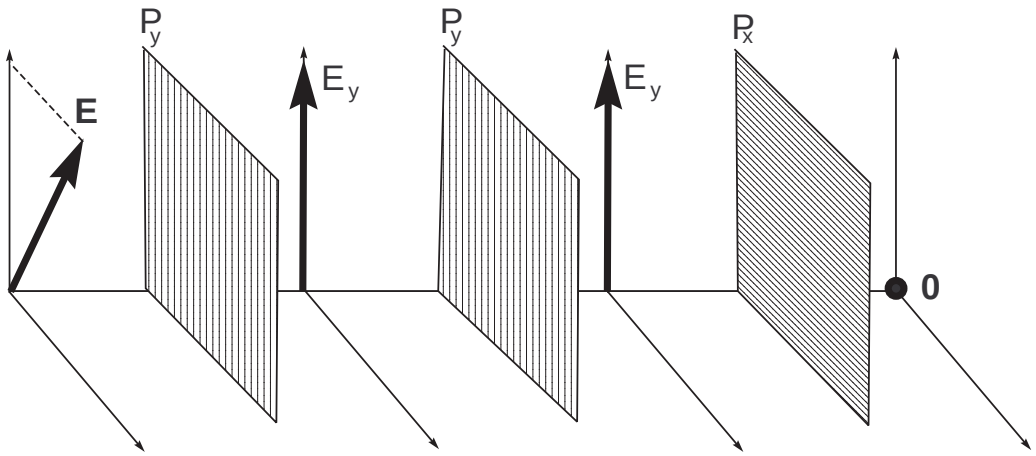


Figura 4.5: *Gli analizzatori si comportano come operatori di proiezione. Il primo analizzatore seleziona la componente y del campo. Dato che il secondo analizzatore ha lo stesso orientamento del primo, il campo passa inalterato (corrisponde a* $P_y^2 = P_y$*). Il terzo analizzatore proietta nella direzione ortogonale x e quindi il risultato è zero (corrisponde a* $P_x P_y = 0$*).*

L'azione dei proiettori sui bra si ottiene facilmente

$$\langle v|P_i = \langle v|i\rangle\langle i| = v_i^*\langle i| \tag{4.111}$$

Per calcolare gli elementi di matrice di un proiettore possiamo ricorrere alla rappresentazione dei bra e dei ket

$$P_i = |i\rangle\langle i| \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & 0 \end{pmatrix} \tag{4.112}$$

[3]La proprietà $P_i^2 = P_i$ ha il nome di idempotenza, mentre $P_i P_j = 0$ per $i \neq j$ si chiama **ortogonalità**.

o a un calcolo diretto

$$\langle j|P_i|k\rangle = \langle j|i\rangle\langle i|k\rangle = \delta_{ij}\delta_{ik} \tag{4.113}$$

che appunto ci dice che l'unico elemento diverso da zero è quello sulla riga i e sulla colonna i.

Vediamo adesso come si rappresenta il prodotto di due operatori in termini di matrici. Consideriamo l'elemento di matrice del prodotto AB

$$(AB)_{ij} = \langle i|AB|j\rangle = \langle i|AIB|j\rangle = \sum_{k=1}^{n}\langle i|A|k\rangle\langle k|A|j\rangle = \sum_{k=1}^{n} A_{ik}B_{kj} \tag{4.114}$$

Per arrivare al risultato abbiamo usato un trucco molto comune che consiste nell'inserire l'operatore identità nella formula (4.106). Vediamo che l'elemento di matrice del prodotto si ottiene facendo il prodotto righe per colonne delle due matrici che rappresentano gli operatori A e B.

Definiamo adesso l' **aggiunto** di un operatore. Partendo da:

$$A|v\rangle = |v'\rangle = |Av\rangle \tag{4.115}$$

scriviamo il bra corrispondente come

$$\langle Av| = \langle v|A^\dagger \tag{4.116}$$

Questa relazione definisce l'aggiunto di A. I suoi elementi di matrice sono:

$$(A^\dagger)_{ij} = \langle i|A^\dagger|j\rangle = \langle Ai|j\rangle = \langle j|Ai\rangle^* = \langle j|A|i\rangle^* = A^*_{ji} \tag{4.117}$$

cioè

$$(A^\dagger)_{ij} = A^*_{ji} \tag{4.118}$$

Una proprietà importante riguarda l'aggiunto del prodotto di operatori. Consideriamo

$$\langle (AB)v| = \langle v|(AB)^\dagger = \langle A(Bv)| = \langle Bv|A^\dagger = \langle v|B^\dagger A^\dagger \tag{4.119}$$

Pertanto

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \tag{4.120}$$

L'aggiunto del prodotto è uguale al prodotto degli aggiunti in ordine inverso.

Classi importanti di operatori sono gli **operatori hermitiani**

$$A^\dagger = A \tag{4.121}$$

e gli **operatori anti-hermitiani**

$$A^\dagger = -A \tag{4.122}$$

Ogni operatore può essere sempre decomposto in una parte hermitiana ed in una parte anti-hermitiana

$$A = \underbrace{\frac{1}{2}(A + A^\dagger)}_{hermitiano} + \underbrace{\frac{1}{2}(A - A^\dagger)}_{anti-hermitiano} \tag{4.123}$$

Questa decomposizione è analoga alla decomposizione dei numeri complessi in parte reale ed immaginaria.

Altri operatori importanti sono gli **operatori unitari**, tali che

$$UU^\dagger = U^\dagger U = I \tag{4.124}$$

o, in altri termini,

$$U^\dagger = U^{-1} \tag{4.125}$$

Questi operatori generalizzano i numeri complessi di modulo uno, $e^{i\theta}$. Osserviamo che il prodotto di operatori unitari è unitario. Infatti

$$(U_1U_2)^\dagger = U_2^\dagger U_1^\dagger = U_2^{-1}U_1^{-1} = (U_1U_2)^{-1} \tag{4.126}$$

Inoltre gli operatori unitari possiedono l'importante proprietà di conservare il prodotto interno. Cioè posto

$$|v_1'\rangle = U|v_1\rangle, \qquad |v_2'\rangle = U|v_2\rangle \tag{4.127}$$

si ha

$$\langle v_2'|v_1'\rangle = \langle v_2|U^\dagger U|v_1\rangle = \langle v_2|v_1\rangle \tag{4.128}$$

Gli operatori unitari, lasciando inalterata la norma di un vettore, generalizzano le rotazioni al caso complesso. Questo si può vedere anche nel seguente modo. Conideriamo la rappresentazione matriciale per U, allora:

$$U^\dagger = (U^T)^* \tag{4.129}$$

per cui se U è una matrice reale (come deve essere se i vettori sono definiti sul campo dei reali) segue

$$U^\dagger = U^{-1} \Rightarrow U^T = U^{-1} \Rightarrow U^TU = I \tag{4.130}$$

L'ultima relazione definisce una matrice ortogonale che corrisponde ad una rotazione.

È importante osservare che se pensiamo alle colonne di una matrice unitaria $n \times n$ come alle componenti di n vettori, questi formano un set ortonormale. Infatti, partendo da $U^\dagger U = I$ si ha

$$\delta_{ij} = \langle i|I|j\rangle = \langle i|U^\dagger U|j\rangle = \sum_{k=1}^{n}\langle i|U^\dagger|k\rangle\langle k|U|j\rangle = \sum_{k=1}^{n}(U^\dagger)_{ik}U_{kj} = \sum_{k=1}^{n}U_{ki}^*U_{kj} \tag{4.131}$$

Definiamo dei vettori $v^{(i)}$ con componenti

$$v_k^{(i)} = U_{ki} \tag{4.132}$$

segue:

$$\sum_{k=1}^{n} v_k^{(i)*}v_k^{(j)} = \delta_{ij} \Leftrightarrow \langle v^{(i)}|v^{(j)}\rangle = \delta_{ij} \tag{4.133}$$

La stessa considerazione si può fare per le n righe.

4.7 Trasformazioni attive e passive

Possiamo applicare a tutti i vettori di uno spazio vettoriale, V, una trasformazione unitaria

$$|v\rangle \to U|v\rangle, \quad \forall\ |v\rangle \in V, \qquad U^\dagger U = I \tag{4.134}$$

Come abbiamo visto il prodotto scalare tra due vettori rimane inalterato, mentre gli elementi di matrice di un determinato operatore A sono trasformati come segue

$$\langle v'|A|v\rangle \ \Rightarrow\ \langle Uv'|A|Uv\rangle = \langle v'|U^\dagger AU|v\rangle \tag{4.135}$$

In questo caso si parla di una **trasformazione attiva**. Lo stesso risultato, in termini di elementi di matrice, si otterrebbe lasciando fissi i vettori e ruotando gli operatori con la trasformazione unitaria U:

$$A \to U^\dagger AU \tag{4.136}$$

In questo caso si parla di **trasformazione passiva**. La nomenclatura fa riferimento ai vettori consueti in cui le trasformazioni attive equivalgono a trasformare i vettori, mentre vengono lasciati inalterati in una trasformazione passiva. L'opposto accade per gli operatori. I due tipi di trasformazioni sono equivalenti sul piano della fisica, dato che non cambiano i valori dei prodotti scalari (questo sarà visto meglio nel seguito).

Ci sono delle operazioni che si possono fare sugli operatori e che sono invarianti sotto trasformazioni unitarie. Per esempio la traccia (somma degli elementi diagonali):

$$Tr[A] = \sum_{i=1}^{n} A_{ii} \tag{4.137}$$

L'invarianza deriva dalla proprietà fondamentale della traccia[4]

$$Tr[AB] = Tr[BA] \tag{4.138}$$

Infatti

$$Tr[AB] = \sum_{i,j} A_{ij}B_{ji} = \sum_{i} B_{ji}A_{ij} = Tr[BA] \tag{4.139}$$

Da questa segue la proprietà ciclica della traccia

$$Tr[ABC] = Tr[A(BC)] = Tr[(BC)A] = Tr[B(CA)] = Tr[CAB] \tag{4.140}$$

Usando quest'ultima si ha

$$Tr[U^\dagger AU] = Tr[UU^\dagger A] = Tr[A] \tag{4.141}$$

Anche il determinante è invariante sotto trasformazioni unitarie. Infatti

$$\det|U^\dagger AU| = \det|U^\dagger|\det|U|\det|A| = \det|U^\dagger U|\det|A| = \det|A| \tag{4.142}$$

[4]Questa proprieta' della traccia, detta proprieta' ciclica, e' sempre valida negli spazi vettoriali di dimensione finita. In dimensioni infinite ci sono operatori per i quali la traccia non e' definita, in quanto risulta divergente. In questo caso non vale nemmeno la proprieta' ciclica

4.8 Il problema agli autovalori

Come vedremo meglio in seguito, dato un operatore A, spesso si è interessati a determinare le direzioni dello spazio vettoriale che non sono cambiate dall''azione di A. Queste sono definite dall'equazione

$$A|v\rangle = \omega|v\rangle \tag{4.143}$$

Il vettore $|v\rangle$ è detto un autovettore o un autoket di A (detto anche eigenvector o eigenket) con autovalore (o eigenvalue) ω. La determinazione degli autovettori e degli autovalori di un operatore è il problema centrale della meccanica quantistica.

Consideriamo alcuni esempi:

Esempio 1: $A = I$. Da $I|v\rangle = |v\rangle$ segue che tutti i vettori dello spazio sono autovettori con unico autovalore 1.

Esempio 2: L'operatore di proiezione $P_v = |v\rangle\langle v|$ con $|v\rangle$ un vettore normalizzato. Si ha che ogni vettore parallelo a $|v\rangle$ (cioè de; tipo $\alpha|v\rangle$ è un autovettore con autovalore 1:

$$P_v(\alpha|v\rangle) = |v\rangle\langle v|(\alpha|v\rangle) = \alpha|v\rangle \tag{4.144}$$

Viceversa ogni vettore $|v_\perp\rangle$ perpendicolare a $|v\rangle$ è un autovettore con autovalore nullo:

$$P_v|v_\perp\rangle = |v\rangle\langle v|v_\perp\rangle = 0 \tag{4.145}$$

Infine i vettori che non sono né paralleli né perpendicolari non sono autovettori

$$P_v(\alpha|v\rangle + \beta|v_\perp\rangle) = \alpha|v\rangle \neq \omega(\alpha|v\rangle + \beta|v_\perp\rangle) \tag{4.146}$$

Pertanto, dato che abbiamo considerato tutte le possibilità segue che gli unici autovalori di un operatore di proiezione normalizzato sono 0 e 1.

Esempio 3: L'operatore di rotazione $R = R_x(\pi/2)$. Chiaramente il ket $|1\rangle$ è un autovettore con autovalore 1, poiché

$$R|1\rangle = |1\rangle \tag{4.147}$$

Ovviamente ogni vettore parallelo a $|1\rangle$ è un autovettore dato che l'equazione (4.143) è lineare ed omogenea nei vettori e quindi non può fissare la normalizzazione degli autovettori. Conseguentemente vettori che differiscano di un semplice fattore moltiplicativo non saranno considerati come autovettori distinti. Ci possiamo chiedere se R ha altri autovettori. La risposta intuitiva è che non ci sono altri vettori invarianti, dato che nello spazio R^3 una rotazione attorno ad un dato asse lascia invariato solo quell'asse. D'altra parte se consideriamo $V^3(C)$ la situazione è più complessa. Infatti le combinazioni

$$|2\rangle \pm i|3\rangle \tag{4.148}$$

sono autovettori con autovalori $\mp i$:

$$R(|2\rangle \pm i|3\rangle) = |3\rangle \mp i|2\rangle = \mp i(|2\rangle \pm i|3\rangle) \tag{4.149}$$

4.9 Equazione caratteristica

L'equazione agli autovalori per l'operatore A si può riscrivere nella forma:

$$(A - \omega I)|v\rangle = 0 \tag{4.150}$$

o, in componenti:

$$\sum_{j=1}^{n}(A_{ij} - \omega\delta_{ij})v_j = 0 \tag{4.151}$$

Questa è una equazione lineare ed omogenea nelle componenti dell'autovettore. Pertanto si hanno soluzioni non identicamente nulle per le v_j se e solo se il determinante del sistema è nullo

$$\det|A - \omega I| = 0 \tag{4.152}$$

Se espandiamo il determinante si trova una equazione di grado n che determina i possibili autovalori:

$$0 = \det|A - \omega I| = \sum_{k=0}^{n} c_k\omega^k \tag{4.153}$$

L'equazione risultante è indicata come l' **equazione caratteristica** e il polinomio

$$P(\omega) = \sum_{k=1}^{n} c_k\omega^k \tag{4.154}$$

come il **polinomio caratteristico**. Chiaramente la forma del polinomio dipende dalla base che scegliamo per effettuare i calcoli, ma le soluzioni sono indipendenti dalla base, dal momento che l'equazione originaria non ne dipende. Infatti se scegliamo un'altra base connessa con quella originaria da una trasformazione non singolare, $|i'\rangle = W|i\rangle$, si ha

$$\langle i'|(A - \omega I)|v\rangle = \sum_j \langle i'|(A - \omega I)v'_j|j'\rangle = \sum_j \langle i|W^\dagger(A - \omega I)W|j\rangle v'_j = 0 \tag{4.155}$$

Segue

$$0 = \det|W^\dagger(A - \omega I)W| = \det|W^\dagger W|\det|A - \omega I| \tag{4.156}$$

e dato che W è non singolare ritroviamo la stessa equazione valida per la vecchia base.

Dal teorema fondamentale dell'algebra (ogni equazione di grado n ha n radici reali o complesse) segue che ogni operatore in $V^n(C)$ ha n autovalori reali o complessi, non necessariamente distinti. Una volta trovati gli autovalori, gli autovettori nella data base si determinano risolvendo l'equazione agli autovalori

$$\sum_j (A_{ij} - \omega\delta_{ij})v_j = 0 \tag{4.157}$$

D'altra parte, come mostreremo, non sempre gli autovettori esistono. Esistono però sempre per operatori hermitiani[5] e per operatori unitari.

Esempio: Consideriamo ancora $R = R_x(\pi/2)$. Ricordiamo che la sua matrice è (vedi eq. (4.98))

$$R \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.158}$$

Pertanto

$$\det|R - \omega I| = \det \begin{pmatrix} 1-\omega & 0 & 0 \\ 0 & -\omega & -1 \\ 0 & 1 & -\omega \end{pmatrix} = (1-\omega)(\omega^2+1) \tag{4.159}$$

Come già osservato prima, questa equazione ha una sola radice reale, +1, e due immaginarie pure. Quindi il problema agli autovalori ha una sola soluzione nei reali e tre nei complessi. Gli autovalori sono:

$$\omega_1 = +1, \quad \omega_2 = +i, \quad \omega_3 = -i \tag{4.160}$$

Sappiamo già che ω_1 corrisponde all'autovettore $|1\rangle$, ma possiamo comunque verificarlo direttamente risolvendo l'equazione agli autovalori per i v_i, con $\omega = \omega_1$

$$0 = (R - \omega I)|v\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.161}$$

Risultano le equazioni

$$v_2 + v_3 = 0, \qquad v_2 - v_3 = 0 \;\Rightarrow\; v_2 = v_3 = 0 \tag{4.162}$$

Pertanto l'autovettore è

$$|v\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.163}$$

e se lo normalizziamo, si ha

$$|v\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.164}$$

In realtà c' è ancora una arbitrarietà, dato che la condizione di normalizzazione ci dà $|v_1|^2 = 1$. Pertanto la soluzione generale è $v_1 = e^{i\phi}$. Questo tipo di ambiguità

[5] Quindi anche per quelli anti-hermitiani, dato che assegnato un operatore A anti-hermitiano, l'operatore iA è hermitiano

non è eliminabile dato che il prodotto interno è invariante sotto una trasformazione di fase dei vettori

$$\langle e^{i\phi} v | e^{i\phi} w \rangle = e^{-i\phi} \langle v | w \rangle \, e^{+i\phi} = \langle v | w \rangle \tag{4.165}$$

In genere si fissa la fase in modo da rendere reali le componenti di un vettore, ma non sempre questo è possibile. Consideriamo adesso il caso $\omega_2 = +i$. Si ha:

$$\begin{pmatrix} 1-i & 0 & 0 \\ 0 & -i & -1 \\ 0 & 1 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.166}$$

Da cui le equazioni

$$(1-i)v_1 = 0, \quad -iv_2 - v_3 = 0, \quad v_2 - iv_3 = 0 \tag{4.167}$$

Le due ultime equazioni coincidono, si ottiene quindi

$$v_1 = 0, \quad v_2 = iv_3 \tag{4.168}$$

Possiamo scrivere la soluzione

$$|\omega = +i\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ iv_3 \\ v_3 \end{pmatrix} \tag{4.169}$$

dove abbiamo introdotto una notazione molto usata che consiste nell'identificare l'autovettore con l'autovalore corrispondente. Se normalizziamo ad uno, a parte una fase, si ottiene

$$|\omega = +i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ i \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (i|2\rangle + |3\rangle) \tag{4.170}$$

Analogamente

$$|\omega = -i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -i \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-i|2\rangle + |3\rangle) \tag{4.171}$$

Ovviamente allorché si abbiano più autovettori che corrispondono allo stesso autovalore la notazione qui introdotta dovrà essere modificata. Questa situazione detta di **autovalori degeneri** o **degenere** tout court verrà studiata più in dettaglio nel seguito.

Una proprietà molto importante degli operatori hermitiani è che i loro autovalori sono reali. Infatti si ha

$$A|\omega\rangle = \omega|\omega\rangle \;\Rightarrow\; \langle\omega|A|\omega\rangle = \omega\langle\omega|\omega\rangle \tag{4.172}$$

Prendendo l'equazione aggiunta si ha

$$\langle\omega|A^\dagger = \omega^*\langle\omega| \;\Rightarrow\; \langle\omega|A^\dagger|\omega\rangle = \omega^*\langle\omega|\omega\rangle \tag{4.173}$$

Ma dato che $A = A^\dagger$ sottraendo queste due equazioni segue

$$(\omega - \omega^*)\langle\omega|\omega\rangle = 0 \;\Rightarrow\; \omega = \omega^* \tag{4.174}$$

Gli operatori hermitiani soddisfano ad un teorema che assicura l'esistenza degli autovettori. Precisamente

Teorema: *Per ogni operatore hermitiano esiste almeno una base di autovettori ortogonali. In questa base l'operatore è diagonale (cioè tutti gli elementi di matrice fuori della diagonale principale sono nulli) ed i suoi autovalori sono gli elementi di matrice diagonali.*

Per dimostrare questo teorema consideriamo uno degli n autovalori dell'operatore hermitiano A, diciamo ω_1. In corrispondenza avremo un autovettore non nullo $|\omega_1\rangle$[6]. Consideriamo poi lo spazio $V_{\perp 1}^{n-1}$ dei vettori perpendicolari a $|\omega_1\rangle$ e scegliamo una base costituita da $|\omega_1\rangle$ e da $(n-1)$ vettori ortonormali in $V_{\perp 1}^{n-1}$. In questa base si ha

$$|\omega_1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.175}$$

e quindi

$$A_{i1} = \langle i|A|\omega_1\rangle = \omega_1\langle i|\omega_1\rangle = \omega_1\delta_{i1} \tag{4.176}$$

e dato che A è hermitiano segue anche che

$$A_{1i} = A_{i1}^* = \omega_1\delta_{i1} \tag{4.177}$$

Pertanto la forma matriciale di A sarà

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & & & & \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & A^{(n-1)} & & \\ \cdot & & & & \\ 0 & & & & \end{pmatrix} \tag{4.178}$$

Adesso l'equazione caratteristica diviene

$$(\omega_1 - \omega)\det|A^{(n-1)} - \omega I^{(n-1)}| = 0 \;\Rightarrow\; (\omega_1 - \omega)P^{(n-1)}(\omega) = 0 \tag{4.179}$$

[6]Notiamo che se cosí non fosse, $A - \omega I$ sarebbe invertibile. Questo grazie ad un teorema sulle matrici che dice che se $B|v\rangle = 0$ implica $|v\rangle = 0$ allora B è invertibile

dove $I^{(n-1)}$ è l'identità per le matrici $(n-1)\times(n-1)$ e $P^{(n-1)}(\omega)$ è il polinomio caratteristico di grado $n-1$ per $A^{(n-1)}$. Quindi $P^{(n-1)}(\omega)$ avrà $n-1$ radici. Scegliamone una, ω_2, e ripetiamo il procedimento scegliendo una base formata da $|\omega_1\rangle$, $|\omega_2\rangle$ e $n-2$ vettori di $V^{n-2}_{\perp 1,2}$. Ovviamente sia $|\omega_2\rangle$ che i vettori in $V^{n-2}_{\perp 1,2}$ stanno in $V^{n-1}_{\perp 1}$ e quindi sono ortogonali a $|\omega_1\rangle$. Continuando questa procedura arriveremo alla matrice di A nella forma diagonale

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \omega_i & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \omega_n \end{pmatrix} \tag{4.180}$$

In questa base ognuno degli $|\omega_i\rangle$ è ortogonale ai precedenti e quindi il teorema è dimostrato. Ovviamente questi autovettori possono essere normalizzati e quindi formeranno un sistema ortonormale.

Abbiamo detto che può esistere più di una base ortonormale. Questo si verifica nel caso di degenerazione, cioè quando due o più autovalori sono identici. Supponiamo $\omega_1 = \omega_2$. In questo caso una qualunque combinazione lineare dei corrispondenti autovettori è un autovettore:

$$A(\alpha|\omega_1\rangle + \beta|\omega_2\rangle) = \omega_1(\alpha|\omega_1\rangle + \beta|\omega_2\rangle) \tag{4.181}$$

Cioè gli autovettori appartenenti all'autovalore $\omega_1 = \omega_2$ costituiscono uno autospazio bi-dimensionale. Quindi se $|\omega_1\rangle$ e $|\omega_2\rangle$ sono ortonormali tra loro, una qualunque trasformazione unitaria su di loro darà luogo a due autovettori ortonormali.

La dimostrazione del precedente teorema può essere notevolmente semplificata quando non si ha degenerazione. Infatti in tal caso consideriamo due autovettori distinti $|\omega_i\rangle$ e $|\omega_j\rangle$:

$$A|\omega_i\rangle = \omega_i|\omega_i\rangle, \quad A|\omega_j\rangle = \omega_j|\omega_j\rangle \tag{4.182}$$

Moltiplicando la prima per il bra $\langle\omega_j|$, le seconda per $\langle\omega_i|$ si ha

$$\langle\omega_j|A|\omega_i\rangle = \omega_i\langle\omega_j|\omega_i\rangle, \qquad \langle\omega_i|A|\omega_j\rangle = \omega_j\langle\omega_i|\omega_j\rangle \tag{4.183}$$

Prendendo l'aggiunta della seconda equazione e tenendo conto dell'hermiticità di A e della realtà degli autovalori si ha

$$\langle\omega_j|A|\omega_i\rangle = \omega_j^*\langle\omega_j|\omega_i\rangle \tag{4.184}$$

Sottraendo questa equazione dalla prima delle (4.183) si ha

$$(\omega_i - \omega_j)\langle\omega_j|\omega_i\rangle = 0 \tag{4.185}$$

Per $i \neq j$ segue dunque

$$\langle\omega_j|\omega_i\rangle = 0, \quad i \neq j \tag{4.186}$$

Ovviamente se gli autovalori sono degeneri occorre affidarsi alla costruzione della dimostrazione del teorema precedente per costruire autovettori ortonormali.

4.9.1 Il caso degenere

Per capire come si affronti praticamente il caso degenere consideriamo un esempio specifico:

Esempio:

$$A \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.187}$$

Segue

$$\det|A - \omega I| = \begin{pmatrix} 1-\omega & 0 & 1 \\ 0 & 2-\omega & 0 \\ 1 & 0 & 1-\omega \end{pmatrix} = -\omega(\omega-2)^2 \tag{4.188}$$

Pertanto, il polinomio caratteristico

$$P(\omega) = -\omega(\omega-2)^2 \tag{4.189}$$

ha una radice doppia ed una semplice

$$\omega_1 = 0, \qquad \omega_2 = \omega_3 = 2 \tag{4.190}$$

Nel caso della prima radice l'equazione agli autovalori dà

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 + v_3 \\ 2v_2 \\ v_1 + v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.191}$$

Da cui

$$v_2 = 0, \quad v_1 = -v_3 \tag{4.192}$$

e normalizzando

$$|\omega_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.193}$$

Nel caso $\omega_2 = \omega_3 = 2$ si ha

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -v_1 + v_3 \\ 0 \\ v_1 - v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.194}$$

Quindi si trova l'unica equazione

$$v_1 = v_3 \tag{4.195}$$

Infatti, come deve essere, ogni radice degenere elimina una equazione. Nel caso dell'altro autovalore non degenere avevamo due equazioni per tre incognite, con la terza incognita fissata dalla normalizzazione. In questo caso invece l'autovettore

più generale dipende da due parametri (eventualmente uno da fissare in base alla normalizzazione)

$$|\omega_{2,3}\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_1 \end{pmatrix} \tag{4.196}$$

Osserviamo che questi vettori sono ortogonali all'autovettore non degenere (come deve essere perché in ogni caso corrispondono ad autovalori distinti)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_1 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.197}$$

Notiamo che il generico autovettore normalizzato, corrispondente all'autovalore degenere si può scrivere nella forma

$$\frac{1}{\sqrt{2v_1^2 + v_2^2}} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2 + (v_2/v_1)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ v_2/v_1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.198}$$

Il rapporto v_2/v_1 può essere fissato a piacere e corrisponde al fatto che nello spazio degli autovettori, l'autovettore degenere può essere allineato in una qualunque direzione del piano $(|\omega_2\rangle, |\omega_3\rangle)$ (vedi Figura 4.6).

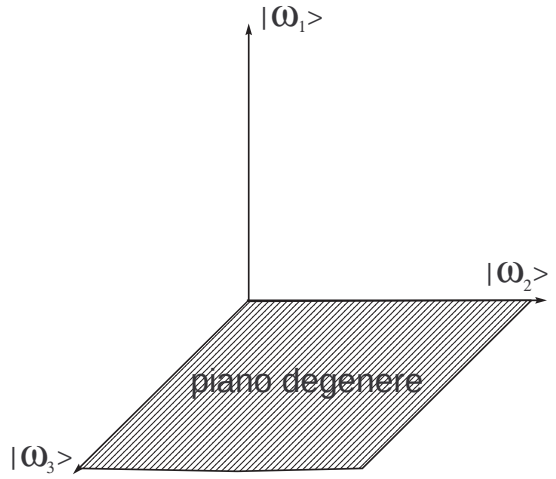


Figura 4.6: *Il piano* $(|\omega_2\rangle, |\omega_3\rangle)$ *corrisponde alle due direzioni degeneri e qualunque due vettori ortonormali in questo piano costituiscono una base ortonormale con* $|\omega_1\rangle$.

Possiamo fissare uno dei due autovettori degeneri fissando arbitrariamente il rapporto v_2/v_1, per esempio prendendolo uguale ad uno. Indicando con $|\omega = 2, 1\rangle$

il ket corrispondente, avremo

$$|\omega = 2, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.199}$$

A questo punto possiamo fissare l'altro autovettore scegliendo v_2/v_1 in modo che sia ortogonale al precedente:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2 + (v_2/v_1)^2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ v_2/v_1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2 + (v_2/v_1)^2}} (2 + v_2/v_1) = 0 \tag{4.200}$$

Quindi

$$v_2 = -2v_1 \tag{4.201}$$

e, normalizzando

$$|\omega = 2, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.202}$$

In generale, se un autovalore ω_i è m_i volte degenere, il simbolo $|\omega_i\rangle$ non si riferirà ad un singolo ket ma ad un generico elemento dell'autospazio m_i-dimensionale $V_{\omega_i}^{m_i}$. In questo autospazio potremo scegliere m_i vettori ortogonali tra loro e che dovranno essere distinti da un ulteriore indice α che prenderà m_i valori.

Tutti i teoremi e le considerazioni precedenti possono essere formulate anche per gli operatori unitari. Precisamente si ha:

Teorema: *Gli autovalori di un operatore unitario sono numeri complessi di modulo 1, cioè della forma $e^{i\phi}$. Gli autovettori di un operatore unitario sono mutuamente ortogonali*

Nel caso di non degenerazione la dimostrazione è semplice. Scriviamo

$$U|u_i\rangle = u_i|u_i\rangle, \qquad U|u_j\rangle = u_j|u_j\rangle \tag{4.203}$$

Prendendo l'aggiunta della seconda si ha

$$\langle u_j|U^\dagger = \langle u_j|u_j^* \tag{4.204}$$

Moltiplicando questa equazione per la prima delle precedenti segue

$$\langle u_j|U^\dagger U|u_i\rangle = (u_j^* u_i)\langle u_j|u_i\rangle \tag{4.205}$$

e tenuto conto dell'unitarietà di U

$$(1 - u_j^* u_i)\langle u_j|u_i\rangle = 0 \tag{4.206}$$

Per $i = j$ si ha

$$|u_i|^2 = 1 \tag{4.207}$$

Per $i \neq j$

$$\langle u_j | u_i \rangle = 0 \tag{4.208}$$

e quindi seguono entrambi i teoremi.

Nel caso degenere può essere seguita la dimostrazione del caso di un operatore hermitiano. L'unica differenza è nella dimostrazione relativa agli zeri della prima riga, che adesso segue dalla condizione di unitarietà. Infatti si ha

$$U^\dagger U = I \quad \Rightarrow \quad \sum_j (U^\dagger)_{1j} U_{j1} = \sum_j |U_{1j}|^2 = 1 \tag{4.209}$$

Ma dato che, selezionando il primo autovalore come per il caso di operatori hermitiani

$$|U_{11}|^2 = 1 \tag{4.210}$$

si ha necessariamente

$$U_{1j} = 0, \quad j \neq 1 \tag{4.211}$$

4.9.2 Diagonalizzazione di una matrice hermitiana

Abbiamo dimostrato che data la matrice di un operatore hermitiano in $V^n(C)$ in una base ortonormale, esiste una base ortonormale di autovettori che sono connessi alla base iniziale da una trasformazione unitaria. Il motivo è che le trasformazioni unitarie lasciano invariato il prodotto scalare. Infatti supponiamo che si passi dalla base ortonormale iniziale $|i\rangle$ alla base degli autostati $|\omega_i\rangle$ con una trasformazione U

$$|\omega_i\rangle = U|i\rangle \tag{4.212}$$

Segue

$$\langle j|U^\dagger = \langle \omega_j| \;\Rightarrow\; \langle j|U^\dagger U|i\rangle = \langle \omega_j|\omega_i\rangle = \delta_{ij} \tag{4.213}$$

Pertanto U deve essere unitario.

Parlando in termini di trasformazioni passive quanto sopra si enuncia dicendo che dato un operatore hermitiano A, esiste una matrice unitaria U tale che

$$U^\dagger A U = A_D \tag{4.214}$$

con A_D diagonale. Questa equazione implica

$$AU = UA_D \tag{4.215}$$

vale a dire

$$\sum_j A_{ij} U_{jk} = \sum_j U_{ij} (A_D)_{jk} = \sum_j U_{ij} \omega_j \delta_{jk} = \omega_k U_{ik} \tag{4.216}$$

Se definiamo n vettori $V^{(k)}$ con componenti

$$v_i^{(k)} = U_{ik} \tag{4.217}$$

l'equazione precedente si riscrive nella forma

$$\sum_j A_{ij} v_j^{(k)} = \omega_k v_i^{(k)} \tag{4.218}$$

Pertanto questi vettori non sono altro che gli autovettori calcolati nella base originaria

$$|\omega_k\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} v_1^{(k)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n^{(k)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{1k} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ U_{nk} \end{pmatrix} \tag{4.219}$$

e

$$A|\omega_k\rangle = \omega_k |\omega_k\rangle \tag{4.220}$$

Vediamo anche che le colonne della matrice U costituiscono gli autovettori di A. Una rappresentazione astratta di questa affermazione è contenuta nella rappresentazione per l'operatore U come

$$U = \sum_i |\omega_i\rangle\langle i| \tag{4.221}$$

che può essere verificata immediatamente. Quanto sopra mostra l'equivalenza tra la diagonalizzazione di un operatore e il problema agli autovalori.

Esercizio 1): Dato

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.222}$$

Verificare che:

1) A è hermitiano.

2) Dimostrare che gli autovalori sono $0, \pm 1$ e che gli autovettori corrispondenti hanno l'espressione

$$|\omega = 1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\omega = 0\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\omega = -1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.223}$$

3) Verificare che costruendo la matrice U con colonne gli autovettori di A, l'espressione $U^\dagger A U$ è diagonale e che U è unitaria.

Esercizio 2): Diagonalizzare la matrice hermitiana

$$A = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -1 \\ 0 & -1 & 3 \end{pmatrix} \tag{4.224}$$

Il polinomio caratteristico è

$$P(\omega) = (1-\omega)^2(\omega - 2) \tag{4.225}$$

Quindi gli autovalori sono

$$\omega = 2, 1, 1 \tag{4.226}$$

Gli autovettori corrispondenti risultano

$$|\omega = 2\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.227}$$

$$|\omega = 1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{v_1^2 + 2v_2^2}}\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{1 + 2(v_2/v_1)^2}}\begin{pmatrix} 1 \\ v_2/v_1 \\ v_2/v_1 \end{pmatrix} \tag{4.228}$$

Due autovettori corrispondenti allo spazio degenere possono essere scelti come

$$|\omega = 1, 1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\omega = 1, 2\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.229}$$

Quindi la matrice U è data da

$$U = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \tag{4.230}$$

Si verifica facilmente che

$$U^\dagger A U = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.231}$$

Esercizio 3): Vediamo un esempio in cui una matrice non ha un numero di autovettori pari alla dimensione dello spazio vettoriale su cui opera. Sia data

$$A = \begin{pmatrix} 4 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \tag{4.232}$$

Notare che A non è né hermitiana né unitaria. Il polinomio caratteristico è

$$P(\omega) = (\omega - 3)^2 \tag{4.233}$$

Quindi si hanno due autovalori degeneri. La corrispondente equazione agli autovalori è

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.234}$$

da cui

$$v_1 + v_2 = 0 \tag{4.235}$$

Pertanto l'autovettore più generale risulta essere

$$|\omega = 3\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2v_1^2}} \begin{pmatrix} v_1 \\ -v_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.236}$$

Come si vede non si hanno due autovettori ma solamente uno. Questo è appunto il caso di una matrice non diagonalizzabile e che ha due autovalori e un solo autovettore.

Esercizio 4): Consideriamo la matrice

$$U = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \tag{4.237}$$

Verificare che questa matrice è unitaria

$$U^\dagger U = I \tag{4.238}$$

Il suo polinomio caratteristico è

$$P(\omega) = \omega^2 - 2\omega\cos\theta + 1 \tag{4.239}$$

e quindi gli autovalori risultano

$$\omega = \cos\theta \pm i\sin\theta = e^{\pm i\theta} \tag{4.240}$$

I corrispondenti autovettori sono

$$|\omega = e^{\pm i\theta}\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} \tag{4.241}$$

Quindi la matrice che diagonalizza U sarà (come si può verificare)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix} \tag{4.242}$$

dato che la traccia ed il determinante sono invarianti sotto trasformazioni unitarie, nel caso di operatori hermitiani ed unitari, che sono diagonalizzabili con trasformazioni unitarie, si ha

$$\det|A| = \det|U^\dagger A U| = \det|A_D| = \prod_i \omega_i \tag{4.243}$$

$$Tr[A] = Tr[U^\dagger A U] = Tr[A_D] = \sum_i \omega_i \tag{4.244}$$

4.10 Diagonalizzazione di due operatori hermitiani

Un teorema che come vedremo gioca un ruolo fondamentale in meccanica quantistica è il seguente

Teorema: *Se A e B sono operatori hermitiani che commutano tra loro*

$$[A, B] = 0 \tag{4.245}$$

allora esiste una base di autovettori comuni che li diagonalizza entrambi.

Iniziamo dal caso in cui l'operatore A non sia degenere e consideriamo i suoi autovettori

$$A|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle \tag{4.246}$$

Si ha anche

$$BA|a_i\rangle = a_i B|a_i\rangle \tag{4.247}$$

Ma dato che A e B commutano segue

$$A(B|a_i\rangle) = a_i(B|a_i\rangle) \tag{4.248}$$

Pertanto $B|a_i\rangle$ è un autostato di A con autovalore a_i. Vista la non degenerazione di A segue che $B|a_i\rangle$ deve essere proporzionale a $|a_i\rangle$

$$B|a_i\rangle = b_i|a_i\rangle \tag{4.249}$$

Quindi $|a_i\rangle$ è un autovettore di entrambi gli operatori. La base degli autovettori di A diagonalizza entrambi gli operatori.

Consideriamo il caso di degenerazione. Potremo sempre diagonalizzare A nella forma

$$A \Leftrightarrow \begin{pmatrix} a_1 & & & & & & & & & \\ & \ddots & & & & & & & & \\ & & a_1 & & & & & & & \\ & & & a_2 & & & & & & \\ & & & & \ddots & & & & & \\ & & & & & a_2 & & & & \\ & & & & & & \ddots & & & \\ & & & & & & & a_m & & \\ & & & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & & & a_m \end{pmatrix} \tag{4.250}$$

La base non è univocamente definita perché in ogni sottospazio degenere $V_{a_i}^{m_i}$ (m_i è la degenerazione dell'autovalore a_i) esiste una m_i-infinità di basi possibili. Scegliamo allora una base possibile $|a_i, \alpha\rangle$, con $\alpha = 1, \cdots, m_i$ in ogni $V_{a_i}^{m_i}$. Avremo

$$A(B|a_i, \alpha\rangle) = BA|a_i, \alpha\rangle = a_i B|a_i, \alpha\rangle \tag{4.251}$$

da cui

$$B|a_i,\alpha\rangle \in V_{a_i}^{m_i} \tag{4.252}$$

Ovviamente vettori che appartengono ad autospazi diversi sono ortogonali tra loro e quindi

$$\langle a_j,\beta|B|a_i,\alpha\rangle = 0, \qquad i \neq j \tag{4.253}$$

Segue che B è diagonale a blocchi

$$\begin{pmatrix} B_1 & & & \\ & B_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & B_m \end{pmatrix} \tag{4.254}$$

Cioè ogni B_i è una matrice nel sottospazio $V_{a_i}^{m_i}$ e quindi di dimensioni $m_i \times m_i$. In ognuno di questi sottospazi possiamo diagonalizzare la matrice B_i passando dalla base originale $|a_i,\alpha\rangle$ alla base degli autostati di B_i. Questo puó essere fatto con una matrice unitaria $m_i \times m_i$, $\tilde{U}_i$ che diagonalizza B_i. In corrispondenza possiamo definire una matrice U_i

$$U_i = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & \tilde{U}_i & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \tag{4.255}$$

con

$$\tilde{U}_i^\dagger B_i \tilde{U}_i = B_{iD}, \qquad \dim[\tilde{U}_i] = \dim[\tilde{B}_i] = m_i \times m_i \tag{4.256}$$

Ovviamente questa trasformazione non cambia A perchè all'interno del blocco la matrice A è proporzionale all'identità o, se vogliamo, una qualunque trasformazione all'interno del blocco degenere trasforma autovettori di A in autovettori di A. Se allora indichiamo con $b_i^1, \cdots, b_i^{m_i}$ gli autovalori di B_i segue

$$B \Leftrightarrow \begin{pmatrix} b_1^1 & & & & & & \\ & \ddots & & & & & \\ & & b_1^{m_1} & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & b_m^1 & & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & b_m^{m_m} \end{pmatrix} \tag{4.257}$$

e

$$A \Leftrightarrow \begin{pmatrix} a_1 & & & & & & \\ & \ddots & & & & & \\ & & a_1 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & a_m & & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & a_m \end{pmatrix} \tag{4.258}$$

Se B è non degenere all'interno dei vari sottospazi, risulterà definita un'unica base completamente specificata dalla coppia di autovalori di A e di B. Pertanto l'autovalore di B assume il ruolo dell'indice α. Se B è degenere allora la base all'interno dei sottospazi degneri di A non sarà completamente specificata. Per avere una specificazione completa occorrono in genere più operatori commutanti, con la base specificata dal set dei loro autovalori. In uno spazio vettoriale finito-dimensionale è sempre possibile trovare una base di operatori $(A, B, C, \cdots)$ commutanti tra loro e che individuano una unica base $|a, b, c, \cdots\rangle$. Questo set di operatori è detto **set completo di operatori commutanti**. Nel seguito assumeremo che un tale set esista anche negli spazi infinito-dimensionali.

Esercizio: Diagonalizzare i seguenti due operatori

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix}, \qquad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.259}$$

Osserviamo prima di tutto che entrambe le matrici sono hermitiane. Iniziamo poi a discutere A. Il suo polinomio caratteristico è

$$P_A(\lambda) = (1 + \lambda)(-\lambda^2 + 5\lambda - 6) \tag{4.260}$$

da cui

$$\text{autovalori di A :} \qquad \lambda = -1, 2, 3 \tag{4.261}$$

Per B si ha

$$P_B(\omega) = \omega^2(2 - \omega) \tag{4.262}$$

Quindi gli autovalori di B sono

$$\text{autovalori di B :} \qquad \omega = 0, 0, 2 \tag{4.263}$$

Conviene iniziare a diagonalizzare A visto che è non degenere. Per $\lambda = -1$ si ha

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.264}$$

Da cui

$$3v_1 + v_2 + v_3 = 0, \quad v_1 + v_2 - v_3 = 0, \quad v_1 - v_2 + 3v_3 = 0 \tag{4.265}$$

che ha soluzione

$$\frac{v_1}{v_3} = -1, \quad \frac{v_2}{v_3} = 2 \tag{4.266}$$

La condizione di normalizzazione risulta allora

$$6v_3^2 = 1 \tag{4.267}$$

e quindi

$$|\lambda = -1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.268}$$

Per $\lambda = 2$ si ha

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & -2 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.269}$$

Da cui

$$v_2 + v_3 = 0, \quad v_1 - 2v_2 - v_3 = 0, \quad v_1 - v_2 = 0 \tag{4.270}$$

che ha soluzione

$$\frac{v_1}{v_2} = 1, \quad \frac{v_3}{v_2} = -1 \tag{4.271}$$

La condizione di normalizzazione risulta allora

$$3v_2^2 = 1 \tag{4.272}$$

e quindi

$$|\lambda = 2\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.273}$$

Per $\lambda = 3$ si ha

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -3 & -1 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.274}$$

Da cui

$$-v_1 + v_2 + v_3 = 0, \quad v_1 - 3v_2 - v_3 = 0, \quad v_1 - v_2 - v_3 = 0 \tag{4.275}$$

che ha soluzione

$$\frac{v_2}{v_3} = 0, \quad \frac{v_1}{v_3} = 1 \tag{4.276}$$

La condizione di normalizzazione risulta allora

$$2v_3^2 = 1 \tag{4.277}$$

e quindi

$$|\lambda = 3\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.278}$$

In base alla discussione generale fatta precedentemente, questi autovettori di A diagonalizzano anche B come si verifica immediatamente

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.279}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.280}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.281}$$

Riassumendo

$$B|\lambda = -1\rangle = 0, \qquad B|\lambda = 1\rangle = 0, \qquad B|\lambda = 3\rangle = 2|\lambda = 3\rangle \tag{4.282}$$

Mostriamo ora come si sarebbe sviluppato il calcolo se fossimo partiti diagonalizzando B. Consideriamo $\omega = 0$. Si ha

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.283}$$

da cui segue la sola equazione indipendente (ricordiamo che $\omega = 0$ è l'autovalore degenere)

$$v_1 + v_3 = 0 \tag{4.284}$$

Pertanto gli autovettori normalizzati sono dati da

$$|\omega = 0\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2 + (v_2/v_1)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ v_2/v_1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.285}$$

Consideriamo poi il caso $\omega = 2$. Si ha

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \tag{4.286}$$

da cui

$$-v_1 + v_3 = 0, \quad -2v_2 = 0, \quad v_1 - v_3 = 0 \tag{4.287}$$

La condizione di normalizzazione da

$$2v_3^2 = 1 \tag{4.288}$$

e quindi

$$|\omega = 2\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.289}$$

Il sottospazio bidimensionale corrispondente a $\omega = 0$ può essere caratterizzato pensando di assegnare un valore arbitrario α a v_2/v_1:

$$|\omega = 0, 1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2+\alpha^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.290}$$

e cercando poi un vettore ancora del tipo

$$\frac{1}{\sqrt{2+(v_2/v_1)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ v_2/v_1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.291}$$

ortogonale a $|\omega = 0, 1\rangle$. La condizione che si ottiene è

$$2 + \alpha \frac{v_2}{v_1} = 0 \tag{4.292}$$

da cui

$$\frac{v_2}{v_1} = -\frac{2}{\alpha} \tag{4.293}$$

Pertanto

$$|\omega = 0, 2\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2+\alpha^2}} \begin{pmatrix} \alpha \\ -2 \\ -\alpha \end{pmatrix} \tag{4.294}$$

Sullo spazio degli autovettori di B la matrice di A è diagonale a blocchi ma non sarà diagonale nel sottospazio bidimensionale dell'autovalore $\omega = 0$. Pertanto in genrale andrà diagonalizzata la corrispondente matrice 2×2. D'altra parte possiamo cercare di fissare α in modo che i due vettori precedentemente definiti siano autovettori di A. Calcoliamo quindi l'azione di A sul primo di questi autovettori

$$A|\omega = 0, 1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2+\alpha^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2+\alpha^2}} \begin{pmatrix} 1+\alpha \\ 2 \\ -1-\alpha \end{pmatrix} \tag{4.295}$$

Se richiediamo che questo vettore sia autovettore di A dovremo avere che il vettore che si ottiene da $A|\omega = 0, 1\rangle$ deve essere proporzionale a $|\omega = 0, 1\rangle$ stesso tramite il corrispondente autovalore λ. Si ottengono le seguenti due equazioni

$$1 + \alpha = \lambda, \qquad 2 = \lambda\alpha \tag{4.296}$$

con soluzioni

$$\lambda = 2, \quad \alpha = 1; \qquad \lambda = -1, \quad \alpha = -2 \tag{4.297}$$

e quindi

$$|\omega = 0, \lambda = 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.298}$$

e

$$|\omega = 0, \lambda = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.299}$$

Infine

$$|\omega = 2, \lambda = 3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.300}$$

Ovviamente questi vettori sono tutti ortogonali tra loro. Confrontando con i risultati precedenti vediamo che si ottengono gli stessi risultati eccetto per una fase (il segno) diversa nella definizione di $|\omega = 0, \lambda = -1\rangle$ rispetto alla eq. (4.268). D'altra parte come abbiamo già detto la fase di un vettore non è fissata dalla condizione di normalizzazione. Inoltre mostreremo che la fisica non dipende dalla scelta di queste fasi.

4.11 Un'applicazione alla meccanica classica

Vogliamo applicare adesso i metodi di diagonalizzazione al problema meccanico di due molle accoppiate. Formuleremo però il problema in un modo che risulterà utile in meccanica quantistica. Il sistema delle due molle è rappresentato in Figura 4.7. I due cubi di massa m sono attaccati a delle molle con posizioni di equilibrio rispettivamente a e b. Le molle hanno tutte costante elastica pari a k. Le equazioni del moto risultano

$$\begin{aligned} m\frac{d^2}{dt^2}(a + x_1) &= -2kx_1 + kx_2 \\ m\frac{d^2}{dt^2}(b - x_2) &= 2kx_2 - kx_1 \end{aligned} \tag{4.301}$$

o

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1 &= -2\frac{k}{m}x_1 + \frac{k}{m}x_2 \\ \ddot{x}_2 &= \frac{k}{m}x_1 - 2\frac{k}{m}x_2 \end{aligned} \tag{4.302}$$

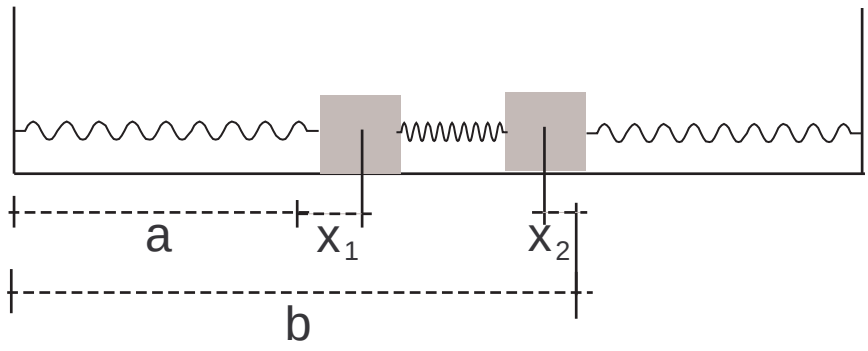


Figura 4.7: *Il sistema di due molle accoppiate.*

Ovviamente il problema è quello di determinare $x_1(t)$ e $x_2(t)$ assegnate le posizioni e le velocità iniziali. Supponiamo che le velocità iniziali siano nulle. Pertanto il problema diviene quello di determinare $x_1(t)$ e $x_2(t)$ noti $x_1(0)$ e $x_2(0)$. Iniziamo riscrivendo le equazioni del moto nella forma

$$\begin{pmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \tag{4.303}$$

dove abbiamo definito

$$\Omega_{11} = \Omega_{22} = -\frac{2k}{m}, \quad \Omega_{12} = \Omega_{21} = \frac{k}{m} \tag{4.304}$$

Possiamo riguardare a x_1 e x_2 come alle componenti di un vettore astratto e a Ω_{ij} come agli elementi di matrice di un operatore hermitiano Ω nello spazio $V^2(R)$. Le equazioni del moto possono essere riscritte nella forma astratta

$$|\ddot{x}(t)\rangle = \Omega|x(t)\rangle \tag{4.305}$$

Ovviamente la base in cui queste equazioni astratte diventano le precedenti, quando espresse in componenti, è data da

$$|1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |2\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.306}$$

Vista la linearità del sistema possiamo interpretare i vettori di base come spostamenti pari ad uno per la prima e per la seconda massa rispettivamente. Il generico vettore

$$\begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \end{pmatrix} = x_1(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + x_2(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.307}$$

o

$$|x\rangle = x_1|1\rangle + x_2|2\rangle \tag{4.308}$$

corrisponde dunque ad uno spostamento x_1 per la prima massa e x_2 per la seconda massa. Questa base ha un chiaro significato fisico ma porta a equazioni del moto accoppiate. Chiaramente il modo per disaccoppiare le equazioni è quello di diagonalizzare Ω. Consideriamone allora il polinomio caratteristico

$$P_\Omega(\omega) = \det \begin{vmatrix} -2\frac{k}{m} - \omega & \frac{k}{m} \\ \frac{k}{m} & -2\frac{k}{m} - \omega \end{vmatrix} = \omega^2 + 4\frac{k}{m}\omega + 3\frac{k}{m} \tag{4.309}$$

che dà luogo agli autovalori

$$\omega = -\frac{k}{m},\ -3\frac{k}{m} \tag{4.310}$$

Introducendo

$$\omega_I = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \omega_{II} = \sqrt{3\frac{k}{m}} \tag{4.311}$$

gli autovalori di Ω sono dati da

$$\omega = -\omega_I^2,\ \ -\omega_{II}^2 \tag{4.312}$$

I corrispondenti autovettori si ottengono risolvendo l'equazione agli autovalori. Per $\omega = -\omega_I^2$ si ha

$$\begin{pmatrix} -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} \\ \frac{k}{m} & -\frac{k}{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{k}{m} \begin{pmatrix} -x_1 + x_2 \\ x_1 - x_2 \end{pmatrix} \tag{4.313}$$

Quindi

$$x_1 = x_2 \tag{4.314}$$

e l'autovettore è dato da

$$|\omega = -\omega_I^2\rangle \equiv |I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.315}$$

Analogamente per l'autovalore $\omega = -\omega_{II}^2$ si ha

$$\begin{pmatrix} \frac{k}{m} & \frac{k}{m} \\ \frac{k}{m} & \frac{k}{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{k}{m} \begin{pmatrix} x_1 + x_2 \\ x_1 + x_2 \end{pmatrix} \tag{4.316}$$

da cui

$$x_1 = -x_2 \tag{4.317}$$

e

$$|\omega = -\omega_{II}^2\rangle \equiv |II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.318}$$

Se adesso espandiamo il vettore $|x(t)\rangle$ nella base in cui Ω è diagonale

$$|x(t)\rangle = |I\rangle x_I(t) + |II\rangle x_{II}(t) \tag{4.319}$$

avremo

$$\begin{aligned} |\ddot{x}\rangle &= |I\rangle \ddot{x}_I(t) + |II\rangle \ddot{x}_{II}(t) = \Omega|x\rangle = \Omega\left(|I\rangle x_I(t) + |II\rangle x_{II}(t)\right) = \\ &= -\omega_I^2 |I\rangle x_I(t) - \omega_{II}^2 |II\rangle x_{II}(t) \end{aligned} \tag{4.320}$$

da cui

$$\begin{aligned} \ddot{x}_I(t) &= -\omega_I^2 x_I(t) \\ \ddot{x}_{II}(t) &= -\omega_{II}^2 x_{II}(t) \end{aligned} \tag{4.321}$$

Queste equazioni, con la condizione iniziale $\dot{x}_1(0) = \dot{x}_2(0) = 0$, si risolvono immediatamente con il risultato

$$x_i(t) = x_i(0)\cos\omega_i t, \qquad i = I, II \tag{4.322}$$

Pertanto

$$|x(t)\rangle = |I\rangle x_I(0)\cos\omega_I t + |II\rangle x_{II}(0)\cos\omega_{II} t \tag{4.323}$$

Dato che

$$x_i(0) = \langle i|x(0)\rangle \tag{4.324}$$

segue

$$|x(t)\rangle = \left(|I\rangle\langle I|\cos\omega_I t + |II\rangle\langle II|\cos\omega_{II} t\right)|x(0)\rangle \tag{4.325}$$

Vediamo dunque che il vettore $|x(t)\rangle$ si ottiene dal valore iniziale $|x(0)\rangle$ tramite l'azione dell' operatore lineare dato in parentesi nell'equazione precedente.

Dunque abbiamo ricondotto il nostro problema ai seguenti tre passi:

i) - Risolvere il problema agli autovalori per Ω

ii) - Trovare i coefficienti $x_i(0) = \langle i|x(0)\rangle$ con $i = I, II$

iii) - Usare l'equazione (4.325)

Nel caso in esame si ha

$$x_I(0) = \langle I|x(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1(0)\\ x_2(0)\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_1(0) + x_2(0)\right) \tag{4.326}$$

$$x_{II}(0) = \langle II|x(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1(0)\\ x_2(0)\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_1(0) - x_2(0)\right) \tag{4.327}$$

Pertanto la soluzione è

$$|x(t)\rangle = |I\rangle\frac{x_1(0) + x_2(0)}{\sqrt{2}}\cos\omega_I t + |II\rangle\frac{x_1(0) - x_2(0)}{\sqrt{2}}\cos\omega_{II} t \tag{4.328}$$

O esplicitamente

$$x_1(t) = \langle 1|x(t)\rangle = \frac{1}{2}\left(x_1(0) + x_2(0)\right)\cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) + \frac{1}{2}\left(x_1(0) - x_2(0)\right)\cos\left(\sqrt{3\frac{k}{m}}t\right) \tag{4.329}$$

$$x_2(t) = \langle 2|x(t)\rangle = \frac{1}{2}\left(x_1(0) + x_2(0)\right)\cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) - \frac{1}{2}\left(x_1(0) - x_2(0)\right)\cos\left(\sqrt{3\frac{k}{m}}t\right) \tag{4.330}$$

In definitiva la soluzione può essere scritta come

$$|x(t)\rangle = U(t)|x(0)\rangle \tag{4.331}$$

con

$$U(t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(\cos\omega_I t + \cos\omega_{II} t\right) & \frac{1}{2}\left(\cos\omega_I t - \cos\omega_{II} t\right) \\ \frac{1}{2}\left(\cos\omega_I t - \cos\omega_{II} t\right) & \frac{1}{2}\left(\cos\omega_I t + \cos\omega_{II} t\right) \end{pmatrix} \tag{4.332}$$

L'operatore $U(t)$ è un operatore che non dipende dallo stato iniziale e nel linguaggio della meccanica quantistica è chiamato **propagatore** perché propaga il sistema dallo stato iniziale caratterizzato dal ket $|x(0)\rangle$ allo stato al tempo t. L'operatore $U(t)$ non è altro che l'operatore che appare nella parentesi dell'equazione (4.325)

$$U(t) = |I\rangle\langle I|\cos\omega_I t + |II\rangle\langle II|\cos\omega_{II} t = \sum_{i=I,II} |i\rangle\langle i|\cos\omega_i t \tag{4.333}$$

Vediamo dunque che in generale il problema posto da

$$|\ddot{x}(t)\rangle = \Omega|x(t)\rangle \tag{4.334}$$

si riporta a risolvere il problema aglia autovalori per Ω ed alla costruzione dell'operatore $U(t)$.

Notiamo che ci sono dei vettori che hanno una evoluzione temporale particolarmente semplice. Questi sono gli autostati di Ω. Per esempio,

$$|I(t)\rangle = U(t)|I\rangle = \sum_{i=I,II} |i\rangle\langle i|\cos\omega_i t|I\rangle = |I\rangle\cos\omega_I t \tag{4.335}$$

Analogamente

$$|II(t)\rangle = U(t)|II\rangle = |II\rangle\cos\omega_{II} t \tag{4.336}$$

Quindi nell'evoluzione temporale gli autovettori di Ω rimangono paralleli a se stessi, cambiano cioè solo di un fattore moltiplicativo. I modi di vibrazione che rimangono paralleli a se stessi sono detti **modi normali**. La fisica di questi modi è molto chiara. Il caso

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.337}$$

corrisponde a uno stato in cui le due masse si spostano nello stesso modo. In questo caso la molla di mezzo è inerte e non esercita alcuna forza. Le due molle esterne esercitano una forza $-kx$ e quindi la vibrazione ha una frequenza $\omega_I = \sqrt{k/m}$. Nell'altro caso

$$|II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4.338}$$

Le due masse si spostano in direzioni opposte e quindi la molla di mezzo esercita su entrambe le masse una forza $2kx$ che si somma alla forza kx esercitata dalle molle estreme sulle due masse. Corrispondentemente si ha una oscillazione con frequenza $\omega_{II} = \sqrt{3k/m}$.

Notiamo ancora che una volta che sia evidente che il vettore al tempo t è connesso tramite una trasformazione lineare al vettore a $t = 0$, si può procedere alla soluzione nel seguente modo. Sia $U(t)$ l'operatore che effettua la trasformazione, allora

$$|x(t)\rangle = U(t)|x(0)\rangle \tag{4.339}$$

Dalle equazioni del moto si ha

$$|\ddot{x}\rangle = \Omega|x\rangle \;\; \Rightarrow \ddot{U}(t)|x(0)\rangle = \Omega U(t)|x(0)\rangle \tag{4.340}$$

da cui

$$\ddot{U}(t) = \Omega U(t) \tag{4.341}$$

Come dimostreremo nel seguito Ω e $U(t)$ si possono diagonalizzare simultaneamente. Effettuando la diagonalizzazione l'equazione precedente si scrive nella forma

$$U_D(t) = \Omega_D U_D(t) \tag{4.342}$$

che scritta esplicitamente

$$\begin{pmatrix} \ddot{U}_{I,I} & 0 \\ 0 & \ddot{U}_{II,II} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\omega_I^2 & 0 \\ 0 & -\omega_{II}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{I,I} & 0 \\ 0 & U_{II,II} \end{pmatrix} \tag{4.343}$$

o

$$\ddot{U}_{i,i} = -\omega_i^2 U_{ii}, \qquad i = I, II \tag{4.344}$$

Queste due equazioni, con le condizione al contorno $U(0) = I$ e $\dot{U}(0) = 0$ si integrano immediatamente, con il risultato

$$U_{i,i}(t) = \cos\omega_i t \tag{4.345}$$

Come vedremo nel seguito del corso, l'equazione che governa la meccanica quantistica, l'equazione di Schrödinger, si scrive in uno spazio vettoriale nella forma

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{4.346}$$

dove $\hbar = h/2\pi$ con h la costante di Planck e H un operatore hermitiano. Risolvere questa equazione significa trovare il vettore al tempo t dato quello a $t = 0$. Questo problema si risolve esattamente come il problema meccanico che abbiamo risolto in questa sezione. Si tratta cioè di risolvere il problema agli autovalori per H e determinare il propagatore $U(t)$. A questo punto si ha

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \tag{4.347}$$

4.12 Funzioni di operatori

In questa Sezione vogliamo estendere il concetto di funzione definita sui reali o sui complessi a funzioni di operatori. La maniera più semplice per definire una tale funzione è quella di considerare delle funzioni che ammettano uno sviluppo in serie di potenze

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \tag{4.348}$$

con x reale o complesso. Definiamo allora una funzione di un operatore A come

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n A^n \tag{4.349}$$

Ovviamente la definizione ha senso se la serie originale è definita (ha un raggio di convergenza non nullo), Consideriamo a titolo di esempio

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n \tag{4.350}$$

con $A^\dagger = A$, In questo caso l'operatore A può essere diagonalizzato e se consideriamo il suo rappresentativo matriciale si ha

$$A \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \omega_1 & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \omega_n \end{pmatrix} \tag{4.351}$$

da cui

$$e^A \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\omega_1^m & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\omega_n^m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\omega_1} & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & e^{\omega_n} \end{pmatrix} \tag{4.352}$$

Pertanto l'operatore e^A risulta perfettamente definito. Analogamente consideriamo

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1 \tag{4.353}$$

e definiamo

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} A^n \equiv (I-A)^{-1} \tag{4.354}$$

con A hermitiano. Andiamo ancora in una base in cui A è diagonale. Segue

$$(I-A)^{-1} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \sum_{m=0}^{\infty} \omega_1^m & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \sum_{m=0}^{\infty} \omega_n^m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1-\omega_1} & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \frac{1}{1-\omega_n} \end{pmatrix} \tag{4.355}$$

Da queste considerazioni segue subito che se A è un operatore hermitiano allora

$$U = e^{iA} \tag{4.356}$$

è un operatore unitario. Infatti

$$A \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \omega_1 & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \omega_n \end{pmatrix} \tag{4.357}$$

e

$$U = e^{iA} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} e^{i\omega_1} & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & e^{i\omega_n} \end{pmatrix} \tag{4.358}$$

che è chiaramente un operatore unitario. Inoltre

$$\det|U| = e^{i\sum_{i=1}^{n} \omega_i} = e^{iTrA} \tag{4.359}$$

4.13 Derivata di un operatore rispetto a un parametro

Consideriamo un operatore $A(\lambda)$ dipendente da un parametro λ. Definiamo la **derivata dell'operatore rispetto al parametro** il limite

$$\frac{dA(\lambda)}{d\lambda} = \lim_{\Delta\lambda\to 0} \frac{A(\lambda+\Delta\lambda) - A(\lambda)}{\Delta\lambda} \tag{4.360}$$

Dato che le operazioni a secondo membro sono ben definite, se il limite esiste, la derivata è perfettamente definita. Come esempio consideriamo

$$A(\lambda) = e^{\lambda B} \tag{4.361}$$

con B hermitiano. In una base di autovettori

$$\begin{aligned} \frac{dA(\lambda)}{d\lambda} \quad &\Leftrightarrow \quad \frac{d}{d\lambda}\begin{pmatrix} e^{\lambda\omega_1} & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \\ & & & & e^{\lambda\omega_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_1 e^{\lambda\omega_1} & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \\ & & & & \omega_n e^{\lambda\omega_n} \end{pmatrix} \\ &= \quad BA(\lambda) = A(\lambda)B \end{aligned} \tag{4.362}$$

Pertanto

$$\frac{d}{d\lambda}e^{\lambda B} = BA(\lambda) = A(\lambda)B \tag{4.363}$$

Se B non è hermitiano ma la serie esiste, possiamo calcolare la derivata tramite la rappresentazione per serie

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda}e^{\lambda B} \quad &= \quad \frac{d}{d\lambda}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\lambda^n B^n = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}\lambda^{n-1}B^n = \\ &= \quad \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\lambda^n B^{n+1} = BA(\lambda) = A(\lambda)B \end{aligned} \tag{4.364}$$

Notiamo che dall'espressione per serie di una funzione di un operatore, $f(A)$, segue

$$[f(A), A] = 0 \tag{4.365}$$

. In definitiva vediamo che la soluzione dell'equazione differenziale

$$\frac{dA(\lambda)}{d\lambda} = BA(\lambda) \tag{4.366}$$

è data da

$$A(\lambda) = Ce^{\lambda B} \tag{4.367}$$

con C costante di integrazione.

Evidentemente fintanto che si considera un solo operatore non c'è molta differenza con il caso puramente numerico[7]. D'altra parte se si ha più di un operatore occorre fare attenzione. Ad esempio consideriamo

$$e^{\alpha B}e^{\beta B} = e^{(\alpha + \beta)B} \tag{4.368}$$

ma

$$e^{\alpha B}e^{\beta C} \neq e^{\alpha B + \beta C} \tag{4.369}$$

Analogamente

$$\frac{d}{d\lambda}e^{\lambda B}e^{\lambda C} = Be^{\lambda B}e^{\lambda C} + e^{\lambda B}e^{\lambda C}C \tag{4.370}$$

4.14 Generalizzazione al caso infinito-dimensionale

In meccanica quantistica hanno interesse gli spazi vettoriali infinito-dimensionali. Cercheremo qui di introdurre i concetti di base in maniera intuitiva e non rigorosa. Per un maggior approfondimento si rimanda al corso di Metodi Matematici della Fisica o a testi di Analisi Funzionale.

Partiamo dall'idea che una funzione assegnata può essere pensata come un vettore in uno spazio infinito-dimensionale. A questo scopo consideriamo una funzione $f(x)$ definita su un intervallo chiuso $0 \leq x \leq L$ (vedi Figura 4.8). Questa potrebbe rappresentare, ad esempio, lo spostamento di una corda fissata agli estremi 0 ed L. Possiamo campionare questa funzione dividendo l'intervallo $[0, L]$ in $N + 1$ parti ed assegnando i valori di $f(x)$ negli N punti di divisione (vedi Figura 4.9)

$$x_i = i\frac{L}{N+1}, \quad i = 1, \cdots, N \tag{4.371}$$

Possiamo pensare ai valori che assume la funzione in questi N punti come a un vettore in $V^N(R)$:

$$|f_N\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} f(x_1) \\ f(x_2) \\ . \\ . \\ f(x_{N-1}) \\ f(x_N) \end{pmatrix} \tag{4.372}$$

[7]Per mettere in evidenza le proprietà di commutazione o di non commutazione di numeri od operatori, si parla di numeri c (commutanti) nel primo caso, mentre di numeri q (sta per quantistici) nel secondo

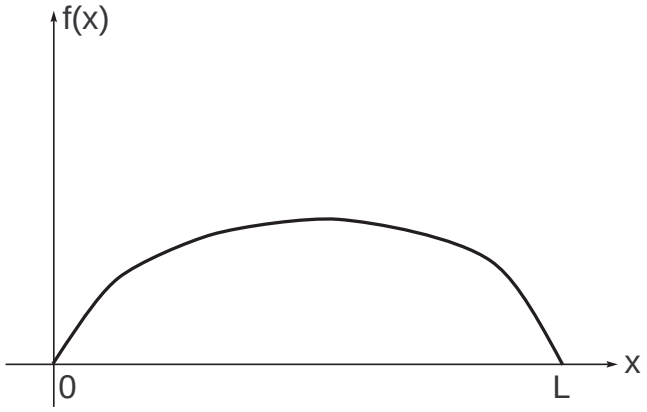


Figura 4.8: *La funzione $f(x)$ definita sull'intervallo* $[0, L]$.

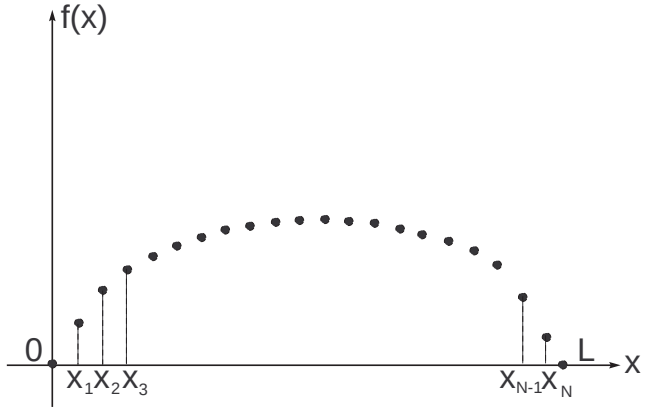


Figura 4.9: *Il campionamento della funzione $f(x)$ data in Figura 4.8.*

Identificheremo i vettori base come ket denotati con x_i, le coordinate del punto in cui campioniamo la $f(x)$, e avremo

$$|x_i\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \cdot \\ 1 \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.373}$$

I vettori base corrispondono ad una funzione che vale 1 in x_i e zero negli altri punti. Chiaramente si hanno le relazioni

$$\langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij}, \qquad \sum_{i=1}^{N} |x_i\rangle\langle x_i| = I \tag{4.374}$$

Cioè questi vettori formano un sistema di vettori ortonormali. Immaginiamo adesso uno spazio N dimensionale con ogni direzione individuata da un vettore unitario $|x_i\rangle$. Allora il vettore f_N, che rappresenta la campionatura di $f(x)$, sarà quel vettore che ha per componente $f(x_i)$ lungo l'asse $|x_i\rangle$

$$|f_N\rangle = \sum_{i=1}^{N} f(x_i)|x_i\rangle \tag{4.375}$$

Occorre naturalmente dimostrare che stiamo effettivamente costruendo uno spazio vettoriale. Infatti possiamo definire una struttura lineare sulle funzioni definite nell'intervallo $[0, L]$, introducendo una somma di funzioni e la moltiplicazione per uno scalare. Consideriamo allora le funzioni definite nell'intervallo $[0, L]$ tali che $f(0) = f(L) = 0$. Si definiscono l'addizione ed il prodotto per uno scalare come segue:

$$(f + g)(x) = f(x) + g(x), \qquad (\alpha f)(x) = \alpha f(x) \tag{4.376}$$

Si verifica immediatamente che tutte le proprietà che definiscono uno spazio vettoriale sono soddisfatte. Inoltre, dato che le definizione sopra date valgono punto per punto, è chiaro che anche le funzioni campionate soddisfano le condizioni di spazio vettoriale. In particolare

$$|(f+g)_N\rangle = |f_N\rangle + |g_N\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} (f+g)(x_1) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ (f+g)(x_N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(x_1) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ f(x_N) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} g(x_1) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ g(x_N) \end{pmatrix} \tag{4.377}$$

e

$$|(\alpha f)_N\rangle = \alpha|f_N\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} (\alpha f)(x_1) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ (\alpha f)(x_N) \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} f(x_1) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ f(x_N) \end{pmatrix} \tag{4.378}$$

Possiamo anche definire un prodotto interno come

$$\langle f_N|g_N\rangle = \sum_{i=1}^{N} f(x_i)^* g(x_i) \tag{4.379}$$

In particolare $|f_N\rangle$ e $|g_N\rangle$ sono detti vettori **ortogonali** se

$$\langle f_N|g_N\rangle = 0 \tag{4.380}$$

Vogliamo adesso vedere cosa succede quando mandiamo N all'infinito, in modo che il nostro campionamento riproduca esattamente la funzione originale. Il ket corrispondente

$$|f_N\rangle \to |f_\infty\rangle \equiv |f\rangle \tag{4.381}$$

è un vettore in uno spazio infinito-dimensionale (per di più continuo, cioè non numerabile). Ovviamente le proprietà di spazio vettoriale non vengono alterate dal limite, dato che queste sono definite tramite le equazioni (4.376). Le cose sono però diverse con il prodotto scalare. Consideriamo la norma di un vettore per N finito

$$\langle f_N | f_N \rangle = \sum_{i=1}^{N} |f(x_i)|^2 \tag{4.382}$$

Nel limite $N \to \infty$ la somma precedente diverge in pratica per qualunque funzione. D'altra parte non è difficile alterare la definizione di prodotto interno in modo da avere somme convergenti. Una scelta possibile (ma non l'unica) è, per esempio

$$\langle f_N | g_N \rangle = \sum_{i=1}^{N} f(x_i)^* g(x_i) \Delta_N \tag{4.383}$$

con

$$\Delta_N = \frac{L}{N+1} \tag{4.384}$$

Nel limite $N \to \infty$ si ottiene la definizione consueta di integrale

$$\langle f | g \rangle = \int_0^L f(x)^* g(x) dx \tag{4.385}$$

Si vede facilmente che questa definizione soddisfa tutte le proprietà che definiscono in generale il prodotto interno. Ovviamente è possibile definire il prodotto interno anche in altro modo. Infatti più in generale, se introduciamo la misura

$$d\mu(x) = \rho(x) dx \tag{4.386}$$

con $\rho(x)$ definita positiva, la seguente espressione soddisfa le condizioni per definire un prodotto interno

$$\langle f | g \rangle = \int_0^L f^*(x) g(x) d\mu(x) \tag{4.387}$$

Se le funzioni sono definite in un intervallo generico $[a, b]$ la forma più generale è

$$\langle f | g \rangle = \int_a^b f^*(x) g(x) d\mu(x) \tag{4.388}$$

Dobbiamo vedere adesso come normalizzare i vettori di base. In ogni punto x dell'intervallo in esame, avremo un autoket $|x\rangle$ tale che per ogni $x' \neq x$

$$\langle x | x' \rangle = 0, \qquad x \neq x' \tag{4.389}$$

D'altra parte, dato che nel passaggio dal discreto al continuo abbiamo cambiato la definizione di prodotto scalare non potremo avere $\langle x | x \rangle = 1$. Per capire cosa succede consideriamo la relazione di completezza che vorremmo della forma

$$\int_a^b |x'\rangle \langle x'| dx' = I \tag{4.390}$$

Da questa segue

$$\int_a^b \langle x|x'\rangle\langle x'|f\rangle dx' = \langle x|I|f\rangle = f(x) \tag{4.391}$$

Pertanto si dovrà avere

$$\int_a^b \langle x|x'\rangle f(x')dx' = f(x) \tag{4.392}$$

Definiamo

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x, x') \tag{4.393}$$

con

$$\delta(x, x') = 0, \quad x \neq x' \tag{4.394}$$

Integrando nell'intorno di x avremo

$$\int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} \delta(x, x')f(x')dx' = f(x) \tag{4.395}$$

Nella regione di integrazione possiamo approssimare $f(x')$ con $f(x)$ e quindi segue

$$\int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} \delta(x, x')dx' = 1 \tag{4.396}$$

Vediamo che $\delta(x, x)$ non può avere un valore finito dato che il suo integrale su un intervallo infinitesimo è finito. Inoltre il valore di $\delta(x, x')$ dipende solo dal fatto che $x - x'$ sia nullo oppure diverso da zero. Pertanto dovremo avere

$$\delta(x, x') = \delta(x - x') \tag{4.397}$$

Le proprietà di $\delta(x - x')$ sono dunque

$$\delta(x - x') = 0, \quad x \neq x', \qquad \int_a^b \delta(x - x')dx' = 1, \quad a \leq x \leq b \tag{4.398}$$

La **funzione** $\delta(x)$[8] è nota come la **delta di Dirac**. Sebbene non la si possa considerare come una funzione, è però definibile come il limite di una sequenza di funzioni. A titolo esemplificativo consideriamo la famiglia di Gaussiane (vedi la Figura 4.10)

$$g_\Delta(x - x') = \frac{1}{\sqrt{\pi\Delta^2}} e^{-\dfrac{(x-x')^2}{\Delta^2}} \tag{4.399}$$

Queste funzioni diventano sempre più alte e più strette man mano che $\Delta \to 0$. D'altra parte l'integrale rimane sempre uguale ad uno. Infatti, consideriamo l'integrale di una gaussiana:

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \tag{4.400}$$

[8] La $\delta(x)$ risulta ben definita da un punto di vista matematico solo nell'ambito delle distribuzioni, che non sono funzioni nel senso classico, vedi il corso di Metodi Matematici della Fisica

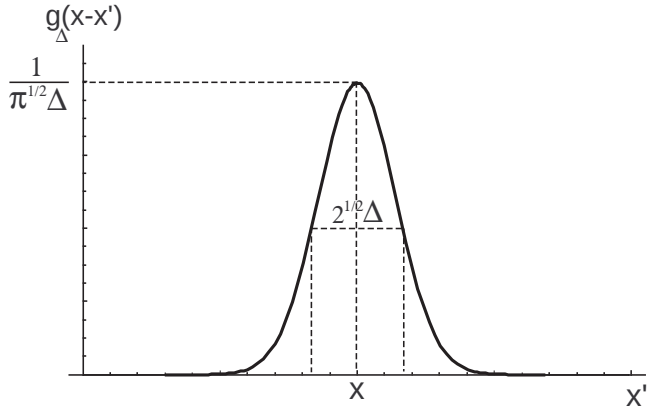


Figura 4.10: *La famiglia di gaussiane che definisce come limite la delta di Dirac.*

Si ha

$$I^2(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dxdy =$$
$$= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \rho d\rho d\phi e^{-\alpha\rho^2} = 2\pi \int_0^{\infty} \frac{1}{2} d\rho^2 e^{-\alpha\rho^2} = \pi \int_0^{\infty} dy e^{-\alpha y} = \frac{\pi}{\alpha} \quad (4.401)$$

da cui

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (4.402)$$

Usando queste formula si verifica immediatamente che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g_\Delta(x - x') dx' = 1 \quad (4.403)$$

Vediamo anche che per $\Delta \to 0$, la funzione $g_\Delta(x - x')$ tende ad essere sempre più piccola nei punti $x \neq x'$. Pertanto in questo limite si ha

$$\lim_{\Delta \to 0} g_{\Delta(x-x')} = \delta(x - x') \quad (4.404)$$

Altre **rappresentazioni** della delta[9] sono (vedi Figura 4.11):

$$f_\epsilon(x) = \begin{cases} 0, & |x| > \epsilon/2 \\ 1/\epsilon, & |x| < \epsilon/2 \end{cases} \quad (4.405)$$

Le funzioni della successione hanno integrale pari ad 1 e quindi

$$\lim_{\epsilon \to 0} f_\epsilon(x) = \delta(x) \quad (4.406)$$

[9]Queste successioni di funzioni sono dette **δ-convergenti**.

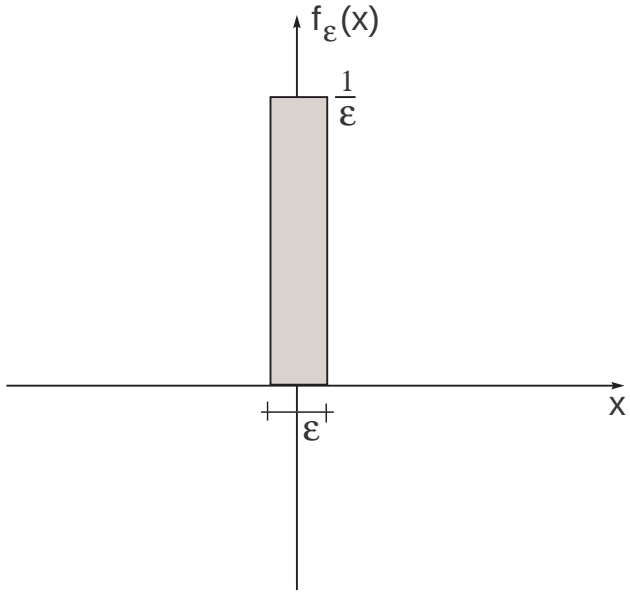


Figura 4.11: *Esempio di successione δ-convergente. Chiaramente ha integrale 1 ed è nulla per $x \neq 0$ nel limite $\epsilon \to 0$.*

Un'altra successione δ-convergente è la seguente

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \tag{4.407}$$

Infatti,

$$x \neq 0, \quad \delta(x) = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} = 0 \tag{4.408}$$

mentre

$$x = 0, \quad \delta(0) = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\epsilon} \to \infty \tag{4.409}$$

Inoltre, inserendo un fattore di convergenza nel semipiano superiore, ed usando il contorno mostrato in Figura 4.12

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} e^{i\epsilon x} = \frac{\epsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2i\epsilon} \left[\frac{1}{x + i\epsilon} - \frac{1}{x - i\epsilon} \right] e^{i\epsilon x} =$$
$$\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[\frac{1}{x + i\epsilon} - \frac{1}{x - i\epsilon} \right] e^{i\epsilon x} = \frac{1}{2\pi i} 2\pi i = 1 \tag{4.410}$$

La delta di Dirac è una funzione pari (useremo la parola funzione anche se, come abbiamo detto, la delta non è una funzione in senso stretto), infatti

$$\delta(x - x') = \langle x | x' \rangle = \langle x' | x \rangle^* = \delta(x' - x)^* = \delta(x' - x) \tag{4.411}$$

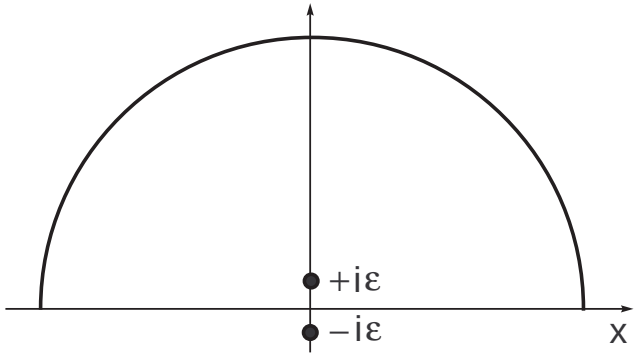


Figura 4.12: *Il contorno nel piano complesso usato per calcolare l'integrale (4.410).*

Consideriamo adesso la derivata della funzione delta. Come si vede dalla Figura 4.13 i due salti si comportano in sostanza come due funzioni delta, per cui

$$\int \delta'(x-x')f(x')dx' \approx f\left(x+\frac{\Delta}{\sqrt{2}}\right) - f\left(x-\frac{\Delta}{\sqrt{2}}\right) \approx f'(x) \tag{4.412}$$

In maniera più rigorosa

$$\int \left(\frac{d}{dx}\delta(x-x')\right) f(x')dx' = \frac{d}{dx}\int \delta(x-x')f(x') = \frac{df(x)}{dx} \tag{4.413}$$

Inoltre

$$\delta'(x-x') = -\delta'(x'-x) \tag{4.414}$$

Possiamo anche ricavare una rappresentazione integrale della delta di Dirac tramite la trasformata di Fourier[10]. Ricordiamo che la trasformata e l'antitrasformata sono definite da:

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} f(x)dx \tag{4.415}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} f(k)dk \tag{4.416}$$

Ponendo $f(x) = \delta(x)$ si ha

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx}\delta(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{4.417}$$

e quindi

$$\delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,dk = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}dk \tag{4.418}$$

[10]In genere indicheremo la funzione e la sua trasformata di Fourier con lo stesso simbolo. La distinzione si puo' apprezzare dall'argomento della funzione, x o p.

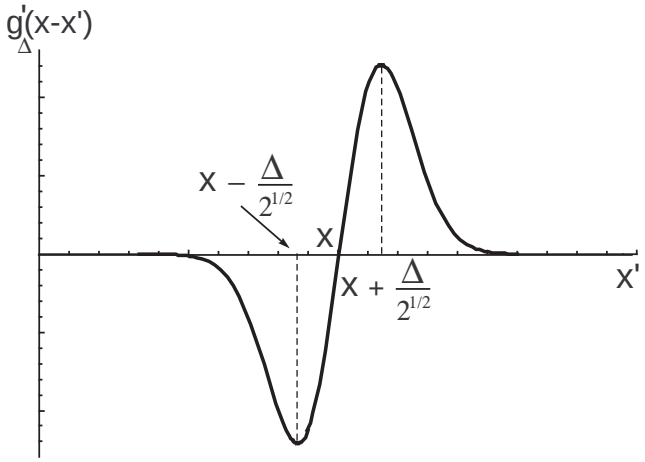


Figura 4.13: *La derivata di una funzione della successione di gaussiane che rappresentano la delta di Dirac.*

Ovvero

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}dk \tag{4.419}$$

Questa rappresentazione della delta è utile anche per ottenere altre sequenze di approssimanti alla delta stessa. Per esempio, integrando tra limiti finiti, $(-a, +a)$

$$\begin{aligned}\delta(x) &= \frac{1}{2\pi}\lim_{a\to\infty}\int_{-a}^{+a} e^{ikx}dk = \frac{1}{2\pi}\lim_{a\to\infty}\frac{1}{ix}\left[e^{iax} - e^{-iax}\right] = \\ &= \lim_{a\to\infty}\frac{1}{2\pi}\frac{2i\sin ax}{ix} = \lim_{a\to\infty}\frac{\sin ax}{\pi x}\end{aligned} \tag{4.420}$$

ovvero

$$\delta(x) = \lim_{a\to\infty}\frac{\sin ax}{\pi x} \tag{4.421}$$

Una ulteriore proprietà è la seguente

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x) \tag{4.422}$$

Infatti, consideriamo $a > 0$, segue

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(ax)dx = \frac{1}{a}\int_{-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{y}{a}\right)\delta(y)dy = \frac{1}{a}f(0) = \frac{1}{a}\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x)dx \tag{4.423}$$

Quindi la (4.422) segue per $a > 0$. Nel caso $a < 0$, si ha $a = -|a|$ e quindi

$$\delta(ax) = \delta(-|a|x) = \delta(|a|x) = \frac{1}{|a|}\delta(x) \tag{4.424}$$

Consideriamo poi una funzione $f(x)$ con zeri semplici ai punti x_i:

$$f(x_i) = 0 \tag{4.425}$$

Si ha allora

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\delta(f(x))dx = \sum_i \int_{x_i-\epsilon}^{x_i+\epsilon} g(x)\delta(f(x))dx \approx \\
\approx\ & \sum_i \int_{x_i-\epsilon}^{x_i+\epsilon} g(x_i)\delta((x-x_i)f'(x_i))dx = \sum_i g(x_i)\frac{1}{|f'(x_i)|} = \\
=\ & \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i g(x)\frac{1}{|f'(x_i)|}\delta(x-x_i)dx
\end{aligned} \tag{4.426}$$

e pertanto

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|}\delta(x-x_i) \tag{4.427}$$

Si ha anche

$$\int_{-\infty}^{x} \delta(x')dx' = \begin{cases} = 0, & x < 0 \\ = 1, & x > 0 \end{cases} \tag{4.428}$$

Pertanto

$$\theta(x) = \int_{-\infty}^{x} \delta(x')dx' \tag{4.429}$$

con $\theta(x)$ la funzione step di Heaviside. Evidentemente

$$\frac{d\theta(x)}{dx} = \delta(x) \tag{4.430}$$

Questa proprietà si mostra anche direttamente da

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\frac{d\theta(x)}{dx}dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dx}\left[f(x)\theta(x)\right]dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(x)}{dx}\theta(x)dx = \\
=\ & f(+\infty) - \int_0^{+\infty} \frac{df(x)}{dx}dx = f(+\infty) - [f(+\infty) - f(0)] = f(0)
\end{aligned} \tag{4.431}$$

4.15 Operatori in dimensioni infinite

Dato che abbiamo definito i ket in corrispondenza biunivoca con le funzioni, un operatore su questi spazi mappa una funzione f in un'altra funzione $\tilde{f}$

$$A|f\rangle = |\tilde{f}\rangle \tag{4.432}$$

Per esempio, consideriamo l'operatore derivata:

$$\frac{d}{dx}: \quad f(x) \to \frac{df(x)}{dx} \tag{4.433}$$

Nello spazio infinito-dimensionale che abbiamo costruito, indicando con D l'operatore corrispondente avremo

$$D|f\rangle = |df/dx\rangle \tag{4.434}$$

Cioè D mappa una funzione nella sua derivata. Calcoliamo l'espressione

$$\langle x|D|f\rangle = \langle x|df/dx\rangle = \frac{df(x)}{dx} \tag{4.435}$$

da cui, inserendo la completezza, si ottengono gli elementi di matrice di D tra i vettori di base

$$\int \langle x|D|x'\rangle\langle x'|f\rangle dx' = \int \langle x|D|x'\rangle f(x')dx' = \frac{df(x)}{dx} \tag{4.436}$$

Vediamo cosi che

$$\langle x|D|x'\rangle = \frac{d}{dx}\delta(x-x') \tag{4.437}$$

Siamo ora in grado di valutare le proprietà di hermiticità di D. Si ha dunque

$$D_{x,x'} = \delta'(x-x') \tag{4.438}$$

da cui (l'apice indica sempre la derivata rispetto al primo argomento)

$$D^*_{x',x} = \delta'(x'-x)^* = \delta'(x'-x) = -\delta'(x-x') \tag{4.439}$$

Vediamo che l'operatore D è antihermitiano

$$D^\dagger = -D \tag{4.440}$$

Possiamo dunque definire un operatore hermitiano

$$K = -iD \tag{4.441}$$

L'analisi fin qui fatta è formale. Dato che si ha a che fare con distribuzioni, tutte le proprietà andrebbero controllate sotto segno di integrale. Consideriamo dunque un generico elemento di matrice di K, $\langle g|K|f\rangle$. Affinché K sia hermitiano dobbiamo avere

$$\langle g|K|f\rangle = \langle g|Kf\rangle = \langle Kf|g\rangle^* = \langle f|K^\dagger|g\rangle^* = \langle f|K|g\rangle^* \tag{4.442}$$

cioè

$$\langle g|K|f\rangle = \langle f|K|g\rangle^* \tag{4.443}$$

Questa relazione si può riscrivere usando la completezza:

$$\begin{aligned}
\langle g|K|f\rangle &= \int dxdx'\langle g|x\rangle\langle x|K|x'\rangle\langle x'|f\rangle = \int dxdx' g^*(x)K_{x,x'}f(x') = \\
&= \int dxdx' g^*(x)(-i)\frac{d\delta(x-x')}{dx}f(x') = \\
&= \int dx g^*(x)(-i)\frac{df(x)}{dx}
\end{aligned} \tag{4.444}$$

D'altra parte

$$\begin{aligned}
\langle f|K|g\rangle^* &= \left(\int dx f^*(x)(-i)\frac{dg(x)}{dx}\right)^* = \\
&= i\int dx \frac{dg^*(x)}{dx} f(x) = -i\int dx g^*(x)\frac{df(x)}{dx} + i\left[g^*(x)f(x)\right]_a^b = \\
&= \langle g|K|f\rangle + i\left[g^*(x)f(x)\right]_a^b
\end{aligned} \tag{4.445}$$

Dunque K è hermitiano se e solo se l'espressione

$$[g^*(x)f(x)]_a^b \tag{4.446}$$

è nulla. Pertanto l'hermiticità dell'operatore K dipende dalla classe di funzioni sulla quale è definito. Per esempio se si ha a che fare con funzioni che si annullano sugli estremi dell'intervallo di definizione, K è hermitiano. Analogamente si ha hermiticità nel caso di funzioni periodiche, $f(a) = f(b)$. Nel seguito saremo interessati a funzioni definite in un intervallo infinito $(-\infty, +\infty)$. Ovviamente se si ha a che fare con funzioni che si annullano all'infinito avremo hermiticità. Spesso però avremo a che fare con funzioni oscillanti, del tipo e^{ikx}. Quando prendiamo l'elemento di matrice di K tra due funzioni di questo tipo dovremo considerare l'espressione

$$\left[e^{ikx}e^{-ik'x}\right]_{-\infty}^{+\infty} \tag{4.447}$$

Se $k = k'$ questa espressione è nulla, altrimenti diventa rapidamente oscillante ma non ha un limite definito. Possiamo però definire questo limite prendendo una media su un grande intervallo. Definiremo cioè

$$\begin{aligned}
&\lim_{x\to\infty} e^{ikx}e^{-ik'x} \equiv \lim_{x\to\infty}\lim_{\Delta\to\infty,\ x\gg\Delta}\frac{1}{\Delta}\int_x^{x+\Delta} e^{i(k-k')x}dx = \\
&= \lim_{x\gg\Delta\to\infty}\left[\frac{1}{i(k-k')\Delta}\left(e^{i(k-k')(x+\Delta)} - e^{i(k-k')x}\right)\right] = \\
&= \lim_{x\gg\Delta\to\infty} e^{i(k-k')x}\left[\frac{e^{i(k-k')\Delta}-1}{i(k-k')\Delta}\right] = 0
\end{aligned} \tag{4.448}$$

Dunque anche in questo spazio, se si adotta questa particolare prescrizione di limite l'operatore K è hermitiano. Poniamoci adesso il problema agli autovalori:

$$K|k\rangle = k|k\rangle \tag{4.449}$$

Passando alla base $|x\rangle$ si ha

$$\langle x|K|k\rangle = k\langle x|k\rangle \tag{4.450}$$

Definendo

$$\psi_k(x) = \langle x|k\rangle \tag{4.451}$$

segue

$$\int \langle x|K|x'\rangle\langle x'|k\rangle dx' = -i\int \delta'(x-x')\psi_k(x')dx' = -i\frac{d\psi_k(x)}{dx} \tag{4.452}$$

Dobbiamo dunque risolvere

$$-i\frac{d\psi_k(x)}{dx} = k\psi_k(x) \tag{4.453}$$

La soluzione generale è

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx} \tag{4.454}$$

dove A è una costante di normalizzazione. Ogni valore di k produce un autovalore, d'altra parte K deve essere hermitiano anche sui suoi autovettori. Ma per k complesso, $k = k_1 + ik_2$, le soluzioni divergono in uno dei due limiti e quindi dobbiamo restringerci a k reale. Una normalizzazione conveniente è quella che produce autovettori ortonormali (nel senso del continuo)

$$\langle k|k'\rangle = \delta(k-k') \tag{4.455}$$

Si ha

$$\begin{aligned}\langle k|k'\rangle &= \int \langle k|x\rangle\langle x|k'\rangle dx = \int \psi_k^*(x)\psi_{k'}(x)dx = \\ &= |A|^2\int e^{-i(k-k')x}dx = (2\pi)|A|^2\delta(k-k')\end{aligned} \tag{4.456}$$

Dunque sceglieremo A reale e

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{4.457}$$

Pertanto

$$\langle x|k\rangle = \psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx} \tag{4.458}$$

Si verifica facilmente che gli autovettori di K costituiscono un set ortonormale (nel senso del continuo). Infatti

$$\int dk\langle x|k\rangle\langle k|x'\rangle = \frac{1}{2\pi}\int dke^{ik(x-x')} = \delta(x-x') \tag{4.459}$$

da cui

$$\int |k\rangle\langle k|dk = I \tag{4.460}$$

Assumeremo che anche nel continuo gli autovettori di un operatore hermitiano costituiscano un set ortonormale. Nel caso in esame funzioni che si

espandono nella base $|x\rangle$ con componenti $f(x) = \langle x|f\rangle$ si potranno espandere anche nella base $|k\rangle$. Infatti si ha

$$f(k) = \langle k|f\rangle = \int \langle k|x\rangle\langle x|f\rangle dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-ikx} f(x) dx \tag{4.461}$$

e viceversa

$$f(x) = \langle x|f\rangle = \int \langle x|k\rangle\langle k|f\rangle dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{ikx} f(k) dk \tag{4.462}$$

Abbiamo dunque ritrovato per questa via le formule familiari dell'espansione di Fourier. Nella base $|k\rangle$ gli elementi di matrice di K sono ovviamente banali

$$\langle k|K|k'\rangle = k'\langle k|k'\rangle = k'\delta(k - k') \tag{4.463}$$

Visto che la base $|k\rangle$ è data dagli autovettori di K ci possiamo chiedere se i vettori $|x\rangle$ sono autovettori di un qualche operatore. Questo operatore può essere appunto definito in termini dei suoi autovettori dalla relazione

$$X|x\rangle = x|x\rangle \tag{4.464}$$

con elementi di matrice

$$\langle x'|X|x\rangle = x\delta(x - x') \tag{4.465}$$

È interessante calcolare l'azione di X sulle funzioni

$$X|f\rangle = |\tilde{f}\rangle \tag{4.466}$$

Si ha

$$\langle x|X|f\rangle = \int \langle x|X|x'\rangle\langle x'|f\rangle dx' = \int x'\delta(x - x') f(x') dx' = x f(x) \tag{4.467}$$

Pertanto

$$\tilde{f}(x) = x f(x) \tag{4.468}$$

e

$$X|f\rangle = |xf\rangle \tag{4.469}$$

Esiste una interessante relazione tra gli operatori X, che equivale a moltiplicare una funzione per il valore di x, cioè il valore della coordinata alla quale è calcolata, e l'operatore K, l'operatore di differenziazione rispetto a x. Questa relazione si può trovare considerando gli elementi di matrice di X tra autostati di K

$$\langle k|X|k'\rangle = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} x e^{ik'x} dx = i\frac{d}{dk}\left(\frac{1}{2\pi} \int e^{i(k' - k)x} dx\right) = i\frac{d}{dk}\delta(k - k') \tag{4.470}$$

Pertanto

$$\langle k|X|g\rangle = i\frac{dg(k)}{dk} \tag{4.471}$$

Gli operatori X e K vengono detti **operatori coniugati** ed in particolare hanno la proprietà di non commutare. Infatti, da

$$X|f\rangle \Leftrightarrow xf(x), \qquad K|f\rangle \Leftrightarrow -i\frac{df(x)}{dx} \tag{4.472}$$

segue

$$XK|f\rangle \Leftrightarrow -ix\frac{d}{dx}f(x) \tag{4.473}$$

e

$$KX|f\rangle \Leftrightarrow -i\frac{d}{dx}\left(xf(x)\right) = -if(x) - ix\frac{d}{dx}f(x) \tag{4.474}$$

Pertanto

$$[X,K]|f\rangle \Leftrightarrow if(x) \Leftrightarrow iI|f\rangle \tag{4.475}$$

o

$$[X,K] = iI \tag{4.476}$$

Lo spazio delle funzioni normalizzabili alla delta di Dirac è anche chiamato **lo spazio di Hilbert fisico**[11].

4.16 Un problema di modi normali nello spazio di Hilbert

Consideriamo una corda vibrante tra due estremi fissi posti a $x = 0$ e $x = L$. Lo spostamento della corda, che chiameremo $\psi(x)$ soddisfa l'equazione delle onde in una dimensione spaziale[12]

$$\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial t^2} = \frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} \tag{4.477}$$

Il problema che vogliamo risolvere è quello di determinare l'evoluzione temporale della corda dati lo spostamento $\psi(x,0)$ e la velocità $\dot{\psi}(x,0)$ della corda all'istante iniziale. Assumeremo che la velocità iniziale sia nulla, cioè che la corda venga spostata dalla configurazione di riposo e lasciata andare. Per risolvere questo problema useremo le tecniche operatoriali che abbiamo introdotto precedentemente. Iniziamo allora introducendo uno spazio di Hilbert con vettori dipendenti dal tempo $|\psi(t)\rangle$, tali che i loro rappresentativi nella base $|x\rangle$ siano gli spostamenti $\psi(x,t)$[13]. Quindi

[11] La sua costruzione matematica è più complessa, vedi il corso di Metodi Matematici della Fisica.

[12] Per semplicità abbiamo assunto la velocità di propagazione uguale ad uno.

[13] Questo è fisicamente sensato dato che le soluzioni dell'equazione delle onde sono tali che la somma di due soluzioni è una soluzione e che il prodotto di una costante per una soluzione è una soluzione. Cioè le soluzioni dell'equazione delle onde formano uno spazio vettoriale.

questo spazio di Hilbert è definito in termini delle funzioni continue che si annullano agli estremi dell'intervallo $[0, L]$. Possiamo identificare l'operatore $\partial^2/\partial x^2$ con $-K^2$. Dato che K è hermitiano in questo spazio, altrettanto sarà il suo quadrato. L'equazione delle onde diviene dunque

$$|\ddot{\psi}(t)\rangle = -K^2|\psi(t)\rangle \tag{4.478}$$

Come abbiamo già visto nel caso finito dimensionale, per risolvere il problema dovremo effettuare i seguenti tre passi:

i) - Risolvere il problema agli autovalori per $-K^2$

ii) - Costruire il propagatore $U(t)$ in termini degli autovalori e autovettori di K

iii) - La soluzione del problema è allora

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \tag{4.479}$$

Iniziamo dal primo punto. Dobbiamo trovare le soluzioni a

$$K^2|\psi\rangle = k^2|\psi\rangle \tag{4.480}$$

nella base $|x\rangle$

$$-\frac{d^2}{dx^2}\psi_k(x) = k^2\psi_k(x) \tag{4.481}$$

Le soluzioni sono del tipo

$$\psi_k(x) = A\cos kx + B\sin kx \tag{4.482}$$

Da

$$\psi_k(0) = \psi_k(L) = 0 \tag{4.483}$$

segue

$$0 = A, \quad 0 = B\sin kL \tag{4.484}$$

Se vogliamo una soluzione non banale si deve avere[14]

$$kL = m\pi, \quad m = 1, 2, 3, \cdots \tag{4.485}$$

Pertanto

$$\psi_m(x) = B\sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) \tag{4.486}$$

In questo caso gli autovettori formano un set discreto, dato che gli autovalori sono descritti dall'intero m. Possiamo determinare B dalla normalizzazione (passiamo dalla variabile di integrazione x a $y = x\pi/L$)

$$\int_0^L \psi_m^*(x)\psi_{m'}(x)dx = \delta_{mm'} \tag{4.487}$$

[14]Notiamo che $m < 0$ non dà soluzioni linearmente indipendenti poiché $\sin kx = -\sin(-kx)$

Si ha

$$
\begin{aligned}
& |B|^2 \int_0^L \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{m'\pi}{L}x\right) = |B|^2 \frac{L}{\pi} \int_0^\pi \sin my \sin m' y dy = \\
= \quad & |B|^2 \frac{L}{2\pi} \int_0^\pi \left(\cos[(m-m')y] - \cos[(m+m')y]\right) dy = \\
= \quad & |B|^2 \frac{L}{2\pi} \int_0^\pi \cos[(m-m')y] dy = 0, \quad m \neq m'
\end{aligned} \tag{4.488}
$$

Per $m = m'$ si ha

$$
|B|^2 \frac{L}{2\pi}\pi = 1 \;\Rightarrow\; |B|^2 = \frac{2}{L} \tag{4.489}
$$

e le autofunzioni sono dunque

$$
\psi_m(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) \tag{4.490}
$$

A questa autofunzione corrisponderà l'autoket

$$
|m\rangle \Leftrightarrow \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) = \langle x|m\rangle \tag{4.491}
$$

Proiettando l'equazione (4.478) su questa base, avremo

$$
\frac{d^2}{dt^2}\langle m|\psi(t)\rangle = -\left(\frac{m\pi}{L}\right)^2 \langle m|\psi(t)\rangle \tag{4.492}
$$

La soluzione di questa equazione è

$$
\langle m|\psi(t)\rangle = A\cos\frac{m\pi}{L}t + B\sin\frac{m\pi}{L}t \tag{4.493}
$$

con condizioni al contorno

$$
\langle m|\psi(t)\rangle|_{t=0} = \langle m|\psi(0)\rangle = A \tag{4.494}
$$

e

$$
\langle m|\dot{\psi}(t)\rangle|_{t=0} = 0 \;\Rightarrow\; B\frac{m\pi}{L} = 0 \;\Rightarrow\; B = 0 \tag{4.495}
$$

Pertanto

$$
\langle m|\psi(t)\rangle = \langle m|\psi(0)\rangle \cos\frac{m\pi}{L}t \tag{4.496}
$$

Potremo adesso ottenere il ket $|\psi(t)\rangle$ sfruttando la completezza

$$
\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle \quad &= \quad \sum_{m=1}^{\infty} |m\rangle\langle m|\psi(t)\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} |m\rangle\langle m|\psi(0)\rangle \cos\frac{m\pi}{L}t = \\
&= \quad \sum_{m=1}^{\infty} |m\rangle\langle m|\psi(0)\rangle \cos\omega_m t, \quad \omega_m = \frac{m\pi}{L}
\end{aligned} \tag{4.497}
$$

Vediamo cosi che

$$U(t) = \sum_{m=1}^{\infty} |m\rangle\langle m| \cos\omega_m t \tag{4.498}$$

e

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \tag{4.499}$$

Nella base $|x\rangle$ si ha

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \psi(x,t) = \langle x|U(t)|\psi(0)\rangle = \int dx' \langle x|U(t)|x'\rangle\langle x'|\psi(0)\rangle \tag{4.500}$$

D'altra parte

$$\langle x|U(t)|x'\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \langle x|m\rangle\langle m|x'\rangle \cos\omega_m t = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{L} \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L}x'\right) \cos\omega_m t \tag{4.501}$$

da cui

$$\psi(x,t) = \frac{2}{L} \sum_{m=1}^{\infty} \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) \cos\omega_m t \int_0^L dx' \sin\left(\frac{m\pi}{L}x'\right) \psi(x',0) \tag{4.502}$$

4.17 Operatori normali

Vogliamo dare qui la condizione necessaria e sufficiente per diagonalizzare una matrice tramite una trasformazione unitaria. Un generico operatore A si può scrivere nella forma

$$A = B + iC \tag{4.503}$$

con

$$B = \frac{1}{2}\left(A + A^\dagger\right), \qquad C = \frac{1}{2i}\left(A - A^\dagger\right) \tag{4.504}$$

Chiaramente sia B che C sono operatori hermitiani. Se

$$[A, A^\dagger] = 0 \tag{4.505}$$

segue

$$[B + iC, B - iC] = -2i[B, C] = 0 \tag{4.506}$$

e quindi B e C sono diagonalizzabili simultaneamente tramite una trasformazione unitaria. Pertanto lo stesso accade per A. Viceversa supponiamo che A sia diagonalizzabile con una trasformazione unitaria U. Allora

$$U^\dagger A U = A_D \tag{4.507}$$

e anche, prendendo l'hermitiano coniugato

$$U^\dagger A^\dagger U = A_D^\dagger \tag{4.508}$$

Pertanto se A è diagonalizzabile anche $A^\dagger$ lo è. D'altra parte è ovvio che A_D e $A_D^\dagger$ commutano e quindi

$$0 = [A_D^\dagger, A_D] = [U^\dagger A^\dagger U, U^\dagger A U] = U^\dagger A^\dagger A U - U^\dagger A A^\dagger U = U^\dagger [A^\dagger, A] U \tag{4.509}$$

Pertanto

$$[A^\dagger, A] = 0 \tag{4.510}$$

Si ha dunque il

Teorema: *Condizione necessaria e sufficiente affinché un operatore sia diagonalizzabile con una trasformazione unitaria è che valga*

$$[A, A^\dagger] = 0 \tag{4.511}$$

o, come si dice, che l'operatore A sia **normale**.

Capitolo 5

I postulati della meccanica quantistica

5.1 I postulati

Inizieremo considerando un sistema costituito da un singolo grado di libertà, una particella in una dimensione spaziale. Descriveremo ora i postulati della meccanica quantistica per un tale sistema mettendoli a raffronto con gli analoghi postulati della meccanica classica.

Meccanica Classica	**Meccanica Quantistica**
1) Lo stato di una particella ad ogni istante è specificato da due variabili $x(t)$, $p(t)$, cioè da un punto nello spazio delle fasi.	**1)** Lo stato della particella è specificato da un vettore $\|\psi(t)\rangle$ in uno spazio di Hilbert.
2) Ogni variabile dinamica, ω, è una funzione di x e p, $\omega = \omega(x, p)$	**2)** Le variabili x e p della meccanica classica sono rappresentate da operatori hermitiani X and P con i seguenti elementi di matrice $$\langle x\|X\|x'\rangle = x\delta(x - x')$$ $$\langle x\|P\|x'\rangle = -i\hbar\frac{d}{dx}\delta(x - x')$$ Gli operatori hermitiani che corrispondono alle variabili classiche $\omega(x, p)$ si ottengono tramite la sostituzione $$\Omega(X, P) = \omega(x \to X, p \to P)$$
3) Se la particella è nello stato dato da x e p, la misura di ω darà il valore $\omega(x, p)$. Lo stato del sistema rimane inalterato dopo la misura.	**3)** Se la particella è nello stato $\|\psi(t)\rangle$, la misura della variabile corrispondente a Ω darà uno degli autovalori ω di Ω con probabilità $P(\omega) \propto \|\langle\omega\|\psi\rangle\|^2$. Dopo la

	misura il sistema viene proiettato nello stato $\|\omega\rangle$ corrispondente all'autovalore ω.
4) Le variabili di stato evolvono secondo le equazioni di Hamilton: $\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}$, $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x}$	**4)** Il vettore di stato evolve in accordo alla equazione di Schrödinger: $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\|\psi(t)\rangle = H\|\psi(t)\rangle$$ dove $H(X,P) = H(x \to X, p \to P)$ è l'hamiltoniana quantistica, ottenuta dalla hamiltoniana classica, seguendo il postulato **2)**.

Notiamo che per entrambi i casi i primi tre postulati fanno riferimento al sistema a un dato istante, mentre il quarto specifica la variazione dello stato con il tempo.

Iniziamo con l'osservare che mentre il sistema classico è descritto da due gradi di libertà x e p, il sistema quantistico è specificato da un **vettore di stato** $|\psi(t)\rangle$ che, in genere, è un vettore in uno spazio di Hilbert infinito-dimensionale. L'interpretazione fisica del vettore di stato è fornita dai postulati 2) e 3). Abbiamo detto che assegnato lo stato (x,p) (o il punto nello spazio delle fasi), in meccanica classica ogni osservabile ω è univocamente assegnata dal suo valore $\omega(x,p)$. Viceversa in meccanica quantistica, allorché sia assegnato lo stato, per misurare una osservabile Ω dobbiamo effettuare le seguenti operazioni:

1) - Costruire l'operatore hermitiano Ω corrispondente alla variabile dinamica ω tramite la **regola di corrispondenza**

$$\Omega = \omega(x \to X, p \to P) \tag{5.1}$$

2) - Determinare gli autovettori $|\omega_i\rangle$ e gli autovalori ω_i di Ω.

3) - Espandere il vettore di stato nella base degli autovettori di Ω

$$|\psi\rangle = \sum_i |\omega_i\rangle\langle\omega_i|\psi\rangle \tag{5.2}$$

4) - La probabilità $P(\omega_i)$ di ottenere come risultato della misura l'autovalore ω_i è

$$P(\omega_i) \propto |\langle\omega_i|\psi\rangle|^2 \tag{5.3}$$

Questo risultato si può anche esprimere usando il proiettore $P_{\omega_i} = |\omega_i\rangle\langle\omega_i|$

$$P(\omega_i) \propto \langle\psi|\omega_i\rangle\langle\omega_i|\psi\rangle = \langle\psi|P_{\omega_i}|\psi\rangle = \langle\psi|P_{\omega_i}P_{\omega_i}|\psi\rangle = \langle P_{\omega_i}\psi|P_{\omega_i}\psi\rangle \tag{5.4}$$

ovvero che la probabilità è la norma quadrata della proiezione del vettore di stato sull'autovettore corrispondente all'autovalore misurato.

Possiamo fare alcune osservazioni:

i) - La teoria fa solo **predizioni probabilistiche** per i risultati di una misura. Inoltre **i soli possibili risultati della misura di una osservabile Ω sono i suoi autovalori**. Se l'osservabile corrisponde a un operatore hermitiano i risultati della misura sono reali.

ii) - Dato che $P(\omega_i) \propto |\langle\omega_i|\psi\rangle|^2$, $|\langle\omega_i|\psi\rangle|^2$ è solo una probabilità relativa. Per avere la probabilità assoluta occorre dividere per tutti i risultati possibili

$$P(\omega_i) = \frac{|\langle\omega_i|\psi\rangle|^2}{\sum_j |\langle\omega_j|\psi\rangle|^2} = \frac{|\langle\omega_i|\psi\rangle|^2}{\sum_j \langle\psi|\omega_j\rangle\langle\omega_j|\psi\rangle} = \frac{|\langle\omega_i|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{5.5}$$

Quindi se normalizziamo lo stato $|\psi\rangle$

$$|\psi'\rangle = \frac{|\psi\rangle}{[\langle\psi|\psi\rangle]^{1/2}} \tag{5.6}$$

si ha

$$P(\omega_i) = |\langle\omega_i|\psi'\rangle|^2 \tag{5.7}$$

Questo risultato vale solo per stati normalizzabili. Il caso di vettori normalizzati alla delta di Dirac verrà riesaminato in seguito. Ovviamente due stati paralleli $|\psi\rangle$ e $\alpha|\psi\rangle$ danno luogo alla stessa distribuzione di probabilità. Pertanto a uno stato fisico non è realmente associato un vettore nello spazio di Hilbert ma piuttosto una direzione o un **raggio**. Quindi quando si parla di stato di una particella si intende tipicamente uno stato normalizzato $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Anche con questa ulteriore restrizione lo stato $|\psi\rangle$ non è univocamente fissato dato che se $|\psi\rangle$ è normalizzato, anche $e^{i\theta}|\psi\rangle$ lo è e dà la stessa distribuzione di probabilità di $|\psi\rangle$. A volte questa libertà viene usata per scegliere le componenti di $|\psi\rangle$ reali in una data base.

iii) - Nel caso in cui lo stato $|\psi\rangle$ coincida con un autovettore, o **autostato** $|\omega_i\rangle$ dell'operatore Ω, **il risultato della misura di Ω sarà certamente** ω_i.

iv) - Nel caso in cui lo stato $|\psi\rangle$ sia una sovrapposizione di due autostati di Ω:

$$|\psi\rangle = \frac{\alpha|\omega_1\rangle + \beta|\omega_2\rangle}{(\alpha^2+\beta^2)^{1/2}} \tag{5.8}$$

avremo

$$P(\omega_1) = \frac{\alpha^2}{\alpha^2+\beta^2}, \qquad P(\omega_2) = \frac{\beta^2}{\alpha^2+\beta^2} \tag{5.9}$$

Questo risultato va comparato con l'analisi fatta a suo tempo dell'esperimento di polarizzazione della luce[1].

[1] Vedi il Capitolo 2

v) - Se vogliamo informazioni relativamente a un'altra osservabile Λ, occorre ripetere tutto il procedimento visto sopra. Cioè trovare autovalori ed autovettori di Λ, da cui

$$P(\Lambda) = |\langle\lambda|\psi\rangle|^2 \tag{5.10}$$

Vediamo dunque che **il ket $|\psi\rangle$ che rappresenta lo stato del sistema contiene le predizioni relative a tutte le possibili osservabili**.

vi) - Per passare dalla base degli autostati di Ω a quella degli autostati di Λ conviene procedere nel seguente modo. Una volta determinate le componenti di $|\psi\rangle$ nella base $|\omega_i\rangle$:

$$\langle\omega_i|\psi\rangle \tag{5.11}$$

si può passare alla base $|\lambda_i\rangle$ usando la seguente espressione per $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_i |\omega_i\rangle\langle\omega_i|\psi\rangle \tag{5.12}$$

e proiettando su $|\lambda_j\rangle$

$$\langle\lambda_j|\psi\rangle = \sum_i \langle\lambda_j|\omega_i\rangle\langle\omega_i|\psi\rangle \tag{5.13}$$

o

$$\psi_j^{(\lambda)} = \sum_i S_{ji}\psi_i^{(\omega)} \tag{5.14}$$

con

$$S_{ji} = \langle\lambda_j|\omega_i\rangle \tag{5.15}$$

La matrice S con elementi di matrice (5.15) è chiamata la **matrice di transizione tra le due basi** e soddisfa

$$\begin{aligned}(S^\dagger S)_{ij} &= \sum_k (S^\dagger)_{ik}S_{kj} = \sum_k S^*_{ki}S_{kj} = \sum_k \langle\lambda_k|\omega_i\rangle^*\langle\lambda_k|\omega_j\rangle = \\ &= \sum_k \langle\omega_i|\lambda_k\rangle\langle\lambda_k|\omega_j\rangle = \langle\omega_i|\omega_j\rangle = \delta_{ij}\end{aligned} \tag{5.16}$$

cioè S è una matrice unitaria. Questo è generalmente vero per le matrici di transizione che fanno passare da una base ortonormale a un'altra ortonormale.

Esempio: Consideriamo lo spazio $V^3(R)$ e una base ortonormale corrispondente agli autostati ortonormali di un operatore hermitiano Ω, con uno stato del sistema dato da

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2}|\omega_1\rangle + \frac{1}{2}|\omega_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\omega_3\rangle \tag{5.17}$$

Segue che $|\psi\rangle$ è normalizzato

$$\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{2} = 1 \tag{5.18}$$

e quindi

$$P(\omega_1) = \frac{1}{4}, \quad P(\omega_2) = \frac{1}{4}, \quad P(\omega_3) = \frac{1}{2} \tag{5.19}$$

Supponiamo adesso di avere un'altra osservabile Λ con un set completo di autostati dati in termini degli autostati di Ω da

$$\begin{aligned} |\omega_1\rangle &= \cos\theta|\lambda_1\rangle - \sin\theta|\lambda_2\rangle \\ |\omega_2\rangle &= \sin\theta|\lambda_1\rangle + \cos\theta|\lambda_2\rangle \\ |\omega_3\rangle &= |\lambda_3\rangle \end{aligned} \tag{5.20}$$

Avremo dunque

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2}\left(\cos\theta|\lambda_1\rangle - \sin\theta|\lambda_2\rangle\right) + \frac{1}{2}\left(\sin\theta|\lambda_1\rangle + \cos\theta|\lambda_2\rangle\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}|\lambda_3\rangle \tag{5.21}$$

da cui

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2}(\cos\theta + \sin\theta)|\lambda_1\rangle + \frac{1}{2}(\cos\theta - \sin\theta)|\lambda_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\lambda_3\rangle \tag{5.22}$$

e

$$\begin{aligned} P(\lambda_1) &= \frac{1}{4}(1 + \sin 2\theta) \\ P(\lambda_2) &= \frac{1}{4}(1 - \sin 2\theta) \\ P(\lambda_3) &= \frac{1}{2} \end{aligned} \tag{5.23}$$

Ovviamente $\sum_i P(\lambda_i) = 1$.

Sia nei postulati che nella discussione sin qui fatta ci sono alcune ambiguità e complicazioni che adesso discuteremo:

La prescrizione $\Omega = \omega(x \to X, p \to P)$ è ambigua. Consideriamo ad esempio

$$\omega = xp = px \tag{5.24}$$

Ovviamente potremmo porre $\Omega = XP$ oppure $\Omega = PX$, ma queste due espressioni non coincidono. Infatti dal postulato 2)

$$\langle x|P|x'\rangle = -i\hbar\frac{d}{dx}\delta(x - x') \tag{5.25}$$

vediamo che

$$P = \hbar K \tag{5.26}$$

dove K è l'operatore definito in (4.441). Segue dunque da (4.476) che

$$[X, P] = i\hbar I \neq 0 \tag{5.27}$$

In questo caso adotteremo la prescrizione di Weyl che consiste nel simmetrizzare in X e in P, cioè

$$\Omega = \frac{1}{2}(XP + PX) \tag{5.28}$$

Vediamo che questa prescrizione rende anche l'operatore Ω hermitiano dato che

$$(XP)^\dagger = PX \tag{5.29}$$

In casi più complessi in cui Ω contenga prodotti di due o più potenze di X con due o più potenze di P non esiste una prescrizione univoca ed occorre ricorrere all'esperimento.

L'operatore Ω è degenere. Supponiamo di avere due autovalori degeneri $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Come calcoliamo $P(\omega)$ in questo caso? A questo scopo scegliamo una base ortonormale nell'autospazio V_ω, $|\omega, 1\rangle$ e $|\omega, 2\rangle$. Supponiamo poi di partire da un caso non degenere in cui i due autovalori siano ω e $\omega + \epsilon$. Inoltre supponiamo che

$$|\omega\rangle = |\omega, 1\rangle, \quad \lim_{\epsilon \to 0} |\omega + \epsilon\rangle = |\omega, 2\rangle \tag{5.30}$$

Allora la probabilità di ottenere ω o $\omega + \epsilon$ come risultato della misura è

$$P(\omega \text{ o } \omega + \epsilon) = |\langle\omega|\psi\rangle|^2 + |\langle\omega + \epsilon|\psi\rangle|^2 \tag{5.31}$$

È ragionevole supporre che il risultato rimanga tale nel limite $\epsilon \to 0$ e quindi

$$P(\omega) = |\langle\omega, 1|\psi\rangle|^2 + |\langle\omega, 2|\psi\rangle|^2 \tag{5.32}$$

Se introduciamo l'operatore di proiezione sull'autospazio V_ω

$$P_\omega = |\omega, 1\rangle\langle\omega, 1| + |\omega, 2\rangle\langle\omega, 2| \tag{5.33}$$

si ha

$$P(\omega) = \langle\psi|P_\omega|\psi\rangle = \langle P_\omega\psi|P_\omega\psi\rangle \tag{5.34}$$

Pertanto il postulato 3) si generalizza semplicemente dicendo che la probabilità di ottenere l'autovalore ω come risultato della misura di Ω è data da

$$P(\omega) \propto \langle\psi|P_\omega|\psi\rangle \tag{5.35}$$

con P_ω il proiettore sull'autospazio V_ω.

Lo spettro di Ω è continuo. In questo caso si ha

$$|\psi\rangle = \int |\omega\rangle\langle\omega|\psi\rangle d\omega \tag{5.36}$$

Dato che ω varia con continuità chiameremo

$$\langle\omega|\psi\rangle = \psi(\omega) \tag{5.37}$$

la funzione d'onda nello spazio ω o anche **l'ampiezza di probabilità** per ottenere ω dalla misura di Ω. È ovvio che non possiamo interpretare $|\langle\omega|\psi\rangle|^2$ come una probabilità dato che ω assume infiniti valori e vogliamo una probabilità totale uguale ad uno. Interpreteremo dunque $P(\omega) = |\langle\omega|\psi\rangle|^2$ come una **densità di probabilità**. Cioè

$$P(\omega)d\omega = \text{probabilità di trovare un risultato compreso tra } \omega \text{ e } \omega + d\omega$$

Con questa definizione, se $|\psi\rangle$ è normalizzata a uno si ha

$$\int P(\omega)d\omega = \int \langle\psi|\omega\rangle\langle\omega|\psi\rangle d\omega = \langle\psi|\psi\rangle = 1 \tag{5.38}$$

quindi probabilità totale uguale ad uno. Se invece $|\psi\rangle$ non è normalizzabile allora $P(\omega)$ va pensata come una densità di probabilità relativa. Un esempio importante è quello dell'operatore X di posizione. La funzione d'onda nello spazio delle x si chiama semplicemente la **funzione d'onda**. Osserviamo anche che una particella classica ha una posizione definita, mentre una particella quantistica può assumere qualunque posizione e quindi $|\psi(x)|^2$ rappresenta la densità di probabilità per trovare la particella al punto x. In fisica classica dobbiamo specificare anche l'impulso per definire completamente lo stato di una particella, invece in meccanica quantistica si dà la densità di probabilità per ottenere un dato valore dell'impulso. Ancora, questa non è una ulteriore informazione, infatti tale densità si ottiene sempre dal vettore di stato $|\psi\rangle$ proiettando nella base $|p\rangle$, cioè da $\langle p|\psi\rangle = \psi(p)$.

La variabile Ω non ha analogo classico. Ci sono vari casi importanti in cui non si ha analogo classico. Un esempio è lo spin dell'elettrone. In queste situazioni occorre affidarsi all'intuizione e ad analogie, non dimenticando il confronto con i dati sperimentali.

5.2 Il collasso del vettore di stato

Abbiamo visto nel postulato 3) che il processo di misura cambia, in generale, lo stato del sistema. Infatti se misuriamo l'osservabile Ω e $|\omega_i\rangle$ sono i suoi autovettori, lo stato del sistema, che prima della misura era

$$|\psi\rangle = \sum_i |\omega_i\rangle\langle\omega_i|\psi\rangle \tag{5.39}$$

viene proiettato nell'autovettore corrispondente all'autovalore ω_i determinato dal processo di misura

$$|\psi\rangle \underset{\text{misura}}{\Longrightarrow} |\omega_i\rangle \tag{5.40}$$

Occorre puntualizzare che in questo caso si intende di effettuare una **misura ideale**. Misura ideale significa che se la si effettua su un autostato dell'osservabile che si sta

misurando, lo stato del sistema rimane inalterato. A titolo di esempio consideriamo la misura dell'impulso di una particella effettuata tramite lo scattering Compton, cioè lo scattering di un fotone da parte di una particella carica quale un elettrone. Per semplicità assumiamo anche che l'elettrone si muova lungo l'asse delle x e che gli si faccia collidere contro un fotone di energia $\hbar\omega$ che si muova lungo l'asse delle x proveniente da sinistra (da dietro rispetto all'elettrone iniziale). Dopo lo scattering il fotone rimbalzerà e si muoverà verso sinistra, sempre lungo l'asse delle x con energia $\hbar\omega'$. Le energie dei fotoni possono essere determinate tramite processi di emissione e assorbimento atomici. Dalla conservazione dell'impulso e dell'energia si ha

$$\begin{aligned} cp' &= cp + \hbar(\omega + \omega') \\ E' &= E + \hbar(\omega - \omega') \end{aligned} \tag{5.41}$$

Usando

$$E^2 = m^2c^4 + c^2p^2 \tag{5.42}$$

ed analoga relazione tra E' e p' si trova

$$E\hbar(\omega - \omega') = cp\hbar(\omega + \omega') + 2\hbar^2\omega\omega' \tag{5.43}$$

Quadrando ambo i lati di questa equazione ed usando ancora la (5.42) si trova

$$-4\hbar^2c^2p^2\omega\omega' - 4cp\hbar^3\omega\omega'(\omega + \omega') - 4\hbar^4\omega^2\omega'^2 + m^2c^4\hbar^2(\omega - \omega')^2 = 0 \tag{5.44}$$

e risolvendo per cp (prendendo la radice con il segno positivo) segue

$$cp = -\frac{\hbar}{2}(\omega + \omega') + \sqrt{1 + \frac{m^2c^4}{\hbar^2\omega\omega'}}\frac{\hbar}{2}(\omega - \omega') \tag{5.45}$$

da cui

$$cp' = \frac{\hbar}{2}(\omega + \omega') + \sqrt{1 + \frac{m^2c^4}{\hbar^2\omega\omega'}}\frac{\hbar}{2}(\omega - \omega') \tag{5.46}$$

Queste equazioni possono anche essere risolte per ω e ω' in funzione di p e p'. Si vede allora che se $\omega \to 0$, cosi fa ω'. Questo si può capire osservando che l'unico modo affinchè l'impulso trasferito $p' - p$ sia nullo è che entrambe le frequenze vadano a zero. Osserviamo che dalla misura delle frequenze è possibile ricostruire sia l'impulso iniziale che quello finale. In genere però questa non è una misura ideale dato che cambia l'autovalore dell'impulso. È però possibile renderla ideale nel limite di impulso trasferito nullo.

In conclusione di questa analisi assumeremo che per ogni osservabile sia possibile una misura ideale che lascia inalterati gli stati costituiti dagli autovettori dell'osservabile stessa. Per esempio, per l'osservabile di posizione X, una misura ideale di posizione sarà tale che se la particella si trova nello stato $|x\rangle$, la misura darà x

con probabilità uno e lo stato sarà ancora $|x\rangle$. Consideriamo adesso la misura della posizione di una particella che si trovi in un autostato dell'impulso

$$|p\rangle = \int |x\rangle\langle x|p\rangle dx \tag{5.47}$$

Ovviamente la misura cambierà lo stato del sistema proiettandolo in uno stato $|x\rangle$. Pertanto anche una misura ideale può cambiare lo stato del sistema. Il punto è che una misura è ideale solo in relazione a una data osservabile. Per esempio abbiamo visto che per avere una misura ideale di impulso abbiamo bisogno di fotoni di piccolo impulso, mentre per avere una misura ideale di posizione occorrono fotoni di impulso molto elevato (infinito per una misura ideale). Per questo motivo la misura di posizione cambia uno stato di impulso definito. Vediamo dunque che **la differenza fondamentale tra meccanica classica e meccanica quantistica è che in meccanica classica si possono fare, per ogni variabile, delle misure ideali che lasciano invariati tutti gli stati del sistema; invece, in meccanica quantistica, una misura ideale dell'osservabile Ω lascia invariati solo i suoi autostati**.

Ripetendo ancora una volta, se come risultato della misura di Ω il risultato è l'autovalore ω, allora l'effetto della misura è la proiezione

$$|\psi\rangle \underset{\text{misura}}{\Longrightarrow} \frac{P_\omega|\psi\rangle}{\langle P_\omega\psi|P_\omega\psi\rangle^{1/2}} \tag{5.48}$$

dove P_ω è il proiettore sull'autospazio V_ω. Notiamo anche che, nel caso degenere, se conosciamo lo stato del sistema prima della misura, lo conosceremo anche dopo. Per esempio, supponiamo che in questo caso la decomposizione del vettore di stato rispetto all'osservabile Ω che si desidera misurare, sia

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2}|\omega,1\rangle + \frac{1}{2}|\omega,2\rangle + \sum_{\omega_i\neq\omega} \alpha_i|\omega_i\rangle \tag{5.49}$$

con l'autovalore ω doppiamente degenere. Supponiamo anche che il risultato della misura sia proprio ω. Allora lo stato del sistema dopo la misura è certamente

$$|\psi\rangle \underset{\text{misura}}{\Longrightarrow} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\omega,1\rangle + |\omega,2\rangle) \tag{5.50}$$

Se invece lo stato non è noto, dopo la misura possiamo solo dire che lo stato appartiene all'autospazio V_ω e quindi

$$|\psi\rangle \underset{\text{misura}}{\Longrightarrow} \frac{\alpha|\omega,1\rangle + \beta|\omega,2\rangle}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}} \tag{5.51}$$

5.3 Come si verifica la teoria quantistica

La teoria quantistica fa delle predizioni probabilistiche riguardo ai risultati delle misure su una particella che si trovi nello stato $|\psi\rangle$ e predice l'evoluzione temporale dello stato. Quindi, per essere in grado di verificare una teoria quantistica occorre poter effettuare due operazioni fondamentali:

1) Creare delle particelle in uno stato definito $|\psi\rangle$.

2) Controllare le predizioni probabilistiche agli istanti successivi.

Osserviamo che la proprietà del collasso dei vettori di stato ci permette di creare degli stati ben definiti. Infatti possiamo partire da uno stato generico $|\psi\rangle$ e misurare una osservabile Ω. Se il risultato della misura è un autovalore non degenere (altrimenti sono necessarie altre misure, vedi in seguito) sappiamo con certezza che il sistema si trova nello stato $|\omega\rangle$. Se vogliamo misurare un'altra osservabile Λ subito dopo aver misurato Ω, avremo uno sviluppo quale, ad esempio

$$|\omega\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\Big(|\lambda_1\rangle + \sqrt{2}|\lambda_2\rangle\Big) \tag{5.52}$$

In questo caso la teoria predice in modo univoco che si otterranno i valori λ_1 e λ_2 con probabilità pari a 1/3 e 2/3 rispettivamente. Se ottenessimo come risultato $\lambda \neq \lambda_1, \lambda_2$ sapremmo con certezza che la nostra teoria è errata. Se viceversa si trova λ_1 o λ_2 è un buon indizio che la teoria sia corretta. Però questa non è la fine della storia. Infatti dobbiamo ancora verificare che le probabilità sono proprio 1/3 e 2/3. D'altra parte, se abbiamo trovato come risultato λ_1, il sistema non si trova più nello stato (5.52), ma nello stato $|\lambda_1\rangle$. Se quindi ripetessimo la misura di Λ troveremmo λ_1 con probabilità uno. Dobbiamo dunque ripetere l'esperimento partendo nuovamente con una particella nello stato originale $|\omega\rangle$. Quindi si deve considerare un **insieme quantistico di N particelle nello stesso stato ($|\omega\rangle$ nell'esempio in discussione)**. Effettuando la misura di Λ su tutte le particelle dell'insieme dovremmo dunque trovare in media $N/3$ particelle nello stato $|\lambda_1\rangle$ e $2N/3$ particelle nello stato $|\lambda_2\rangle$. La differenza con un insieme classico è che con i risultati precedenti ottenuti dalla misura, nel caso classico si può pensare che prima della misura $N/3$ particelle fossero nello stato caratterizzato da $\lambda = \lambda_1$ e $2N/3$ nello stato $\lambda = \lambda_2$. Nel caso quantistico invece tutte e N le particelle sono nello stesso stato $|\omega\rangle$ prima della misura, ed in grado quindi di dare come risultato sia λ_1 che λ_2. Solo dopo la misura $N/3$ particelle sono proiettate nello stato $|\lambda_1\rangle$ e $2N/3$ nello stato $|\lambda_2\rangle$. La situazione è completamente analoga a quanto abbiamo visto nell'esperimento di Young. Non possiamo qui dire, prima della misura, che il sistema si trovava o nello stato $|\lambda_1\rangle$ o nello stato $|\lambda_2\rangle$, cosi come nell'esperimento di Young non si può dire da quale delle due fenditure passa la particella.

5.4 Valori di aspettazione

Abbiamo visto che una volta assegnate N particelle nello stato $|\psi\rangle$ (supponiamo normalizzato) è possibile prevedere quale frazione di esse da, come risultato della misura dell'osservabile Ω, l'autovalore ω. Per questo è necessario risolvere il problema agli autovalori per Ω da cui otterremo che la frazione desiderata sarà

$$NP(\omega) = N|\langle\omega|\psi\rangle|^2 \tag{5.53}$$

Se invece siamo interessati a conoscere il **valor medio di Ω sull'insieme delle N particelle** in esame, possiamo eludere il problema agli autovalori. Infatti si avrà, dalla definizione di valor medio:

$$\begin{aligned}\langle\Omega\rangle &= \sum_i \omega_i P(\omega_i) = \sum_i \omega_i |\langle\omega_i|\psi\rangle|^2 = \sum_i \langle\psi|\omega_i\rangle\omega_i\langle\omega_i|\psi\rangle = \\ &= \sum_i \langle\psi|\Omega|\omega_i\rangle\langle\omega_i|\psi\rangle = \langle\psi|\Omega|\psi\rangle \end{aligned}\tag{5.54}$$

Dunque

$$\langle\Omega\rangle = \langle\psi|\Omega|\psi\rangle \tag{5.55}$$

Osserviamo che:

1) - Per calcolare il valor medio di Ω nello stato ψ è sufficiente conoscere lo stato e l'operatore.

2) - Se la particella si trova in un autostato di Ω, $|\omega\rangle$, allora

$$\langle\Omega\rangle = \omega \tag{5.56}$$

3) - Quando parliamo di valore medio di una osservabile ci riferiamo sempre alla media fatta sull'insieme. Una singola particella può determinare un unico valore per la misura di Ω.

Allorché si facciano considerazioni probabilistiche una quantità utile è la cosiddetta **deviazione standard** definita come

$$\Delta\Omega = \langle(\Omega - \langle\Omega\rangle)^2\rangle^{1/2} \tag{5.57}$$

La quantità $\Delta\Omega$ è anche detta **l'indeterminazione su** Ω. Si ha

$$\begin{aligned}\Delta\Omega &= \left[\langle\psi|(\Omega - \langle\Omega\rangle)^2|\psi\rangle\right]^{1/2} = \left[\langle\psi|(\Omega^2 - 2\Omega\langle\Omega\rangle + \langle\Omega\rangle^2)|\psi\rangle\right]^{1/2} = \\ &= \left[\langle\psi|\Omega^2|\psi\rangle - \langle\psi|\Omega|\psi\rangle^2\right]^{1/2} = \left[\langle\Omega^2\rangle - \langle\Omega\rangle^2\right]^{1/2}\end{aligned}\tag{5.58}$$

ovvero

$$\Delta\Omega = \left[\langle\Omega^2\rangle - \langle\Omega\rangle^2\right]^{1/2} \tag{5.59}$$

Esercizio: Dati i seguenti operatori su $V^3(C)$

$$L_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{5.60}$$

1) - Quali sono i possibili autovalori di L_z? Chiaramente $\pm 1, 0$ visto che L_z è diagonale.

2) - Nell' autostato di L_z con autovalore $+1$, quanto valgono $\langle L_x \rangle$, $\langle L_x^2 \rangle$ eΔL_x? Iniziamo calcolando l'autostato di L_z, con $L_z = 1$. Si ha

$$L_z |L_z = 1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ 0 \\ -x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \tag{5.61}$$

da cui

$$x_2 = x_3 = 0 \tag{5.62}$$

Quindi

$$|L_z = 1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{5.63}$$

Pertanto

$$\langle L_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \tag{5.64}$$

Si ha poi

$$L_x^2 \Leftrightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.65}$$

Per cui

$$\langle L_x^2 \rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \tag{5.66}$$

e

$$\Delta L_x = \left[\langle L_x^2 \rangle - \langle L_x \rangle^2 \right]^{1/2} = \left[\langle L_x^2 \rangle \right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{5.67}$$

3) - Quali sono gli autovalori e gli autovettori di L_x nella base L_z? Dato che nella

rappresentazione assegnata L_z è diagonale, la matrice di L_x è già nella base L_z. Quindi gli autovalori sono dati dall'equazione caratteristica data da

$$P(\lambda) = \det \begin{vmatrix} -\lambda & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\lambda & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda(1-\lambda^2) = 0 \tag{5.68}$$

Dunque gli autovalori sono $\lambda = \pm 1, 0$. Gli autovettori si ottengono facilmente, per esempio, il caso $\lambda = +1$ si ottiene risolvendo

$$0 = \begin{pmatrix} -1 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -1 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} x_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_3) - x_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} x_2 - x_3 \end{pmatrix} \tag{5.69}$$

Risolvendo si ha

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} x_2, \quad x_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} x_2 \tag{5.70}$$

Pertanto il vettore normalizzato è dato da

$$|L_x = 1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \tag{5.71}$$

Analogamente si trova

$$|L_x = 0\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ +1 \end{pmatrix} \tag{5.72}$$

$$|L_x = -1\rangle \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \tag{5.73}$$

4) - Se la particella ha $L_z = -1$ e si misura L_x, quali sono i possibili risultati della misura e le rispettive probabilità? I possibili risultati sono gli autovalori di L_x e quindi $\pm 1, 0$. Lo stato in cui si trova la particella, avendo $L_z = -1$ è chiaramente

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{5.74}$$

Quindi

$$P(L_x = +1) = |\langle L_x = 1|\psi\rangle|^2 = \left| \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{4} \tag{5.75}$$

e inoltre

$$P(L_x = 0) = |\langle L_x = 0|\psi\rangle|^2 = \frac{1}{2} \tag{5.76}$$

$$P(L_x = -1) = |\langle L_x = -1|\psi\rangle|^2 = \frac{1}{4} \tag{5.77}$$

5) - Supponiamo che lo stato del sistema, nella base L_z, sia dato da

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \tag{5.78}$$

Supponiamo inoltre di misurare L_z^2 e di trovare il risultato $+1$, quale è lo stato del sistema dopo la misura? L'operatore L_z^2 è dato da

$$L_z^2 \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.79}$$

Quindi l'autovalore $+1$ di L_z^2 è doppiamente degenere. Una base nell'autospazio corrispondente a $L_z^2 = +1$ è chiaramente

$$\begin{aligned} |L_z^2 = +1, 1\rangle &= |L_z = +1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |L_z^2 = +1, 2\rangle &= |L_z = -1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.80}$$

Il proiettore su questo autospazio è dato da

$$P_{L_z^2=1} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.81}$$

Pertanto

$$P_{L_z^2=1}|\psi\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \Leftrightarrow \frac{1}{2}|L_z = +1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|L_z = -1\rangle \tag{5.82}$$

Lo stato normalizzato sarà quindi

$$\frac{P_{L_z^2=1}|\psi\rangle}{||P_{L_z^2=1}|\psi\rangle||^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}|L_z = +1\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|L_z = -1\rangle \tag{5.83}$$

dove con il simbolo $||.||$ intendiamo la norma quadrata di un vettore. Notiamo che la probabilità di ottenere questo stato è data da

$$||P_{L_z^2=1}|\psi\rangle|| = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} = \frac{3}{4} \tag{5.84}$$

Se dopo aver misurato L_z^2 misuriamo L_z troveremo $+1$ con probabilità $1/3$ e -1 con probabilità $2/3$.

6) - Il sistema si trova in uno stato per il quale

$$P(L_z = +1) = \frac{1}{4}, \quad P(L_z = 0) = \frac{1}{2}, \quad P(L_z = -1) = \frac{1}{4} \tag{5.85}$$

Quale è lo stato più generale con questa proprietà? Chiaramente avremo

$$|\psi\rangle = \alpha|L_z = +1\rangle + \beta|L_z = 0\rangle + \gamma|L_z = -1\rangle \tag{5.86}$$

con

$$|\alpha|^2 = \frac{1}{4}, \quad |\beta|^2 = \frac{1}{2}, \quad |\gamma|^2 = \frac{1}{4} \tag{5.87}$$

da cui

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2}e^{i\delta_1}|L_z = +1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\delta_2}|L_z = 0\rangle + \frac{1}{2}e^{i\delta_3}|L_z = -1\rangle \tag{5.88}$$

Se per esempio calcoliamo la probabilità di trovare $L_x = 0$ in questo stato avremo

$$P(L_x = 0) = |\langle L_x = 0|\psi\rangle|^2 = \frac{1}{4}(1 - \cos(\delta_3 - \delta_1) \tag{5.89}$$

Quindi questa probabilità dipende solo dalla differenza delle fasi δ_3 e δ_1. Infatti possiamo sempre fattorizzare una fase nel nostro stato, per esempio δ_1, ottenendo

$$|\psi\rangle = e^{i\delta_1}\left(\frac{1}{2}|L_z = +1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i(\delta_2-\delta_1)}|L_z = 0\rangle + \frac{1}{2}e^{i(\delta_3-\delta_1)}|L_z = -1\rangle\right) \tag{5.90}$$

D'altra parte, come discusso in precedenza, possiamo identificare $|\psi\rangle$ con $e^{-i\delta_1}|\psi\rangle$ e quindi la fisica dipende solo da due differenze di fase. Notiamo anche che nel caso particolare $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3$ si ha

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Leftrightarrow |L_x = +1\rangle \tag{5.91}$$

mentre con $\delta_2 - \delta_1 = \pi$ e $\delta_3 - \delta_1 = 0$

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Leftrightarrow |L_x = -1\rangle \tag{5.92}$$

5.5 Variabili compatibili e incompatibili

Come abbiamo visto nelle sezioni precedenti, per una particella in uno dato stato $|\psi\rangle$ una variabile dinamica non ha un valore definito a meno che lo stato non sia autostato dell'osservabile. Un tale stato è ottenuto semplicemente misurando l'osservabile. L'atto della misura fa collassare lo stato $|\psi\rangle$ nell'autostato $|\omega\rangle$ con probabilità $|\langle\omega|\psi\rangle|^2$. In questa sezione estenderemo queste considerazioni al caso di più osservabili. In particolare ci porremo i seguenti problemi:

1) - È possibile definire un sistema di filtraggio in modo da produrre uno stato con valori definiti per due osservabili Ω e Λ?

2) - Qual'è la probabilità per ottenere un tale stato?

Per il primo punto possiamo pensare di partire con uno stato $|\psi\rangle$ e misurare Ω. A questo punto il sistema si troverà nell'autostato $|\omega\rangle$. Se dopo questa misura misuriamo immediatamente Λ trovando l'autovalore λ avremo:

$$|\psi\rangle \underset{\Omega}{\Longrightarrow} |\omega\rangle \underset{\Lambda}{\Longrightarrow} |\lambda\rangle \tag{5.93}$$

D'altra parte in generale $|\omega\rangle$ non è un autostato di Λ né $|\lambda\rangle$ è un autostato di Ω, per cui né dopo la prima misura né dopo la seconda avremo un autostato di entrambe le osservabili. Chiaramente lo stato prodotto dalla prima misura non deve essere modificato dalla seconda, cioè $|\omega\rangle$ deve essere autostato di Λ. Per dare risposta positiva al primo problema occorre dunque filtrare un autostato simultaneo delle due osservabili

$$\Omega|\omega,\lambda\rangle = \omega|\omega,\lambda\rangle, \qquad \Lambda|\omega,\lambda\rangle = \lambda|\omega,\lambda\rangle \tag{5.94}$$

Queste due relazioni implicano

$$[\Omega,\Lambda]|\omega,\lambda\rangle = 0 \tag{5.95}$$

Vediamo che il commutatore $[\Omega,\Lambda]$ deve avere almeno un autovettore con autovalore nullo. A questo proposito si possono avere tre possibilità distinte:

A) - Gli operatori Ω e Λ sono compatibili, cioè $[\Omega,\Lambda] = 0$.

B) - Gli operatori sono incompatibili, cioè il commutatore è un operatore con nessun autovalore nullo.

C) - Altri casi.

Consideriamo adesso i vari casi:

A) - Se Ω e Λ sono operatori hermitiani e compatibili esiste una base completa

di autostati simultanei (vedi sezione 4.10). Ogni vettore di questa base ha un valore ben definito delle due osservabili.

B) - Consideriamo, per esempio gli operatori X e P. Come sappiamo

$$[X, P] = i\hbar I \tag{5.96}$$

Ovviamente

$$i\hbar I|\psi\rangle \neq 0 \cdot |\psi\rangle \tag{5.97}$$

per qualunque $|\psi\rangle$ non banale. Pertanto X e P sono incompatibili non ammettendo autovettori simultanei. Ogni misura che filtri un autostato di X viene distrutta da una misura successiva di P. Come vedremo meglio in seguito questa è la base del principio di indeterminazione di Heisenberg.

C) - In alcuni casi è possibile trovare alcuni stati (ma non un set completo) autostati simultanei dei due operatori non commutanti.

Discutiamo adesso le probabilità (non discuteremo il caso C) che è di scarso interesse):

A) - Supponiamo di essere nel caso non degenere. In questo caso misurando Ω si proietta il sistema in un autostato di Ω che è anche autostato di Λ. Quindi:

$$|\psi\rangle \quad \underset{\Omega}{\Longrightarrow} \quad |\omega, \lambda\rangle \tag{5.98}$$

e

$$P(\omega) = |\langle\omega, \lambda|\psi\rangle|^2 \tag{5.99}$$

Dato che il sistema è anche in un autostato di Λ con autovalore λ, la probabilità di trovare λ dopo la misura di Λ è uguale ad uno. Quindi

$$P(\omega, \lambda) = |\langle\omega, \lambda|\psi\rangle|^2 \tag{5.100}$$

Se invertiamo il processo di misura (prima Λ e poi Ω) il risultato non cambia. In altri termini, in questi casi possiamo espandere il vettore di stato in un set completo di autovettori delle due osservabili compatibili:

$$|\psi\rangle = \sum |\omega, \lambda\rangle\langle\omega, \lambda|\psi\rangle \tag{5.101}$$

con

$$P(\omega, \lambda) = P(\lambda, \omega) = |\langle\omega, \lambda|\psi\rangle|^2 \tag{5.102}$$

Le due osservabili sono dette compatibili perché il processo di misura della seconda osservabile non altera l'autovalore ottenuto per la prima. Nel caso non degenere anche l'autovettore non viene alterato. Questo può invece succedere nel caso degenere. A titolo esemplificativo consideriamo $V^3(R)$ e due operatori Ω e Λ su questo

spazio con Λ avente un autovalore doppiamente degenere e una corrispondente base ortonormale data da

$$|\omega_1, \lambda\rangle, \quad |\omega_2, \lambda\rangle, \quad |\omega_3, \lambda_3\rangle \tag{5.103}$$

Supponiamo poi di avere uno stato normalizzato

$$|\psi\rangle = \alpha|\omega_3, \lambda_3\rangle + \beta|\omega_1, \lambda\rangle + \gamma|\omega_2, \lambda\rangle \tag{5.104}$$

Se misurando Ω si ottiene ω_3, la misura successiva di Λ darà sicuramente λ_3 con probabilità per le due misure

$$P(\omega_3, \lambda_3) = |\alpha|^2 \tag{5.105}$$

Supponiamo invece di ottenere ω_1 dalla prima misura, lo stato diventerà $|\omega_1\lambda\rangle$ e il risultato di misurare Λ darà con certezza λ. La probabilità complessiva risulterà pari a $|\beta|^2$. Se invece effettuiamo le misure in ordine inverso e il risultato della misura di Λ è λ, otterremo lo stato normalizzato

$$|\psi'\rangle = \frac{P_\lambda|\psi\rangle}{|\langle P_\lambda\psi|P_\lambda\psi\rangle|^{1/2}} = \frac{\beta|\omega_1, \lambda\rangle + \gamma|\omega_2, \lambda\rangle}{(\beta^2 + \gamma^2)^{1/2}} \tag{5.106}$$

con probabiltà

$$P(\lambda) = |\beta|^2 + |\gamma|^2 \tag{5.107}$$

Se adesso misuriamo Ω otterremo lo stato $|\omega_1, \lambda\rangle$ con probabilità

$$P(\omega_1) = \frac{|\beta|^2}{|\beta|^2 + |\gamma|^2} \tag{5.108}$$

Quindi la probabilità di ottenere λ seguito da ω_1 sarà

$$P(\lambda, \omega_1) = P(\lambda)P(\omega_1) = (|\beta|^2 + |\gamma|^2) \times \frac{|\beta|^2}{|\beta|^2 + |\gamma|^2} = |\beta|^2 = P(\omega_1, \lambda) \tag{5.109}$$

Pertanto la probabilità non dipende dall'ordine delle misure nemmeno nel caso degenere. D'altra parte lo stato può cambiare. In generale possiamo dunque dire per osservabili compatibili l'autovalore misurato nella prima misura non cambia a seguito della seconda misura. Corrispondentemente anche l'autospazio non cambia. D'altra parte nel caso degenere sappiamo che l'autospazio non determina univocamente un autovettore e quindi il vettore di stato può essere alterato dalla seconda misura. In conclusione un processo di misura può essere usato per preparare un sistema in un determinato stato quantico. Se siamo nel caso degenere e misuriamo l'osservabile Ω possiamo solo dire che il vettore risultante sta nell'autospazio V_ω. Possiamo allora misurare una osservabile compatibile con Ω, diciamo Λ. Se questa osservabile è non degenere nell'autospazio V_ω otterremo un vettore ben definito $|\omega, \lambda\rangle$, altrimenti dovremo trovare una terza variabile compatibile Γ. Alla fine di questo processo avremo rimosso tutta la degenerazione e avremo ottenuto uno stato

ben definito caratterizzato da tutti gli autovalori delle osservabili usate nella misura, Ω, Λ, Γ, $\cdots$:

$$|\omega, \lambda, \gamma, \cdots\rangle \tag{5.110}$$

Assumeremo che un tale sistema di osservabili compatibili esista sempre e lo chiameremo un **set completo di osservabili commutanti**.

B) - Se Ω e Λ sono incompatibili possiamo ancora specificare quale sia la probabilità di ottenere prima ω e poi λ dalle due misure in successione, ma invertendo l'ordine si ha

$$P(\omega, \lambda) \neq P(\lambda, \omega) \tag{5.111}$$

Infatti la successione delle due misure dà

$$|\psi\rangle \underset{\Omega}{\Longrightarrow} |\omega\rangle\langle\omega|\psi\rangle \underset{\Lambda}{\Longrightarrow} |\lambda\rangle\langle\lambda|\omega\rangle\langle\omega|\psi\rangle \tag{5.112}$$

$$|\psi\rangle \underset{\Lambda}{\Longrightarrow} |\lambda\rangle\langle\lambda|\psi\rangle \underset{\Omega}{\Longrightarrow} |\omega\rangle\langle\omega|\lambda\rangle\langle\lambda|\psi\rangle \tag{5.113}$$

Le rispettive probabilità sono dunque

$$P(\omega, \lambda) = |\langle\lambda|\omega\rangle|^2|\langle\omega|\psi\rangle|^2 \neq P(\lambda, \omega) = |\langle\omega|\lambda\rangle|^2|\langle\lambda|\psi\rangle|^2 \tag{5.114}$$

Inoltre dopo la seconda misura il sistema è autostato della seconda osservabile misurata e non più della prima.

Esempio: Consideriamo un ket $|\psi\rangle$ nella base degli autostati, $|x\rangle$, dell'operatore di posizione X:

$$|\psi\rangle = \int_{\infty}^{+\infty} |x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = \int_{\infty}^{+\infty} |x\rangle\psi(x)dx \tag{5.115}$$

La $\psi(x)$ è la funzione d'onda che assumeremo di tipo gaussiano (vedi Fig. 5.1)

$$\psi(x) = Ae^{-\dfrac{(x-a)^2}{2\Delta^2}} \tag{5.116}$$

Il coefficiente A è determinato richiedendo che la $\psi(x)$ sia normalizzata a uno:

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \int dx\langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int dx|\psi(x)|^2 \tag{5.117}$$

Eseguendo il calcolo si ha

$$1 = |A|^2 \int e^{-\dfrac{(x-a)^2}{\Delta^2}} dx = |A|^2 \int e^{-\dfrac{y^2}{\Delta^2}} dy = |A|^2\Delta \int e^{-z^2} dz = |A|^2\Delta\sqrt{\pi} \tag{5.118}$$

Sceglieremo

$$A = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} \tag{5.119}$$

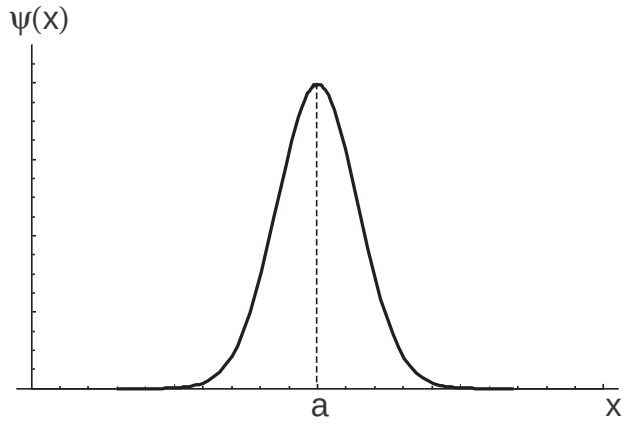


Figura 5.1: *La funzione d'onda gaussiana centrata in $x = a$.*

e quindi

$$\psi(x) = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} e^{-\dfrac{(x-a)^2}{2\Delta^2}} \tag{5.120}$$

In particolare la probabilità di trovare la particella nell'intervallo compreso tra x e $x + dx$ è data da

$$dP(x) = |\psi(x)|^2 dx = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/2}} e^{-\dfrac{(x-a)^2}{\Delta^2}} dx \tag{5.121}$$

Chiaramente la probabilità massima di presenza è per $x \approx a$. Per evidenziare questo punto possiamo calcolare il valor medio di X. Iniziamo calcolando l'azione di X su $|\psi\rangle$ in questa base

$$\langle x|X|\psi\rangle = \int dx' \langle x|X|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle = \int dx' x\delta(x - x')\psi(x') = x\psi(x) \tag{5.122}$$

Pertanto

$$\langle X\rangle = \langle\psi|X|\psi\rangle = \int dx \langle\psi|x\rangle\langle x|X|\psi\rangle = \int dx \psi^*(x) x \psi(x) \tag{5.123}$$

Quest'ultimo risultato vale in generale per il valor medio di una osservabile allorché si usi per il calcolo il rappresentativo dello stato nella base in cui l'osservabile è diagonale. Dunque

$$\begin{aligned} \langle X\rangle &= = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/2}} \int dy (y + a) e^{-y^2/\Delta^2} = \\ &= a \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/2}} \int dy e^{-y^2/\Delta^2} = a\langle\psi|\psi\rangle = a \end{aligned} \tag{5.124}$$

Da cui

$$\langle X \rangle = a \tag{5.125}$$

Si ha anche

$$\begin{aligned}\langle X^2 \rangle &= \int dx \frac{x^2}{(\pi\Delta^2)^{1/2}} e^{-\frac{(x-a)^2}{\Delta^2}} dx = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/2}} \int dy (y^2 + 2ay + a^2) e^{-y^2/\Delta^2} = \\ &= a^2 + \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/2}} \int dy\, y^2 e^{-y^2/\Delta^2}\end{aligned} \tag{5.126}$$

Possiamo calcolare l'ultimo integrale ponendo $t = 1/\Delta^2$:

$$\int dy\, y^2 e^{-ty^2} = -\frac{d}{dt} \int dy e^{-ty^2} = -\frac{d}{dt}\sqrt{\frac{\pi}{t}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{t^3}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\Delta^3 \tag{5.127}$$

Pertanto

$$\langle X^2 \rangle = a^2 + \frac{\Delta^2}{2} \tag{5.128}$$

e si ottiene, per la deviazione standard

$$\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = \frac{\Delta}{\sqrt{2}} \tag{5.129}$$

Analizziamo adesso questo stato nella base dell'impulso $P = \hbar K$. Ricordando che

$$\langle x|K|x' \rangle = -i\frac{d}{dx}\delta(x - x') \tag{5.130}$$

segue

$$\langle x|P|\psi \rangle = \int_{\infty}^{+\infty} \langle x|P|x \rangle' \langle x'|\psi \rangle dx' = \int \left(-i\hbar\delta'(x - x')\right) \psi(x') dx' = -i\hbar\frac{d\psi(x)}{dx} \tag{5.131}$$

Dunque le autofunzioni dell'impulso soddisferanno

$$-i\hbar\frac{d\psi_p(x)}{dx} = p\psi_p(x) \tag{5.132}$$

da cui

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \tag{5.133}$$

Pertanto

$$
\begin{aligned}
\psi(p) &= \langle p|\psi\rangle = \int \langle p|x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\Delta^2}} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}\sqrt{\pi^{1/2}\Delta}} \int dx e^{-\frac{ipx}{\hbar} - \frac{(x-a)^2}{2\Delta^2}} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}\sqrt{\pi^{1/2}\Delta}} e^{-\frac{ipa}{\hbar}} \int dy e^{-\frac{ipy}{\hbar} - \frac{y^2}{2\Delta^2}} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}\sqrt{\pi^{1/2}\Delta}} e^{-\frac{ipa}{\hbar}} \int dy e^{-(\frac{ip\Delta}{\sqrt{2}\hbar} + \frac{y}{\sqrt{2}\Delta})^2 - \frac{p^2\Delta^2}{2\hbar^2}} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}\sqrt{\pi^{1/2}\Delta}} e^{-\frac{ipa}{\hbar}} e^{-\frac{p^2\Delta^2}{2\hbar^2}} \int d(\sqrt{2}z\Delta) e^{-z^2} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}\sqrt{\pi^{1/2}\Delta}} e^{-\frac{ipa}{\hbar}} e^{-\frac{p^2\Delta^2}{2\hbar^2}} \sqrt{2\pi}\Delta = \left[\frac{\Delta^2}{\pi\hbar^2}\right]^{1/4} e^{-\frac{ipa}{\hbar}} e^{-\frac{p^2\Delta^2}{2\hbar^2}} \qquad (5.134)
\end{aligned}
$$

Pertanto

$$
|\psi(p)|^2 = \left[\frac{\Delta^2}{\pi\hbar^2}\right]^{1/2} e^{-\frac{p^2\Delta^2}{\hbar^2}} \qquad (5.135)
$$

Vediamo che la funzione d'onda nello spazio degli impulsi è ancora una gaussiana che differisce per $\Delta \to \hbar/\Delta$. Quindi

$$
\langle P\rangle = 0, \quad \Delta P = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\Delta} \qquad (5.136)
$$

Osserviamo che il prodotto delle deviazioni standard di X e P non dipende da Δ, infatti

$$
\Delta X \Delta P = \frac{\Delta}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{\sqrt{2}\Delta} = \frac{\hbar}{2} \qquad (5.137)
$$

Questa relazione non è altro che una espressione del principio di indeterminazione nel caso in esame ed è una conseguenza del fatto che se una funzione ha un picco stretto, la sua trasformata di Fourier ha invece un picco largo.

Conviene adesso soffermarsi a riflettere sul significato dei vettori impropri quali le onde piane che non sono normalizzabili a uno, ma solo a una delta di Dirac. L'impossibilità di una loro normalizzazione riflette l'incapacità di associare a tali stati una distribuzione di probabilità ragionevole. Per esempio, se si ha un'onda piana,

il suo modulo è costante in tutto lo spazio. Ne segue che la probabilità di trovare la particella in ogni volume finito è zero. Questo non corrisponde alla situazione fisica in cui una particella esiste comunque in un volume finito. La conseguenza di ciò è che nessuno stato fisico di interesse potrà essere un autostato dell'impulso. Dunque stati con impulso esattamente definito (o analogamente stati perfettamente localizzati) non possono esistere in senso stretto. Possiamo però costruire degli stati **normalizzabili** che sono arbitrariamente vicini a stati di impulso definito. Consideriamo a questo scopo una funzione d'onda del tipo

$$\psi(x) = \begin{cases} A\exp(ipx/\hbar), & -L \leq x \leq L \\ 0, & |x| > L \end{cases} \tag{5.138}$$

Avremo la condizione di normalizzazione

$$|A|^2 \int_{-L}^{+L} 1 \cdot dx = 2L|A|^2 \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\sqrt{2L}} \tag{5.139}$$

Pertanto

$$\psi(p') = \langle p'|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi\hbar L}} \int_{-L}^{+L} e^{-i(p'-p)x/\hbar} = \frac{\hbar}{\sqrt{\pi\hbar L}} \frac{\sin(p-p')L}{(p'-p)} \tag{5.140}$$

Vediamo che la $\psi(p')$ ha un picco nell'intorno di $p' = p$ che si può rendere stretto a piacere prendendo L grande a sufficienza. Potremmo dunque usare stati di questo tipo, o anche usare uno spazio formalmente finito ma con condizioni al contorno periodiche (quantizzazione nel box). Risulta però molto conveniente da un punto di vista di semplicità matematica fare uso di questi vettori impropri.

5.6 Generalizzazione dei postulati a sistemi con più gradi di libertà

L'estensione dei postulati a più gradi di libertà è molto semplice e consiste nel modificare il postulato 2) come segue:

In corrispondenza alle n coordinate **cartesiane** $x_1, \cdots, x_n$ *della teoria classica, esistono n operatori commutanti $X_1, \cdots, X_n$. In una base simultanea di questi operatori*

$$|x_1, \cdots, x_n\rangle \tag{5.141}$$

si ha

$$\langle x_1, \cdots, x_n|x_1', \cdots, x_n'\rangle = \delta(x_1 - x_1') \cdots \delta(x_n - x_n') \tag{5.142}$$

e

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \langle x_1, \cdots, x_n|\psi\rangle = \psi(x_1, \cdots, x_n) \tag{5.143}$$

$$X_i|\psi\rangle \Leftrightarrow \langle x_1, \cdots, x_n|X_i|\psi\rangle = x_i\psi(x_1, \cdots, x_n) \tag{5.144}$$

$$P_i|\psi\rangle \Leftrightarrow \langle x_1, \cdots, x_n|P_i|\psi\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(x_1, \cdots, x_n) \tag{5.145}$$

Inoltre le variabili classiche dipendenti $\omega(x_i, p_j)$ vengono rappresentate dagli operatori (modulo le ambiguità che abbiamo discusso in precedenza)

$$\Omega = \omega(x_i \to X_i, p_i \to P_i) \tag{5.146}$$

Notiamo in particolare che

$$dP(x_1, \cdots, x_n) = |\psi(x_1, \cdots, x_n)|^2 dx_1, \cdots, dx_n \tag{5.147}$$

è la di probabilità affinché le coordinate siano comprese tra $x_1, \cdots, x_n$ e $x_1 + dx_1, \cdots, x_n + dx_n$.

È importante sottolineare che il postulato è formulato strettamente in termini delle variabili cartesiane che definiscono il sistema, dato che solo in tal caso è possibile effettuare le semplici sostituzioni operatoriali sulla funzione d'onda

$$X_i \to x_i, \qquad P_i \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i} \tag{5.148}$$

Una volta effettuata questa sostituzione è poi possibile passare ad un generico sistema di coordinate tramite la corrispondente sostituzione di variabili.

Esempio: Consideriamo l'osservabile classica

$$\omega = \frac{1}{2m}\vec{p}^{\,2} + \frac{1}{2}k\vec{x}^{\,2} \tag{5.149}$$

Il problema agli autovalori per il corrispondente operatore quantistico

$$\Omega = \frac{1}{2m}\vec{P}^{\,2} + \frac{1}{2}k\vec{X}^{\,2} \tag{5.150}$$

è

$$\Omega|\omega\rangle = \omega|\omega\rangle \tag{5.151}$$

e nello spazio delle configurazioni

$$\Omega\psi_\omega(\vec{x}) = \omega\psi_\omega(\vec{x}) \tag{5.152}$$

o più esplicitamente

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \frac{1}{2}k\vec{x}^{\,2}\right)\psi_\omega(\vec{x}) = \omega\psi_\omega(\vec{x}) \tag{5.153}$$

Supponiamo di voler usare coordinate sferiche invece che cartesiane. Il nostro postulato richiede che si effettui il cambiamento di variabili sulla precedente equazione agli autovalori e quindi

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{5.154}$$

Pertanto l'equazione agli autovalori diviene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi_\omega(\vec{x})+\frac{1}{2}kr^2\psi_\omega(\vec{x})=\omega\psi_\omega(\vec{x}) \tag{5.155}$$

Se avessimo introdotto le coordinate polari nella variabile classica (5.149), avremmo ottenuto

$$\omega=\frac{1}{2m}\left(p_r^2+\frac{p_\theta^2}{r^2}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}p_\phi^2\right)+r^2 \tag{5.156}$$

Confrontando queste due espressioni vediamo che non c'è una regola semplice di sostituzione

$$p_r\to -i\hbar\frac{\partial}{\partial r} \tag{5.157}$$

cosi come per p_θ. In effetti esistono delle regole generali per trattare i casi di coordinate arbitrarie, ma risultano alquanto complicate e alla fine il risultato coincide con quello che si ottiene quantizzando in coordinate cartesiane e passando successivamente ad altri sistemi di coordinate.

5.7 L'equazione di Schrödinger

Dopo questa lunga discussione sui primi tre postulati prendiamo adesso in esame il 4) postulato, cioè l'esistenza di una equazione che determina l'evoluzione temporale del vettore di stato, **l'equazione di Schrödinger**

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle=H|\psi\rangle \tag{5.158}$$

Divideremo la discussione in tre fasi:

1) - Scrittura dell'equazione di Schrödinger per il problema in esame.
2) - Studio generale della soluzione.
3) - La scelta della base.

5.7.1 Scrittura dell'equazione di Schrödinger

Il postulato 4) ci dice che l'operatore H è il corrispondente dell'hamiltoniana classica, quindi ottenibile da essa tramite l'usuale sostituzione $x\to X$, $p\to P$. Per esempio, per un oscillatore armonico unidimensionale

$$H_{\text{clas}}=\frac{1}{2m}p^2+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{5.159}$$

e quindi

$$H=\frac{1}{2m}P^2+\frac{1}{2}m\omega^2X^2 \tag{5.160}$$

Nel caso di una particella di carica q che interagisca con un campo elettromagnetico si ha

$$H_{\text{clas}} = \frac{1}{2m}\left|\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}(\vec{x},t)\right|^2 + q\phi(\vec{x},t) \tag{5.161}$$

In questo caso la sostituzione può creare ambiguità dato che, in generale

$$[\vec{P}, \vec{A}(\vec{X},t)] \neq 0 \tag{5.162}$$

Adottando la prescrizione di simmetrizzazione di Weyl scriveremo

$$H = \frac{1}{2m}\left[\vec{P}^{\,2} - \frac{q}{c}\vec{A}(\vec{X},t)\cdot\vec{P} - \frac{q}{c}\vec{P}\cdot\vec{A}(\vec{X},t) + \frac{q^2}{c^2}\vec{A}^{\,2}(\vec{X},t)\right] + q\phi(\vec{X},t) \tag{5.163}$$

5.7.2 Studio generale della soluzione

Iniziamo considerando il caso in cui l'operatore H non abbia una esplicita dipendenza dal tempo. L'equazione di Schrödinger

$$i\hbar|\dot{\psi}\rangle = H|\psi\rangle \tag{5.164}$$

è lineare e del primo ordine nella derivata temporale e quindi è ragionevole assumere che la soluzione si possa esprimere linearmente in termine del vettore di stato considerato all'istante iniziale. In altri termini assumeremo che la soluzione si possa ottenere applicando un operatore lineare (**propagatore**) al vettore iniziale

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \tag{5.165}$$

Per calcolare $U(t)$ necessiteremo degli autovalori e degli autovettori dell'operatore hamiltoniano H. L'equazione agli autovalori per H è

$$H|E\rangle = E|E\rangle \tag{5.166}$$

Questa equazione viene anche chiamata **l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo**. Supponiamo di averla risolta, allora potremo scrivere

$$|\psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle\langle E|\psi(t)\rangle = \sum_E a_E(t)|E\rangle \tag{5.167}$$

con

$$a_E(t) = \langle E|\psi(t)\rangle \tag{5.168}$$

Inserendo la (5.167) nell'equazione di Schrödinger si trova

$$i\hbar\frac{\partial a_E(t)}{\partial t} = i\hbar\langle E|\dot{\psi}(t)\rangle = \langle E|H|\psi(t)\rangle = Ea_E(t) \tag{5.169}$$

che possiamo integrare immediatamente ottenendo

$$a_E(t) = a_E(0)e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \qquad a_E(0) = \langle E|\psi(0)\rangle \tag{5.170}$$

Pertanto

$$\langle E|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\langle E|\psi(0)\rangle \tag{5.171}$$

e

$$|\psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle\langle E|\psi(0)\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \tag{5.172}$$

o anche

$$U(t) = \sum_E |E\rangle\langle E| e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \tag{5.173}$$

Nel caso in cui H abbia autovalori degeneri, la somma andrà su ulteriori indici che dovranno tener conto della degenerazione. Analogamente, se lo spettro di H (cioè l'insieme dei suoi autovalori) è continuo, al posto della somma avremo un integrale. Si può anche avere il caso di operatori con spettro sia discreto che continuo, in tal caso la somma dovrà essere sostituita da una somma sugli autovalori discreti più un integrale sugli autovalori continui, ecc. In particolari gli stati

$$|E(t)\rangle = |E\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \tag{5.174}$$

sono detti **modi normali** o **stati stazionari** del sistema. Questo ultimo nome segue dal fatto che se il sistema si trova in un tale stato, la distribuzione di probabilità di una qualunque osservabile è costante nel tempo:

$$P(\omega, t) = |\langle\omega|E(t)\rangle|^2 = \left|\langle\omega|E(0)\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\right|^2 = |\langle\omega|E(0)\rangle|^2 = P(\omega, 0) \tag{5.175}$$

L'operatore di evoluzione dato in (5.173) può anche essere scritto nella forma

$$U(t) = e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} \tag{5.176}$$

Infatti si ha

$$U(t) = \sum_E |E\rangle\langle E| e^{-i\frac{Et}{\hbar}} = \sum_E |E\rangle\langle E| e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} = e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} \tag{5.177}$$

dove abbiamo usato prima il fatto che gli stati $|E\rangle$ sono autostati di H (operatore hermitiano) e poi la loro completezza. Si verifica anche immediatamente che

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{Ht}{\hbar}}|\psi(0)\rangle \tag{5.178}$$

soddisfa l'equazione di Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{-i\frac{Ht}{\hbar}}|\psi(0)\rangle = He^{-i\frac{Ht}{\hbar}}|\psi(0)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{5.179}$$

Inoltre, dato che H è un operatore hermitiano, $U(t)$ è un operatore unitario

$$U^\dagger(t) = U^{-1}(t) \tag{5.180}$$

Una conseguenza importante di questa relazione è che la norma di un vettore non cambia con il tempo

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger(t)U(t)|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle \tag{5.181}$$

Dunque l'evoluzione temporale di uno stato può essere pensata come una rotazione del vettore nello spazio di Hilbert. Questo modo di pensare offre la possibilità di descrizioni diverse della dinamica. Per esempio invece di usare una base fissa potremo usarne una che ruoti come i vettori di stato (cioè ottenuta applicando ai vettori di base l'operatore $U(t)$). In questo caso il vettore di stato appare fisso, mentre gli operatori si evolvono nel tempo. D'altro canto, avendo a che fare con una trasformazione unitaria, gli elementi di matrice degli operatori sono invarianti. Una tale rappresentazione è detta **rappresentazione di Heisenberg**, mentre quella fin qui usata è detta di Schrödinger.

Nel caso in cui l'hamiltoniana dipenda esplicitamente dal tempo non c'è una strategia generale ma il problema deve essere affrontato caso per caso. È comunque possibile definire un propagatore e darne una rappresentazione formale. A questo scopo dividiamo l'intervallo temporale $(0, t)$ in N parti di ampiezza $\Delta = t/N$. Potremo scrivere per Δ piccolo,

$$|\psi(\Delta)\rangle \approx |\psi(0)\rangle + \Delta|\dot{\psi}(0)\rangle = |\psi(0)\rangle - i\frac{\Delta}{\hbar}H(0)|\psi(0)\rangle \approx e^{-i\frac{H(0)\Delta}{\hbar}}|\psi(0)\rangle \tag{5.182}$$

$$\begin{aligned} |\psi(2\Delta)\rangle &\approx |\psi(\Delta)\rangle + \Delta|\dot{\psi}(\Delta)\rangle = |\psi(\Delta)\rangle - i\frac{\Delta}{\hbar}H(\Delta)|\psi(\Delta)\rangle \approx \\ &\approx e^{-i\frac{H(\Delta)\Delta}{\hbar}}e^{-i\frac{H(0)\Delta}{\hbar}}|\psi(0)\rangle \end{aligned} \tag{5.183}$$

Iterando questa procedura si trova

$$|\psi(t)\rangle \approx \prod_{n=0}^{N-1} e^{-i\frac{H(n\Delta)\Delta}{\hbar}}|\psi(0)\rangle \tag{5.184}$$

e

$$U(t) = \lim_{N\to\infty} \prod_{n=0}^{N-1} e^{-i\frac{H(n\Delta)\Delta}{\hbar}} \tag{5.185}$$

Notiamo però che in generale non è possibile scrivere

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H(t')dt'} \tag{5.186}$$

a meno che

$$[H(t_1), H(t_2)] = 0 \tag{5.187}$$

per tempi arbitrari t_1 e t_2. L'espressione (5.185) è anche detta **l'integrale ordinato temporalmente o time-ordered**

$$U(t) = \lim_{N\to\infty} \prod_{n=0}^{N-1} e^{-i\frac{H(n\Delta)\Delta}{\hbar}} \equiv T\left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H(t')dt'} \right\} \tag{5.188}$$

ed essendo il prodotto di operatori unitari è unitaria. Inoltre se invece dell'intervallo $(0, t)$ si considera (t_1, t_2) l'operatore dipende da due tempi e si ha

$$U(t_3, t_2)U(t_2, t_1) = U(t_3, t_1) \tag{5.189}$$

e

$$U^\dagger(t_2, t_1) = U^{-1}(t_2, t_1) = U(t_1, t_2) \tag{5.190}$$

come segue subito dalla definizione (5.185).

5.7.3 La scelta della base

In pratica l'equazione di Schrödinger viene risolta fissando una base. Dato che H dipende da X e P le basi della posizione e dell'impulso risultano in genere le più convenienti. Inoltre la tipica forma dell'hamiltoniana è

$$H = T + V = \frac{P^2}{2m} + V(X) \tag{5.191}$$

e dato che spesso $V(X)$ è una funzione non banale, la base delle X è di gran lunga la più semplice. La base delle P è certamente conveniente se $V(X)$ è una funzione semplice, per esempio lineare

$$H = \frac{P^2}{2m} - fX \tag{5.192}$$

In questo caso si ha

$$\begin{aligned}
&\text{base} \qquad |p\rangle \qquad \left(\frac{p^2}{2m} - i\hbar f \frac{d}{dp}\right)\psi_E(p) = E\psi_E(p) \\
&\text{base} \qquad |x\rangle \qquad \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} - fx\right)\psi_E(x) = E\psi_E(x)
\end{aligned} \tag{5.193}$$

dove abbiamo usato $x = i\hbar d/dp$ nella base degli impulsi. Nel caso di un $V(X)$ quadratico la scelta tra le due basi è indifferente. Di fatto, come vedremo, esiste una terza base di gran lunga più conveniente.

Capitolo 6

Problemi unidimensionali

In questo capitolo considereremo una serie di semplici problemi unidimensionali. Sebbene questi problemi siano abbastanza artificiali essi contengono molte delle caratteristiche dei problemi tridimensionali. Inizieremo considerando il caso della particella libera.

6.1 La particella libera

L'equazione di Schrödinger per la particella libera è

$$i\hbar|\dot{\psi}(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle = \frac{P^2}{2m}|\psi(t)\rangle \tag{6.1}$$

Considerando uno stato stazionario del tipo

$$|\psi(t)\rangle = |E\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \tag{6.2}$$

si ottiene l'equazione indipendente dal tempo

$$H|E\rangle = \frac{P^2}{2m}|E\rangle = E|E\rangle \tag{6.3}$$

Andando nella base degli impulsi si trova facilmente la soluzione:

$$\frac{p^2}{2m}\langle p|E\rangle = \frac{p^2}{2m}\psi_E(p) = E\psi_E(p) \tag{6.4}$$

cioè

$$\left(\frac{p^2}{2m} - E\right)\psi_E(p) = 0 \tag{6.5}$$

Vediamo che si possono avere soluzioni solo se

$$E \geq 0 \tag{6.6}$$

e inoltre

$$p = \pm\sqrt{2mE} \tag{6.7}$$

Abbiamo dunque due soluzioni corrispondenti allo stesso autovalore E per l'energia (doppia degenerazione)

$$\psi_E^+(p) = A\delta\left(p - \sqrt{2mE}\right), \quad \psi_E^-(p) = B\delta\left(p + \sqrt{2mE}\right) \tag{6.8}$$

Evidentemente

$$\langle E, +|E, -\rangle = \int dp \psi_E^{+*}\psi_E^-(p) = 0 \tag{6.9}$$

Per determinare le costanti imponiamo la condizione di normalizzazione

$$\begin{aligned}
\langle E', +|E, +\rangle &= \int dp|A|^2\delta\left(p - \sqrt{2mE'}\right)\delta\left(p - \sqrt{2mE}\right) = \\
&= |A|^2\delta(\sqrt{2mE'} - \sqrt{2mE}) = |A|^2 2\sqrt{\frac{E}{2m}}\delta(E - E') = \\
&= |A|^2\frac{|p|}{m}\delta(E - E') = |A|^2|v|\delta(E - E')
\end{aligned} \tag{6.10}$$

Pertanto

$$A = \sqrt{\frac{1}{|v|}} \tag{6.11}$$

Analogamente si trova

$$B = A = \sqrt{\frac{1}{|v|}} \tag{6.12}$$

Notiamo che il risultato è equivalente a dire che le soluzioni sono gli autostati dell'impulso dati da

$$|p = \sqrt{2mE}\rangle, \quad |p = -\sqrt{2mE}\rangle \tag{6.13}$$

In questo modo il problema della degenerazione viene eliminato, dato che assegnato p, E è univocamente determinato e gli stati con $p \gtrless 0$ sono distinti. Si ha anche

$$\langle p'|p = \sqrt{2mE}\rangle = \delta(p' - \sqrt{2mE}) \tag{6.14}$$

e quindi gli stati $|p = \pm\sqrt{2mE}\rangle$ e $|E, \pm\rangle$ differiscono solo per la normalizzazione. Vediamo come sono correlate le relazioni di completezza nei due casi. Per gli autostati di impulso di ha evidentemente

$$\int |p\rangle\langle p| = I \tag{6.15}$$

mentre per gli autostati dell'energia, tenendo conto della degenerazione

$$\sum_{\alpha=\pm}\int dE|E, \alpha\rangle\langle E, \alpha| = I \tag{6.16}$$

Possiamo vedere come quest'ultima relazione sia equivalente alla completezza per gli autostati d'impulso. Infatti si ha

$$\sum_{\alpha=\pm}\int dE|E,\alpha\rangle\langle E,\alpha| = \sum_{\alpha=\pm}\int dE\frac{m}{|p|}|p=\alpha\sqrt{2mE}\rangle\langle p=\alpha\sqrt{2mE}| =$$
$$= \int dE\frac{m}{|p|}|p=\sqrt{2mE}\rangle\langle p=\sqrt{2mE}| +$$
$$+ \int dE\frac{m}{|p|}|p=-\sqrt{2mE}\rangle\langle p=-\sqrt{2mE}| \tag{6.17}$$

Effettuando il cambiamento di variabile $E = p^2/2m$, con $dE = |p|/md|p|$ si ottiene

$$\sum_{\alpha=\pm}\int dE|E,\alpha\rangle\langle E,\alpha| = \int_0^{+\infty} dp|p\rangle\langle p| + \int_0^{+\infty} dp|-p\rangle\langle -p| =$$
$$= \int_0^{+\infty} dp|p\rangle\langle p| - \int_0^{-\infty} dp|p\rangle\langle p| = \int_{-\infty}^{+\infty} dp|p\rangle\langle p| \tag{6.18}$$

Pertanto la differenza nella normalizzazione tiene conto correttamente della trasformazione da E a p. Possiamo allora calcolare il propagatore nello spazio degli impulsi

$$U(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle\langle p| e^{-i\frac{p^2 t}{2m\hbar}} dp \tag{6.19}$$

Nella base delle p il propagatore è estremamente semplice (diagonale)

$$\langle p''|U(t)|p'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(p''-p)\delta(p-p')e^{-i\frac{p^2 t}{2m\hbar}} dp = \delta(p''-p')e^{-i\frac{p'^2 t}{2m\hbar}} \tag{6.20}$$

Invece nella base delle x

$$\langle x|U(t)|x'\rangle \equiv U(x,t;x') = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{i\frac{p(x-x')}{\hbar}} e^{-i\frac{p^2 t}{2m\hbar}} dp \tag{6.21}$$

Questa è la trasformata di Fourier di una gaussiana. In generale si ha

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iqx} e^{-\frac{q^2}{\Delta^2}} dq = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{q}{\Delta} - i\frac{x\Delta}{2}\right)^2 - \frac{x^2\Delta^2}{4}} dq = \sqrt{\pi}\Delta e^{-\frac{x^2\Delta^2}{4}} \tag{6.22}$$

Usando questo risultato si trova ($\Delta \to \sqrt{2m\hbar/(it)}$)

$$U(x,t;x') = \frac{1}{2\pi\hbar}\sqrt{\pi}\left(\frac{2m\hbar}{it}\right)^{1/2} e^{-\frac{(x-x')^2}{4\hbar^2}\frac{2m\hbar}{it}} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar it}\right)^{1/2} e^{im\frac{(x-x')^2}{2t\hbar}} \tag{6.23}$$

Osserviamo anche che nella base delle x la soluzione dell'equazione di Schrödinger è

$$\psi(x,t) = \int U(x,t;x')\psi(x',0)dx' \tag{6.24}$$

Se invece di considerare l'intervallo $(0,t)$ si considera l'intervallo (t',t) si ha

$$U(t-t') = \int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle\langle p| e^{-i\frac{p^2(t-t')}{2m\hbar}} dp \tag{6.25}$$

e quindi

$$U(x,t;x',t') = \langle x|U(t-t')|x'\rangle = U(x,t-t';x') \tag{6.26}$$

e

$$\psi(x,t) = \int U(x,t-t';x')\psi(x',t')dx' \tag{6.27}$$

Il propagatore nello spazio delle configurazioni ha una semplice interpretazione. Supponiamo di avere uno stato iniziale corrispondente ad una particella localizzata nel punto x_0. In questo caso

$$\psi(x',0) = \delta(x'-x_0) \tag{6.28}$$

e quindi

$$\psi(x,t) = \int U(x,t;x')\delta(x'-x_0)dx' = U(x,t;x_0) \tag{6.29}$$

Pertanto $U(x,t;x_0)$ rappresenta **l'ampiezza di probabilità che ha una particella localizzata a x_0 al tempo t, di raggiungere il punto x al tempo t**[1]. Dunque l'interpretazione di una equazione del tipo (6.24) è che l'ampiezza totale per arrivare al punto x al tempo t è la somma dei contributi da tutti i punti x' al tempo $t=0$ pesati con l'ampiezza di probabilità di avere la particella inizialmente al punto x'.

6.1.1 Evoluzione temporale di un pacchetto gaussiano

Consideriamo una particella libera in uno stato iniziale caratterizzato da una funzione d'onda gaussiana (pacchetto d'onde gaussiano) e da un fattore di tipo onda piana che fornisce, come vedremo, un valor medio dell'impulso diverso da zero:

$$\psi(x',0) = e^{i\frac{p_0 x'}{\hbar}} \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} e^{-\frac{x'^2}{2\Delta^2}} = \langle x'|\psi(0)\rangle \tag{6.30}$$

[1] Ovviamente questa proprietà è vera in ogni base, infatti $\langle\omega|U(t)|\omega'\rangle$ è l'ampiezza di probabilità affinché lo stato $|\omega'\rangle$ al tempo $t=0$ si evolva nello stato $|\omega\rangle$ al tempo t.

Il valor medio dell'impulso in questo stato è dato da

$$\begin{aligned}\langle P\rangle &= \int \langle\psi(0)|x'\rangle\langle x'|P|\psi(0)\rangle dx' = \int \psi^*(x',0)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\right)\psi(x',0)dx' = \\ &= \int \psi^*(x',0)\left(p_0 + i\hbar\frac{x'}{\Delta^2}\right)\psi(x',0)dx' = \\ &= p_0\int \psi^*(x',0)\psi(x',0)dx' = p_0 \end{aligned} \tag{6.31}$$

Si vede subito che

$$\langle X\rangle = 0 \tag{6.32}$$

Dunque il pacchetto gaussiano è inizialmente localizzato nell'intorno di $x = 0$ e ha un impulso medio pari a p_0. L'evoluzione temporale di questo pacchetto si ottiene dal propagatore per la particella libera (vedi equazione (6.23))

$$\psi(x,t) = \int dx' \left(\frac{m}{2\pi\hbar it}\right)^{1/2} e^{im\frac{(x-x')^2}{2\hbar t}} e^{i\frac{p_0 x'}{\hbar}} \frac{e^{-\frac{x'^2}{2\Delta^2}}}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} \tag{6.33}$$

L'espressione che appare nell'esponente sotto l'integrale può essere riscritta come segue

$$i\frac{m}{2\hbar t}(x-x')^2 + i\frac{p_0 x'}{\hbar} - \frac{x'^2}{2\Delta^2} = i\frac{m}{2\hbar t}x^2 + i\frac{x'}{\hbar}\left(p_0 - m\frac{x}{t}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\Delta^2} - i\frac{m}{\hbar t}\right)x'^2 \tag{6.34}$$

da cui

$$\psi(x,t) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar it}\right)^{1/2}\frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} e^{i\frac{m}{2\hbar t}x^2}\int dx' e^{i\frac{x'}{\hbar}\left(p_0 - m\frac{x}{t}\right)} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\Delta^2} - i\frac{m}{\hbar t}\right)x'^2} \tag{6.35}$$

Usando la (6.22) si trova

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar it}\right)^{1/2}\frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}}\left(\frac{\pi\Delta^2}{1 - im\Delta^2/(\hbar t)}\right)^{1/2} e^{i\frac{m}{2\hbar t}x^2} \times \\ &\times\ e^{-\frac{(p_0 - mx/t)^2}{\hbar^2}\frac{1}{4}\frac{2}{\left(1/\Delta^2 - im/\hbar t\right)}}\end{aligned} \tag{6.36}$$

Con opportune semplificazioni questa espressione si può riscrivere nella forma

$$\left(\frac{1}{\pi\Delta^2(1 + i\hbar t/(m\Delta^2))^2}\right)^{1/4} e^{i\left(\frac{p_0 x - E_{p_0}t}{\hbar}\right)} e^{-\frac{1}{2}(x - p_0 t/m)^2\frac{1}{\Delta^2(1 + i\hbar t/(m\Delta^2))}} \tag{6.37}$$

Se calcoliamo la densità di probabilità di presenza troviamo

$$P(x,t) = \left(\frac{1}{\pi \Delta^2 (1 + \hbar^2 t^2/(m^2 \Delta^4))} \right)^{1/2} e^{-(x - p_0 t/m)^2 \frac{1}{\Delta^2 (1 + \hbar^2 t^2/(m^2 \Delta^4))}} \tag{6.38}$$

Dal confronto con la densità di presenza iniziale, vediamo che il pacchetto gaussiano conserva la forma gaussiana ma con

$$x \to x - \frac{p_0}{m} t, \qquad \Delta \to \Delta(t) = \Delta \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 \Delta^4} \right)^{1/2} \tag{6.39}$$

Pertanto si ha

$$\langle X \rangle = \frac{p_0}{m} t \tag{6.40}$$

cioè il centro del pacchetto si muove con velocità p_0/m ed inoltre

$$\Delta X(t) = \frac{\Delta(t)}{\sqrt{2}} \tag{6.41}$$

Dunque al passare del tempo lo sparpagliamento del pacchetto, come misurato da $\Delta(t)$, aumenta. In particolare per $t \gg m\Delta^2/\hbar$ si ha

$$\Delta(t) \to \frac{\hbar t}{m \Delta} \tag{6.42}$$

Questo risultato si intuisce facilmente osservando che (usando la (5.136))

$$\Delta v(0) = \frac{1}{m} \Delta P(0) = \frac{\hbar}{\sqrt{2} m \Delta} \tag{6.43}$$

e quindi

$$\Delta X(t) \approx \Delta v(0) t = \frac{\hbar t}{\sqrt{2} m \Delta} \tag{6.44}$$

Notiamo che per una particella macroscopica, con $m = 1\ gr$ e $\Delta = 10^{-13}\ cm$, si ha

$$\Delta v(0) = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{1.42 \times 10^{-3} \times 10^{-13}} \approx 10^{-16} m/sec \tag{6.45}$$

Se assumiamo $t \approx 300,000$ anni (1 anno $\approx 3 \times 10^7\ sec$) si ha

$$\Delta X(t) \approx 9 \times 10^{12} \times 10^{-16} \approx 10^{-3}\ m \tag{6.46}$$

Dunque la dispersione per una particella macroscopica impiega tempi enormemente lunghi prima di diventare essa stessa macroscopica. Corrispondentemente le particelle macroscopiche possono essere trattate con la meccanica classica.

6.2 Autofunzioni dell'energia

Consideriamo l'equazione di Schrödinger stazionaria nel caso unidimensionale (assumendo l'hamiltoniana della forma standard, $H = T + V$)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi_E(x) = E\psi_E(x) \tag{6.47}$$

o:

$$\psi_E''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi_E(x) \tag{6.48}$$

dove il doppio apice sta per la doppia differenziazione rispetto a x. Questa è una equazione differenziale ordinaria e la continuità del potenziale $V(x)$ implica la continuità di ψ e ψ'. Se il potenziale ha una discontinuità (salto) finita, allora anche ψ'' sarà discontinua, ma la ψ' essendo l'integrale della ψ'' sarà continua. Nel caso in cui la discontinuità sia infinita anche la ψ' potrà essere discontinua (essendo il salto infinito l'integrale esteso ad una regione infinitesima attorno al punto singolare può produrre un'area finita e quindi un salto finito in ψ'), ma la ψ sarà continua in ogni caso. Pertanto imporremo in generale condizioni di continuità sulla funzione d'onda.

6.2.1 La particella nella scatola

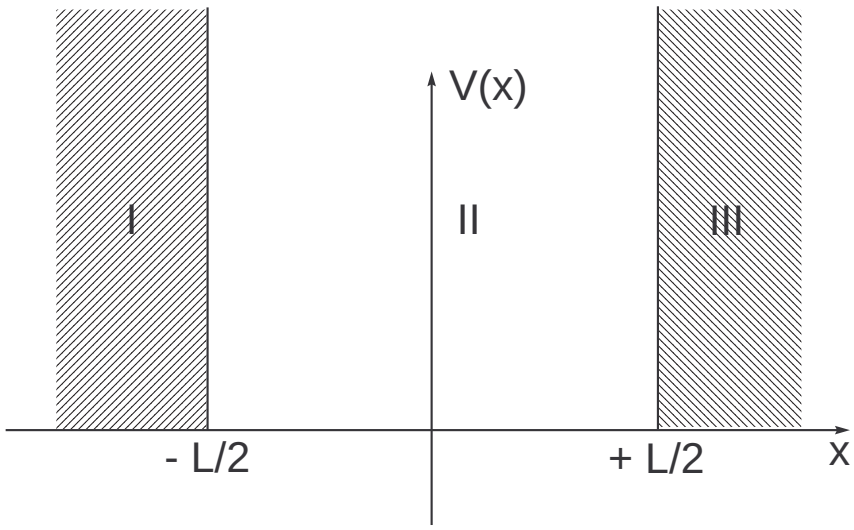


Figura 6.1: *Il potenziale per la particella nella scatola.*

Consideriamo una particella confinata in una scatola unidimensionale. Questo equivale a considerare il potenziale indicato in Figura 6.1. Cioè tale che

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < L/2 \\ \infty, & |x| \geq L/2 \end{cases} \tag{6.49}$$

Conviene analizzare prima il caso in cui il potenziale non diventa infinito ai bordi ma uguale a un valore costante V_0, cioè $V = V_0$ per $|x| > L/2$. Nella regione III (ma lo stesso vale per la regione I) si ha

$$\psi''_{III} = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi_{III} \tag{6.50}$$

che ha per soluzione generale

$$\psi_{III}(x) = Ae^{-kx} + Be^{kx} \tag{6.51}$$

con

$$k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\right)^{1/2} \tag{6.52}$$

Dato che la parte in B diverge per $x \to +\infty$ e noi vogliamo soluzioni normalizzabili dobbiamo scegliere $B = 0$. Segue

$$\psi_{III}(x) = Ae^{-kx} \tag{6.53}$$

vediamo che per $V_0 \to \infty$

$$\psi_{III}(x) \to 0 \tag{6.54}$$

Pertanto avremo

$$\psi_{III} = \psi_I = 0 \tag{6.55}$$

Questo corrisponde al fatto che stiamo trattando la scatola come un potenziale infinito, cioè con pareti impenetrabili e quindi la probabilità di presenza della particella fuori dalla scatola deve essere nulla. Nella regione II avremo

$$\psi''_{II} = -\frac{2m}{\hbar^2}E\psi_{II} \tag{6.56}$$

cha da luogo a soluzioni oscillanti

$$\psi_{II}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \qquad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{6.57}$$

Come abbiamo osservato dobbiamo richiedere continuità in $\psi(x)$

$$\begin{aligned} \psi_{II}(-L/2) &= \psi_I(-L/2) = 0 \\ \psi_{II}(+L/2) &= \psi_{III}(+L/2) = 0 \end{aligned} \tag{6.58}$$

Pertanto

$$\begin{aligned} Ae^{-ikL/2} + Be^{ikL/2} &= 0 \\ Ae^{ikL/2} + Be^{-ikL/2} &= 0 \end{aligned} \tag{6.59}$$

Per avere soluzioni non nulle in A e B il determinante del precedente sistema lineare e omogeneo deve essere nullo e quindi

$$e^{-ikL} - e^{ikL} = 2i \sin kL = 0 \Rightarrow kL = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{6.60}$$

Vediamo che l'energia risulta **quantizzata**

$$E_n = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \tag{6.61}$$

Inoltre dalle condizioni al contorno si ha

$$0 = Ae^{-ikL/2} + Be^{ikL/2} = Ae^{-in\pi/2} + Be^{in\pi/2} \tag{6.62}$$

cioè

$$A = -e^{in\pi} B = (-1)^{n+1} B \tag{6.63}$$

Dunque si hanno due tipi di soluzione, per n **pari**:

$$\psi_n(x) = A_n \left(e^{in\pi x/L} - e^{-in\pi x/L} \right) = 2iA_n \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad |x| \leq L/2 \tag{6.64}$$

e per n **dispari**

$$\psi_n(x) = A_n \left(e^{in\pi x/L} + e^{-in\pi x/L} \right) = 2A_n \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad |x| \leq L/2 \tag{6.65}$$

I coefficienti A_n si determinano dalla condizione di normalizzazione. Per n pari:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 4|A_n|^2 \int_{-L/2}^{+L/2} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx = \\ &= 4L|A_n|^2 \int_{-1/2}^{+1/2} \sin^2(n\pi y)\, dy = 4L|A_n|^2 \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{1 - \cos(2n\pi y)}{2} dy = \\ &= 4L|A_n|^2 \frac{1}{2} = 2L|A_n|^2 \end{aligned} \tag{6.66}$$

Lo stesso risultato si trova per n dispari. Quindi

$$n \text{ pari}: \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad |x| \leq L/2 \tag{6.67}$$

$$n \text{ dispari}: \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad |x| \leq L/2 \tag{6.68}$$

In ogni caso

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{n^2\pi^2}{L^2} \tag{6.69}$$

Notiamo che è sufficiente considerare $n > 0$. Infatti per $n = 0$ si ha una soluzione banale, $\psi = 0$, mentre per $n < 0$ vale

$$\psi_n(x) = -(-1)^n \psi_{-n}(x) \tag{6.70}$$

Le funzioni d'onda per $n = 1$ e $n = 2$ sono rappresentate in Figura 6.2.

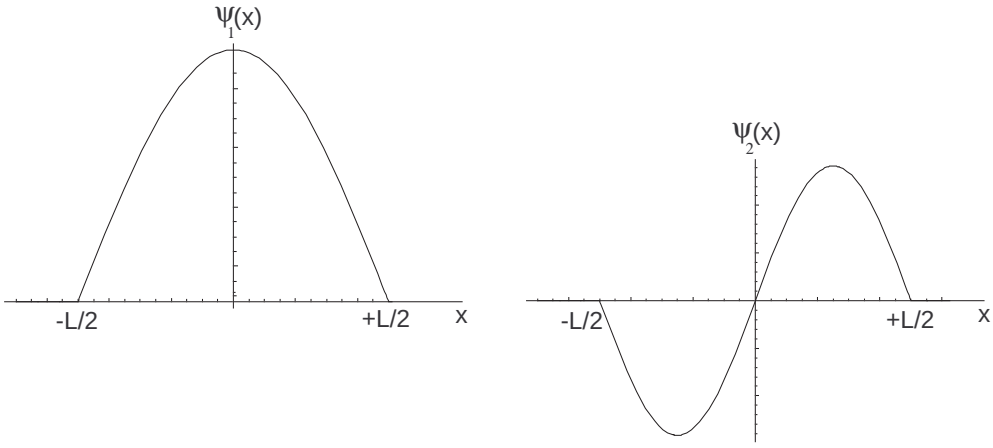


Figura 6.2: *Le due prime funzioni d'onda per la particella nella scatola.*

Dunque la risoluzione del problema della particella nella scatola ci ha portato alla condizione di quantizzazione dell'energia. Il motivo per questo risultato è abbastanza chiaro e dipende dalle condizioni al contorno del problema. Queste condizioni sono specificatamente quelle di **stato legato**, cioè la richiesta che la funzione d'onda vada a zero all'infinito

$$\lim_{x\to\pm\infty} \psi(x) = 0 \tag{6.71}$$

Infatti, in generale, queste condizioni significano che la densità di probabilità di trovare la particella al di fuori di una regione finita è nulla. La condizione per avere questi stati è chiaramente che

$$V(\pm\infty) > E \tag{6.72}$$

Infatti in questo caso per grandi valori di x si hanno soluzioni con esponenziali reali e quindi la condizione asintotica (6.71) ha senso. Non è difficile dimostrare che **i livelli energetici degli stati legati sono sempre quantizzati**. Nel caso precedente la condizione di quantizzazione seguiva dal richiedere che la soluzione dipendente da due coefficienti arbitrari fosse nulla a $\pm L/2$. D'altra parte, poiché per ragioni fisiche è possibile normalizzare arbitrariamente la soluzione, si ha in realtà un solo coefficiente indipendente. Quindi stiamo imponendo due condizioni al contorno su

un singolo coefficiente. In genere non è possibile soddisfare una tale condizione. Questa possibilità si realizza solo per particolari valori dell'energia e quindi la necessità della quantizzazione. Da un punto di vista strettamente matematico questa è una conseguenza del fatto che l'equazione di Schrödinger e le condizioni al contorno sono lineari ed omogenee nei coefficienti, da cui la condizione sul determinante per avere una soluzione non nulla. Ovviamente l'omogeneità significa che l'equazione e le condizioni al contorno possono fissare solo il rapporto dei coefficienti.

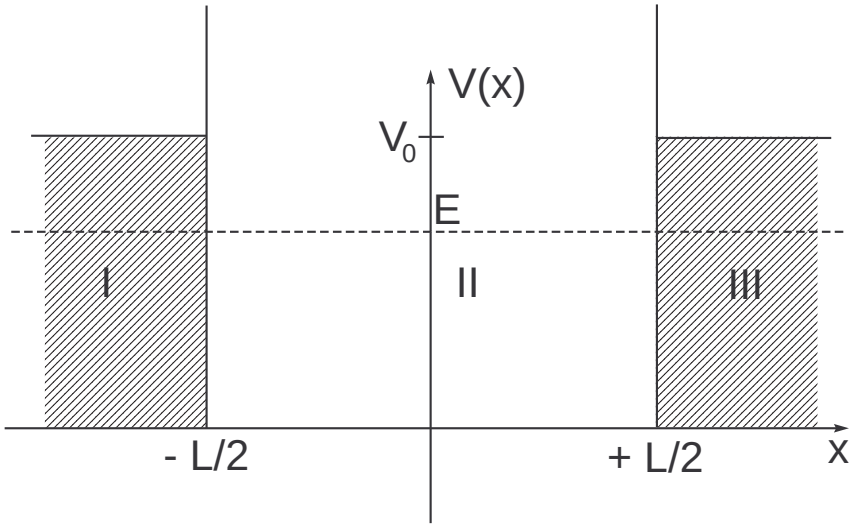


Figura 6.3: *Il caso di un potenziale costante all'infinito.*

Un caso leggermente più generale è quello in cui il potenziale è finito ed uguale a V_0 per $|x| > L/2$, come illustrato in Figura 6.3. Consideriamo il caso di energia tale che $E < V_0$. Ovviamente nelle regioni I e III si ha un andamento esponenziale (vedi la discussione precedente) e sceglieremo le corrispondenti soluzioni in modo tale che

$$\lim_{x\to\pm\infty} \psi(x) = 0 \tag{6.73}$$

Nella regione II la $\psi(x)$ sarà una combinazione di seni e coseni. Ma dato che $V(x)$ è ovunque finito dovremo imporre continuità sia per la ψ che per la ψ' nei punti $\pm L/2$. Questo ci dà **4 condizioni al contorno** con 4 coefficienti arbitrari a disposizione (uno nelle regioni I e III, due nella regione II). D'altro canto la normalizzazione di ψ è arbitraria e quindi si hanno 4 condizioni per tre coefficienti. Quindi anche in questo caso non è possibile soddisfare le condizioni al contorno salvo per particolari valori dell'energia.

Consideriamo adesso un generico potenziale tale che

$$\lim_{x\to\pm\infty} V(x) = V_\pm \tag{6.74}$$

con

$$E < V_\pm \tag{6.75}$$

Possiamo dividere l'asse delle x in tanti intervalli e approssimare $V(x)$ con una funzione a gradini. In ognuna di queste regioni avremo $E > V$ oppure $E < V$. Un esempio di una suddivisione è data in Figura 6.4. Chiaramente se partiamo da una approssimazione con sole tre regioni rientriamo nel caso discusso precedentemente, cioè abbiamo 4 coefficienti con quattro condizioni al contorno, due per ogni separazione. A causa della normalizzazione, le condizioni sono in realtà 5 e si ha quantizzazione dell'energia. Il conteggio non cambia per ogni ulteriore divisione, poiché si aggiungono due nuovi coefficienti per ogni nuova regione ma due condizioni al contorno per ogni nuova superficie di separazione.

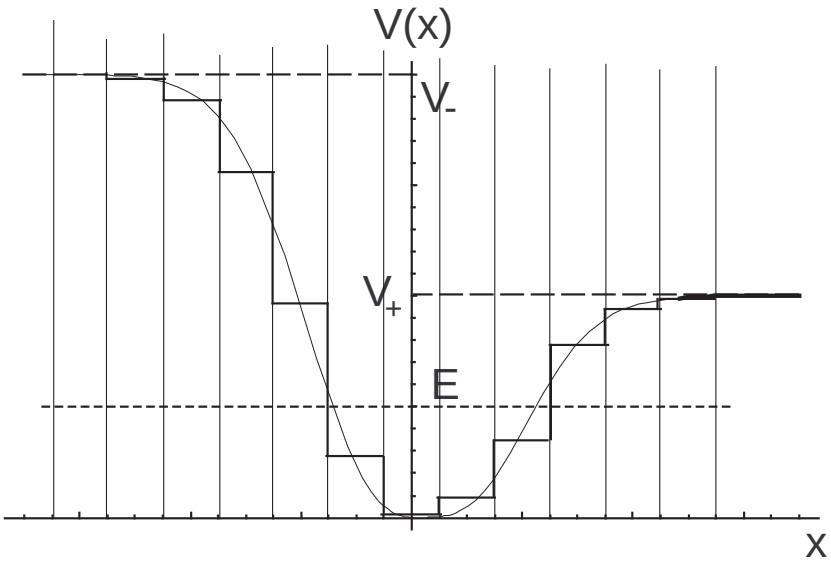


Figura 6.4: *Il generico potenziale unidimensionale con limiti $V_\pm$ per $x \to \pm\infty$.*

In genere, per N divisioni si ha:

$$E \leq V_\pm : \; 2N + 3 \text{ condizioni con } 2N + 2 \text{ coefficienti} \tag{6.76}$$

Questa situazione corrisponde a stati legati. Altra situazione interessante è quando si ha

$$V_- \leq E \leq V_+ \tag{6.77}$$

In questo caso nella regione asintotica corrispondente a V_- non si ha la condizione asintotica di stato legato e pertanto avremo

$$V_- \leq E \leq V_+ : \; 2N + 2 \text{ condizioni con } 2N + 2 \text{ coefficienti} \tag{6.78}$$

In questo caso si ha sempre una soluzione con energia non quantizzata. Inoltre lo stato non è legato. Analogamente per

$$E \geq V_\pm \tag{6.79}$$

mancano le condizioni di stato legato in entrambe le regioni asintotiche e pertanto

$$E \geq V_{\pm} : \; 2N + 1 \text{ condizioni con } 2N + 2 \text{ coefficienti} \tag{6.80}$$

Corrispondentemente si hanno due soluzioni degeneri, nessuna quantizzazione dell'energia e stato non legato. La degenerazione corrisponde al fatto che la particella può andare all'infinito ad entrambi gli estremi.

Un altro punto che merita una riflessione è il fatto che l'energia dello stato fondamentale (di energia più bassa), $n = 1$ per la particella nel box non è zero, ma

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \tag{6.81}$$

La ragione va ricercata nel principio di indeterminazione. Infatti, dato che la posizione e quindi ΔX sono limitati, ne segue che la particella non può avere impulso definito. In particolare, da

$$H = \frac{P^2}{2m} \tag{6.82}$$

segue

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle P^2 \rangle \tag{6.83}$$

D'altra parte si ha $\langle P \rangle = 0$, sia dal calcolo diretto, sia osservando che essendo la particella confinata in una regione finita non può avere un impulso medio, altrimenti finirebbe per andare all'infinito. Pertanto

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{2m} \Delta P^2 \tag{6.84}$$

Usando

$$\Delta X \leq \frac{L}{2} \tag{6.85}$$

e

$$\Delta P \Delta X \geq \frac{\hbar}{2} \tag{6.86}$$

si trova

$$\langle H \rangle \geq \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2}{4\Delta X^2} \geq \frac{\hbar^2}{8m} \frac{4}{L^2} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \tag{6.87}$$

Vediamo che l'energia nello stato fondamentale è π^2 volte il valore minimo sopra calcolato.

6.2.2 Il potenziale a delta di Dirac

Consideriamo una particella in un potenziale dato da una funzione delta[2]:

$$V(x) = -aV_0 \delta(x) \tag{6.88}$$

[2]Poichè dalla condizione $\int \delta(x) dx = 1$ vediamo che la delta ha le dimensioni dell'inverso di una lunghezza, nella definizione di questo potenziale occorre inserire una quantità a con le dimensioni di una lunghezza.

Come sappiamo dobbiamo imporre la condizione di continuità per la delta di Dirac nel punto $x = 0$. L'equazione di Schrödinger stazionaria è

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad E < 0 \tag{6.89}$$

Qui abbiamo scelto $E < 0$ per porsi nelle condizioni di stato legato (vedi Figura 6.5). Nella regioni I e II il potenziale è nullo e si hanno dunque le soluzioni

$$\text{regione } I, \quad \psi(x) = Ae^{kx} \tag{6.90}$$

$$\text{regione } II, \quad \psi(x) = Be^{-kx} \tag{6.91}$$

con

$$k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{6.92}$$

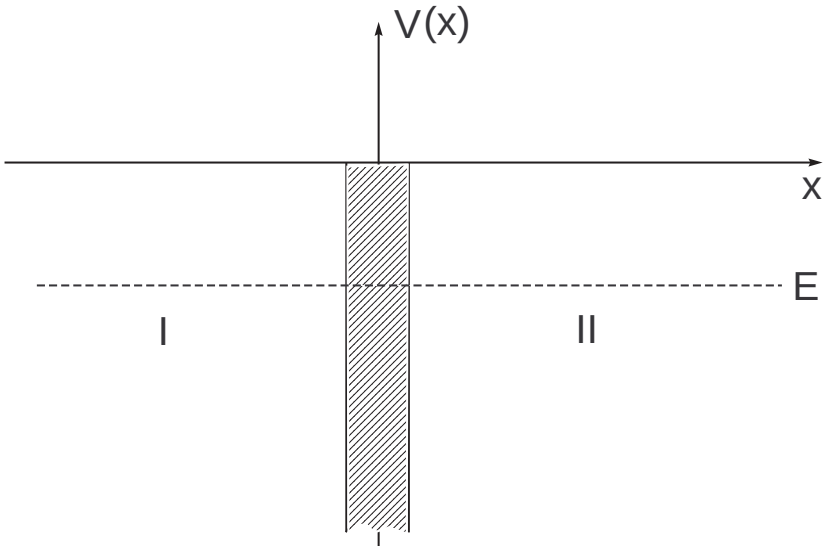


Figura 6.5: *Il potenziale a delta di Dirac.*

La condizione di continuità richiede

$$A = B \tag{6.93}$$

e quindi

$$\psi_I(x) = Ae^{kx}, \quad x \leq 0 \tag{6.94}$$

$$\psi_{II}(x) = Ae^{-kx}, \quad x \geq 0 \tag{6.95}$$

Se integriamo l'equazione d'onda attorno alla discontinuità avremo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\epsilon}^{+\epsilon}\frac{d}{dx}\psi'(x)dx - aV_0\int_{-\epsilon}^{+\epsilon}\delta(x)\psi(x)dx = E\int_{-\epsilon}^{+\epsilon}\psi(x)dx \tag{6.96}$$

da cui

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\psi'(+\epsilon)-\psi'(-\epsilon)\right] = aV_0\psi(0)+\mathcal{O}(\epsilon) \tag{6.97}$$

Usando le soluzioni

$$2Ak = \frac{2m}{\hbar^2}aV_0A \tag{6.98}$$

ed infine

$$k = \frac{maV_0}{\hbar^2} \tag{6.99}$$

vediamo che si ha uno stato legato con energia

$$E = -\frac{\hbar^2k^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{m^2a^2V_0^2}{\hbar^4} = -\frac{ma^2V_0^2}{2\hbar^2} \tag{6.100}$$

6.3 Equazione di continuità

Abbiamo visto che il propagatore è un operatore unitario e quindi la norma di un vettore rimane costante nel tempo. Occorre osservare che questo è consistente con l'idea di probabilità. La norma di un vettore esprime la probabilità totale (cioè uno quando sia normalizzato) e questa non deve dipendere dal tempo. Questo risultato può anche essere ottenuto direttamente dall'equazione di Schrödinger e dall'hermiticità dell'hamiltoniana:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle &= i\hbar\langle\dot{\psi}(t)|\psi(t)\rangle + i\hbar\langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle = \\ &= -\langle H\psi(t)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|H\psi(t)\rangle = 0 \end{aligned} \tag{6.101}$$

Consideriamo adesso il caso tridimensionale in cui la considerazione precedente rimane inalterata. In tal caso si ha

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \int d^3\vec{x}\langle\psi(t)|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\psi(t)\rangle = \int\psi^*(\vec{x},t)\psi(\vec{x},t)d^3\vec{x} = \int P(\vec{x},t)d^3\vec{x} \tag{6.102}$$

e quindi

$$\frac{d}{dt}\int P(\vec{x},t)d^3\vec{x} = 0 \tag{6.103}$$

Così come in elettromagnetismo la conservazione nel tempo della carica elettrica

$$\frac{d}{dt}Q(t) = \frac{d}{dt}\int\rho(\vec{x},t)d^3\vec{x} = 0 \tag{6.104}$$

dove ρ è la densità di carica, porta all'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho(\vec{x},t)}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{x},t) \tag{6.105}$$

con $\vec{j}$ la densità di corrente, anche nel caso in esame ci aspettiamo qualcosa di analogo. Ricordiamo come dall'equazione di continuità segua la conservazione della carica. Integrando l'equazione di continuità su un volume finito si ha

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho(\vec{x},t)d^3\vec{x} = -\int_V \vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{x},t)d^3\vec{x} = -\int_{\Sigma_V}\vec{j}\cdot d\vec{S} \tag{6.106}$$

dove Σ_V è la superficie che contorna il volume V. Il contenuto di questa equazione è che a ogni decremento nel volume V della carica corrisponde un flusso di corrente al di fuori del volume. Per stabilire una analoga proprietà per l'equazione di Schrödinger scriviamo questa equazione per la funzione d'onda e per la complessa coniugata. Otterremo

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + V\psi \tag{6.107}$$

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi^* + V\psi^* \tag{6.108}$$

Moltiplicando la prima equazione per ψ^*, la seconda per ψ e sottraendo una dall'altra si trova

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[(\vec{\nabla}^2\psi^*)\psi - \psi^*(\vec{\nabla}^2\psi)\right] \tag{6.109}$$

o anche

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{x},t) = -\frac{i\hbar}{2m}\vec{\nabla}\cdot\left[(\vec{\nabla}\psi^*)\psi - \psi^*(\vec{\nabla}\psi)\right] \tag{6.110}$$

e definendo la **densità di corrente di probabilità** come

$$\vec{j}(\vec{x},t) = \frac{i\hbar}{2m}\left[(\vec{\nabla}\psi^*)\psi - \psi^*(\vec{\nabla}\psi)\right] \tag{6.111}$$

si trova

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{x},t) = -\vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{x},t) \tag{6.112}$$

La conservazione della probabilità totale si ottiene integrando questa equazione su tutto lo spazio

$$\frac{d}{dt}\int P(\vec{x},t)d^3\vec{x} = -\int_{S_\infty}\vec{j}(\vec{x},t)\cdot d\vec{S} \tag{6.113}$$

Notiamo che per una $\psi(x)$ normalizzabile si ha

$$\int \psi^*\psi r^2 dr d\Omega < \infty \tag{6.114}$$

e quindi

$$\lim_{r\to\infty} r^{3/2}\psi = 0 \tag{6.115}$$

Pertanto, da $j \approx \psi^*\partial\psi$ segue che si avrà

$$\lim_{r\to\infty} r^4\vec{j} = 0 \tag{6.116}$$

e l'integrale a secondo membro dell'equazione di continuità è nullo. Si riottiene così la conservazione della probabilità totale.

Esercizio: Calcolare la relazione tra densità di probabilità e densità di corrente di probabilità per un'onda piana tridimensionale

$$\psi_{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{x}}{\hbar}} \tag{6.117}$$

Dato che

$$\vec{\nabla}\psi_{\vec{p}} = i\frac{\vec{p}}{\hbar}\psi_{\vec{p}} \tag{6.118}$$

segue

$$\vec{j}(\vec{x},t) = \frac{i\hbar}{2m}\left(-i\frac{\vec{p}}{\hbar}\psi^*_{\vec{p}}\psi_{\vec{p}} - i\frac{\vec{p}}{\hbar}\psi^*_{\vec{p}}\psi_{\vec{p}}\right) = \frac{\vec{p}}{m}P(\vec{x},t) = \vec{v}P(\vec{x},t) \tag{6.119}$$

Vediamo che la relazione è analoga a quella dell'elettromagnetismo in cui $\vec{j} = \vec{v}\rho$.

Esercizio: Calcolare la densità di corrente di probabilità per la seguente funzione d'onda nel caso unidimensionale:

$$\psi(x) = Ae^{i\frac{px}{\hbar}} + Be^{-i\frac{px}{\hbar}} \tag{6.120}$$

Svolgendo i calcoli si trova

$$j = \frac{p}{m}(|A|^2 - |B|^2) \tag{6.121}$$

Come si vede non ci sono termini di interferenza tra le due onde e quindi possiamo associare le due componenti della densità di corrente con le due componenti di ψ con l'ovvia interpretazione che una parte corrisponde a un'onda che si propaga con velocità v e l'altra con velocità $-v$. In formule

$$j = vP_A + (-v)P_B, \quad P_A = |\psi_A|^2, \quad P_B = |\psi_B|^2 \tag{6.122}$$

$$\psi = \psi_A + \psi_B \tag{6.123}$$

6.4 Un problema di diffusione: il gradino di potenziale

Consideriamo un potenziale unidimensionale $V(x)$ con le proprietà

$$\lim_{x\to+\infty} V(x) = V_0, \qquad \lim_{x\to-\infty} V(x) = 0 \tag{6.124}$$

Nel caso classico, se $E < V_0$ la particella non potrà arrivare a $+\infty$ perché verra' riflessa, mentre se $E > V_0$ la particella viene trasmessa. In meccanica quantistica, il carattere ondulatorio della equazione di Schrödinger conduce a fenomeni nuovi. In particolare una particella con $E < V_0$ ha una probabilità non nulla di trovarsi nella regione vietata classicamente. per esempio, se si ha una barriera di potenziale come illustrata in Figura 6.6, in meccanica quantistica la particella può penetrare nella zona $x > 0$. Questo fenomeno prende il nome di **effetto tunnel**. Se invece $E > V_0$ la particella può essere riflessa dalla barriera. Per dimostrare questa proprietà dovremmo risolvere un problema dipendente dal tempo, dato che si tratta di un fenomeno di diffusione. D'altra parte questa dipendenza può essere ignorata se consideriamo autostati dell'energia. Consideriamo il potenziale di Figura 6.6. La

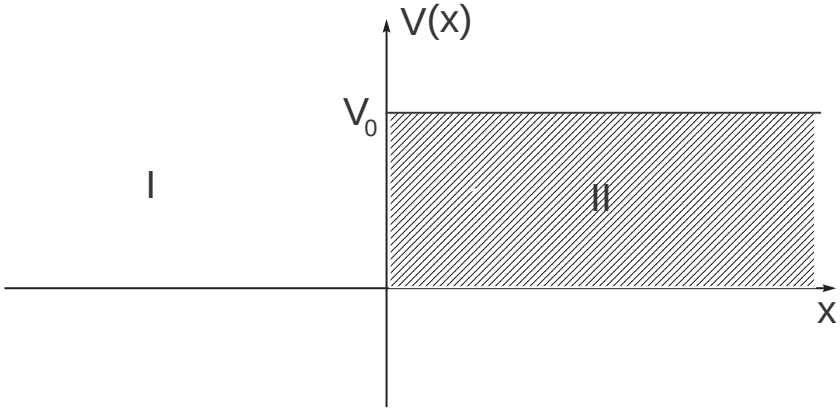


Figura 6.6: *Il potenziale a gradino.*

funzione d'onda di una particella con energia $E > V_0$ sarà del tipo

$$\psi_{k_0}(x) \begin{cases} \xrightarrow[x\to-\infty]{} & Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \\ \xrightarrow[x\to+\infty]{} & Ce^{ik_2x} \end{cases} \tag{6.125}$$

con

$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k_2^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \tag{6.126}$$

Per $x < 0$ la prima parte della funzione d'onda corrisponde all'onda incidente e la seconda all'onda riflessa, mentre la parte per $x > 0$ corrisponde all'onda trasmessa.

Come dai calcoli della Sezione precedente si ha che le corrente di probabilità per l'onda incidente, l'onda riflessa e l'onda trasmessa sono rispettivamente:

$$\begin{aligned} \text{onda incidente :} \quad & |\vec{j}_{inc}| \propto k_1|A|^2 \\ \text{onda riflessa :} \quad & |\vec{j}_{rifl}| \propto k_1|B|^2 \\ \text{onda trasmessa :} \quad & |\vec{j}_{tras}| \propto k_2|C|^2 \end{aligned} \tag{6.127}$$

Possiamo allora definire i coefficienti di riflessione e trasmissione come i rapporti tra le correnti di probabilità delle onde riflessa e trasmessa rispetto alla corrente dell'onda incidente

$$R = \frac{|\vec{j}_{rifl}|}{|\vec{j}_{inc}|} = \left|\frac{B}{A}\right|^2, \qquad T = \frac{|\vec{j}_{tras}|}{|\vec{j}_{inc}|} = \frac{k_2}{k_1}\left|\frac{C}{A}\right|^2 \tag{6.128}$$

È opportuno osservare che la definizione dei coefficienti R e T è fatta in termini delle correnti di probabilità. Il loro valore in termini dei coefficienti delle onde asintotiche dipende dalla forma asintotica del potenziale. Se per esempio il potenziale va a zero a $+\infty$ allora si ha $k_2 = k_1$ e $T = |C|^2/|A|^2$ (vedi esempio successivo).

Consideriamo adesso il caso $E < V_0$. nel caso classico ci aspettiamo che la particella venga riflessa e mai trasmessa attraverso il gradino di potenziale. Vediamo cosa succede nel caso quantistico. Nella regione II si ha

$$\frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E_0 - V_0)\psi_{II}(x) = 0 \tag{6.129}$$

e la soluzione con $E_0 < V_0$ è

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-\kappa x}, \qquad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E_0)}{\hbar^2}} \tag{6.130}$$

Ovviamente la soluzione con l'esponenziale positivo va scartata. Dunque si ha una probabilità finita di trovare la particella nella regione II dove l'energia cinetica della particella $E_0 - V_0$ è negativa. D'altra parte poiché la funzione d'onda è reale, si vede subito che non c' è corrente di probabilità in questa regione. L'effetto per cui esiste una probabilità diversa da zero di trovare la particella nella zona II si chiama **effetto tunnel**. Il motivo è che se si considera una barriera del tipo illustrato in Figura 6.7, le considerazioni precedenti mostrano che esiste una probabilità non nulla per la particella di attraversare la barriera (e quindi di trovarsi nella regione III).

Esercizio: Consideriamo una barriera di potenziale data da una delta di Dirac

$$V = aV_0\delta(x) \tag{6.131}$$

le soluzioni nella regione I e II sono rispettivamente (richiedendo che nella regione II esista solo la soluzione che si propaga verso destra)

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi_{II}(x) &= Ce^{ikx} \end{aligned} \tag{6.132}$$

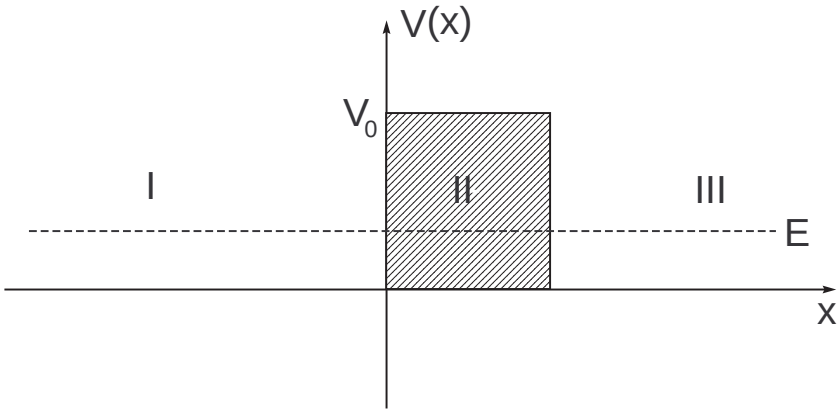


Figura 6.7: *La propagazione al di là della barriera di una particella quantistica costituisce l'effetto tunnel.*

La condizione di continuità sulla funzione d'onda richiede che

$$A + B = C \tag{6.133}$$

Inoltre integrando l'equazione di Schrödinger attraverso la barriera di potenziale come abbiamo fatto in Sezione 6.2.2 si trova

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon)\right) = -aV_0\psi(0) \tag{6.134}$$

da cui

$$iC - i(A - B) = 2SC, \quad S = \frac{maV_0}{\hbar^2 k} \tag{6.135}$$

Risolvendo in C/A e B/A si trova

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{1 + iS}, \qquad \frac{B}{A} = \frac{-iS}{1 + iS} \tag{6.136}$$

da cui

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \frac{S^2}{1 + S^2}, \qquad T = \left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{1}{1 + S^2} = \frac{1}{1 + (m^2a^2V_0^2)/(\hbar^4k^2)} \tag{6.137}$$

6.5 Alcune proprietà dell'equazione di Schrödinger unidimensionale

Nel caso unidimensionale esistono alcuni teoremi sulle soluzioni dell'equazione di Schrödinger stazionaria.

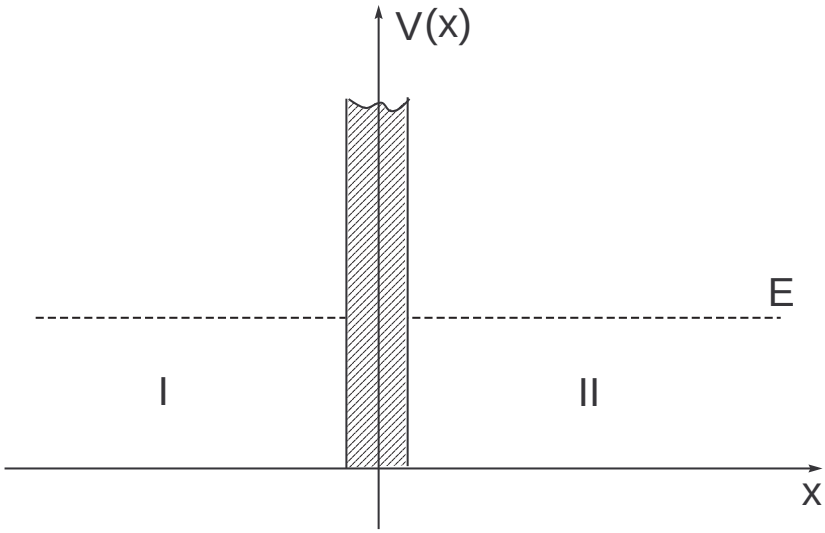


Figura 6.8: *La barriera di potenziale di tipo delta di Dirac.*

Teorema: Gli stati legati in una dimensione non sono mai degeneri.
Consideriamo due soluzioni ψ_1 e ψ_2 corrispondenti alla stessa energia E, avremo

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_1'' + V\psi_1 &= E\psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2'' + V\psi_2 &= E\psi_2 \end{aligned} \tag{6.138}$$

Moltiplicando la prima equazione per ψ_2, la seconda per ψ_2 e sottraendo membro a membro si trova

$$0 = \psi_1\psi_2'' - \psi_2\psi_1'' = \frac{d}{dx}\left(\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1'\right) \tag{6.139}$$

da cui

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = \text{ costante} \tag{6.140}$$

Ma dato che per uno stato legato

$$\lim_{|x|\to\infty} \psi_{1,2} = 0 \tag{6.141}$$

segue che la costante deve essere nulla e pertanto

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \Rightarrow \log\psi_1 = \log\psi_2 + k \tag{6.142}$$

dove k è una costante arbitratria. Ma questo significa che le due soluzioni differiscono di una costante moltiplicativa $c = e^k$

$$\psi_1 = c\psi_2 \tag{6.143}$$

Pertanto le due soluzioni descrivono lo stesso stato fisico.

Teorema: nel caso unidimensionale le autofunzioni dell'energia per stati legati possono essere sempre scelte reali nella base delle coordinate.
Consideriamo un'autofunzione dell'energia

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V\psi = E\psi \tag{6.144}$$

e l'equazione d'onda complessa coniugata

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''^* + V\psi^* = E\psi^* \tag{6.145}$$

Chiaramente

$$\psi_R = \frac{1}{2}(\psi + \psi^*), \quad \psi_I = \frac{1}{2i}\,(\psi - \psi^*) \tag{6.146}$$

sono anche autofunzioni corrispondenti allo stesso autovalore E. Ma per il teorema precedente si deve avere

$$\psi_I = c\psi_R \tag{6.147}$$

e quindi

$$\psi = \psi_R + i\psi_I = (1 + ic)\psi_R = \tilde{c}\psi_R \tag{6.148}$$

Dato che la costante $\tilde{c}$ è irrilevante possiamo scegliere ψ reale.

Capitolo 7

Limite classico

In questo capitolo studieremo come si possa riottenere la descrizione classica per i sistemi macroscopici a partire dalla meccanica quantistica. Ovviamente questo si riferisce agli aspetti puramente quantitativi poiché l'interpretazione probabilistica della meccanica quantistica rimane tale in qualunque limite. D'altra parte ci sono situazioni in cui ai fini pratici certe probabilità diventano certezze. Iniziamo allora studiando l'evoluzione temporale del valor medio di un operatore. In generale supporremo anche che l'operatore possa avere una dipendenza esplicita dal tempo. Si ha

$$\begin{aligned} &\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\Omega(t)|\psi(t)\rangle = \langle\dot{\psi}(t)|\Omega(t)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\dot{\Omega}(t)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\Omega(t)|\dot{\psi}(t)\rangle = \\ = \; &\frac{i}{\hbar}\langle\psi(t)|H\Omega(t)|\psi(t)\rangle - \frac{i}{\hbar}\langle\psi(t)|\Omega(t)H|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\dot{\Omega}(t)|\psi(t)\rangle \end{aligned} \tag{7.1}$$

Pertanto

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\Omega(t)|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle\psi(t)|[\Omega(t),H]|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\dot{\Omega}(t)|\psi(t)\rangle \tag{7.2}$$

o, in notazione più abbreviata

$$\frac{d}{dt}\langle\Omega(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle[\Omega(t),H]\rangle + \langle\frac{\partial\Omega(t)}{\partial t}\rangle \tag{7.3}$$

Questa equazione è chiamata il **teorema di Ehrenfest**. È interessante osservare la corrispondenza formale con la formula della meccanica analitica che esprime la variazione nel tempo di una funzione delle variabili dinamiche q e p (ed eventualmente del tempo), in termini della parentesi di Poisson della variabile dinamica con l'hamiltoniana[1]

$$\frac{d\omega(q,p,t)}{dt} = \{\omega, H\} + \frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.4}$$

[1]Ritorneremo in seguito su questa analogia formale che costituisce la base della cosi detta quantizzazione canonica

Assumiamo (sempre nel caso unidimensionale) una hamiltoniana della forma

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + V(X) \tag{7.5}$$

Usando il teorema di Ehrenfest possiamo calcolare la variazione nel tempo del valor medio della coordinata

$$\frac{d}{dt}\langle X\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle[X, \frac{1}{2m}P^2 + V(X)]\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle\frac{1}{2m}(2i\hbar)P\rangle = \frac{1}{m}\langle P\rangle \tag{7.6}$$

Notiamo che in modo formale possiamo scrivere

$$\frac{P}{m} = \frac{\partial H}{\partial P} \Rightarrow \frac{d}{dt}\langle X\rangle = \langle\frac{\partial H}{\partial P}\rangle \tag{7.7}$$

La regola per calcolare le derivate di H è come nel calcolo usuale quando l'operatore ammette uno sviluppo in serie di potenze della variabile (operatoriale) che si sta considerando. In modo analogo si ha

$$\frac{d}{dt}\langle P\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle[P, H]\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle[P, V(X)]\rangle \tag{7.8}$$

Se $V(X)$ ammette una espansione in serie di X il commutatore si può calcolare, ottenendo per iterazione

$$[P, X^n] = -ni\hbar X^{n-1} \tag{7.9}$$

Infatti si ha[2]

$$[P, X] = -i\hbar, \quad [P, X^2] = -2i\hbar X, \cdots \tag{7.10}$$

Assumendo

$$[P, X^{n-1}] = -(n-1)i\hbar X^{n-2} \tag{7.11}$$

segue

$$[P, X^n] = X[P, X^{n-1}] + [P, X]X^{n-1} = X(-(n-1)i\hbar)X^{n-2} - i\hbar X^{n-1} = -ni\hbar X^{n-1} \tag{7.12}$$

Pertanto

$$[P, V(X)] = -i\hbar\frac{\partial V(X)}{\partial X} \tag{7.13}$$

se

$$V(X) = \sum_n c_n X^n \tag{7.14}$$

Dunque

$$\frac{d}{dt}\langle P\rangle = -\langle\frac{\partial V(X)}{\partial X}\rangle = -\langle\frac{\partial H}{\partial X}\rangle \tag{7.15}$$

[2]Spesso ometteremo l'identita' I al secondo membro del commutatore $[X, P]$

Abbiamo dunque ottenuto le equazioni (7.7) e (7.15) che sono le equazioni di Hamilton per i valori medi. Cerchiamo adesso di capire come queste equazioni si riducono alle equazioni di Hamilton vere e proprie nel caso di corpi macroscopici. Consideriamo uno stato simile a uno stato classico con la migliore definizione possibile per X e P, diciamo

$$|\psi\rangle = |x_0, p_0, \Delta\rangle \tag{7.16}$$

con

$$\langle X\rangle = x_0, \quad \langle P\rangle = p_0, \quad \Delta X = \Delta, \quad \Delta P \approx \frac{\hbar}{\Delta} \tag{7.17}$$

Un esempio di un tale stato è il pacchetto gaussiano

$$|x_0, p_0, \Delta\rangle \Leftrightarrow \psi_{p_0,x_0,\Delta}(x) = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\Delta^2}} \tag{7.18}$$

Ovviamente per avere una buona descrizione macroscopica dovremo scegliere Δ sufficientemente piccola. Per esempio potremmo prendere

$$\Delta \approx 10^{-15}\ m \tag{7.19}$$

cioè dell'ordine di grandezza della dimensione del protone. Questo significa avere una indeterminazione sull'impulso pari a

$$\Delta P \approx \hbar \times 10^{15} \approx 10^{-34} \times 10^{15} Kg \cdot m/s = 10^{-14}\ g \cdot cm/s \tag{7.20}$$

nel caso di una particella macroscopica di massa dell'ordine del grammo, segue che l'indeterminazione sulla velocità è

$$\Delta v \approx 10^{-14}\ cm/s \tag{7.21}$$

Ogni errore sperimentale concepibile su una misura di velocità è ben al di sopra di un tale valore.

L'analogo quantistico delle equazioni di Hamilton è dunque

$$\frac{d}{dt}\langle X\rangle = \langle\frac{\partial H}{\partial P}\rangle, \qquad \frac{d}{dt}\langle P\rangle = -\langle\frac{\partial H}{\partial X}\rangle \tag{7.22}$$

Da queste equazioni sarebbe possibile ricavare le equazioni di Hamilton per i valori medi se potessimo sostituire il valor medio di una funzione degli operatori X e P con la funzione delle medie

$$\langle f(X,P)\rangle \Rightarrow f(\langle X\rangle, \langle P\rangle) \tag{7.23}$$

D'altra parte questo è vero solo se è possibile trascurare le fluttuazione, cioè se vale

$$\langle X^n\rangle = \langle X\rangle^n \tag{7.24}$$

Ma a causa del principio di indeterminazione questo non sarà mai rigorosamente vero, dato che $\Delta X \neq 0$. Nel caso in esame avremo comunque

$$\frac{d}{dt}\langle X\rangle = \frac{d}{dt}x_0 = \frac{1}{m}\langle P\rangle = \frac{p_0}{m} \tag{7.25}$$

$$\frac{d}{dt}\langle P\rangle = \frac{d}{dt}p_0 = -\langle\frac{\partial V(X)}{\partial X}\rangle \tag{7.26}$$

Da queste due equazioni si ricava l'analogo dell'equazione di Newton

$$m\ddot{x}_0 = -\langle\frac{\partial V(X)}{\partial X}\rangle \tag{7.27}$$

Cerchiamo di calcolare il secondo membro di questa espressione nella base delle coordinate

$$\begin{aligned}\langle\frac{\partial V(X)}{\partial X}\rangle &= \int dxdx'\langle x_0,p_0,\Delta|x\rangle\langle x|\frac{\partial V(X)}{\partial X}|x'\rangle\langle x'|x_0,p_0,\Delta\rangle = \\ &= \int dx\psi^*_{x_0,p_0,\Delta}(x)\frac{\partial V(x)}{\partial x}\psi_{x_0,p_0,\Delta}(x)\end{aligned} \tag{7.28}$$

Sviluppando nell'intorno di x_0 e ricordando che la funzione d'onda ha un picco in quell'intorno, avremo

$$V(x) = V(x_0)+(x-x_0)\frac{\partial V(x)}{\partial x}\Big|_{x_0}+\frac{1}{2!}(x-x_0)^2\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2}\Big|_{x_0}+\frac{1}{3!}(x-x_0)^3\frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3}\Big|_{x_0}+\cdots \tag{7.29}$$

Differenziando questa equazione e sostituendo nella precedente si ottiene

$$\begin{aligned}\langle\frac{\partial V(X)}{\partial X}\rangle &= \int dx\psi^*_{x_0,p_0,\Delta}(x)\frac{\partial V(x)}{\partial x}\Big|_{x_0}\psi_{x_0,p_0,\Delta}(x) + \\ &+ \int dx\psi^*_{x_0,p_0,\Delta}(x)\frac{1}{2}(x-x_0)^2\frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3}\Big|_{x_0}\psi_{x_0,p_0,\Delta}(x)+\cdots\end{aligned} \tag{7.30}$$

Notiamo che il terzo termine della (7.29) non contribuisce perché la sua derivata ha media nulla. Dunque si ha

$$\begin{aligned}\langle\frac{\partial V(X)}{\partial X}\rangle &= \frac{\partial V(x)}{\partial x}\Big|_{x_0}+\frac{1}{2}\frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3}\Big|_{x_0}\langle(X-x_0)^2\rangle+\cdots = \\ &= \frac{\partial V(x)}{\partial x}\Big|_{x_0}+\frac{1}{2}\frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3}\Big|_{x_0}\langle(X^2-x_0^2)\rangle+\cdots\end{aligned} \tag{7.31}$$

E la forma finale per la generalizzazione quantistica dell'equazione di Newton diventa

$$m\ddot{x}_0 = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}\Big|_{x_0}-\frac{1}{2}\frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3}\Big|_{x_0}\Delta^2+\cdots \tag{7.32}$$

Il primo termine a secondo membro di questa equazione fornisce la legge di Newton, mentre il termine successivo e tutti gli altri trascurati nascono a causa del fatto che la particella non è localizzata nel punto x_0 e quindi risponde al potenziale anche nei punti vicini a x_0. Notiamo che tutti i termini correttivi si annullano nel caso particolare di potenziali quadratici

$$V = ax^2 + bx + c \tag{7.33}$$

quindi nel caso dell'oscillatore armonico. In generale le correzioni quantistiche sono piccole per potenziali che variano poco su regioni dell'ordine di grandezza del pacchetto. La condizione precisa è che (vedi equazione (7.32))

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\Delta^2 \ll F \tag{7.34}$$

dove $F = -\partial V/\partial x$ è la forza. Nel caso numerico che abbiamo considerato ($\Delta \approx 10^{-13}\ cm$) le fluttuazioni sono trascurabili per qualunque potenziale macroscopico (cioè che coinvolga solo scale macroscopiche). D'altra parte al passare del tempo il pacchetto si sparpaglia, ma ricordiamo che con indeterminazioni sulla velocità dell'ordine di $10^{-14}\ cm$ occorrono 300,000 anni affinché l'indeterminazione diventi dell'ordine del millimetro. Pertanto in un caso come quello esaminato la descrizione classica è senz'altro buona. Se però partissimo con pacchetti tale che $\Delta \approx 10^{-27}\ cm$ allora le cose sarebbero diverse. D'altra parte stati di questo tipo non occorrono in pratica. Infatti se misuriamo la posizione tramite la luce nel visibile si ha a disposizione una lunghezza d'onda $\lambda \approx 10^{-5}\ cm$ con analoga indeterminazione Δ. Per misurare X con un $\Delta \approx 10^{-27}\ cm$ occorre una pari λ. Ma per questo sarebbe necessaria radiazione elettromagnetica con impulso

$$p = \frac{h}{\lambda} \approx \frac{6 \times 10^{-34}}{10^{-29}}\ Kg \cdot m/s \approx 6\ gr \cdot cm/s \tag{7.35}$$

Ma un fotone di questo tipo potrebbe far rinculare un oggetto macroscopico.

Notiamo infine che anche se x_0 e p_0 soddisfano le equazioni di Hamilton in buona approssimazione, non è detto che lo stesso accada per un'altra variabile dinamica Ω dato che

$$\langle \Omega(X, P) \rangle \neq \Omega(x_0, p_0) = \omega(x_0, p_0) \tag{7.36}$$

Per esempio, se consideriamo $\Omega = X^2$ si ha

$$\begin{aligned} \langle x_0, p_0, \Delta | X^2 | x_0, p_0, \Delta \rangle &= \langle x_0, p_0, \Delta | (X^2 - x_0^2) | x_0, p_0, \Delta \rangle + x_0^2 = \Delta^2 + x_0^2 \neq \\ &\neq (\langle X \rangle)^2 = x_0^2 \end{aligned} \tag{7.37}$$

7.1 La rappresentazione di Heisenberg

Le precedenti equazioni derivate per i valori medi degli operatori possono essere rappresentate in modo più suggestivo facendo uso della rappresentazione di Heisenberg. In questa rappresentazione i vettori di stato vengono riportati al tempo $t = 0$,

mentre le osservabili diventano dipendenti esplicitamente dal tempo:

$$\text{Schrödinger}: \quad |\psi(t)\rangle_S = U(t)|\psi(0)\rangle, \quad \Omega_S \tag{7.38}$$

$$\begin{aligned} \text{Heisenberg}: \qquad & |\psi(t)\rangle_S \to U^{-1}(t)|\psi(t)\rangle_S = |\psi(0)\rangle \equiv |\psi\rangle_H \\ & \Omega_S \to U(t)^{-1}\Omega_S U(t) \equiv \Omega_H(t) \end{aligned} \tag{7.39}$$

Ricordiamo che per hamiltoniane non dipendenti esplicitamente dal tempo $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$. Notiamo che

$$_S\langle\psi(t)|\Omega_S|\psi(t)\rangle_S = \langle\psi(0)|U^{-1}(t)\Omega_S U(t)|\psi(0)\rangle = {}_H\langle\psi(0)|\Omega_H(t)|\psi(0)\rangle_H \tag{7.40}$$

Calcoliamo adesso la variazione temporale di una variable dinamica in rappresentazione di Heisenberg[3]

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt}\Omega_H(t) = \left(\frac{d}{dt}U^{-1}(t)\right)\Omega_S U(t) + U^{-1}(t)\frac{\partial\Omega_S}{\partial t}U(t) + U^{-1}(t)\Omega_S\frac{dU(t)}{dt} = \\ = \; & -U^{-1}(t)\left(\frac{1}{i\hbar}HU(t)\right)U^{-1}(t)\Omega_S U(t) + U^{-1}(t)\Omega_S\frac{1}{i\hbar}HU(t) + U^{-1}(t)\frac{\partial\Omega_S}{\partial t}U(t) = \\ = \; & = -\frac{1}{i\hbar}U^{-1}(t)[H,\Omega_S]U(t) + U^{-1}(t)\frac{\partial\Omega_S}{\partial t}U(t) \end{aligned} \tag{7.41}$$

e infine

$$\frac{d\Omega_H(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\Omega_H(t), H_H] + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial t}\right)_H \tag{7.42}$$

con

$$H_H = U^{-1}(t)HU(t) \tag{7.43}$$

Ricordiamo che classicamente un'osservabile ha una evoluzione temporale data da

$$\frac{d\omega}{dt} = \{\omega, H\} + \frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.44}$$

Questa relazione formale indusse Dirac a formulare delle parentesi di Poisson quantistiche per due osservabili generiche v_1 e v_2 dalla regola:

$$\{v_1, v_2\}_{\text{op}} = -\frac{i}{\hbar}[v_1, v_2] \tag{7.45}$$

e un principio di corrispondenza che asserisce che le parentesi di Poisson quantistiche (e quindi i commutatori) si deducono tramite la regola

$$\{v_1, v_2\}_{\text{op}} = \{v_1, v_2\}_{\text{clas}}(x \to X, p \to P) \tag{7.46}$$

[3]Per questo calcolo usiamo la proprietà $dA^{-1}/d\lambda = -A^{-1}dA/d\lambda A^{-1}$ facilmente ricavabile differenziando $AA^{-1} = I$. Inoltre facciamo uso di $dU(t)/dt = HU(t)/i\hbar$.

Nella pratica, a causa dei problemi già visti sull'ordine delle espressioni, tale principio si applica solo alle variabili cartesiane x e y. Pertanto da

$$\{x,p\}_{\text{clas}} = 1, \quad \{x,x\}_{\text{clas}} = \{p,p\}_{\text{clas}} = 0 \tag{7.47}$$

segue la regola di quantizzazione

$$[X,P] = i\hbar, \qquad [X,X] = [P,P] = 0 \tag{7.48}$$

Passando al caso di più gradi di libertà vediamo che in questo modo è possibile sostituire il postulato 2) con

$$[X_i,P_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [X_i,X_j] = [P_i,P_j] = 0 \tag{7.49}$$

Occorre però osservare che la richiesta

$$[X,P] = i\hbar \tag{7.50}$$

non fissa più univocamente la forma dell'operatore P. Infatti la regola di commutazione è soddisfatta anche dalla scelta

$$P = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + f(x) \tag{7.51}$$

con $f(x)$ una funzione arbitraria. Si mostra però che si può riassorbire la $f(x)$ in una ridefinizione della base. Effettuiamo infatti il cambiamento di base

$$|x\rangle \to |\tilde{x}\rangle = e^{ig(X)/\hbar}|x\rangle = e^{ig(x)/\hbar}|x\rangle \tag{7.52}$$

con

$$g(x) = \int_0^x f(x')dx' \tag{7.53}$$

segue

$$\begin{aligned}\langle\tilde{x}|X|\tilde{x}'\rangle &= \langle x|e^{-ig(x)/\hbar}e^{ig(x')/\hbar}X|x'\rangle = e^{-ig(x)/\hbar}e^{ig(x')/\hbar}\langle x|X|x'\rangle = \\ &= e^{-ig(x)/\hbar}e^{ig(x')/\hbar}x\delta(x-x') = x\delta(x-x')\end{aligned} \tag{7.54}$$

e

$$\begin{aligned}\langle\tilde{x}|P|\tilde{x}'\rangle &= \int dx''\langle\tilde{x}|P|x''\rangle\langle x''|\tilde{x}'\rangle = \\ &= \int dx'' e^{-ig(x)/\hbar}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x'')\right)\delta(x''-x')e^{ig(x')/\hbar} = \\ &= -i\hbar e^{-ig(x)/\hbar}\frac{\partial}{\partial x}\int dx''\delta(x-x'')\delta(x''-x')e^{ig(x')/\hbar} = \\ &= -i\hbar e^{-ig(x)/\hbar}\frac{\partial}{\partial x}\left(\delta(x-x')e^{ig(x)/\hbar}\right) = \\ &= -i\hbar e^{-ig(x)/\hbar}\left(\frac{\partial\delta(x-x')}{\partial x}e^{ig(x)/\hbar}\right) + \delta(x-x')\frac{\partial g(x)}{\partial x} = \\ &= \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + f(x)\right)\delta(x-x')\end{aligned} \tag{7.55}$$

Pertanto nella base $|\tilde{x}\rangle$ gli operatori X e P sono rappresentati da

$$X \to x, \qquad P \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + f(x) \tag{7.56}$$

Capitolo 8

L'oscillatore armonico

L' importanza dell'oscillatore armonico nello studio della fisica è dovuta al fatto che ogni sistema che fluttua attorno a una configurazione di equilibrio può essere descritto, in prima approssimazione, come una collezione di oscillatori armonici disaccoppiati. Da qui l'importanza dello studio del comportamento di un singolo oscillatore armonico, sia nella fisica classica, che nella fisica quantistica. Un singolo oscillatore armonico costituito da una massa m attaccata a una molla di costante elastica k è caratterizzato dall'hamiltoniana classica

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{8.1}$$

dove ω è la frequenza classica di oscillazione. Più in generale si ha a che fare con un potenziale $V(x)$ con un minimo a $x = x_0$, come rappresentato in Figura 8.1

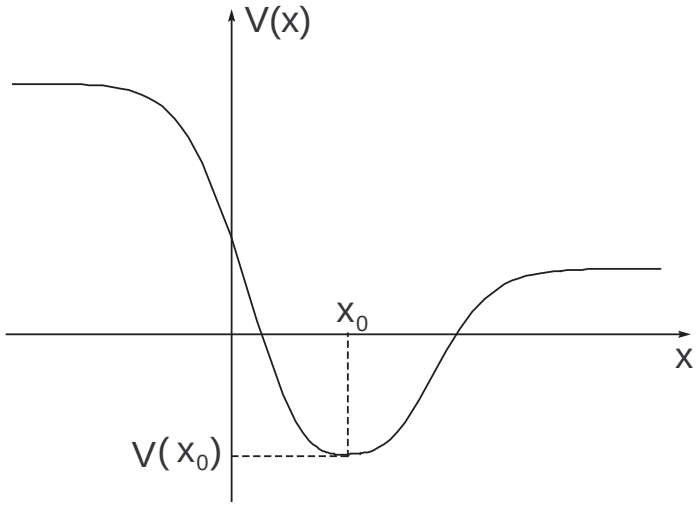


Figura 8.1: *Un potenziale unidimensionale con un minimo in x_0.*

Una particella nell'intorno di x_0 effettuerà delle oscillazioni attorno a questo punto che è un punto di equilibrio stabile. Espandendo $V(x)$ attorno al minimo si ha

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 V''(x_0) + \cdots \tag{8.2}$$

dato che la derivata prima è nulla in x_0:

$$V'(x_0) = 0 \tag{8.3}$$

Si può inoltre scegliere il sistema di riferimento in modo che $V(x_0) = 0$ e prendere $x_0 = 0$[1]. In questo riferimento

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2 V''(0) + \cdots \tag{8.4}$$

Per piccole oscillazioni, cioè per $x^3 V'''(0) \ll x^2 V''(0)$ si arriva ancora all'hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \qquad m\omega^2 = V''(0) \tag{8.5}$$

Un altro esempio è quello considerato in Sezione 4.11 di due oscillatori accoppiati descritti dall'hamiltoniana classica

$$H = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}m\omega^2[x_1^2 + x_2^2 + (x_1 - x_2)^2] \tag{8.6}$$

Sebbene gli oscillatori siano accoppiati abbiamo visto che è possibile una scelta di variabili che disaccoppia le oscillazioni. Precisamente

$$\begin{aligned} x_I &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad x_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \\ p_I &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2), \quad x_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2) \end{aligned} \tag{8.7}$$

in termini delle quali

$$H = \frac{1}{2m}[p_I^2 + p_{II}^2] + \frac{1}{2}m\omega^2[x_I^2 + 3x_{II}^2] \tag{8.8}$$

In queste variabili i due oscillatori sono disaccoppiati e hanno frequenze

$$\omega_I = \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \omega_{II} = \sqrt{3}\omega = \sqrt{3\frac{k}{m}} \tag{8.9}$$

In generale, supponiamo di avere N gradi di libertà $(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ soggetti a un potenziale di interazione $V(x_1, x_2, \cdots, x_N)$. Con ragionamenti analoghi ai precedenti, intorno a un punto di minimo, e scegliendo l'origine delle coordinate in tale punto, potremo scrivere

$$H = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} p_i \frac{\delta_{ij}}{m_i} p_j + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} x_i V_{ij} x_j \tag{8.10}$$

[1] Sarà sufficiente traslare il riferimento in modo da portare il minimo nell'origine delle coordinate.

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V(x_1, x_2, \cdots, x_N)}{\partial x_i \partial x_j} \tag{8.11}$$

Effettuando la trasformazione canonica[2]

$$\mathcal{P}_i = \frac{p_i}{\sqrt{m_i}}, \qquad q_i = \sqrt{m_i} x_i \tag{8.12}$$

Si trova

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathcal{P}_i \delta_{ij} \mathcal{P}_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} q_i \mathcal{V}_{ij} q_j \tag{8.13}$$

$$\mathcal{V}_{ij} = \sqrt{m_i m_j} V_{ij} \tag{8.14}$$

Notiamo che la matrice $\mathcal{V}$ è hermitiana (autotrasposta dato che i suoi elementi di matrice sono reali) e quindi si possono disaccoppiare gli oscillatori diagonalizzando $\mathcal{V}$:

$$U^\dagger \mathcal{V} U = \mathcal{V}_D \tag{8.15}$$

Effettuando la trasformazione U sia sulle q_i che sulle p_i si trova, dato che la U è ortogonale, essendo $\mathcal{V}$ autotrasposta,

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \tilde{\mathcal{P}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i (\mathcal{V}_D)_{ii} \tilde{q}_i^2 \tag{8.16}$$

$$\tilde{\mathcal{P}}_i = \sum_j U_{ij} \mathcal{P}_j, \qquad \tilde{q}_i = \sum_j U_{ij} q_j \tag{8.17}$$

Un esempio è costituito da un cristallo con gli atomi che vibrano attorno alla loro posizione di equilibrio. Un altro esempio è costituito dal potenziale elettromagnetico che soddisfa l'equazione di D'Alembert

$$\ddot{\phi} - \vec{\nabla}^2 \phi = 0 \tag{8.18}$$

Espandendo il potenziale in onde piane

$$\phi = \sum_k a_k(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \tag{8.19}$$

si trova

$$\ddot{a}_k + |\vec{k}|^2 a_k = 0 \tag{8.20}$$

Prima di passare allo studio dell'oscillatore quantistico ricordiamo alcune proprietà dell'oscillatore classico. Le equazioni di Hamilton sono

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \tag{8.21}$$

[2]Si verifica subito che le parentesi di Poisson sono invariate.

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x \tag{8.22}$$

da cui

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0 \tag{8.23}$$

La soluzione generale è

$$x(t) = A\cos\omega t + B\sin\omega t = x_0\cos(\omega t + \phi_0) \tag{8.24}$$

dove x_0 è l'ampiezza dell'oscillazione e ϕ_0 la fase. Si ha anche

$$E = T + V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2 \tag{8.25}$$

da cui

$$\dot{x} = \left(\frac{2E}{m} - \omega^2 x^2\right)^{1/2} = \omega(x_0^2 - x^2)^{1/2} \tag{8.26}$$

Pertanto la velocità dell'oscillatore si annulla nei punti $\pm x_0$. Il significato fisico di questi punti, detti**turning points**, è evidente dalla Figura 8.2.

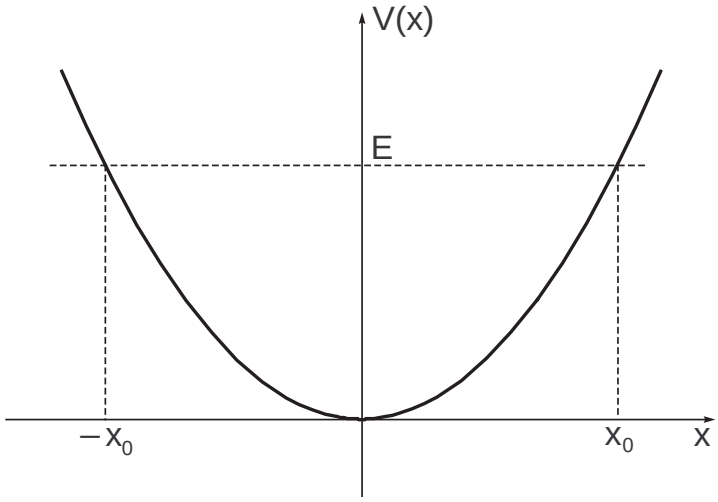


Figura 8.2: *Il potenziale dell'oscillatore armonico e i turning points* $\pm x_0$.

Passiamo adesso allo studio dell'oscillatore quantistico

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{8.27}$$

con

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \tag{8.28}$$

Inizieremo lo studio a partire dall'equazione di Schrödinger stazionaria

$$H|E\rangle = E|E\rangle \tag{8.29}$$

Nella base delle coordinate si ha

$$\langle x|H|E\rangle = E\langle x|E\rangle \tag{8.30}$$

e posto

$$\psi_E(x) = \langle x|E\rangle \tag{8.31}$$

si trova

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi_E(x) = E\psi_E(x) \tag{8.32}$$

o

$$\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi_E(x) = 0 \tag{8.33}$$

Nei problemi è sempre conveniente far uso di variabili adimensionali che in qualche modo siano suggerite dal problema stesso. Se poniamo $x = by$ con $[b] = \ell$, in modo che y risulti adimensionale, si trova

$$\frac{d^2\psi_E}{dy^2} + \frac{2mb^2}{\hbar^2}E - \frac{m^2\omega^2 b^4}{\hbar^2}y^2\psi_E = 0 \tag{8.34}$$

L'ultimo termine suggerisce di scegliere

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{8.35}$$

e di porre

$$\epsilon = \frac{mE}{\hbar^2}b^2 = \frac{mE}{\hbar^2}\frac{\hbar}{m\omega} = \frac{E}{\hbar\omega} \tag{8.36}$$

Dato che $\hbar$ ha le dimensioni di un'azione, segue

$$\left[\frac{\hbar}{m\omega}\right] = \frac{E\cdot t}{m\cdot t^{-1}} = v^2t^2 = \ell^2 \tag{8.37}$$

e

$$[\hbar\omega] = E\cdot t\cdot t^{-1} = E \tag{8.38}$$

Dunque b ha le dimensioni di una lunghezza e ϵ è adimensionale. Infatti il problema è caratterizzato dalle costanti ω e m e dunque $\hbar\omega$ e $(\hbar/m\omega)^{1/2}$ sono le quantità naturali da usare come scala di energia e di lunghezza. L'equazione di Schrödinger diventa

$$\psi_E'' + (2\epsilon - y^2)\psi_E = 0 \tag{8.39}$$

Risolveremo adesso questa equazione usando un metodo che è in genere molto utile per la risoluzione di equazioni differenziali ordinarie, ma come vedremo in seguito, il metodo più conveniente da seguire è un altro, che si basa sull'uso di una base diversa da quella delle coordinate.

8.1 La soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'oscillatore armonico nella base delle coordinate

Il potenziale dell'oscillatore armonico tende a $+\infty$ per $x \to \pm\infty$. Quindi dovremo avere

$$\lim_{y\to\pm\infty} \psi_E(y) = 0 \tag{8.40}$$

Per capire meglio il comportamento asintotico della soluzione consideriamo l'equazione per grandi valori di y:

$$\psi_E'' - y^2\psi_E = 0 \tag{8.41}$$

da cui

$$\psi_E = Ay^m e^{\pm\frac{y^2}{2}} \tag{8.42}$$

Infatti il termine leading nella derivata seconda è

$$\psi_E'' \to Ay^{m+2}e^{\pm\frac{y^2}{2}} = y^2\psi_E \tag{8.43}$$

D'altra parte la condizione asintotica (8.40) richiede di scartare la soluzione con l'esponenziale positivo e quindi

$$\psi_E \approx Ay^m e^{-\frac{y^2}{2}}, \quad \text{per} \quad y \to \pm\infty \tag{8.44}$$

IL passo successivo è quello di studiare la soluzione nell'intorno dell'origine. In questo caso, $y \to 0$, e si ha

$$\psi_E'' + 2\epsilon\psi_E = 0 \tag{8.45}$$

da cui

$$\psi_E(y) = A\cos(\sqrt{2\epsilon}y) + B\sin(\sqrt{2\epsilon}y) \to A + cy + \mathcal{O}(y^2) \tag{8.46}$$

Dunque la soluzione che cerchiamo dovrà essere della forma

$$\psi_E(y) = u(y)e^{-\frac{y^2}{2}} \tag{8.47}$$

con

$$u(y) \to A + cy, \quad \text{per} \quad y \to 0 \tag{8.48}$$

e

$$u(y) \to y^m, \quad \text{per} \quad y \to \pm\infty \tag{8.49}$$

Sostituiamo l'espressione (8.47) nell'equazione di Schrödinger. Si ha

$$\psi_E' = u'e^{-\frac{y^2}{2}} - yue^{-\frac{y^2}{2}} \tag{8.50}$$

$$\psi_E'' = (u'' - 2yu' - u + y^2 u)e^{-\frac{y^2}{2}} \tag{8.51}$$

da cui

$$\psi_E'' + (2\epsilon - y^2)\psi_E = (u'' - 2yu' - u + y^2 u + 2\epsilon u - y^2 u)e^{-\frac{y^2}{2}} \tag{8.52}$$

Pertanto

$$u'' - 2yu' + (2\epsilon - 1)u = 0 \tag{8.53}$$

L'idea base del metodo è che avendo estratto il comportamento asintotico della soluzione e conoscendo l'andamento nell'intorno dell'origine sia possibile effettuare uno sviluppo in serie della soluzione nell'intorno dell'origine stessa. Quindi scriveremo

$$u(y) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n y^n \tag{8.54}$$

Questa espansione è consistente con l'andamento nell'origine che sappiamo essere un termine costante più un termine lineare in y. Sostituendo questa espressione nell'equazione per la $u(y)$ possiamo trovare una relazione di ricorrenza per i coefficienti c_n. Si ha

$$u'' = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)c_n y^{n-2} = \sum_{m=0}^{\infty} (m+2)(m+1)c_{m+2} y^m \tag{8.55}$$

$$yu' = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n y^n \tag{8.56}$$

e sostituendo si trova

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[(n+1)(n+2)c_{n+2} - 2nc_n + (2\epsilon - 1)c_n\right] y^n = 0 \tag{8.57}$$

Dunque la relazione di ricorrenza cercata è

$$(n+1)(n+2)c_{n+2} + (2\epsilon - 1 - 2n)c_n = 0 \tag{8.58}$$

o

$$c_{n+2} = c_n \frac{2n + 1 - 2\epsilon}{(n+2)(n+1)} \tag{8.59}$$

Dato che non vogliamo che $u(y)$ cresca più di una potenza di y per $y \to \pm\infty$ dobbiamo controllare il comportamento asintotico della serie. Studiamo dunque il rapporto c_{n+2}/c_n

$$\frac{c_{n+2}}{c_n} \to \frac{2}{n}, \quad \text{per} \quad n \to \infty \tag{8.60}$$

Notiamo che

$$e^{y^2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} y^{2k} = \sum_{k=0}^{\infty} b_k y^k \tag{8.61}$$

con

$$b_k = \frac{1}{\left(\frac{k}{2}\right)!} \tag{8.62}$$

da cui

$$\frac{b_{k+2}}{b_k} = \frac{\left(\frac{k}{2}\right)!}{\left(\frac{k}{2}+1\right)!} = \frac{1}{\frac{k}{2}+1} \to \frac{2}{k}, \quad \text{per} \quad k \to \infty \tag{8.63}$$

Dunque la serie in esame diverge come e^{y^2} portando a un andamento all'infinito del tipo $e^{y^2/2}$ per la ψ_E, contrariamente a quanto assunto. Dunque la serie deve arrestarsi, cioè da un certo valore di n in poi i coefficienti c_n devono essere nulli. Dall'equazione (8.59) vediamo che questo è possibile solo se l'energia assume i particolari valori soluzioni dell'equazione

$$2n + 1 - 2\epsilon = 0 \tag{8.64}$$

cioè

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2} \tag{8.65}$$

che implica

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{8.66}$$

È interessante osservare che la relazione di ricorrenza coinvolge c_n e c_{n+2} e non c_{n+1}. Pertanto possiamo risolvere le equazioni separatamente per n pari (ponendo $c_1 = 0$)e n dispari (ponendo $c_0 = 0$). Ovviamente per n pari la costante c_0 è arbitraria, mentre tutte le altre, per n fissato, sono dettate dalla relazione di ricorrenza. Lo stesso vale per n dispari in cui c_1 è arbitraria. Inoltre, per ogni valore di n fissato, la $u(y)$ è un polinomio di ordine n e verrà indicata con $H_n(y)$. Questi polinomi sono chiamati i polinomi di Hermite. Facciamo alcuni esempi:

$n = \mathbf{0}$. Si ha

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \tag{8.67}$$

Essendo nel caso di n pari possiamo prendere $c_1 = 0$. Inoltre fissando $c_0 = 1$ si ha $c_2 = 0$ (vedi equazione (8.59)). Dunque

$$H_0(y) = 1 \tag{8.68}$$

$n = \mathbf{1}$. Si ha

$$\epsilon_1 = \frac{3}{2} \tag{8.69}$$

Essendo nel caso di n dispari possiamo prendere $c_0 = 0$. Inoltre fissando $c_1 = 2$ si ha $c_3 = 0$ (vedi equazione (8.59)). Dunque

$$H_1(y) = 2y \tag{8.70}$$

$n = \mathbf{2}$. Si ha

$$\epsilon_2 = \frac{5}{2} \tag{8.71}$$

Essendo nel caso di n pari possiamo prendere $c_1 = 0$. Inoltre fissando $c_0 = -2$ si ha $c_2 = 4$ (vedi equazione (8.59)). Dunque

$$H_2(y) = -2 + 4y^2 \tag{8.72}$$

In queste equazioni i coefficienti iniziali sono stati scelti usando la condizione di normalizzazione sulla funzione d'onda che discuteremo nel seguito. In generale le soluzioni normalizzate sono

$$\psi_E(x) = \psi_n(x) = \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar 2^{2n}(n!)^2}\right]^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} H_n\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x\right) \tag{8.73}$$

Si può dimostrare che i polinomi di Hermite soddisfano le seguenti equazioni di ricorrenza

$$H_n'(y) = 2nH_{n-1}(y), \quad H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y) \tag{8.74}$$

e inoltre soddisfano la seguente relazione di ortogonalità rispetto alla funzione peso e^{-y^2}

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y)H_m(y)e^{-y^2}dy = \delta_{nm}(\sqrt{\pi}2^n n!) \tag{8.75}$$

Riassumendo, i passi seguiti per risolvere il presente problema sono:

- 1) L'introduzione di variabili adimensionali
- 2) L'estrazione del comportamento asintotico e intorno all'origine della funzione d'onda
- 3) La fattorizzazione della funzione d'onda nella sua forma asintotica per una funzione incognita, ma con comportamento noto asintoticamente e all'origine
- 4) Sviluppo in serie della funzione incognita e determinazione del comportamento asintotico della serie
- 5) Confronto con il comportamento asintotico della funzione d'onda e troncamento della serie
- 6) Soluzione delle condizioni di ricorrenza

Ci sono alcuni punti importanti da sottolineare:

1) - **L'energia è quantizzata**. Ovviamente questo segue dalle considerazioni generali che abbiamo fatto sul caso unidimensionale ed è conseguenza della richiesta che la funzione d'onda vada a zero all'infinito. Nel caso classico viceversa ogni valore dell'energia è possibile. Come si riconciliano questi due punti di vista? Consideriamo un oscillatore macroscopico, con i seguenti valori

$$m = 2\ gr, \quad \omega = 1\ rad/s, \quad x_0 = 1\ cm \tag{8.76}$$

Segue

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2 = \frac{1}{2} \cdot 2 \times 10^{-3} \cdot 1^2 \cdot (10^{-2})^2 = 10^{-7}\ joule \tag{8.77}$$

La spaziatura dei livelli in questo caso è

$$\Delta E = \hbar\omega \approx 10^{-34}\ joule \tag{8.78}$$

Dunque

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-27} \tag{8.79}$$

I livelli sono cosi fitti che in pratica è impossibile riuscire a percepire la quantizzazione dell'energia. Notiamo anche che per un oscillatore di questo tipo si ha

$$n = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \approx 10^{27} \tag{8.80}$$

Pertanto l'energia di uno stato macroscopico corrisponde a numeri quantici **enormi**.

2) - **I livelli sono spaziati in modo uniforme**. Questo punto è di primaria importanza ed è la chiave per lo studio di un numero enorme di problemi. Infatti la spaziatura uniforme ci permette di introdurre l'idea che si possa associare a un oscillatore una particella fittizia, detta **quanto di energia** (o brevemente quanto), dotata di energia pari a $\hbar\omega$. Con questa interpretazione la quantità $n\hbar\omega$ può essere reinterpretata come l'energia di n quanti, ognuno di energia $\hbar\omega$. Quindi possiamo pensare allo stato di energia E_n come a uno stato costituito da n quanti (considereremo successivamente il termine $\hbar\omega/2$). Qualora in seguito a un processo fisico si ecciti un oscillatore armonico facendolo passare dall'energia E_n all'energia $E_{n+\Delta n}$ si può pensare di aver creato Δn quanti, così come nel processo inverso di averli distrutti. Questo ci dà un nuovo modo per caratterizzare un autostato dell'energia di uno o più oscillatori armonici. Consideriamo infatti N oscillatori disaccoppiati con frequenze $\omega_1, \cdots, \omega_N$. Un autostato dell'energia sarà caratterizzato da

$$E = n_1\hbar\omega_1 + \cdots + n_N\hbar\omega_N + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \cdots + \omega_N) \tag{8.81}$$

Questo stato può essere univocamente identificato dicendo che esso è composto da

- n_1 quanti di energia $\hbar\omega_1$
- n_2 quanti di energia $\hbar\omega_2$
- $\cdots\cdots$
- n_N quanti di energia $\hbar\omega_N$

Un tale stato è dunque univocamente definito dai numeri $(n_1, \cdots, n_N)$ e potremo scrivere

$$|\psi\rangle = |n_1, \cdots, n_N\rangle \tag{8.82}$$

Una tale base è chiamata la **base dei numeri di occupazione**. Vedremo nella Sezione successiva la derivazione formale di una tale base in cui tutta la trattazione dell'oscillatore armonico diventa di gran lunga più semplice.

3) - **Lo stato fondamentale ha energia** $\hbar\omega/2$. Lo stato fondamentale non ha energia nulla in quanto non esiste uno stato del tipo $|x = 0, p = 0\rangle$. In definitiva è una conseguenza del principio di indeterminazione.

4) - **Le soluzioni hanno parità definita**. Cioè le soluzioni sono pari o dispari rispetto all'operazione di inversione spaziale $x \to -x$. Come vedremo in seguito questo deriva dalla proprietà di simmetria del potenziale

$$V(x) = V(-x) \tag{8.83}$$

5) - **Le soluzioni non si annullano ai turning points**. Nel caso classico le regioni al di là dei turning point non sono accessibili e quindi a questi punti la velocità si annulla e successivamente cambia di segno permettendo alla particella di tornare indietro. Nel caso quantistico, a causa dell'effetto tunnel, la particella ha una probabilità non nulla di trovarsi al di là dei turning points.

6) - **La distribuzione di probabilità della particella è molto diversa dal caso classico**. Nel caso classico, una particella sta in un intervallo dx per un intervallo di tempo pari a

$$dt = \frac{dx}{v(x)} \tag{8.84}$$

dove $v(x)$ è la velocità della particella nel punto x. D'altra parte la probabilità per la particella di trovarsi in un dx sarà proporzionale a dt:

$$P(x)dx \approx \frac{dx}{v(x)} \tag{8.85}$$

E nel caso dell'oscillatore armonico

$$P(x)dx \approx \frac{dx}{\omega(x_0^2 - x^2)^{1/2}} \tag{8.86}$$

Richiedendo che

$$\int_{-x_0}^{+x_0} P(x)dx = 1 \tag{8.87}$$

si trova

$$P(x) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{(x_0^2 - x^2)^{1/2}} \tag{8.88}$$

mentre quantisticamente

$$P(x) = |\psi_E(x)|^2 \tag{8.89}$$

per ψ_E normalizzata.

Esercizio: Confrontare la probabilità classica e quella quantistica facendo uso delle variabili adimensionali y e ϵ. Iniziamo dalla probabilità classica. Ricordando che (vedi equazione (8.35)) $x = by$ con

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{8.90}$$

e (vedi equazione (8.25))

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2 \tag{8.91}$$

segue

$$y_0 = \frac{1}{b}x_0 = \sqrt{\frac{2E}{\hbar\omega}} = \sqrt{2\epsilon} \tag{8.92}$$

con ϵ definita nella (8.36). Segue

$$P(x)dx = \frac{1}{\pi b}\frac{1}{(y_0^2 - y^2)^{1/2}}bdy = \frac{1}{\pi}\frac{1}{(2\epsilon - y^2)^{1/2}}dy \equiv P(y)dy \tag{8.93}$$

Nel caso quantistico, facendo uso della (8.73) si ha

$$\begin{aligned} P(x)dx &= |\psi_n(x)|^2 dx = \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar 2^{2n}(n!)^2}\right]^{1/2} e^{-y^2} H_n^2(y)bdy = \\ &= \left[\frac{1}{\pi 2^{2n}(n!)^2}\right]^{1/2} e^{-y^2} H_n^2(y)dy \equiv P(y)dy \end{aligned} \tag{8.94}$$

E per mettere in relazione le due espressioni, ricordiamo che

$$\epsilon_n = n + 1/2 \tag{8.95}$$

In Figura 8.3 sono riportate le due probabilità nei casi $n = 10$ e $n = 21$. Come si vede la probabilità quantistica oscilla attorno a quella classica. Le oscillazioni crescono in numero con il crescere di n (infatti il polinomio di Hermite H_n ha n zeri) e nel limite classico, cioè per grandissimi valori di n, la probabilità quantistica oscilla cosi' rapidamente che ha senso solo la sua media che risulta essere la probabilità classica.

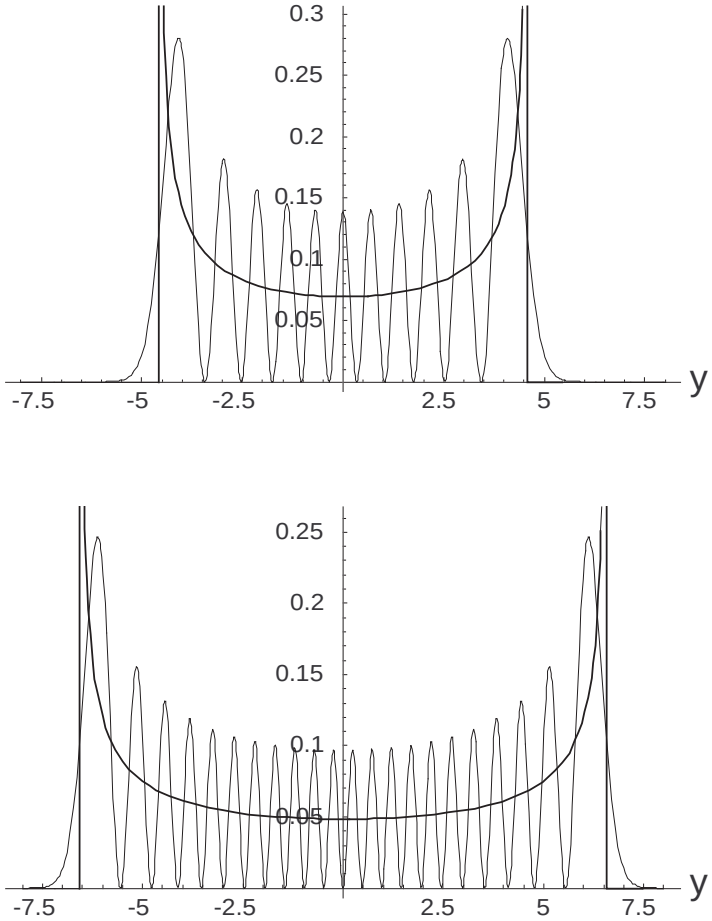


Figura 8.3: *Il confronto tra la probabilità classica e quantistica per l'oscillatore armonico. Nella figura sono riportati i due casi* $n = 10$ *(figura superiore) e* $n = 21$ *(figura inferiore).*

8.2 L'oscillatore armonico nella base dei numeri di occupazione (o dell'energia)

Esiste un modo molto semplice di risolvere l'equazione di Schrödinger stazionaria dovuto a Dirac. In sostanza il metodo consiste nel cercare una fattorizzazione dell'hamiltoniana

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \tag{8.96}$$

A questo fine si introducono due operatori non hermitiani

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X + i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}P = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(X + \frac{i}{m\omega}P\right) \\ a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X - i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}P = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(X - \frac{i}{m\omega}P\right) \end{aligned} \tag{8.97}$$

che in virtù delle regole di commutazione tra X e P soddisfano

$$[a, a^\dagger] = 1 \tag{8.98}$$

Le relazioni inverse sono

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger), \quad P = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a - a^\dagger) \tag{8.99}$$

Usando queste relazioni si trova subito

$$H = \frac{\hbar\omega}{4}\left[(a + a^\dagger)^2 - (a - a^\dagger)^2\right] = \frac{\hbar\omega}{2}(aa^\dagger + a^\dagger a) \tag{8.100}$$

È conveniente introdurre l'operatore

$$N = a^\dagger a \tag{8.101}$$

in termini del quale, usando le regole di commutazione per a e $a^\dagger$ si trova

$$H = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right) \tag{8.102}$$

L'operatore N soddisfa le regole di commutazione

$$[N, a] = [a^\dagger a, a] = -a, \quad [N, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = +a^\dagger \tag{8.103}$$

Pertanto si ha

$$Na = a(N - 1), \quad Na^\dagger = a^\dagger(N + 1) \tag{8.104}$$

Consideriamo adesso un autostato dell'operatore hermitiano N[3], $|\nu\rangle$

$$N|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle \tag{8.105}$$

Mostriamo che $\nu \geq 0$. Infatti

$$\langle\nu|a^\dagger a|\nu\rangle = |a|\nu\rangle|^2 = \langle\nu|N|\nu\rangle = \nu\langle\nu|\nu\rangle = \nu||\nu\rangle|^2 \tag{8.106}$$

[3]Notiamo che diagonalizzare N è equivalente a diagonalizzare l'hamiltoniana, vista la relazione (8.102).

che dimostra l'asserto. Da queste relazioni segue in particolare

$$\nu||\nu\rangle|^2 = |a|\nu\rangle|^2 \tag{8.107}$$

pertanto, se $\nu = 0$ si deve anche avere $a|\nu\rangle = 0$ e viceversa. D'altra parte si ha

$$N(a|\nu\rangle) = a(N-1)|\nu\rangle = (\nu - 1)(a|\nu\rangle) \tag{8.108}$$

Dato che nel caso unidimensionale gli autostati dell'energia non sono degeneri vediamo che necessariamente $a|\nu\rangle$ è proporzionale allo stato $|\nu - 1\rangle$. Analogamente $a^\dagger|\nu\rangle$ è proporzionale a $|\nu + 1\rangle$. Dunque partendo da uno stato $|\nu\rangle$ possiamo costruire la successione di stati

$$a|\nu\rangle, \quad a^2|\nu\rangle, \quad \cdots, \quad a^p|\nu\rangle \tag{8.109}$$

con autovalori

$$\nu - 1, \quad \nu - 2, \quad \cdots, \quad \nu - p \tag{8.110}$$

D'altra parte questi numeri, essendo autovalori di N, non possono essere negativi e quindi deve esistere un intero n per cui $\nu - n = 0$ e quindi

$$a^n|\nu\rangle = 0 \tag{8.111}$$

Questo implica che l'autovalore più piccolo di N è nullo. L'autostato corrispondente sarà $|0\rangle$. A partire da questo stato possiamo costruire la successione di stati con autovalori positivi applicando l'operatore $a^\dagger$

$$a^\dagger|0\rangle, \quad a^{\dagger 2}|0\rangle, \quad \cdots, \quad a^{\dagger p}|0\rangle, \quad \cdots \tag{8.112}$$

Gli autostati corrispondenti ai valori interi $1, 2, \cdots$ saranno denotati da

$$|1\rangle, \quad |2\rangle, \quad \cdots, \quad |p\rangle, \quad \cdots \tag{8.113}$$

In definitiva abbiamo che

$$a|n\rangle = c_n|n-1\rangle \tag{8.114}$$

Consideriamo l'equazione aggiunta, si ha

$$\langle n|a^\dagger = \langle n-1|c_n^* \tag{8.115}$$

Da queste due relazioni si può ricavare

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n-1|n-1\rangle c_n^* c_n \tag{8.116}$$

da cui

$$\langle n|N|n\rangle = n\langle n|n\rangle = \langle n-1|n-1\rangle c_n^* c_n \tag{8.117}$$

dove abbiamo usato il fatto che l'operatore N è diagonale sugli stati $|n\rangle$ con autovalore n. Pertanto, dato che gli stati sono supposti normalizzati, si ha

$$|c_n|^2 = n \tag{8.118}$$

e scegliendo c_n reale

$$c_n = \sqrt{n} \tag{8.119}$$

e

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \tag{8.120}$$

Applicando $a^\dagger$ a questa equazione si trova

$$a^\dagger a|n\rangle = N|n\rangle = n|n\rangle = \sqrt{n}a^\dagger|n-1\rangle \tag{8.121}$$

da cui

$$a^\dagger|n-1\rangle = \sqrt{n}|n\rangle \tag{8.122}$$

o

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \tag{8.123}$$

È conveniente esprimere il generico stato in termini di potenze di $a^\dagger$ applicate allo stato fondamentale $n = 0$. Usando la (8.122) si ha

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}a^\dagger|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}\sqrt{n-1}}(a^\dagger)^2|n-2\rangle = \cdots = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle \tag{8.124}$$

Per motivi abbastanza ovvi l'operatore N si chiama **numero di occupazione**, mentre gli operatori a ed $a^\dagger$ rispettivamente **operatori di distruzione e di creazione** . La base viene detta la **base dei numeri di occupazione** e coincide con la base dell'energia. In questa base si realizza matematicamente l'idea dei quanti a cui abbiamo accennato nella sezione precedente. Infatti gli operatori a ed $a^\dagger$ sono interpretati come operatori di distruzione e di creazione di un quanto di energia $\hbar\omega$. Infatti diminuendo o aumentando di uno il numero di occupazione l'energia dello stato varia di $\hbar\omega$.

Le equazioni (8.120) e (8.123) ci permettono di calcolare gli elementi di matrice degli operatori a e $a^\dagger$

$$\langle m|a|n\rangle = \sqrt{n}\delta_{m,n-1}, \quad \langle m|a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} \tag{8.125}$$

e quindi degli operatori X e P. D'altra parte usando le espressioni di X e P in termini di a e $a^\dagger$ e facendo uso sistematico delle proprietà algebriche di questi operatori è facile il calcolo diretto di potenze arbitrarie di X e di P. Consideriamo un semplice esempio:

$$\langle 2|X^2|0\rangle \tag{8.126}$$

Questo richiederebbe il calcolo di un integrale che coinvolge i polinomi di Hermite se si usasse la base delle coordinate, mentre nella base dei numeri di occupazione tutto si riduce ad un conto algebrico. Infatti, usando la (8.99)si ha

$$\begin{aligned}
\langle 2|X^2|0\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle 2|(a+a^\dagger)^2|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle 2|(a^2+a^\dagger a+aa^\dagger+a^{\dagger 2})|0\rangle = \\
&= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle 2|a^{\dagger 2}|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\frac{1}{\sqrt{2}}\langle 0|a^2a^{\dagger 2}|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\frac{1}{\sqrt{2}}\langle 0|a(a^\dagger a+1)a^\dagger|0\rangle = \\
&= \frac{\hbar}{2m\omega}\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\langle 0|(a^\dagger a+1)aa^\dagger+1\right]|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\frac{1}{\sqrt{2}}2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega}
\end{aligned} \tag{8.127}$$

dove si sono usate le regole di commutazione e $\langle 0|a^\dagger = 0$. Consideriamo anche

$$\begin{aligned}\langle n|X^2|n\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|(a+a^\dagger)^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|(aa^\dagger + a^\dagger a)|n\rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|(2N+1)|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1) = \frac{E_n}{m\omega^2}\end{aligned} \tag{8.128}$$

e

$$\begin{aligned}\langle n|P^2|n\rangle &= -\frac{m\hbar\omega}{2}\langle n|(a-a^\dagger)^2|n\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}\langle n|(aa^\dagger + a^\dagger a)|n\rangle = \\ &= \frac{m\hbar\omega}{2}\langle n|(2N+1)|n\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}(2n+1) = mE_n\end{aligned} \tag{8.129}$$

Dato che

$$\langle n|X|n\rangle = \langle n|P|n\rangle = 0 \tag{8.130}$$

segue

$$\Delta X^2 = \langle n|(X - \langle n|X|n\rangle)^2|n\rangle = \frac{E_n}{m\omega^2}, \quad \Delta P^2 = \langle n|(P - \langle n|P|n\rangle)^2|n\rangle = mE_n \tag{8.131}$$

e

$$\Delta X \Delta P = \frac{E_n}{\omega} = \hbar(n+1/2) \tag{8.132}$$

in accordo con il principio di indeterminazione

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \tag{8.133}$$

L'uso della base dei numeri di occupazione non ci permette solo di determinare facilmente autovalori dell'energia ed elementi di matrice degli operatori rilevanti, ma anche di calcolare la funzione d'onda. Consideriamo dunque

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle \tag{8.134}$$

Questa funzione si calcola partendo da

$$0 = \langle x|a|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\langle x|\left(X + \frac{i}{m\omega}P\right)|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)\psi_0(x) \tag{8.135}$$

Pertanto la funzione d'onda dello stato fondamentale soddisfa l'equazione differenziale del primo ordine

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar}x\right)\psi_0(x) = 0 \tag{8.136}$$

Questa equazione si integra immediatamente con il risultato

$$\psi_0(x) = Ae^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \tag{8.137}$$

con A determinata dalla normalizzazione

$$1 = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \tag{8.138}$$

Effettuando l'integrale si trova

$$|A|^2 \sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}} = 1 \tag{8.139}$$

e quindi

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \tag{8.140}$$

Si può poi ottenere la $\psi_n(x)$ usando

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(a^\dagger)^n|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2}\langle x|\left(X - \frac{i}{m\omega}P\right)^n|0\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{(2m\omega\hbar)^{n/2}}\left(m\omega x - \hbar\frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x) \end{aligned} \tag{8.141}$$

Questa espressione fornisce anche un modo diretto di calcolare i polinomi di Hermite, e comparando questa espressione con la (8.73) si può trovare la cosiddetta formula generatrice, che in termini della variabile adimensionale y risulta

$$H_n(y) = e^{\frac{y^2}{2}}\left(y - \frac{d}{dy}\right)^n e^{-\frac{y^2}{2}} \tag{8.142}$$

In questa base si può ricavare facilmente l'evoluzione temporale degli operatori nella rappresentazione di Heisenberg. Ricordando che in tale rappresentazione un operatore non dipendente esplicitamente dal tempo si evolve secondo l'equazione

$$i\hbar\frac{dA(t)}{dt} = [A(t), H] \tag{8.143}$$

dove tutti gli operatori sono ora in rappresentazione di Heisenberg segue

$$i\hbar\frac{da(t)}{dt} = [a(t), H] = \hbar\omega[a(t), a^\dagger(t)a(t) + 1/2] = \hbar\omega a(t) \tag{8.144}$$

Dove si è usato il fatto che gli operatori nella rappresentazione di Heisenberg e di Schrödinger sono correlati da una trasformazione unitaria e quindi le loro proprietà algebriche rimangono inalterate. Analogamente

$$i\hbar\frac{da^\dagger(t)}{dt} = -\hbar\omega a^\dagger(t) \tag{8.145}$$

e quindi

$$a(t) = a(0)e^{-i\omega t}, \qquad a^\dagger(t) = a^\dagger(0)e^{+i\omega t} \tag{8.146}$$

Pertanto

$$\begin{aligned} X(t) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a(t) + a^\dagger(t)) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a(0)e^{-i\omega t} + a^\dagger(0)e^{+i\omega t}) = \\ &= X(0)\cos\omega t + \frac{1}{m\omega}P(0)\sin\omega t \end{aligned} \tag{8.147}$$

In modo analogo

$$P(t) = P(0)\cos\omega t - m\omega X(0)\sin\omega t \tag{8.148}$$

In accordo con il teorema di Ehrenfest (potenziale quadratico) le variabili X e P si evolvono come nel caso classico.

Capitolo 9

Il principio di indeterminazione

Abbiamo fin qui mostrato varie situazioni in cui il principio di indeterminazione esplica i suoi effetti. Passiamo adesso a una dimostrazione formale. Infatti questo principio, sebbene sia uno dei capisaldi fisici su cui si regge la meccanica quantistica, dal punto di vista della formulazione in termini dei postulati risulta una semplice conseguenza del formalismo. Abbiamo già mostrato che due osservabili che non commutano sono incompatibili, cioè non è possibile definire un processo di misura tale da misurare simultaneamente queste osservabili. Questo fatto, che è appunto la base del principio di indeterminazione, può essere espresso in modo più quantitativo in termini delle indeterminazioni sulle osservabili in esame. Consideriamo allora due osservabili hermitiane, A e B, tali che

$$[A, B] = iC \tag{9.1}$$

con C una terza variabile hermitiana. Supponiamo che il sistema si trovi in un dato stato $|\psi\rangle$ e definiamo nuove osservabili sottraendo il valore di aspettazione delle precedenti

$$\hat{A} = A - \langle A\rangle, \quad \hat{B} = B - \langle B\rangle \tag{9.2}$$

Avremo

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 = \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle\langle\psi|\hat{B}^2|\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle\langle\hat{B}\psi|\hat{B}\psi\rangle \tag{9.3}$$

Facendo uso della disuguaglianza di Schwarz (vedi Sezione 4.2)

$$|v_1|^2|v_2|^2 \geq |\langle v_1|v_2\rangle|^2 \tag{9.4}$$

dove il segno di uguaglianza vale solo per vettori paralleli, segue

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq |\langle\hat{A}\psi|\hat{B}\psi\rangle|^2 = |\langle\psi|\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle|^2 = \left|\langle\psi|\left(\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]_+ + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]\right)|\psi\rangle\right|^2 \tag{9.5}$$

dove

$$[A, B]_+ = AB + BA \tag{9.6}$$

è **l'anticommutatore** di due operatori A e B. Ma il commutatore di due operatori hermitiani è antihermitiano, mentre l'anticommutatore è hermitiano. Quindi stiamo calcolando il modulo quadro di un numero complesso la cui parte reale è il valore di aspettazione dell' anticommutatore e la parte immaginaria il valore di aspettazione del commutatore. Pertanto

$$\left|\langle\psi|\left(\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]_+ + \frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]\right)|\psi\rangle\right|^2 = \frac{1}{4}\left|\langle\psi|[\hat{A},\hat{B}]_+|\psi\rangle\right|^2 + \frac{1}{4}\left|\langle\psi|C|\psi\rangle\right|^2 \tag{9.7}$$

Da cui

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4}\left|\langle\psi|C|\psi\rangle\right|^2 \tag{9.8}$$

La disuguaglianza si riduce a una uguaglianza se e solo se

$$\hat{A}|\psi\rangle = c\hat{B}|\psi\rangle \tag{9.9}$$

e

$$\langle\psi|[\hat{A},\hat{B}]_+|\psi\rangle = 0 \tag{9.10}$$

La disuguaglianza (9.8) altro non è che l'espressione del principio di indeterminazione. Infatti se applicata a variabili canonicamente coniugate come X e P, si ha $C = \hbar I$ e quindi

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \tag{9.11}$$

9.1 Il pacchetto d'onda con la minima indeterminazione

Un problema interessante è quello di cercare di costruire la funzione d'onda per cui

$$\Delta X \Delta P = \frac{\hbar}{2} \tag{9.12}$$

cioè che minimizza il prodotto delle incertezze. A questo scopo dobbiamo soddisfare entrambe le equazioni (9.9) e (9.10)

$$(P - \langle P\rangle)|\psi\rangle = c(X - \langle X\rangle)|\psi\rangle \tag{9.13}$$

$$\langle\psi|(P - \langle P\rangle)(X - \langle X\rangle) + (X - \langle X\rangle)(P - \langle P\rangle)|\psi\rangle = 0 \tag{9.14}$$

Posto

$$\langle X\rangle = \bar{x}, \qquad \langle P\rangle = \bar{p} \tag{9.15}$$

la prima equazione nello spazio delle configurazioni si legge

$$\left(-i\hbar\frac{d}{dx} - \bar{p}\right)\psi(x) = c(x - \bar{x})\psi(x) \tag{9.16}$$

vale a dire

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = \frac{i}{\hbar}\left[c(x-\bar{x}) + \bar{p}\right]\psi(x) \tag{9.17}$$

che integrata dà

$$\psi(x) = Ae^{i\frac{\bar{p}x}{\hbar}}e^{\frac{ic}{2\hbar}(x-\bar{x})^2} \tag{9.18}$$

Sostituendo nella (9.14) la (9.13) e la sua aggiunta

$$\langle\psi|(P-\bar{p}) = c^*\langle\psi|(X-\bar{x}) \tag{9.19}$$

si trova

$$(c+c^*)\langle\psi|(X-\bar{x})^2|\psi\rangle = 0 \tag{9.20}$$

e poiché $\langle\psi|(X-\bar{x})^2|\psi\rangle \neq 0$ segue

$$c = -c^* \tag{9.21}$$

Pertanto c è immaginario puro e se vogliamo $\psi(x)$ normalizzabile dovremo scegliere

$$c = +i|c| \tag{9.22}$$

Pertanto

$$\psi(x) = Ae^{i\frac{\bar{p}x}{\hbar}}e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\Delta^2}} \tag{9.23}$$

con

$$\Delta^2 = \frac{\hbar}{|c|} \tag{9.24}$$

Vediamo dunque che il pacchetto gaussiano è quello che corrisponde alla minima indeterminazione in X e P.

9.2 La relazione di indeterminazione tempo-energia

Sebbene il tempo non sia una variabile dinamica, ma un semplice parametro, tuttavia esiste una relazione di indeterminazione tempo-energia

$$\Delta E\Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \tag{9.25}$$

pur con interpretazione diversa dalla analoga relazione tra coordinate e impulsi coniugati. Infatti la precedente relazione va intesa nel senso che l'energia di un sistema che sia in un determinato stato per un tempo Δt non può essere perfettamente definita ma ha uno sparpagliamento pari a ΔE. Il modo più semplice per mettere in luce questo punto è di considerare un atomo che venga portato in un livello eccitato di energia E al tempo $t = 0$. Supponiamo che al tempo $t = T$ l'atomo si disecciti

emettendo un fotone di energia $\hbar\omega$. La funzione d'onda del sistema sarà quindi del tipo

$$\psi(t) = \theta(t)\theta(T-t)e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \tag{9.26}$$

se assumiamo che l'atomo si ecciti e si disecciti istantaneamente. Questo stato non ha però energia definita. Questo si può vedere prendendone la trasformata di Fourier, che dovrebbe essere una $\delta(E-E')$ se questo fosse un autostato dell'hamiltoniana. Invece si ha

$$\int dt e^{i\frac{E't}{\hbar}}\psi(t) = \int_0^T e^{i\frac{(E'-E)t}{\hbar}} = \frac{\hbar}{i(E'-E)}\left[e^{i\frac{(E'-E)t}{\hbar}} - 1\right] =$$

$$= \frac{2\hbar}{E'-E}e^{i\frac{(E'-E)t}{2\hbar}}\sin\left(\frac{(E'-E)T}{2\hbar}\right) \tag{9.27}$$

Questa espressione tende a $\pi\delta(E'-E)$ per $T \to \infty$, ma per T finito ha uno sparpagliamento attorno a E dell'ordine di

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{T} \tag{9.28}$$

Un altro modo di enunciare questo punto è quello di dire che si può avere violazione della conservazione dell'energia pari a ΔE per tempi $\Delta t \approx \hbar/\Delta E$.

Capitolo 10

Sistemi con N gradi di libertà

In questo capitolo considereremo con maggior dettaglio la struttura dello spazio di Hilbert di un sistema con più gradi di libertà. Iniziamo dal caso più semplice di due gradi di libertà. Questo è caratterizzato dalle regole di commutazione

$$[X_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}I, \quad [X_i, X_j] = [P_i, P_j] = 0, \quad i = 1, 2 \tag{10.1}$$

Dunque potremo scegliere una base in cui gli operatori X_1 e X_2 sono simultaneamente diagonali:

$$X_i|x_1, x_2\rangle = x_i|x_1, x_2\rangle, \quad i = 1, 2 \tag{10.2}$$

con normalizzazione

$$\langle x_1', x_2'|x_1, x_2\rangle = \delta(x_1' - x_1)\delta(x_2' - x_2) \tag{10.3}$$

In questa base, il generico vettore di stato sarà rappresentato dalla funzione d'onda

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \psi(x_1, x_2) = \langle x_1, x_2|\psi\rangle \tag{10.4}$$

Inoltre gli operatori X_i e P_i saranno rappresentati rispettivamente da

$$X_i \Leftrightarrow x_i, \qquad P_i \Leftrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i} \tag{10.5}$$

L'interpretazione delle funzione d'onda è ora che

$$P(x_1, x_2)dx_1dx_2 = |\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1dx_2 \tag{10.6}$$

rappresenta la probabilità di trovare il grado di libertà 1 tra x_1 e $x_1 + dx_1$ e il grado di libertà 2 tra x_2 e $x_2 + dx_2$, purché il vettore di stato sia normalizzato

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx_1dx_2|\langle x_1, x_2|\psi\rangle|^2 = \int dx_1dx_2|\psi(x_1, x_2)|^2 = 1 \tag{10.7}$$

Con un leggero abuso di linguaggio chiameremo nel seguito i due gradi di libertà, particella 1 e particella 2. Ovviamente la precedente non è la sola base possibile. Altre basi possibili sono $|p_1, p_2\rangle$ o qualunque base del tipo $|\omega_1, \omega_2\rangle$, dove ω_1 e ω_2 sono gli autovalori di due operatori del tipo $\Omega_1(X_1, P_1)$ e $\Omega_2(X_2, P_2)$, che ovviamente commutano tra loro. Lo spazio di Hilbert a due particelle che abbia una base del tipo delle precedenti sarà denotato da $V_{1\otimes 2}$.

10.1 Prodotto tensoriale di spazi

Il precedente spazio di Hilbert descritto come lo spazio degli autostati simultanei di X_1 e X_2, può anche essere descritto a partire dagli stati $|x_1\rangle$ e $|x_2\rangle$ di particella singola. Iniziamo con l'osservare che gli operatori X_1 e X_2 si possono pensare come agenti sui rispettivi spazi di singola particella, così come P_1 o $\Omega_1(X_1, P_1)$ si possono pensare agenti sullo spazio di Hilbert V_1 della prima particella. È allora conveniente, quando si usi questa interpretazione, introdurre un ulteriore indice per specificare su quale spazio stiamo agendo con i nostri operatori. Per esempio, denoteremo gli operatori X_i come

$$X_1 \to X_1^{(1)}, \qquad X_2 \to X_2^{(2)} \tag{10.8}$$

La differenza nelle notazioni è che X_i sono pensati come agenti sull'intero spazio di Hilbert a due particelle, mentre $X_i^{(i)}$ è pensato come agente sullo spazio di Hilbert V_i. In queste notazioni si hanno le regole di commutazione:

$$[X_1^{(1)}, P_1^{(1)}] = i\hbar I^{(1)}, \qquad [X_2^{(2)}, P_2^{(2)}] = i\hbar I^{(2)} \tag{10.9}$$

con $I^{(1)}$ e $I^{(2)}$ gli operatori identità negli spazi V_1 e V_2 rispettivamente. Costruiamo adesso una base di autostati di $X_1^{(1)}$ e $X_2^{(2)}$. Se misuriamo $X_1^{(1)}$ e subito dopo $X_2^{(2)}$, proietteremo il sistema in uno stato in cui la particella 1 è certamente nello stato $|x_1\rangle$ e la particella 2 nello stato $|x_2\rangle$. Indicheremo questo particolare stato nel seguente modo

$$|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle \Leftrightarrow \begin{cases} \text{particella 1 in } & |x_1\rangle \\ \text{particella 2 in } & |x_2\rangle \end{cases} \tag{10.10}$$

Il vettore $|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle$ è chiamato il **prodotto diretto** di $|x_1\rangle$ e $|x_2\rangle$ e è un prodotto di vettori che appartengono a spazi diversi. Notiamo che il prodotto diretto è lineare in entrambi i vettori:

$$(\alpha|x_1\rangle + \beta|x_1'\rangle) \otimes (\gamma|x_2\rangle) = \alpha\gamma|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle + \beta\gamma|x_1'\rangle \otimes |x_2\rangle \tag{10.11}$$

L'insieme di tutti i vettori della forma $|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle$ costituisce una base per uno spazio vettoriale che chiameremo $V_1 \otimes V_2$. Notiamo che non ogni vettore di questo spazio si può scrivere come un prodotto diretto di due vettori. Per esempio

$$|\psi\rangle = |x_1\rangle \otimes |x_2\rangle + |x_1'\rangle \otimes |x_2'\rangle \neq |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \tag{10.12}$$

Il generico elemento di $V_1 \otimes V_2$ sarà una combinazione lineare degli elementi di base, cioè della forma

$$\int dx_1 dx_2 f(x_1, x_2)|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle \tag{10.13}$$

L'analogo finito dimensionale di questa relazione è

$$\sum_{i,j} T_{ij}|i\rangle \otimes |j\rangle \tag{10.14}$$

Vediamo dunque che per spazi vettoriali finito-dimensionali si ha

$$\dim(V_1 \otimes V_2) = \dim V_1 \cdot \dim V_2 \tag{10.15}$$

Osserviamo anche che il prodotto diretto di due spazi è cosa diversa dalla somma diretta per cui vale invece

$$\dim(V_1 \oplus V_2) = \dim V_1 + \dim V_2 \tag{10.16}$$

Il prodotto interno in $V_1 \otimes V_2$ è definito da

$$(\langle x_1'| \otimes \langle x_2'|)(|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle) = \langle x_1'|x_1\rangle\langle x_2'|x_2\rangle = \delta(x_1' - x_1)\delta(x_2' - x_2) \tag{10.17}$$

mentre la relazione di completezza diviene

$$\int dx_1 dx_2 (|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle)(\langle x_1| \otimes \langle x_2|) = I^{(1)} \otimes I^{(2)} \tag{10.18}$$

Estenderemo adesso gli operatori $X_i^{(i)}$ operanti sugli stati di particella singola ad operatori che agiscono sullo spazio prodotto tensoriale. Questi nuovi operatori saranno denotati da

$$X_i^{(1)\otimes(2)} \tag{10.19}$$

Un modo per definire questi operatori è di richiedere che ad esempio

$$X_1^{(1)\otimes(2)}(|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle) = x_1(|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle) \tag{10.20}$$

Quindi possiamo definire l'azione sul prodotto diretto come

$$X_1^{(1)\otimes(2)}(|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle) = (X_1^{(1)}|x_1\rangle) \otimes (I^{(2)}|x_2\rangle) \tag{10.21}$$

Cioè $X_1^{(1)\otimes(2)}$ agisce di fatto solo sul primo ket. Più generalmente, dati due operatori $A^{(1)}$ e $B^{(2)}$ che agiscono rispettivamente in V_1 e V_2, possiamo definire il loro prodotto diretto come

$$(A^{(1)} \otimes B^{(2)})|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle = (A^{(1)}|x_1\rangle) \otimes (B^{(2)}|x_2\rangle) \tag{10.22}$$

Dunque potremo scrivere

$$X_1^{(1)\otimes(2)} = X_1^{(1)} \otimes I^{(2)} \tag{10.23}$$

In modo analogo si ha, per esempio

$$P_2^{(1)\otimes(2)} = I^{(1)} \otimes P_2^{(2)} \tag{10.24}$$

L'algebra degli operatori agenti su un dato spazio vettoriale si può estendere al prodotto diretto

$$(A^{(1)} \otimes B^{(2)}) \cdot (C^{(1)} \otimes D^{(2)}) = (A^{(1)}C^{(1)}) \otimes (B^{(2)}D^{(2)}) \tag{10.25}$$

Segue dunque immediatamente che

$$[A^{(1)} \otimes I^{(2)}, I^{(1)} \otimes B^{(2)}] = 0 \tag{10.26}$$

e

$$(A_1^{(1)\otimes(2)} + A_2^{(1)\otimes(2)})^2 = (A_1^{(1)})^2 \otimes I^{(2)} + I^{(1)} \otimes (A_2^{(2)})^2 + 2A_1^{(1)} \otimes A_2^{(2)} \tag{10.27}$$

Questa relazione è ovvia, dato che i due operatori commutano. Sempre in modo analogo si dimostra che

$$[X_i^{(1)\otimes(2)}, P_j^{(1)\otimes(2)}] = i\hbar\delta_{ij} I^{(1)} \otimes I^{(2)} = i\hbar\delta_{ij} I^{(1)\otimes(2)} \tag{10.28}$$

$$[X_i^{(1)\otimes(2)}, X_j^{(1)\otimes(2)}] = [P_i^{(1)\otimes(2)}, P_j^{(1)\otimes(2)}] = 0 \tag{10.29}$$

Dovrebbe essere chiaro a questo punto che gli spazi $V_{1\otimes 2}$ e $V_1 \otimes V_2$ coincidono, che $|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle$ è lo stesso che $|x_1, x_2\rangle$ e che gli operatori $X_i^{(1)\otimes(2)}$ coincidono con X_i. Infatti $|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle$ e $|x_1, x_2\rangle$ sono entrambi in corrispondenza uno a uno con i punti del piano (x_1, x_2), e gli operatori hanno le stesse regole di commutazione. Quindi

$$X_i^{(1)\otimes(2)} = X_i, \qquad P_i^{(1)\otimes(2)} = P_i \tag{10.30}$$

$$|x_1\rangle \otimes |x_2\rangle = |x_1, x_2\rangle \tag{10.31}$$

Nel seguito useremo quasi sempre la notazione a destra delle precedenti equazioni, ma il concetto di prodotto diretto è sia importante che utile.

Esiste un modo per visualizzare l'idea di prodotto diretto di spazi vettoriali, facendo uso direttamente della base delle coordinate. Consideriamo un operatore Ω_1 che agisce in V_1 con autofunzioni non degeneri

$$\psi_{\omega_1}(x_1) = \omega_1(x_1) = \langle x_1|\omega_1\rangle \tag{10.32}$$

che costituiscano un set completo. Analogamente si abbia un operatore Ω_2 in V_2 con autofunzioni non degeneri

$$\psi_{\omega_2}(x_2) = \omega_2(x_2) = \langle x_2|\omega_2\rangle \tag{10.33}$$

che costituiscano un set completo. Consideriamo poi un vettore di stato $|\psi\rangle$ che in $V_{1\otimes 2}$ abbia un rappresentativo

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \psi(x_1, x_2) \tag{10.34}$$

Se consideriamo un valore fisso di x_1, diciamo $\bar{x}_1$, possiamo espandere la funzione d'onda sulla base $\omega_2(x_2)$:

$$\psi(\bar{x}_1, x_2) = \sum_{\omega_2} c_{\omega_2}(\bar{x}_1)\omega_2(x_2) \tag{10.35}$$

I coefficienti dell'espansione dipendono ovviamente da $\bar{x}_1$ e possiamo dunque espanderli sulla base $\omega_1(x_1)$ ottenendo

$$\psi(x_1, x_2) = \sum_{\omega_1,\omega_2} c_{\omega_1,\omega_2}\omega_1(x_1)\omega_2(x_2) = \sum_{\omega_1,\omega_2} c_{\omega_1,\omega_2}\langle x_1|\omega_1\rangle\langle x_2|\omega_2\rangle \tag{10.36}$$

Usando la definizione di prodotto scalare in $V_1 \otimes V_2$ segue

$$\psi(x_1, x_2) = \sum_{\omega_1,\omega_2} c_{\omega_1,\omega_2}(\langle x_1| \otimes \langle x_2|)(|\omega_1\rangle \otimes |\omega_2\rangle) \tag{10.37}$$

Da questa espressione vediamo che il nostro vettore originale $|\psi\rangle$ può scriversi come

$$|\psi\rangle = \sum_{\omega_1,\omega_2} c_{\omega_1,\omega_2}(|\omega_1\rangle \otimes |\omega_2\rangle) \tag{10.38}$$

mostrando dunque che essendo $|\psi\rangle$ in $V_{1\otimes 2}$ e potendo espandersi in $V_1 \otimes V_2$ i due spazi coincidono.

10.2 Equazione di Schrödinger per due particelle

L'equazione di Schrödinger per un sistema a due particelle è

$$i\hbar|\dot{\psi}\rangle = \left(\frac{1}{2m_1}P_1^2 + \frac{1}{2m_2}P_2^2 + V(X_1, X_2)\right)|\psi\rangle = H|\psi\rangle \tag{10.39}$$

Il problema si può dividere in due classi:

Classe A: H separabile:

$$V(X_1, X_2) = V_1(X_1) + V_2(X_2) \tag{10.40}$$

In questo caso

$$H = H_1 + H_2 \tag{10.41}$$

con

$$H_i = \frac{1}{2m_i}P_i^2 + V_i(X_i), \quad i = 1, 2 \tag{10.42}$$

Classicamente le due particelle descritte dalle due hamiltoniane si evolvono in modo del tutto indipendente e le loro energie sono separatamente conservate, mentre l'energia totale del sistema è data da $E = E_1 + E_2$. Consideriamo dunque uno stato stazionario

$$|\psi(t)\rangle = |E\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \tag{10.43}$$

con

$$H|E\rangle = (H_1(X_1, P_1) + H_2(X_2, P_2))|E\rangle = E|E\rangle \tag{10.44}$$

Dato che le due hamiltoniane commutano tra loro

$$[H_1(X_1, P_1), H_2(X_2, P_2)] = 0 \tag{10.45}$$

segue che si possono trovare autostati simultanei del tipo prodotto diretto

$$|E_1, E_2\rangle = |E_1\rangle \otimes |E_2\rangle \tag{10.46}$$

con

$$\begin{aligned} H_1^{(1)}|E_1\rangle &= E_1|E_1\rangle \\ H_2^{(2)}|E_2\rangle &= E_2|E_2\rangle \end{aligned} \tag{10.47}$$

Quindi selezionando uno stato $|E\rangle = |E_1\rangle \otimes |E_2\rangle$ si ha

$$H|E\rangle = (H_1 + H_2)|E_1\rangle \otimes |E_2\rangle = (E_1 + E_2)|E\rangle = E|E\rangle \tag{10.48}$$

con

$$E = E_1 + E_2 \tag{10.49}$$

Ovviamente $|E_1\rangle \otimes |E_2\rangle$ ci fornisce una base in $V_1 \otimes V_2$ e si ha

$$|\psi(t)\rangle = |E_1\rangle e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} \otimes |E_2\rangle e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \tag{10.50}$$

Si possono paragonare i risultati ottenuti in questo modo con quelli ottenibili con il metodo standard di separazione delle variabili. In questo caso, nello spazio delle coordinate avremmo scritto l'equazione di Schrödinger stazionaria nella forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V_1(x_1) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V_2(x_2)\right]\psi_E(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2) \tag{10.51}$$

con

$$\psi_E(x_1, x_2) = \langle x_1, x_2|E\rangle \tag{10.52}$$

Questa equazione si risolve cercando soluzioni particolari della forma

$$\psi_E(x_1, x_2) = \psi_{E_1}(x_1)\psi_{E_2}(x_2) \tag{10.53}$$

Sostituendo si trova

$$\begin{aligned} &\left(\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V_1(x_1)\right]\psi_{E_1}(x_1)\right)\psi_{E_2}(x_2) + \\ + &\left(\left[-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V_2(x_2)\right]\psi_{E_2}(x_2)\right)\psi_{E_1}(x_1) = E\psi_{E_1}(x_1)\psi_{E_2}(x_2) \end{aligned} \tag{10.54}$$

Dividendo per $\psi_{E_1}(x_1)\psi_{E_2}(x_2)$ si ha

$$\frac{1}{\psi_{E_1}(x_1)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+V_1(x_1)\right]\psi_{E_1}(x_1)+$$
$$+\quad\frac{1}{\psi_{E_2}(x_2)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+V_2(x_2)\right]\psi_{E_2}(x_2)=E \tag{10.55}$$

Questa è una equazione del tipo

$$f_1(x_1)+f_2(x_2)=E \tag{10.56}$$

che ha per soluzione

$$f_1(x_1)=E_1,\qquad f_2(x_2)=E_2 \tag{10.57}$$

con

$$E=E_1+E_2 \tag{10.58}$$

Pertanto si hanno le due equazioni

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+V_i(x_i)\right]\psi_{E_i}(x_i)=E_i\psi_{E_i}(x_i) \tag{10.59}$$

Ovviamente a questa soluzione corrisponde la funzione d'onda

$$\psi_E(x_1,x_2;t)=\psi_{E_1}(x_1)e^{-i\frac{E_1t}{\hbar}}\psi_{E_2}(x_2)e^{-i\frac{E_2t}{\hbar}} \tag{10.60}$$

Questo risultato coincide con quanto trovato precedentemente se valutato nella base $|x_1,x_2\rangle=|x_1\rangle\otimes|x_2\rangle$.

Osserviamo che una volta trovate le soluzioni fattorizzate gli autostati più generali sono

$$|E\rangle=\sum_{E_1,E_2}c_{E_1,E_2}\delta_{E,E_1+E_2}|E_1\rangle\otimes|E_2\rangle \tag{10.61}$$

o, nella base delle coordinate

$$\psi_E(x_1,x_2)=\sum_{E_1,E_2}c_{E_1,E_2}\delta_{E,E_1+E_2}\psi_{E_1}(x_1)\psi_{E_2}(x_2) \tag{10.62}$$

Classe B: H non separabile:

$$V(x_1,x_2)\neq V_1(x_1)+V_2(x_2) \tag{10.63}$$

In generale non si può fare molto, ma ci sono circostanze in cui la teoria può risultare separabile se espressa in altre coordinate. Un esempio è il caso in cui il potenziale dipenda dalla coordinata relativa x_1-x_2:

$$V(x_1,x_2)=V(x_1-x_2) \tag{10.64}$$

Se si introducono la variabile del centro di massa e la variabile relativa

$$x_{CM} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \tag{10.65}$$

$$x = x_1 - x_2 \tag{10.66}$$

si vede subito che gli impulsi canonici associati alle nuove variabili sono

$$p_{CM} = p_1 + p_2 \tag{10.67}$$

$$p = \frac{m_2 p_1 - m_1 p_2}{m_1 + m_2} \tag{10.68}$$

Dato che queste variabili sono canoniche e cartesiane la regola di quantizzazione[1] è

$$[X_{CM}, P_{CM}] = i\hbar, \qquad [X, P] = i\hbar I \tag{10.69}$$

con tutti gli altri commutatori nulli. L'hamiltoniana classica, nelle variabili del centro di massa e relativa è semplicemente

$$H = \frac{p_{CM}^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(x) \tag{10.70}$$

con

$$M = m_1 + m_2, \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{10.71}$$

la massa totale e la massa ridotta. Quindi l'hamiltoniana quantistica è

$$H = \frac{P_{CM}^2}{2M} + \frac{P^2}{2\mu} + V(X) \tag{10.72}$$

Come si vede l'hamiltoniana si separa in una parte libera del centro di massa più una parte interagente in termini delle variabili relative. Quindi le autofunzioni dell'energia si fattorizzano nella forma

$$\psi_E(x_{CM}, x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{i\frac{p_{CM} x_{CM}}{\hbar}} \psi_{E_{rel}}(x) \tag{10.73}$$

$$E = \frac{p_{CM}^2}{2M} + E_{rel} \tag{10.74}$$

Ovviamente tutta la dinamica è contenuta in $\psi_{E_{rel}}(x)$ che è l'autofunzione dell'energia per una particella di massa ridotta μ e soggetta al potenziale $V(x)$. Il moto del centro di massa sarà descritto da un'onda piana che può essere ignorata se lavoriamo nel sistema del centro di massa.

Tutti i risultati sin qui trovati si generalizzano facilmente al caso di N particelle in una dimensione. In particolare la tecnica degli spazi per N particelle ottenuti come prodotto diretto di spazi di singola particella. La parte che corrisponde alla separabilità dell'hamiltoniana va invece esaminata caso per caso. In particolare, come abbiamo visto, se si hanno potenziali quadratici si può sempre ridurre il pronlema a N oscillatori armonici disaccoppiati.

[1] Lo stesso risultato si otterrebbe quantizzando nelle vecchie variabili e controllando che le variabili del centro di massa e quelle relative soddisfano le relazioni di commutazione qui scritte

10.3 Più particelle in più dimensioni

Il problema di N particelle in D dimensioni, corrispondendo a $N \cdot D$ gradi di libertà è matematicamente equivalente a quello di tante particelle unidimensionali. D'altra parte risulta conveniente usare un simbolismo un pò diverso e che dipende esplicitamente dal numero di dimensioni che stiamo considerando. Per esempio, gli autostati delle coordinate in 3 dimensioni verranno denotati da $|\vec{x}\rangle$ e cosi via.

Esempio: L'oscillatore 3-dimensionale.

$$H = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\vec{x}^2 = \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{1}{2m}p_i^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2\right) \tag{10.75}$$

Gli autovalori dell'energia

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = \sum_{i=1}^{3}\hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right) \tag{10.76}$$

$$n = \sum_{i=1}^{3} n_i, \quad n_i = 0, 1, 2, \cdots \tag{10.77}$$

Le autofunzioni dell'energia sono date da

$$\psi_E(\vec{x}) = \prod_{i=1}^{3}\psi_{E_i}(x_i) \tag{10.78}$$

dove $\psi_{E_i}(x_i)$ sono le autofunzioni dell'oscillatore armonico unidimensionale.

10.4 Particelle identiche

10.4.1 Il caso classico

Definiremo particelle identiche quelle particelle che siano delle repliche esatte le une delle altre per quanto concerne le loro caratteristiche intrinseche, cioè massa, spin, momento magnetico, ecc. Per esempio due elettroni sono da considerarsi come identici. Ovviamente non ci riferiamo alle loro caratteristiche contingenti quali la loro posizione o il loro impulso. Questa definizione rimane valida sia nel caso classico che in quello quantistico, ma le implicazioni sono enormemente diverse nei due casi. Classicamente è infatti possibile, almeno in linea di principio, assegnare una descrizione spazio-temporale completa di ciascuna particella del sistema. Pertanto anche particelle identiche possono essere identificate dalla loro storia spazio-temporale. È come se potessimo assegnare a ognuna un segnaposto che le segue in tutta la loro evoluzione. Dunque a livello classico non c'è poi molta distinzione tra particelle

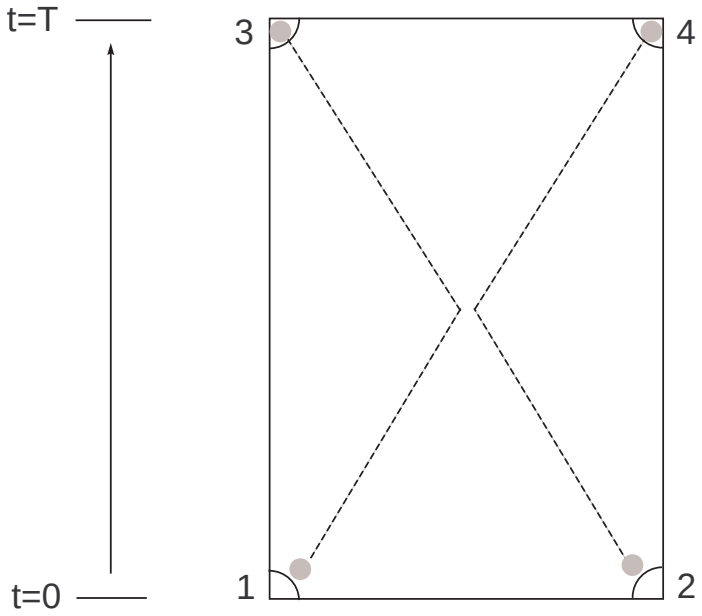


Figura 10.1: *L'esempio del tavolo da biliardo discusso nel testo.*

identiche e non identiche. Per esemplificare questo punto consideriamo un biliardo e due palle una vicina alla buca 1 e l'altra alla buca 2. Queste palle saranno chiamate rispettivamente palla 1 e palla 2 (vedi Figura 10.1).

In questa configurazione le due palle sono chiaramente distinguibili a causa della loro diversa posizione spaziale, se però le scambiassimo troveremmo una configurazione equivalente. Per essere sicuri che le particelle sono distinguibili occorre mostrare che è possibile trovare un esperimento in cui le due configurazioni non sono equivalenti. Immaginiamo allora che due giocatori colpiscano le palle che si urtano al centro del biliardo e finiscono nelle buche 3 e 4, come mostrato in Figura 10.1. Se chiedessimo a due fisici di predirre il risultato avremmo due possibili risposte:

$$\begin{aligned} A_1 : &\quad \left.\begin{array}{l}\text{palla 1 in buca 3}\\ \text{palla 2 in buca 4}\end{array}\right\} \quad t = T \\ A_2 : &\quad \left.\begin{array}{l}\text{palla 1 in buca 4}\\ \text{palla 2 in buca 3}\end{array}\right\} \quad t = T \end{aligned} \tag{10.79}$$

Ma l'esperimento dice che si verifica A_1 e quindi A_1 è giusta mentre A_2 è errata. Ovviamente le due possibilità a $t = T$ sono completamente equivalenti (così come vi erano due possibilità equivalenti a $t = 0$), cioè se un osservatore osserva solo il risultato a $t = T$ non avrà modo di sapere quale delle due risposte è esatta. Ciò che ci permette di sapere che la risposta giusta è proprio A_1 è la conoscenza della storia spazio-temporale delle due palle. In modo analogo, le due situazioni apparentemente equivalenti a $t = 0$ non lo sarebbero per qualcuno che avesse seguito la storia precedente delle due palle. Come conseguenza in meccanica classica è possibile distinguere due particelle identiche dal fatto che le loro storie spazio-temporali non

sono identiche. D'altra parte, in meccanica quantistica non è possibile ricostruire la storia spazio-temporale di una particella in modo completo e pertanto due configurazioni che differiscono per lo scambio di due particelle identiche devono essere trattate come la stessa configurazione

10.4.2 Il caso di due particelle identiche. Stati simmetrici ed antisimmetrici

Consideriamo, nel caso quantistico, il caso di due particelle **distinguibili**, 1 e 2. Se si effettua una misura di posizione trovando 1 in $x = a$ e 2 in $x = b$, il vettore di stato sarà

$$|\psi\rangle = |x_1 = a, x_2 = b\rangle \equiv |a, b\rangle \tag{10.80}$$

Se la particella 1 fosse misurata in b e la 2 in a, a causa della distinguibilità i due vettori di stato sarebbero diversi

$$|\psi'\rangle = |x_1 = b, x_2 = a\rangle \equiv |b, a\rangle \neq |\psi\rangle \tag{10.81}$$

Se invece le due particelle sono **identiche** e denotiamo il vettore di stato con $|\psi(a, b)\rangle$, dovremo avere che questo e il vettore che corrisponde allo scambio delle due particelle $|\psi(b, a)\rangle$ sono fisicamente equivalenti, cioè

$$|\psi(a, b)\rangle = \alpha|\psi(b, a)\rangle \tag{10.82}$$

con α un numero complesso. Ovviamente non possiamo identificare il vettore di stato $|\psi(a, b)\rangle$ né con $|a, b\rangle$ né con $|b, a\rangle$. Questo è così sia matematicamente che fisicamente, in quanto nel caso di particelle identiche non possiamo attribuire il risultato $x_1 = a$ ed $x_2 = b$ rispettivamente alle particelle 1 e 2 e nemmeno alle particelle 2 ed 1, proprio per l'indistinguibilità[2]. Ma questo significa che noi non possiamo distinguere tra i due stati $|a, b\rangle$ e $|b, a\rangle$, e pertanto possiamo assumere che il vettore di stato cercato sia una combinazione lineare di questi due vettori

$$|\psi(a, b)\rangle = \beta|a, b\rangle + \gamma|b, a\rangle \tag{10.83}$$

Richiedendo la (10.82) si ha

$$\beta|a, b\rangle + \gamma|b, a\rangle = \alpha(\beta|b.a\rangle + \gamma|a, b\rangle) \tag{10.84}$$

da cui

$$\beta = \alpha\gamma, \qquad \gamma = \alpha\beta \tag{10.85}$$

Segue dunque

$$\alpha^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \pm 1 \tag{10.86}$$

[2]È come se considerassimo la misura di $X_1 + X_2$ con autovalore $a + b$. Ovviamente questo autovalore non risente del modo in cui siano assegnati a e b

Gli stati corrispondenti risultano (a meno della normalizzazione)

$$\alpha = +1, \quad \beta = +\gamma, \quad |a, b, S\rangle = |a, b\rangle + |b, a\rangle \tag{10.87}$$

$$\alpha = -1, \quad \beta = -\gamma, \quad |a, b, A\rangle = |a, b\rangle - |b, a\rangle \tag{10.88}$$

Una data specie di particelle deve necessariamente adeguarsi a una e una sola di queste due possibilità. Se così non fosse sarebbe possibile costruire un vettore del tipo $\alpha|a, b, S\rangle + \beta|a, b, A\rangle$ che però non ha proprietà di simmetria definita rispetto allo scambio $a \leftrightarrow b$. Le particelle con **vettori di stato simmetrici** sono dette **bosoni**, mentre le particelle con **vettori di stato antisimmetrici** sono dette **fermioni**. Esempi di bosoni sono i fotoni, i gravitoni, i pioni. Esempi di fermioni sono gli elettroni, i protoni, i neutroni, i quark. È uno dei risultati più importanti della teoria quantistica dei campi il **Teorema spin-statistica** che asserisce che i bosoni hanno spin intero, mentre i fermioni hanno spin semintero (vedi in seguito per lo spin).

Dunque se misuriamo le posizioni di due bosoni con risultati $x_1 = a$ e $x_2 = b$, dopo la misura lo stato del sistema sarà certamente

$$|\psi\rangle = |a, b, S\rangle = |a, b\rangle + |b, a\rangle \tag{10.89}$$

Questo risultato vale per la misura di qualunque osservabile, se misuriamo Ω ottenendo come risultati ω_1 e ω_2, il vettore di stato dopo la misura sarà $|\omega_1, \omega_2, S\rangle$ o $|\omega_1, \omega_2, A\rangle$ a seconda che si abbiano due bosoni o due fermioni.

Notiamo che per due fermioni si ha

$$|\omega, \omega, A\rangle = |\omega, \omega\rangle - |\omega, \omega\rangle = 0 \tag{10.90}$$

La conseguenza di questo risultato è il **Principio di esclusione** che afferma che due fermioni non possono trovarsi nello stesso stato quantico.

Tutto questo si generalizza al caso tridimensionale, ma ovviamente lo stato è ora caratterizzato da più variabili. Per esempio potremo avere uno stato di particella singola del tipo $|\omega, s\rangle$ con ω che caratterizza i gradi di libertà orbitali e s lo spin. In questo caso la funzione d'onda di due fermioni sarà

$$|\omega_1, s_1; \omega_2, s_2, A\rangle = |\omega_1, s_1; \omega_2, s_2\rangle - |\omega_2, s_2; \omega_1, s_1\rangle \tag{10.91}$$

Questa è zero se

$$\omega_1 = \omega_2 \quad \text{e} \quad s_1 = s_2 \tag{10.92}$$

Pertanto due elettroni possono stare nello stesso stato orbitale, $\omega_1 = \omega_2$, purché gli spin siano diversi, $s_1 \neq s_2$.

10.5 Spazi di Hilbert per bosoni e fermioni

Gli spazi di Hilbert bosonici e fermionici sono sottospazi dello spazio a N particelle. Nel caso particolare di due particelle si ha

$$V_1 \otimes V_2 = V_A \oplus V_S \tag{10.93}$$

Questa è una banale conseguenza del fatto che un tensore a due indici si può decomporre univocamente in parte simmetrica e parte antisimmetrica:

$$|\omega_1\rangle \otimes |\omega_2\rangle = \frac{1}{2}(|\omega_1\rangle \otimes |\omega_2\rangle + |\omega_2\rangle \otimes |\omega_1\rangle) + \frac{1}{2}(|\omega_1\rangle \otimes |\omega_2\rangle - |\omega_2\rangle \otimes |\omega_1\rangle) \tag{10.94}$$

Consideriamo adesso la normalizzazione. Per lo stato simmetrico di due particelle, con $\omega_1 \neq \omega_2$ la corretta normalizzazione è

$$|\omega_1, \omega_2; S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\omega_1, \omega_2\rangle + |\omega_2, \omega_1\rangle) \tag{10.95}$$

Mentre per $\omega_1 = \omega_2$ lo stato $|\omega, \omega, S\rangle$ è già correttamente normalizzato. Consideriamo adesso un vettore di stato del settore bosonico $|\psi_S\rangle \in V_S$. In questa base la probabilità assoluta di misurare per le nostre particelle i valori ω_1 e ω_2 è data da

$$P_S(\omega_1, \omega_2) = |\langle \omega_1, \omega_2, S|\psi_S\rangle|^2 \tag{10.96}$$

La condizione di normalizzazione può essere scritta nella forma

$$1 = \langle \psi_S|\psi_S\rangle = \sum_{\text{distinti}} |\langle \omega_1, \omega_2, S|\psi_S\rangle|^2 = \sum_{\text{distinti}} P_S(\omega_1, \omega_2) \tag{10.97}$$

con $\sum_{\text{distinti}}$ la somma effettuata su tutti i vettori fisicamente distinti, in modo da evitare di conteggiare sia $|\omega_1, \omega_2; S\rangle$ che $|\omega_2, \omega_1; S\rangle$. Per esempio, se

$$\omega_{\min} \leq \omega_1, \omega_2 \leq \omega_{\max} \tag{10.98}$$

si ha

$$\sum_{\text{distinti}} = \sum_{\omega_2=\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \sum_{\omega_1=\omega_{\min}}^{\omega_2} \tag{10.99}$$

Come semplice esempio consideriamo $\omega_1, \omega_2 = 0, 1, 2$. Allora i termini nella somma corrispondono a soli sei contributi, i tre per $\omega_1 = \omega_2$ ed i tre distinti con $\omega_1 \neq \omega_2$, invece che ai nove termini totali. Infatti tre di queste configurazioni sono già contate. Da queste considerazioni vediamo che si potrebbe anche fare la somma come

$$\sum_{\text{distinti}} = \sum_{\omega_1=\omega_2} + \frac{1}{2} \sum_{\omega_1 \neq \omega_2} \tag{10.100}$$

Quest'ultima forma è particolarmente conveniente per variabili continue in cui si ha

$$|x_1, x_2, S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x_1, x_2\rangle + |x_2, x_1\rangle) \tag{10.101}$$

e

$$P_S(x_1, x_2) = |\langle x_1, x_2, S|\psi_S\rangle|^2 \tag{10.102}$$

e normalizzazione

$$1 = \int P_S(x_1, x_2)\frac{dx_1 dx_2}{2} \tag{10.103}$$

In questo caso adottiamo la forma (10.100), con l'ulteriore osservazione che il contributo a $x_1 = x_2$ è infinitesimo ai fini della doppia integrazione. A volte si preferisce ridefinire la funzione d'onda come

$$\psi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle x_1, x_2, S|\psi_S\rangle \tag{10.104}$$

in modo da avere una normalizzazione data da

$$1 = \int |\psi_S(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \tag{10.105}$$

D'altra parte in questo caso si ha

$$P_S(x_1, x_2) = |\langle x_1, x_2, S|\psi_S\rangle|^2 = 2|\psi_S(x_1, x_2)|^2 \tag{10.106}$$

e

$$\psi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle x_1, x_2, S|\psi_S\rangle = \frac{1}{2}(\langle x_1, x_2| + \langle x_2, x_1|)|\psi_S\rangle = \langle x_1, x_2|\psi_S\rangle \tag{10.107}$$

La (10.105) diviene semplicemente

$$1 = \langle\psi_S|\psi_S\rangle = \int \langle\psi_S|x_1, x_2\rangle\langle x_1, x_2|\psi_S\rangle dx_1 dx_2 \tag{10.108}$$

Vediamo come questa procedura si applica in pratica. Supponiamo di avere due oscillatori identici negli stati $n = 3$ e $n = 4$. Il vettore di stato simmetrico è

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3, 4\rangle + |4, 3\rangle) \tag{10.109}$$

Dunque la $\psi_S(x_1, x_2)$ è data da

$$\begin{aligned}
\psi_S(x_1, x_2) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\langle x_1, x_2| + \langle x_2, x_1|)(|3, 4\rangle + |4, 3\rangle) = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\psi_3(x_1)\psi_4(x_2) + \psi_3(x_2)\psi_4(x_1) + \psi_4(x_1)\psi_3(x_2) + \psi_4(x_2)\psi_3(x_1) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3(x_1)\psi_4(x_2) + \psi_3(x_2)\psi_4(x_1)) = \langle x_1, x_2|\psi_S\rangle
\end{aligned} \tag{10.110}$$

Nel caso fermionico tutto procede analogamente, salvo ovviamente che $|\omega, \omega, A\rangle = 0$. Si ha poi

$$|\omega_1, \omega_2, A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\omega_1, \omega_2\rangle - |\omega_2, \omega_1\rangle) \tag{10.111}$$

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle x_1, x_2, A|\psi_A\rangle = \langle x_1, x_2|\psi_A\rangle \tag{10.112}$$

$$P_A(x_1, x_2) = 2|\psi_A(x_1, x_2)|^2 \tag{10.113}$$

$$1 = \int P_A(x_1, x_2)\frac{dx_1 dx_2}{2} = \int |\psi_A(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \tag{10.114}$$

Facciamo ancora il caso precedente di due oscillatori, questa volta fermionici. Avremo:

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3, 4\rangle - |4, 3\rangle) \tag{10.115}$$

e

$$\begin{aligned}
\psi_A(x_1, x_2) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\langle x_1, x_2| - \langle x_2, x_1|)(|3, 4\rangle - |4, 3\rangle) = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\psi_3(x_1)\psi_4(x_2) - \psi_3(x_2)\psi_4(x_1) - \psi_4(x_1)\psi_3(x_2) + \psi_4(x_2)\psi_3(x_1) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3(x_1)\psi_4(x_2) - \psi_3(x_2)\psi_4(x_1)) = \langle x_1, x_2|\psi_A\rangle
\end{aligned} \tag{10.116}$$

Il risultato si può anche scrivere nella forma di un determinante (determinante di Slater)

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_3(x_1) & \psi_4(x_1) \\ \psi_3(x_2) & \psi_4(x_2) \end{vmatrix} \tag{10.117}$$

10.6 Determinazione sperimentale della statistica

Vediamo adesso come sia possibile determinare sperimentalmente la statistica di una data specie di particelle. Consideriamo due particelle e cerchiamo di determinarne la natura. Mettiamo le due particelle in una scatola e supponiamo di trovare una particella nello stato $n = 3$ e l'altra nello stato $n = 4$. A seconda della statistica la distribuzione spaziale delle particelle sarà

$$\begin{aligned}
P_{S/A} &= 2|\psi_{S/A}(x_1, x_2)|^2 = 2\left|\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3(x_1)\psi_4(x_2) \pm \psi_3(x_2)\psi_4(x_1))\right|^2 = \\
&= |\psi_3(x_1)|^2|\psi_4(x_2)|^2 + |\psi_3(x_2)|^2|\psi_4(x_1)|^2 \pm \\
&\pm (\psi_3^*(x_1)\psi_4(x_1)\psi_4^*(x_2)\psi_3(x_2) + \psi_4^*(x_1)\psi_3(x_1)\psi_3^*(x_2)\psi_4(x_2))
\end{aligned} \tag{10.118}$$

Se le due particelle fossero **distinguibili** e facessimo la misura cercando la probabilità che una delle due sia in $n = 3$ e l'altra in $n = 4$ non cercando di identificare le particelle, la probabilità sarebbe

$$P_D(x_1, x_2) = |\psi_3(x_1)|^2|\psi_4(x_2)|^2 + |\psi_3(x_2)|^2|\psi_4(x_1)|^2 \tag{10.119}$$

Quindi nel caso di distinguibilità il termine di interferenza è assente. Ovviamente la presenza dell'interferenza è tipica della meccanica quantistica in cui si devono sommare le ampiezze e fare i moduli quadri per determinare la probabilità. La differenza tra le varie situazioni viene particolarmente evidenziata per $x_1 = x_2 = x$. In tal caso si ha

$$P_A(x,x) = 0, \qquad P_S(x,x) = 2P_D(x,x) \tag{10.120}$$

Questo risultato mostra come i fermioni tendano a evitarsi (Principio di Pauli), mentre i bosoni tendano a stare più insieme delle particelle distinguibili. I due tipi di statistica vengono chiamati rispettivamente di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein. Dunque il tipo di esperienza concettuale che abbiamo discusso permette di distinguere tra i vari casi di statistica e distinguibilità.

Come esempio concreto possiamo considerare due bosoni K_0 e $\bar{K}_0$. Questi bosoni hanno caratteristiche analoghe eccetto per un numero quantico chiamato **stranezza**, e per questo motivo non sono particelle identiche. Supponiamo però di non sapere che sono distinguibili e prepariamo un insieme di N coppie. Ovviamente avremo delle coppie (K_0, K_0) delle coppie $(\bar{K}_0, \bar{K}_0)$ e $(K_0, \bar{K}_0)$. Se adesso facciamo delle misure su questo insieme ed estraiamo la probabilità $P(x_1, x_2)$ troveremo che in $P(x,x)$ c'è un termine di interferenza ma non cosi grande come $P_D(x,x)$. Pertanto il sistema deve essere contaminato da particelle che non producono termini di interferenza. Infatti se abbiamo

$$\begin{aligned} &n_1 \text{ coppie } \ (K_0, K_0) \\ &n_2 \text{ coppie } \ (\bar{K}_0, \bar{K}_0) \\ &n_3 \text{ coppie } \ (\bar{K}_0, K_0) \end{aligned} \tag{10.121}$$

con

$$N = n_1 + n_2 + n_3 \tag{10.122}$$

la probabilità misurata sarà

$$\begin{aligned} &\frac{2n_1}{N} P_D(x,x) + \frac{2n_2}{N} P_D(x,x) + \frac{n_3}{N} P_D(x,x) = 2\frac{N-n_3}{N} P_D(x,x) + \frac{n_3}{N} P_D(x,x) = \\ &= \left(2 - \frac{n_3}{N}\right) P_D(x,x) < 2P_D(x,x) \end{aligned} \tag{10.123}$$

Vediamo così l'effetto della contaminazione dovuto alla presenza di particelle non identiche. Per lo stesso motivo, se ignorassimo il grado di libertà di spin non potremmo concludere che gli elettroni non sono fermioni se ne osserviamo due nello stesso stato orbitale. Invece potremmo procedere con un esperimento analogo al precedente. Tenendo conto del fatto che lo spin può prendere due valori, diciamo $+$ e $-$ (vedi nel seguito) e preparando un insieme di N coppie di elettroni avremo:

$$\begin{aligned} &n_1 \text{ coppie } \ (+,+) \\ &n_2 \text{ coppie } \ (-,-) \\ &n_3 \text{ coppie } \ (+,-) \end{aligned} \tag{10.124}$$

In questo caso la distribuzione misurata a $x_1 = x_2 = x$ sarà

$$\frac{n_1}{N} \cdot 0 + \frac{n_2}{N} \cdot 0 + \frac{n_3}{N} P_D = \frac{n_3}{N} P_D < P_D \tag{10.125}$$

Quindi, la contaminazione dovuta al fatto che elettroni con spin diverso sono da considerarsi distinguibili porta a una distribuzione **inferiore** a quella per due particelle distinguibili. La conclusione sarebbe che si hanno fermioni identici ma con contaminazione di coppie non identiche e questo ci permetterebbe di concludere che esiste un numero quantico nascosto (lo spin).

Tutto questo si generalizza facilmente al caso di più particelle con il risultato che esistono solo due classi di particelle, quelle con funzione d'onda completamente simmetrica (bosoni) e quelle con funzioni d'onda completamente antisimmetrica (fermioni). La funzione d'onda per i fermioni si esprime facilmente in termini del determinante di Slater. Per esempio per tre fermioni in tre stati quantici n_1, n_2, n_3 la funzione d'onda correttamente normalizzata è

$$\psi_{n_1,n_2,n_3}(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(x_1) & \psi_{n_2}(x_1) & \psi_{n_3}(x_1) \\ \psi_{n_1}(x_2) & \psi_{n_2}(x_2) & \psi_{n_3}(x_2) \\ \psi_{n_1}(x_3) & \psi_{n_2}(x_3) & \psi_{n_3}(x_3) \end{vmatrix} \tag{10.126}$$

Si può anche verificare che nel caso di $N > 2$

$$V_S \oplus V_A \subset V_1 \otimes V_2 \otimes \cdots \otimes V_N \tag{10.127}$$

10.7 Quando si può ignorare la simmetrizzazione o l'antisimmetrizzazione della funzione d'onda?

Considerando due particelle identiche molto ben separate spazialmente ci aspetteremmo anche nel caso quantistico di poterle pensare come particelle distinte e quindi di poter ignorare la simmetrizzazione o l'antisimmetrizzazione della funzione d'onda. Per esemplificare consideriamo due particelle identiche entrambe descritte da un pacchetto gaussiano, uno centrato sulla terra, $\psi_T(x_T)$, e l'altro centrato sulla luna, $\psi_L(x_L)$. Se le due particelle fossero distinguibili, e l'hamiltoniana che descrive il sistema non contiene interazioni tra queste particelle, la loro funzione d'onda sarebbe

$$\psi(x_L, x_T) = \psi_T(x_T)\psi_L(x_L) \tag{10.128}$$

e le probabilità di osservare la prima particella sulla terra e la seconda sulla luna sarebbero rispettivamente

$$P(x_T) = \int dx_L |\psi(x_L, x_T)|^2 = |\psi_T(x_T)|^2 \int dx_L |\psi_L(x_L)|^2 = |\psi_T(x_T)|^2 \tag{10.129}$$

e

$$P(x_L) = \int dx_T |\psi(x_L, x_T)|^2 = |\psi_L(x_L)|^2 \int dx_T |\psi_T(x_T)|^2 = |\psi_L(x_L)|^2 \tag{10.130}$$

Nel caso in cui le due particelle siano bosoni (ma lo stesso argomento vale anche per due fermioni) la funzione d'onda corretta si ottiene simmetrizzando le funzioni d'onda di particella singola

$$\psi_S(x_T, x_L) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_T(x_T)\psi_L(x_L) + \psi_L(x_T)\psi_T(x_L)] \tag{10.131}$$

e si avrà

$$\begin{aligned} P(x_T) &= 2\int |\psi_S(x_T, x_L)|^2 dx_L = \\ &= |\psi_T(x_T)|^2 \int dx_L |\psi_L(x_L)|^2 + \\ &+ |\psi_L(x_T)|^2 \int dx_L |\psi_T(x_L)|^2 + \\ &+ \psi_T^*(x_T)\psi_L(x_T) \int dx_L \psi_L^*(x_L)\psi_T(x_L) + \\ &+ \psi_L^*(x_T)\psi_T(x_T) \int dx_L \psi_T^*(x_L)\psi_L(x_L) \end{aligned} \tag{10.132}$$

Ma $\psi_L(x_T)$ risulta trascurabile dato che la ψ_L ha un picco sulla luna e quindi il risultato è come nel caso di particelle distinguibili

$$P(x_L) \approx |\psi_T(x_T)|^2 \tag{10.133}$$

Osserviamo che tutto questo ha senso se la particella sulla luna e quella sulla terra rimangono ben separate per tutti i valori di interesse del tempo, altrimenti l'argomento cade non appena le funzioni d'onda hanno un overlapping apprezzabile. Per esempio se considerassimo due bosoni che a $t = 0$ sono centrati uno in $x = a$ e l'altro in $x = b$, potremmo distinguerli all'istante iniziale, ma in questo caso si avrebbe uno sparpagliamento delle funzioni d'onda in un tempo piccolissimo e quindi non potremmo più distinguere le due particelle. Un'altra osservazione è che quando si parla di sovrapposizione di funzioni d'onda ci stiamo sempre riferendo a uno spazio particolare. Nell'esempio precedente le due funzioni non hanno sovrapposizione nello spazio delle configurazioni, ma l'hanno nello spazio degli impulsi, e quindi in questo spazio non possiamo ignorare la simmetrizzazione. Se invece consideriamo due particelle con pacchetti centrati uno a un impulso piccolo e l'altro a impulso grande si può ignorare la simmetrizzazione nello spazio degli impulsi ma non in quello delle coordinate.

Capitolo 11

Simmetrie

Nel caso classico le simmetrie dell'hamiltoniana hanno due importanti conseguenze:

- Se la simmetria è generata da una variabile dinamica $g(q, p)$, questa variabile è una costante del moto
- Ogni trasformazione canonica che lascia l'hamiltoniana invariata mappa le soluzioni dell'equazioni del moto in altre soluzioni. Detto in altri termini, due esperimenti che differiscono per una tale trasformazione portano agli stessi risultati fisici.

In questo capitolo vogliamo mostrare come queste conseguenze si trasformano nel caso quantistico.

11.1 Invarianza per traslazioni

Dalla nostra discussione sui postulati dovrebbe essere chiaro che, nel caso quantistico, il ruolo delle variabili classiche è giocato dai valori di aspettazione dei corrispondenti operatori. Definiremo quindi la trasformazione corrispondente a una traslazione come (esemplifichiamo sempre nel caso unidimensionale). :

$$\langle X \rangle \to \langle X \rangle + \epsilon, \qquad \langle P \rangle \to \langle P \rangle \tag{11.1}$$

Ci sono due possibili modi per interpretare questa trasformazione:

Punto di vista attivo: Lo stato $|\psi\rangle$ viene modificato dalla trasformazione in $|\psi_\epsilon\rangle$ tale che

$$\langle \psi_\epsilon | X | \psi_\epsilon \rangle = \langle \psi | X | \psi \rangle + \epsilon, \qquad \langle \psi_\epsilon | P | \psi_\epsilon \rangle = \langle \psi | P | \psi \rangle \tag{11.2}$$

Potremo allora costruire un operatore di traslazione con la richiesta che

$$T(\epsilon)|\psi\rangle = |\psi_\epsilon\rangle \tag{11.3}$$

con $T(\epsilon)$ tale che

$$\begin{aligned}\langle\psi|T^\dagger(\epsilon)XT(\epsilon)|\psi\rangle &= \langle\psi|X|\psi\rangle + \epsilon \\ \langle\psi|T^\dagger(\epsilon)PT(\epsilon)|\psi\rangle &= \langle\psi|P|\psi\rangle)\end{aligned} \tag{11.4}$$

Questo modo di effettuare la trasformazione è detto attivo perché modificando il vettore di stato è come se si traslasse la particella (vedi meglio successivamente).

Punto di vista passivo: Lo stato $|\psi\rangle$ non viene modificato, ma vengono modificati invece gli operatori X e P

$$\begin{aligned}X &\to T^\dagger(\epsilon)XT(\epsilon) = X + \epsilon I \\ P &\to T^\dagger(\epsilon)PT(\epsilon) = P\end{aligned} \tag{11.5}$$

Questo punto di vista è detto passivo poiché è equivalente a traslare il sistema di coordinate (gli autovalori dell'operatore trasformato sono le nuove coordinate).

Da entrambi i punti di vista dovrebbe essere chiaro che l'operatore $T(\epsilon)$ deve essere unitario. Dal punto di vista attivo perché il vettore di stato trasformato deve essere normalizzato come quello originario e quindi

$$\langle\psi_\epsilon|\psi_\epsilon\rangle = \langle\psi|\psi\rangle \;\Rightarrow\; T^\dagger(\epsilon)T(\epsilon) = I \tag{11.6}$$

Dal punto di vista passivo segue perché le regole di commutazione canoniche tra gli operatori X e P non devono cambiare per effetto della traslazione e questo richiede che la trasformazione sia unitaria. Consideriamo infatti due generici operatori A e B e i loro trasformati secondo una trasformazione U:

$$A \to A' = U^\dagger AU, \qquad B' = U^\dagger BU \tag{11.7}$$

Se vogliamo che il commutatore tra A e B resti inalterato si deve avere

$$[A', B'] = U^\dagger AUU^\dagger BU - U^\dagger BUU^\dagger AU = [A, B]' = U^\dagger[A, B]U \;\Rightarrow\; UU^\dagger = I \tag{11.8}$$

Ovviamente le due formulazioni sono equivalenti. Per convincersene è sufficiente prendere il valore di aspettazione di (11.5) sullo stato $|\psi\rangle$ per ottenere la (11.4). Ciò nondimeno è interessante studiare entrambi i casi dato che dal punto di vista attivo le stato $|\psi\rangle$ gioca il ruolo dello stato classico (x, p), mentre dal punto di vista passivo la risposta degli operatori X e P alla trasformazione unitaria è del tutto analogo al risultato della trasformazione canonica classica. Iniziamo allora la discussione dal punta di vista attivo. Se usiamo un autostato della posizione $|x\rangle$ è chiaro che, a meno di una fase, l'operatore di traslazione dovrà produrre $|x + \epsilon\rangle$:

$$T(\epsilon)|x\rangle = e^{i\epsilon g(x)}|x + \epsilon\rangle \tag{11.9}$$

L'azione di $T(\epsilon)$ su uno stato qualsiasi sarà data da

$$\begin{aligned}|\psi_\epsilon\rangle &= T(\epsilon)|\psi\rangle = T(\epsilon)\int dx|x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = \int e^{i\epsilon g(x)}|x+\epsilon\rangle\langle x|\psi\rangle dx = \\ &= \int e^{i\epsilon g(x-\epsilon)}|x\rangle\langle x-\epsilon|\psi\rangle dx \end{aligned} \tag{11.10}$$

da cui, proiettando sulla base $|x\rangle$

$$\psi_\epsilon(x) = \langle x|\psi_\epsilon\rangle = e^{i\epsilon g(x-\epsilon)}\langle x-\epsilon|\psi\rangle = \psi(x-\epsilon)e^{i\epsilon g(x-\epsilon)} \tag{11.11}$$

Dobbiamo poi richiedere

$$\langle\psi_\epsilon|P|\psi_\epsilon\rangle = \langle\psi|P|\psi\rangle \tag{11.12}$$

e quindi

$$\begin{aligned}\langle\psi_\epsilon|P|\psi_\epsilon\rangle &= \int \psi_\epsilon^*(x)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi_\epsilon(x)dx = \\ &= \int \psi^*(x-\epsilon)e^{-i\epsilon g(x-\epsilon)}\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)e^{i\epsilon g(x-\epsilon)}\psi(x-\epsilon)dx = \\ &= \int \psi^*(x-\epsilon)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}+\epsilon\hbar g'(x-\epsilon)\right)\psi(x-\epsilon)dx = \\ &= \int \psi^*(x')\left(-i\hbar\frac{d}{dx'}+\epsilon\hbar g'(x')\right)\psi(x')dx' = \\ &= \langle\psi|P|\psi\rangle + \epsilon\hbar\langle\psi|g'(X)|\psi\rangle \end{aligned} \tag{11.13}$$

Vediamo che la funzione $g(x)$ deve essere una costante, e quindi il fattore di fase $e^{i\epsilon g}$ si può riassorbire nella definizione dello stato. Pertanto

$$\langle x|T(\epsilon)|\psi\rangle = \psi_\epsilon(x) = \psi(x-\epsilon) = \langle x-\epsilon|\psi\rangle \tag{11.14}$$

o anche

$$T(\epsilon)|x\rangle = |x+\epsilon\rangle \;\Leftrightarrow\; \langle x|T(\epsilon) = \langle x-\epsilon| \tag{11.15}$$

A titolo esemplificativo consideriamo una gaussiana centrata in $x=0$, $\psi(x)\approx e^{-x^2}$, allora $\psi_\epsilon(x)\approx e^{-(x-\epsilon)^2}$ ha un picco a $x=\epsilon$. Pertanto la trasformazione equivale a traslare la funzione d'onda sulla destra di una quantità pari a ϵ (vedi Figura 11.1).

Passiamo adesso a costruire esplicitamente l'operatore di traslazione. Iniziamo da una trasformazione con ϵ infinitesimo. Porremo allora

$$T(\epsilon) = I - i\frac{\epsilon}{\hbar}G \tag{11.16}$$

Dove si è usato il fatto che a $\epsilon=0$ la traslazione deve ridursi all'identità. Inoltre dalla richiesta di unitarietà si ha

$$T^\dagger(\epsilon) = I + i\frac{\epsilon}{\hbar}G^\dagger = T^{-1}(\epsilon) = I + i\frac{\epsilon}{\hbar}G \tag{11.17}$$

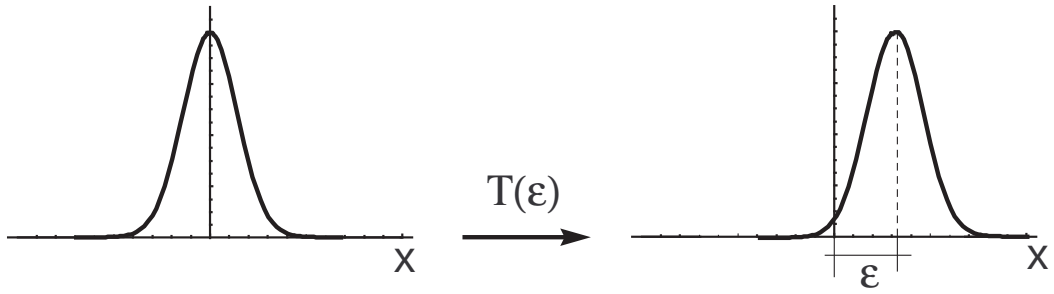


Figura 11.1: *La traslazione della funzione d'onda.*

da cui

$$G = G^\dagger \tag{11.18}$$

Inoltre da

$$\langle x|T(\epsilon)|\psi\rangle = \psi(x-\epsilon) \tag{11.19}$$

segue

$$\langle x| \left(I - i\frac{\epsilon}{\hbar}G\right)|\psi\rangle = \psi(x) - i\frac{\epsilon}{\hbar}\langle x|G|\psi\rangle = \psi(x) - \epsilon\frac{d\psi(x)}{dx} \tag{11.20}$$

Dunque

$$\langle x|G|\psi\rangle = -i\hbar\frac{d\psi(x)}{dx} \tag{11.21}$$

da cui

$$G = P \tag{11.22}$$

con P l'operatore d'impulso, e

$$T(\epsilon) \approx I - i\frac{\epsilon}{\hbar}P \tag{11.23}$$

Nel caso di una traslazione finita pari ad a, possiamo dividere l'intervallo a in N segmenti di lunghezza ϵ e considerare il limite $N \to \infty$ o $\epsilon \to 0$. In tal caso si ha[1]

$$T(a) = \lim_{N\to\infty}\prod_{i=1}^{N} T(\epsilon) = \lim_{N\to\infty}\left(I - i\frac{a}{\hbar N}P\right)^N = e^{-i\frac{Pa}{\hbar}} \tag{11.24}$$

In modo alternativo consideriamo

$$\lim_{\epsilon\to 0} T(a+\epsilon) = \lim_{\epsilon\to 0} T(\epsilon)T(a) \tag{11.25}$$

[1]Ricordiamo qui che si ha $e^{-ax} = \lim_{N\to\infty}(1 - ax/N)^N$

dato che una traslazione di $a+\epsilon$ si può ottenere con una traslazione di a seguita da una traslazione di ϵ. Pertanto

$$\lim_{\epsilon\to 0} T(a+\epsilon) = \lim_{\epsilon\to 0}\left(1 - i\frac{\epsilon}{\hbar}P\right)T(a) = T(a) - i\lim_{\epsilon\to 0}\frac{\epsilon}{\hbar}PT(a) \tag{11.26}$$

da cui

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{T(a+\epsilon)-T(a)}{\epsilon} = -\frac{i}{\hbar}PT(a) \tag{11.27}$$

Vediamo dunque che

$$\frac{dT(a)}{da} = -\frac{i}{\hbar}PT(a) \tag{11.28}$$

con soluzione (vedi Sezione 4.13)

$$T(a) = e^{-i\frac{aP}{\hbar}} \tag{11.29}$$

Definiamo adesso un **sistema invariante sotto traslazioni** se

$$\langle\psi_\epsilon|H|\psi_\epsilon\rangle = \langle\psi|H|\psi\rangle \tag{11.30}$$

Da questa relazione segue per ϵ infinitesimo

$$\begin{aligned}\langle\psi|T^\dagger(\epsilon)HT(\epsilon)|\psi\rangle &\to \langle\psi|\left(1+i\frac{P\epsilon}{\hbar}\right)H\left(1-i\frac{P\epsilon}{\hbar}\right)|\psi\rangle = \\ &= \langle\psi|H|\psi\rangle + i\frac{\epsilon}{\hbar}\langle\psi|[P,H]|\psi\rangle + \mathcal{O}(\epsilon^2) = \langle\psi|H|\psi\rangle\end{aligned} \tag{11.31}$$

da cui

$$\langle\psi|[P,H]|\psi\rangle = 0 \tag{11.32}$$

Segue allora dal teorema di Ehrenfest, vedi equazione (7.3),

$$\frac{d}{dt}\langle P\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle\psi|[P,H]|\psi\rangle = 0 \tag{11.33}$$

Pertanto in un sistema invariante per traslazioni il valor medio dell'impulso è una costante del moto.

Vediamo adesso come si riottengono questi risultati dal punto di vista passivo. Definendo ancora per ϵ infinitesimo

$$T(\epsilon) = I - i\frac{\epsilon}{\hbar}G \tag{11.34}$$

segue dalle equazioni (11.5):

$$\left(1+i\frac{\epsilon}{\hbar}G\right)X\left(1-i\frac{\epsilon}{\hbar}G\right) = X + i\frac{\epsilon}{\hbar}[G,X] = X + \epsilon I \tag{11.35}$$

Dunque

$$[G, X] = -i\hbar \tag{11.36}$$

ed analogamente

$$[G, P] = 0 \tag{11.37}$$

Dalla prima di queste equazioni segue

$$G = P + f(X) \tag{11.38}$$

e dalla seconda $f'(X) = 0$ da cui $f =$ costante. Questa costante si può riassorbire in una ridefinizione degli stati e dunque segue ancora

$$G = P \tag{11.39}$$

In questo caso si definisce un sistema invariante per traslazioni quando l'hamiltoniana commuta con il generatore delle traslazioni, cioè

$$[T(\epsilon), H] = 0 \ \Rightarrow T^\dagger(\epsilon) H T(\epsilon) = H \tag{11.40}$$

Pertanto si vede che

$$[P, H] = 0 \tag{11.41}$$

e

$$\frac{d}{dt}\langle P\rangle = 0 \tag{11.42}$$

In questa formulazione la corrispondenza classica è particolarmente evidente perché ogni osservabile funzione delle X e delle P si trasforma in accordo a

$$\Omega + \delta\Omega = T^\dagger(\epsilon)\Omega T(\epsilon) \tag{11.43}$$

o anche

$$\delta\Omega = -i\frac{\epsilon}{\hbar}[\Omega, P] \tag{11.44}$$

Nel caso classico si ha

$$\omega(x+\epsilon, p) - \omega(x, p) = \delta\omega(x, p) = \epsilon\{\omega(x, p), p\} \tag{11.45}$$

Da cui vediamo ancora la corrispondenza tra parentesi di Poisson e commutatori.

L'invarianza dell'hamiltoniana rispetto a una particolare trasformazione, come nell'esempio attuale per le traslazioni, ha come conseguenza che l'hamiltoniana commuta con i generatori delle trasformazioni. A sua volta questo implica che gli autovalori di tale operatori sono **buoni numeri quantici**, cioè che non variano con il tempo. Infatti se A è un tale operatore (per esempio l'impulso), e α un suo autovalore, allora

$$i\hbar\frac{d\alpha}{dt} = i\hbar\frac{d}{dt}\langle\alpha|A|\alpha\rangle = \langle\alpha|[A, H]|\alpha\rangle = 0 \tag{11.46}$$

Questo implica che se a $t = 0$ il sistema si trova in un autostato di A, allora continua a rimanere in tale stato durante la sua evoluzione temporale. Infatti se a $t = 0$

$$A|\alpha, 0\rangle = \alpha|\alpha, 0\rangle \tag{11.47}$$

allora al tempo t si ha

$$A|\alpha, t\rangle = A(U(t)|\alpha, 0\rangle) = U(t)A|\alpha, 0\rangle = \alpha(U(t)|\alpha, 0\rangle) = \alpha|\alpha, t\rangle \tag{11.48}$$

Infatti $[A, H] = 0$ implica $[U(t), A] = 0$.

Calcoliamo ora l'azione dell'operatore di traslazione per una traslazione finita sulla funzione d'onda. Si ha

$$\langle x|e^{-i\frac{Pa}{\hbar}}|\psi\rangle = e^{-a\frac{d}{dx}}\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-a)^n}{n!}\frac{d^n\psi(x)}{dx^n} = \psi(x-a) \tag{11.49}$$

11.2 Implicazioni dell'invarianza per traslazioni

Per un sistema invariante sotto traslazioni

$$[P, H] = 0 \;\Rightarrow\; [T(a), U(t)] = 0 \tag{11.50}$$

Le conseguenze di questa relazione sono illustrate in Figura 11.2

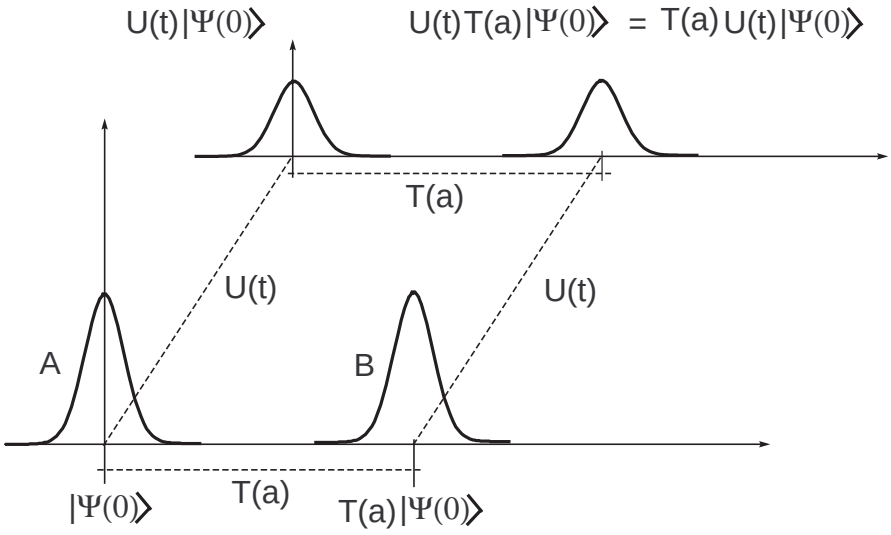


Figura 11.2: *Il sistema B ottenuto con una traslazione da A al tempo $t = 0$, si può ancora ottenere tramite una traslazione di A al tempo t, se la teoria è invariante per traslazioni.*

Al tempo $t = 0$ gli osservatori in A e B preparano due sistemi identici, o se vogliamo il sistema in B è ottenuto da A tramite una traslazione spaziale pari ad a. Al tempo t il sistema preparato da A si è evoluto in $U(t)|\psi(0)\rangle$ mentre quello in B si è evoluto in $U(t)T(a)|\psi(0)\rangle$. Ma per la proprietà precedente si ha che questo coincide con $T(a)U(t)|\psi(0)\rangle$ che è uguale allo stato A al tempo t traslato di a. Pertanto due sistemi che differiscono per una traslazione al tempo zero differiscono ancora della stessa traslazione ad ogni istante successivo. Detto in altri termini l'evoluzione temporale di un dato sistema è la stessa indipendentemente da dove il sistema sia stato preparato (ovviamente se il sistema è invariante per traslazioni).

È un risultato sperimentale il fatto che ogni interazione conosciuta è invariante per traslazioni. Dunque esperimenti identici effettuati in posti diversi portano allo stesso risultato.

Per chiarire bene questa idea consideriamo un atomo di idrogeno posto tra le placche di un condensatore che esercita un potenziale $V(\vec{R})$. L'hamiltoniana del sistema è

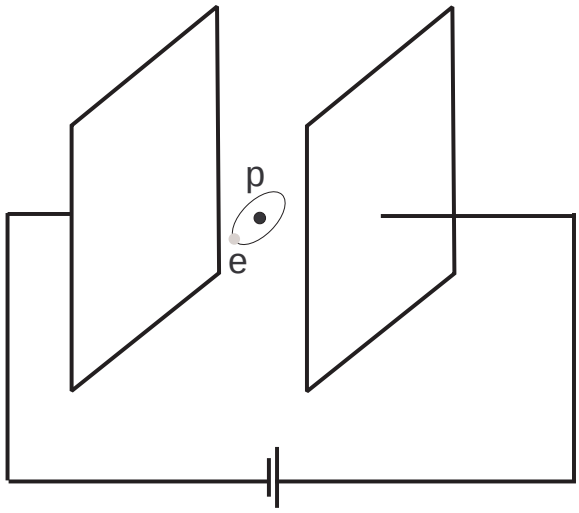


Figura 11.3: *Un atomo di idrogeno posto tra le placche di un condensatore.*

$$H = \frac{1}{2m_e}|\vec{P}_e|^2 + \frac{1}{2m_p}|\vec{P}_p|^2 + \frac{e_e e_p}{4\pi|\vec{R}_e - \vec{R}_p|} + e_e V(\vec{R}_e) + e_p V(\vec{R}_p) \tag{11.51}$$

Se trasliamo le coordinate dell'elettrone e del protone, H non è invariante, dato che

$$H(\vec{R}_e + \epsilon, \vec{R}_p + \epsilon, \vec{P}_e, \vec{P}_p) \neq H(\vec{R}_e, \vec{R}_p, \vec{P}_e, \vec{P}_p) \tag{11.52}$$

Mentre i primi tre termini, che riguardano l'interazione tra il protone e l'elettrone sono invarianti, cosi non è per la parte di potenziale. Infatti se traslassimo solo l'atomo di idrogeno e non il condensatore si farebbe uno esperimento diverso. Per

ripetere lo stesso esperimento in un posto diverso occorre non solo traslare l'atomo di idrogeno ma anche il condensatore. Formalmente questo si può vedere descrivendo il condensatore in termini delle cariche depositate sulle placche.

Tutta questa discussione si estende in maniera ovvia al caso di più dimensioni. Per esempio, l'operatore di traslazione in più dimensioni è

$$T(\vec{a}) = e^{-i\frac{\vec{a}\cdot\vec{P}}{\hbar}} \tag{11.53}$$

con $\vec{P}$ l'operatore d'impulso. Notiamo che si ha

$$T(\vec{a})T(\vec{b}) = T(\vec{a}+\vec{b}) \tag{11.54}$$

in quanto le varie componenti dell'impulso commutano tra loro. Questa relazione deve essere soddisfatta per consistenza in quanto due traslazioni di $\vec{a}$ e di $\vec{b}$ sono equivalenti ad una unica traslazione di $\vec{a}+\vec{b}$.

11.3 Invarianza per traslazioni temporali

L'invarianza per traslazioni spaziali, o se vogliamo l'omogeneità dello spazio, ha come conseguenza la conservazione dell'impulso. Consideriamo adesso l'omogeneità del tempo, cioè quella proprietà che ci assicura che ripetendo lo stesso esperimento a tempi diversi, si ottiene lo stesso risultato.

Prepariamo a $t = t_1$ uno stato $|\psi_0\rangle = |\psi(t_1)\rangle$ e facciamolo evolvere nel tempo. Al tempo $t_1 + \epsilon$, con ϵ infinitesimo si avrà

$$|\psi(t_1+\epsilon)\rangle = \left(I - i\frac{\epsilon}{\hbar}H(t_1)\right)|\psi_0\rangle \tag{11.55}$$

Se adesso prepariamo lo stesso stato a $t = t_2$, $|\psi(t_2)\rangle = |\psi_0\rangle$, al tempo $t_2+\epsilon$ avremo

$$|\psi(t_2+\epsilon)\rangle = \left(I - i\frac{\epsilon}{\hbar}H(t_2)\right)|\psi_0\rangle \tag{11.56}$$

Ma per l'omogeneità del tempo due vettori a $t_1+\epsilon$ e $t_2+\epsilon$ devono coincidere

$$|\psi(t_1+\epsilon)\rangle = |\psi(t_2+\epsilon)\rangle \tag{11.57}$$

da cui segue

$$H(t_1) = H(t_2) \tag{11.58}$$

Vale a dire che H non deve dipendere esplicitamente dal tempo. Per un tale operatore il teorema di Ehrenfest richiede che

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle H\rangle = \langle[H,H]\rangle = 0 \tag{11.59}$$

dunque

$$\frac{d}{dt}\langle H\rangle = 0 \tag{11.60}$$

Segue dunque la **conservazione dell'energia**.

11.4 Invarianza sotto parità

Diversamente dalle traslazioni spaziali e temporali la parità non è una trasformazione continua ma discreta. Classicamente:

$$x \to -x, \qquad p \to -p \tag{11.61}$$

Quantisticamente definiremo l'operatore di parità come

$$\Pi|x\rangle = |-x\rangle \tag{11.62}$$

Quindi

$$\Pi|\psi\rangle = \int dx \Pi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int dx|-x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int |x\rangle\langle -x|\psi\rangle \tag{11.63}$$

da cui

$$\langle x|\Pi|\psi\rangle \equiv \psi_\Pi(x) = \psi(-x) \tag{11.64}$$

In particolare consideriamo un autostato dell'impulso nella base delle coordinate

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{px}{\hbar}} \tag{11.65}$$

Avremo

$$\langle x|\Pi|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\frac{px}{\hbar}} = \langle x|-p\rangle \tag{11.66}$$

cioè

$$\Pi|p\rangle = |-p\rangle \tag{11.67}$$

Notiamo anche che dalla definizione segue

$$\Pi^2|x\rangle = \Pi(|-x\rangle) = |x\rangle \tag{11.68}$$

Seguono le seguenti proprietà dell'operatore di parità

1. $\Pi^2 = I$
2. $\Pi = \Pi^{-1}$
3. Gli autovalori di Π sono ± 1
4. Π è hermitiano e unitario ($\Pi^{-1} = \Pi^\dagger = \Pi$)

Gli autovettori di Π con autovalori ± 1 sono detti avere parità pari o dispari rispettivamente. Quindi nella base delle coordinate

$$\begin{aligned} &\text{autovettori pari :} && \psi(x) = \psi(-x) \\ &\text{autovettori dispari :} && \psi(x) = -\psi(-x) \end{aligned} \tag{11.69}$$

Nell'interpretazione passiva

$$\Pi^\dagger X \Pi = -X, \qquad \Pi^\dagger P \Pi = -P \tag{11.70}$$

Inoltre l'hamiltoniana è invariante per parità se commuta con Π, cioè

$$[\Pi, H] = 0 \Rightarrow \Pi^\dagger H(X,P)\Pi = H(-X,-P) = H(X,P) \tag{11.71}$$

Dunque l'hamiltoniana e la parità si possono diagonalizzare simultaneamente. Nel caso unidimensionale, dato che gli autovettori di H non sono degeneri, ogni autovettore di H è autovettore anche della parità. Vedi per esempio, il caso della buca di potenziale infinita discussa in Sezione 6.2.1 e l'oscillatore armonico visto in Sezione 8.1.

Notiamo infine che mentre tutte le interazioni conosciute sono invarianti per traslazioni spaziali e temporali, lo stesso non è vero per le trasformazioni di parità. Infatti le interazioni deboli, che tra le altre cose sono responsabili del decadimento β nucleare non sono invarianti sotto parità.

11.5 Rotazioni in due dimensioni spaziali

Classicamente l'effetto di una rotazione nel piano è quello di trasformare le coordinate secondo la legge

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \tag{11.72}$$

Indichiamo questa rotazione con il simbolo $R(\phi)$. Richiederemo che i vettori di stato si trasformino in accordo alla legge

$$U(R(\phi)) : \quad |\psi\rangle \Longrightarrow |\psi_R\rangle = U(R(\phi))|\psi\rangle \tag{11.73}$$

con i valori di aspettazione degli operatori di posizione sullo stato ruotato

$$\begin{aligned} \langle X\rangle_R &= \langle X\rangle \cos\phi - \langle Y\rangle \sin\phi \\ \langle Y\rangle_R &= \langle X\rangle \sin\phi + \langle Y\rangle \cos\phi \end{aligned} \tag{11.74}$$

e analoghe per i valori di aspettazione dell'impulso. Procedendo come nel caso delle traslazioni si vede che

$$U(R)|x,y\rangle = |x\cos\phi - y\sin\phi, x\sin\phi + y\cos\phi\rangle \tag{11.75}$$

anche questa volta senza fattori di fase per avere le corrette rotazioni sugli impulsi. Per costruire esplicitamente $U(R)$ consideriamo una rotazione di un angolo infinitesimo $\phi = \epsilon$. Porremo

$$U(R(\epsilon)) = I - i\frac{\epsilon}{\hbar}L_z \tag{11.76}$$

e inoltre si avrà

$$U(R(\epsilon))|x, y\rangle = |x - \epsilon y, \epsilon x + y\rangle \tag{11.77}$$

Pertanto

$$\begin{aligned} U(R(\epsilon))|\psi\rangle &= \int dxdyU(R(\epsilon))|x, y\rangle\langle x, y|\psi\rangle = \int dxdy|x - \epsilon y, \epsilon x + y\rangle\langle x, y|\psi\rangle = \\ &= \int dxdy|x, y\rangle\langle x + \epsilon y, y - \epsilon x|\psi\rangle \end{aligned} \tag{11.78}$$

da cui

$$\langle x, y|U(R(\epsilon))|\psi\rangle = \psi(x + \epsilon y, y - \epsilon x) \tag{11.79}$$

o

$$\psi_{R(\epsilon)}(x, y) = \psi(x + \epsilon y, y - \epsilon x) \tag{11.80}$$

Segue dunque

$$\langle x, y|\left(I - i\frac{\epsilon}{\hbar}L_z\right)|\psi\rangle = \psi(x, y) - i\frac{\epsilon}{\hbar}\langle x, y|L_z|\psi\rangle = \psi(x, y) + \epsilon\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi(x, y) \tag{11.81}$$

da cui

$$\langle x, y|L_z|\psi\rangle = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x, y) \tag{11.82}$$

Possiamo dunque identificare L_z con l'operatore

$$L_z = XP_y - YP_x \tag{11.83}$$

Ci saremmo potuti attendere questo risultato usando l'usuale corrispondenza tra meccanica classica e meccanica quantistica. Tra l'altro nel caso in esame non si hanno nemmeno ambiguità di ordinamento perché gli operatori che appaiono moltiplicati tra loro nella precedente formula commutano tra loro.

L'azione di L_z risulta più facilmente comprensibile se si usano coordinate polari. Posto

$$x = \rho\cos\theta, \quad y = \rho\sin\theta \tag{11.84}$$

con formule inverse

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \theta = \arctan\frac{y}{x} \tag{11.85}$$

si ha[2]

$$\frac{\partial}{\partial\rho} = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}}\left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y}\right), \qquad \frac{\partial}{\partial\theta} = \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{11.86}$$

Pertanto

$$\langle\rho,\theta|L_z|\psi\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\psi(\rho,\theta) \tag{11.87}$$

Pertanto

$$U(R(\phi)) = e^{-i\frac{\phi L_z}{\hbar}} = e^{-\phi\frac{\partial}{\partial\theta}} \tag{11.88}$$

da cui

$$U(R(\phi))\psi(\rho,\theta) = e^{-\phi\frac{\partial}{\partial\theta}}\psi(\rho,\theta) = \psi(\rho,\theta-\phi) \tag{11.89}$$

Si vede anche facilmente (dato che L_z commuta con se stesso) che

$$U(R(\phi_1))U(R(\phi_2)) = U(R(\phi_1+\phi_2)) \tag{11.90}$$

Dal punto di vista passivo avremmo dovuto richiedere, per trasformazioni infinitesime

$$U^\dagger(R)XU(R) = X - \epsilon Y, \quad U^\dagger(R)YU(R) = \epsilon X + Y \tag{11.91}$$

e analoghe per gli impulsi. Dall'espressione di $U((\epsilon))$ segue

$$i\frac{\epsilon}{\hbar}[L_z, X] = -\epsilon Y, \qquad i\frac{\epsilon}{\hbar}[L_z, Y] = \epsilon X \tag{11.92}$$

o

$$[X, L_z] = -i\hbar Y, \qquad [Y, L_z] = +i\hbar X \tag{11.93}$$

Se l'hamiltoniana è invariante per rotazioni

$$U^\dagger(R)H(X,Y;P_x,P_y)U(R) = H(X,Y;P_x,P_y) \tag{11.94}$$

segue

$$[L_z, H] = 0 \tag{11.95}$$

e quindi

$$\frac{d}{dt}\langle L_z\rangle = 0 \tag{11.96}$$

Dunque ogni esperimento e il suo ruotato daranno identici risultati se il sistema è invariante per rotazioni nel piano.

Abbiamo visto che (X,Y) e (P_x,P_y) si trasformano come vettori nel piano rispetto alla trasformazione unitaria $U(R)$ Ogni operatore della forma

$$\vec{V} = V_x\vec{i} + V_y\vec{j} \tag{11.97}$$

[2]Per ricavare le seguenti formule si fa uso della nota regola catena. Per esempio: $\partial/\partial\rho = \partial x/\partial\rho\cdot\partial/\partial x + \partial y/\partial\rho\cdot\partial/\partial y$

con la proprietà

$$U^\dagger(R)V_iU(R) = \sum_{j=1,2} R_{ij}V_j \tag{11.98}$$

con

$$R = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \tag{11.99}$$

sarà chiamato un **operatore vettoriale**.

11.5.1 Il problema agli autovalori per L_z

Il problema agli autovalori per L_z

$$L_z|\ell_z\rangle = \ell_z|\ell_z\rangle \tag{11.100}$$

si studia più facilmente nella base delle coordinate polari

$$-i\hbar\frac{\partial\psi_{\ell_z}(\rho,\theta)}{\partial\theta} = \ell_z\psi_{\ell_z}(\rho,\theta) \tag{11.101}$$

da cui

$$\psi_{\ell_z}(\rho,\theta) = R(\rho)e^{i\frac{\ell_z\theta}{\hbar}} \tag{11.102}$$

dove $R(\rho)$ è una funzione arbitraria normalizzabile nella base polare. Notiamo che in questa base

$$dxdy = \rho d\rho d\theta \tag{11.103}$$

e quindi dovremo avere

$$\int_0^\infty |R(\rho)|^2\rho d\rho < \infty \tag{11.104}$$

Notiamo che a differenza delle autofunzioni dell'impulso in cui gli autovalori dovevano essere reali per avere una funzione non divergente all'infinito, nel caso in esame gli estremi angolari sono finiti, $(0, 2\pi)$ e pertanto questo argomento non si applica. D'altra parte l'operatore L_z dovrà essere hermitiano sulle funzioni di tipo (11.102). Quindi la condizione da imporre è

$$\langle\psi_1|L_z|\psi_2\rangle^* = \langle\psi_2|L_z|\psi_1\rangle \tag{11.105}$$

Dunque dovremo avere

$$\begin{aligned}
&\langle\psi_1|L_z|\psi_2\rangle^* = \\
&= \int_0^\infty\int_0^{2\pi}\left(\psi_1^*(\rho,\theta)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi_2(\rho,\theta)\right)^*\rho d\rho d\theta = \\
&= \int_0^\infty\int_0^{2\pi}\psi_1(\rho,\theta)\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi_2^*(\rho,\theta)\rho d\rho d\theta = \\
&= \int_0^\infty\int_0^{2\pi}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\right)(\psi_2^*\psi_1)\rho d\rho d\theta - \int_0^\infty\int_0^{2\pi}\psi_2^*\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi_1\rho d\rho d\theta = \\
&= \langle\psi_2|L_z|\psi_1\rangle + i\hbar\int_0^\infty[\psi_2^*\psi_1]_0^{2\pi}\rho d\rho
\end{aligned} \tag{11.106}$$

Da cui

$$[\psi_2^*\psi_1]_0^{2\pi} = 0 \tag{11.107}$$

Questa condizione è soddisfatta se

$$\psi(\rho, 0) = \psi(\rho, 2\pi)e^{i\alpha} \tag{11.108}$$

con α indipendente dalla particolare funzione d'onda considerata. Usando la (11.102) segue

$$1 = e^{i\alpha + i\frac{2\pi\ell_z}{\hbar}} \tag{11.109}$$

o

$$\alpha + \frac{2\pi\ell_z}{\hbar} = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{11.110}$$

e infine

$$\frac{\ell_z}{\hbar} = -\frac{\alpha}{2\pi} + m \tag{11.111}$$

Ovviamente il fattore $\exp(i\alpha)$ può essere riassorbito nella normalizzazione e quindi

$$\psi_m(\rho, \theta) = R(\rho)e^{im\theta} \tag{11.112}$$

Conviene introdurre le funzioni

$$\Phi_m(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\theta} \tag{11.113}$$

con la normalizzazione

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\theta)\Phi_{m'}(\theta) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\theta} = \delta_{mm'} \tag{11.114}$$

e in termini delle quali

$$\psi_m(\rho, \theta) = R(\rho)\Phi_m(\theta) \tag{11.115}$$

Dunque L_z seleziona un sottospazio V_m dell'intero spazio di Hilbert. Questo spazio ha però dimensione infinita perché ogni vettore della forma $R(\rho)\Phi_m(\theta)$ appartiene a questo spazio, purché $R(\rho)$ sia normalizzabile. La degenerazione di questo spazio può essere rimossa se si trova un operatore che commuta con L_z e che sceglie una unica funzione $R(\rho)$ come autofunzione. Vedremo che per un problema invariante per rotazioni un tale operatore è l'hamiltoniana.

Esercizio: Data la funzione d'onda

$$\psi(\rho, \theta) = R(\rho)\cos^2\theta \tag{11.116}$$

con $R(\rho)$ arbitraria ma normalizzabile, dimostrare che le probabilità di trovare gli autovalori di L_z corrispondenti a $m = 0, 2, -2$ sono:

$$P(0) = \frac{2}{3}, \quad P(2) = \frac{1}{6}, \quad P(-2) = \frac{1}{6} \tag{11.117}$$

Dato che il problema è fattorizzato nella parte radiale e nella parte angolare si può considerare la sola parte angolare e decomporre la parte angolare sulla base degli autovalori di L_z

$$\psi(\theta) = \cos^2\theta = \langle\theta|\psi\rangle = \sum_m \langle\theta|m\rangle\langle m|\psi\rangle = \sum_m \Phi_m(\theta)\psi_m \tag{11.118}$$

con

$$\psi_m = \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\theta)\psi(\theta)d\theta = \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\theta)\cos^2\theta d\theta \tag{11.119}$$

Usando

$$\cos\theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta}) \tag{11.120}$$

segue subito

$$\psi_0 = \frac{1}{2}\sqrt{2\pi}, \quad \psi_2 = \frac{1}{4}\sqrt{2\pi}, \quad \psi_{-2} = \frac{1}{4}\sqrt{2\pi} \tag{11.121}$$

Il vettore di stato originale decomposto nella base degli autostati di L_z è dunque

$$|\psi\rangle \propto \sqrt{2\pi}\left(\frac{1}{4}|2\rangle + \frac{1}{2}|0\rangle + \frac{1}{4}|-2\rangle\right) \tag{11.122}$$

e normalizzando

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|-2\rangle \tag{11.123}$$

da cui si ottengono le probabilità desiderate. È da notare che il tutto si ottiene più semplicemente usando l'espressione di $\cos\theta$ in termini di esponenziali complessi nella funzione originale

$$\psi(\rho,\theta) = R(\rho)\left(\frac{1}{4}e^{+2i\theta} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}e^{-2i\theta}\right) \tag{11.124}$$

Questa fornisce immediatamente la decomposizione desiderata.

11.5.2 Problemi invarianti per rotazioni

Consideriamo adesso una particella nel piano che interagisca con un potenziale che dipenda solo dalla coordinata radiale

$$V(\rho) = V(\sqrt{x^2 + y^2}) \tag{11.125}$$

L'equazione di Schrödinger stazionaria in coordinate cartesiane sarà[3]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+V(\sqrt{x^2+y^2})\right)\psi_E(x,y)=E\psi(x,y) \tag{11.126}$$

Conviene evidentemente passare a coordinate polari. Usando le equazioni (11.85) si ricavano le relazioni

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \cos\theta\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{1}{\rho}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho}\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\end{aligned} \tag{11.127}$$

e con un po' di calcoli

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}=\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \tag{11.128}$$

Per cui si ha

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+V(\rho)\right)\psi_E(\rho,\theta)=E\psi_E(\rho,\theta) \tag{11.129}$$

Il problema è di tipo separabile in parte angolare e parte radiale. Ponendo

$$\psi_{E,m}(\rho,\theta)=R_{E,m}(\rho)\Phi_m(\theta) \tag{11.130}$$

e usando la (11.113)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{1}{\rho^2}m^2\right)+V(\rho)\right)R_{E,m}(\rho)=ER_{E,m}(\rho) \tag{11.131}$$

Evidentemente, cambiando il potenziale, solo la parte radiale della funzione d'onda viene modificata, mentre la parte angolare rimane la stessa. Possiamo anche mostrare come il problema si riduca al caso di una particella unidimensionale con potenziale modificato. Notiamo innanzitutto che la condizione di normalizzazione per la $R(\rho)$ coinvolge l'integrale

$$\int\rho d\rho|R(\rho)|^2 \tag{11.132}$$

Conviene dunque definire

$$R_{E,m}(\rho)=\frac{1}{\sqrt{\rho}}\chi_{E,m}(\rho) \tag{11.133}$$

[3]Qui useremo μ per indicare la massa per non confonderla con l'autovalore di L_z

in modo da avere una normalizzazione analoga al caso unidimensionale

$$\int \rho d\rho |R(\rho)|^2 = \int d\rho |\chi_{E,m}(\rho)|^2 \tag{11.134}$$

Si ha poi

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} R(\rho) = \frac{\partial}{\partial \rho}\left(-\frac{1}{2\sqrt{\rho^3}}\chi + \frac{1}{\sqrt{\rho}}\frac{\partial \chi}{\partial \rho}\right) = \frac{3}{4}\frac{1}{\sqrt{\rho^5}}\chi - \frac{1}{\sqrt{\rho^3}}\frac{\partial \chi}{\partial \rho} + \frac{1}{\sqrt{\rho}}\frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2} \tag{11.135}$$

e quindi l'equazione di Schrödinger diventa

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{m^2 - 1/4}{\rho^2}\right) + V(\rho)\right)\chi_{E,m}(\rho) = E\chi_{E,m}(\rho) \tag{11.136}$$

Vediamo che il problema così posto si presenta come un problema unidimensionale con le seguenti modifiche del potenziale. Innanzitutto dato che $\rho \geq 0$ e che si ha continuità della $R(\rho)$ in $\rho = 0$, segue

$$\chi(\rho = 0) = 0 \tag{11.137}$$

Questo, insieme con il fatto che la regione per $\rho < 0$ non è permessa, può essere interpretato come se ci fosse una barriera di potenziale infinita nell'origine. Inoltre per $\rho > 0$ il potenziale si modifica con l'aggiunta di un termine di potenziale centrifugo repulsivo

$$\mathcal{V}(\rho) = V(\rho) + \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2}\left(m^2 - \frac{1}{4}\right) \tag{11.138}$$

Infatti l'ultimo termine, a parte il fattore 1/4 che deriva da problemi di riordinamento e che comunque è trascurabile nel limite classico di grandi m, si interpreta come

$$\frac{L_z^2}{2\mu\rho^2} \tag{11.139}$$

Se si considera una particella in moto su una circonferenza nel piano, il suo momento angolare è dato da

$$L_z = p\rho = \mu v \rho = \mu\omega\rho^2 \tag{11.140}$$

e sostituendo

$$\frac{L_z^2}{2\mu\rho^2} = \frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2 \tag{11.141}$$

che è proprio il potenziale centrifugo.

11.6 Rotazioni in tre dimensioni

Procediamo come nel caso bidimensionale. La rotazione delle coordinate nel caso classico è definita tramite la relazione

$$x_i \to \bar{x}_i = \sum_{j=1,2,3} R_{ij} x_j \tag{11.142}$$

dove, dato che si deve avere

$$\sum_{i=1}^{3} x_i^2 = \sum_{i=1}^{3} \bar{x}_i^2 \tag{11.143}$$

segue

$$\sum_{j=1}^{3} R_{ij} R_{kj} = \delta_{ik} \tag{11.144}$$

o in termini di matrici 3×3:

$$RR^T = I \tag{11.145}$$

La trasformazione sui vettori di stato è definita in termini di un operatore unitario $U(R)$:

$$R: \quad |\psi\rangle \to U(R)|\psi\rangle \equiv |\psi_R\rangle \tag{11.146}$$

con la condizione

$$\langle\psi_R|X_i|\psi_R\rangle = \sum_{j=1}^{3} R_{ij} \langle\psi|X_j|\psi\rangle \tag{11.147}$$

che è equivalente a

$$U(R)|x_i\rangle = |\sum_{j=1}^{3} R_{ij} x_j\rangle \tag{11.148}$$

Le espressioni per i generatori infinitesimi risultano facilmente

$$\begin{aligned} U(R_x) &= I - i\frac{\epsilon}{\hbar} L_x, \qquad L_x = YP_z - ZP_y \\ U(R_y) &= I - i\frac{\epsilon}{\hbar} L_y, \qquad L_y = ZP_x - XP_z \\ U(R_z) &= I - i\frac{\epsilon}{\hbar} L_z, \qquad L_z = XP_y - YP_x \end{aligned} \tag{11.149}$$

Inoltre

$$\psi_R(x) = \psi(R^{-1}x) \tag{11.150}$$

dove in questo caso abbiamo indicato il vettore $\vec{x}$ con la notazione compatta matriciale

$$x = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{11.151}$$

Si verificano facilmente le relazioni

$$[L_i, X_j] = i\hbar \sum_{k=1}^{3} \epsilon_{ijk} X_k, \quad i,j,k = 1,2,3 \tag{11.152}$$

dove ϵ_{ijk} è il tensore di Ricci in tre dimensioni. Per esempio si ha

$$[XP_y - YP_x, X] = i\hbar Y \tag{11.153}$$

Dalla relazione

$$U^\dagger(R) X_i U(R) = \sum_{j=1}^{3} R_{ij} X_j \tag{11.154}$$

segue, per $\vec{\alpha}$ infinitesimo e

$$R_{ik} = \delta_{ik} + \sum_j c_{ik}^j \alpha_j \tag{11.155}$$

$$e^{i\frac{\vec{\alpha}\cdot\vec{L}}{\hbar}} X_i e^{-i\frac{\vec{\alpha}\cdot\vec{L}}{\hbar}} \approx X_i + \frac{i}{\hbar}\sum_j \alpha_j [L_j, X_i] = X_i + \sum_j c_{ik}^j \alpha_j X_k \tag{11.156}$$

e quindi

$$c_{ik}^j = \epsilon_{ijk} \tag{11.157}$$

e

$$R_{ij} = \delta_{ij} + \sum_k \epsilon_{ijk} \alpha_j \tag{11.158}$$

Più in generale un operatore $\vec{V}$ che soddisfa la (11.154) viene chiamato un **operatore vettoriale**. Segue anche che un operatore vettoriale soddisfa le regole di commutazione (11.152) con il momento angolare.

Si vede anche facilmente che[4]

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k, \quad i,j,k = 1,2,3 \tag{11.159}$$

Se inoltre si considera il quadrato del momento angolare

$$\vec{L}^{\,2} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \tag{11.160}$$

si trova che commuta con tutte le componenti del momento angolare. Per esempio:

$$\begin{aligned} &[\vec{L}^{\,2}, L_x] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_x] = [L_y^2 + L_z^2, L_x] = \\ = \;& L_y[L_y, L_x] + [L_y, L_x]L_y + L_z[L_z, L_x] + [L_z, L_x]L_z = 0 \end{aligned} \tag{11.161}$$

Quindi

$$[\vec{L}^{\,2}, L_i] = 0, \quad i = 1,2,3 \tag{11.162}$$

[4]Useremo indifferentemente gli indici x, y, z o $1, 2, 3$ per indicare le componenti di un vettore

Inoltre se il sistema è invariante per rotazioni l'hamiltoniana soddisfa

$$U^\dagger(R)HU(R) = H \Rightarrow [U(R), H] = 0 \Rightarrow [L_i, H] = 0 \tag{11.163}$$

e in particolare

$$[\vec{L}^2, H] = 0 \tag{11.164}$$

Poiché le tre componenti del momento angolare non commutano tra loro, non è possibile trovare una base in cui si diagonalizzano simultaneamente. Sarà però possibile trovare una base in cui sono diagonali $\vec{L}^2$ e una delle componenti del momento angolare, per esempio L_z. Inoltre se il sistema è invariante per rotazioni oltre ai due precedenti operatori si potrà diagonalizzare anche H.

11.6.1 Problema agli autovalori per $\vec{L}^2$ e L_z

Le proprietà algebriche dell'operatore di momento angolare permettono di trattare il problema della ricerca degli autovalori e autovettori di $\vec{L}^2$ e L_z in modo molto simile a quanto fatto per l'oscillatore armonico. Infatti la positività dell'hamiltoniana dell'oscillatore che ne permetteva la fattorizzazione ci permetterà in questo caso la fattorizzazione di $\vec{L}^2$ in operatori analoghi agli operatori di creazione e distruzione. Iniziamo definendo un operatore adimensionale

$$\vec{J} = \frac{1}{\hbar}\vec{L} \tag{11.165}$$

con regole di commutazione

$$[J_i, J_j] = i\epsilon_{ijk}J_k, \quad i, j, k = 1, 2, 3 \tag{11.166}$$

Scegliamo poi una base in cui $\vec{J}^2$ e J_z siano diagonali

$$\vec{J}^2|\lambda, m\rangle = \lambda|\lambda, m\rangle, \qquad J_z|\lambda, m\rangle = m|\lambda, m\rangle \tag{11.167}$$

In generale il problema potrà dipendere da altre osservabili commutanti con i due precedenti operatori e quindi lo stato sarà caratterizzato da un ulteriore set di indici α. D'altra parte valori distinti di α danno luogo a ortogonalità tra i corrispondenti stati e quindi possiamo considerare un valore fissato per questi indici. Pertanto potremo direttamente ignorarli e non inserirli nella notazione degli stati. In analogia all'oscillatore armonico introduciamo operatori di **innalzamento** e di **abbassamento** non hermitiani

$$J_\pm = J_x \pm iJ_y \tag{11.168}$$

tale che

$$J_\pm^\dagger = J_\mp \tag{11.169}$$

Notiamo che

$$[J_z, J_\pm] = [J_z, J_x \pm iJ_y] = iJ_y \pm J_x = \pm J_\pm \tag{11.170}$$

e inoltre

$$[J_+, J_-] = [J_x + iJ_y, J_x - iJ_y] = 2J_z \tag{11.171}$$

e

$$[\vec{J}^2, J_\pm] = 0 \tag{11.172}$$

Pertanto $J_\pm$ si comportano come operatori di creazione e distruzione degli autovalori di J_z, mentre lasciano invariati gli autovalori di $\vec{J}^2$. Infatti

$$J_z(J_\pm|\lambda, m\rangle) = (J_\pm J_z \pm J_\pm)|\lambda, m\rangle = J_\pm(m \pm 1)|\lambda, m\rangle \tag{11.173}$$

da cui

$$J_z(J_\pm|\lambda, m\rangle) = (m \pm 1)(J_\pm|\lambda, m\rangle) \tag{11.174}$$

Dunque $J_\pm|\lambda, m\rangle$ appartiene all'autovalore $m \pm 1$ di J_z. Mentre da

$$\vec{J}^2(J_\pm|\lambda, m\rangle) = J_\pm \vec{J}^2|\lambda, m\rangle = \lambda J_\pm|\lambda, m\rangle \tag{11.175}$$

segue che $J_\pm$ non cambia gli autovalori di $\vec{J}^2$. Dunque

$$J_\pm|\lambda, m\rangle \approx |\lambda, m \pm 1\rangle \tag{11.176}$$

Inoltre si hanno le seguenti relazioni

$$J_+J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y] = J_x^2 + J_y^2 + J_z = \vec{J}^2 - J_z^2 + J_z \tag{11.177}$$

e analogamente

$$J_-J_+ = J_+J_- - 2J_z = \vec{J}^2 - J_z^2 - J_z \tag{11.178}$$

Il quadro completo delle relazioni di interesse che abbiamo trovato è dunque

$$[\vec{J}^2, J_\pm] = 0, \quad [J_z, J_\pm] = \pm J_\pm, \quad [J_+, J_-] = 2J_z \tag{11.179}$$

$$J_+J_- = \vec{J}^2 - J_z^2 + J_z, \quad J_-J_+ = \vec{J}^2 - J_z^2 - J_z \tag{11.180}$$

$$J_+|\lambda, m\rangle = N_+|\lambda, m+1\rangle, \quad J_-|\lambda, m\rangle = N_-|\lambda, m-1\rangle \tag{11.181}$$

Vediamo che gli operatori in (11.180) sono diagonali nella base considerata e che i loro elementi di matrice sono

$$\begin{aligned} \langle\lambda, m|J_+J_-|\lambda, m\rangle &= (\lambda - m^2 + m) \\ \langle\lambda, m|J_-J_+|\lambda, m\rangle &= (\lambda - m^2 - m) \end{aligned} \tag{11.182}$$

D'altra parte si ha

$$\langle\lambda, m|J_+J_-|\lambda, m\rangle = \sum_{m'} \langle\lambda, m|J_+|\lambda, m'\rangle\langle\lambda, m'|J_-|\lambda, m\rangle = \sum_{m'} |\langle\lambda, m|J_+|\lambda, m'\rangle|^2 \geq 0 \tag{11.183}$$

con analoga condizione di positività per l'elemento di matrice di J_-J_+. Si trovano dunque le due condizioni

$$\begin{aligned} &1) \quad \lambda - m^2 - m \geq 0 \\ &2) \quad \lambda - m^2 + m \geq 0 \end{aligned} \tag{11.184}$$

La condizione 1), $m^2 + m - \lambda \leq 0$, è soddisfatta per m interno all'intervallo delle radici

$$m = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda} \tag{11.185}$$

mentre la 2), $m^2 + m - \lambda \leq 0$, è soddisfatta per m interno all'intervallo

$$m = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda} \tag{11.186}$$

Figura 11.4: *Le soluzioni delle condizioni 1) (pallini grigi) e 2) (pallini neri) del testo.*

Dato che λ è positivo si vede facilmente dalla Figura 11.4 che le due condizioni sono soddisfatte per m compreso nell'intervallo

$$\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda} \leq m \leq -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda} \tag{11.187}$$

Applichiamo adesso al vettore $|\lambda, m\rangle$ k volte l'operatore J_+. Avremo

$$J_+^k |\lambda, m\rangle \approx |\lambda, m + k\rangle \tag{11.188}$$

Ma dato che l'autovalore m è limitato superiormente da $-1/2 + \sqrt{1/4 + \lambda}$ dovrà esistere un valore massimo di m, diciamo j, tale che

$$J_+ |\lambda, j\rangle = 0 \tag{11.189}$$

In corrispondenza avremo

$$\langle \lambda, j | J_- J_+ | \lambda, j\rangle = \lambda - j^2 - j = 0 \tag{11.190}$$

da cui

$$\lambda = j(j + 1) \tag{11.191}$$

In modo del tutto simile si ha

$$J_-^k|\lambda, m\rangle \approx |\lambda, m-k\rangle \tag{11.192}$$

e dato che m è limitato inferiormente da $1/2 - \sqrt{1/4+\lambda}$ esisterà un $\bar{j}$ tale che

$$J_-|\lambda, \bar{j}\rangle = 0 \tag{11.193}$$

Da questa troviamo

$$\langle\lambda, \bar{j}|J_+J_-|\lambda, \bar{j}\rangle = \lambda - \bar{j}^2 + \bar{j} = 0 \tag{11.194}$$

Si ha dunque

$$\lambda = \bar{j}(\bar{j}-1) = j(j+1) \tag{11.195}$$

che ha due soluzioni

$$\bar{j} = -j, \quad \bar{j} = j+1 \tag{11.196}$$

Ma poiché $\bar{j} < j$ la soluzione corretta è $\bar{j} = -j$[5]. Dunque i possibili valori per m risultano

$$-j, -j+1, \cdots, j-1, j \tag{11.197}$$

Pertanto m può assumere

$$2j+1 \quad \text{valori} \tag{11.198}$$

e segue che

$$2j+1 \text{ intero } \Rightarrow \; j \text{ intero o semintero} \tag{11.199}$$

Dunque vediamo che l'autovalore di J_z può assumere sia valori interi che seminteri. Ci si può chiedere perché nel caso bidimensionale avevamo trovato solo valori interi. Questo è dovuto al fatto che in tal caso abbiamo quantizzato nello spazio delle configurazioni ed abbiamo richiesto che la funzione d'onda ritorni allo stesso valore dopo una rotazione di 2π. Per casi più generali in cui la funzione d'onda non è semplicemente una funzione a valori complessi, ma una funzione a valori vettoriali (basta pensare al campo elettromagnetico), la situazione è più complicata, perché nella rotazione non basta calcolare la funzione nel punto ruotato, ma essa stessa può subire una rotazione. In tal caso l'operatore di momento angolare si divide in due parti (vedi nel seguito), una parte di momento orbitale, che agisce sulle coordinate, e una parte che agisce invece sulle componenti della funzione d'onda (parte di spin. È solo sulla parte orbitale che è richiesta la condizione che la funzione ritorni in sé dopo 2π e quindi il momento orbitale potrà avere solo valori interi, mentre la parte di spin (o intrinseca) potrà avere anche valori seminteri.

Ritorniamo alle (11.182)

$$\langle\lambda, m|J_-J_+|\lambda, m\rangle = \lambda - m^2 - m = j(j+1) - m(m+1) \tag{11.200}$$

[5] Allo stesso risultato si sarebbe arrivati notando che da $\lambda = j(j+1)$ segue $1/4+\lambda = (j+1/2)^2$ da cui i due limiti nella (11.187) diventano $\pm j$

da cui

$$\sum_{m'} |\langle j, m'|J_+|j, m\rangle|^2 = j(j+1) - m(m+1) \tag{11.201}$$

Ma poiché $J_+|j, m\rangle \approx |j, m+1\rangle$ nella somma contribuisce solo $m' = m+1$ e quindi

$$|\langle j, m+1|J_+|j, m\rangle|^2 = j(j+1) - m(m+1) \tag{11.202}$$

e analogamente

$$|\langle j, m|J_-|j, m+1\rangle|^2 = j(j+1) - m(m+1) \tag{11.203}$$

In genere viene adottata una convenzione sulle fasi tale che gli elementi di matrice di J_x siano reali. Di conseguenza gli elementi di matrice di $J_\pm$ si prendono reali e

$$\begin{aligned} \langle j, m+1|J_+|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \\ \langle j, m-1|J_-|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \end{aligned} \tag{11.204}$$

Segue

$$J_\pm|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m \pm 1\rangle \tag{11.205}$$

Così come abbiamo fatto per l'oscillatore armonico si possono costruire tutti gli stati a partire, per esempio, dallo stato di peso più elevato, cioè lo stato con $m = j$. Si ha

$$J_-|j, j\rangle = \sqrt{2j}|j, j-1\rangle \tag{11.206}$$

da cui

$$J_-^2|j, j\rangle = \sqrt{2j}J_-|j, j-1\rangle = \sqrt{2j}\sqrt{2(2j-1)}|j, j-2\rangle \tag{11.207}$$

$$J_-^3|j, j\rangle = \sqrt{2j}\sqrt{2(2j-1)}J_-|j, j-2\rangle = \sqrt{2j \cdot 2(2j-1) \cdot 3(2j-2)}|j, j-3\rangle \tag{11.208}$$

Questo suggerisce

$$J_-^k|j, j\rangle = \sqrt{k!2j(2j-1)\cdots(2j-(k-1))}|j, j-k\rangle = \sqrt{\frac{k!(2j)!}{(2j-k)!}}|j, j-k\rangle \tag{11.209}$$

che si verifica immediatamente per induzione notando che

$$J_-|j, j-k\rangle = \sqrt{(k+1)(2j-k)}|j, j-k-1\rangle \tag{11.210}$$

Dunque, posto $k = j - m$ si ricava la relazione

$$|j, m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}}J_-^{j-m}|j, j\rangle \tag{11.211}$$

In modo del tutto analogo si potrebbe partire dal peso più basso $m = -j$ ottenendo

$$|j, -m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}}J_+^{j-m}|j, -j\rangle \tag{11.212}$$

Queste formule hanno la stessa utilità delle analoghe relazioni trovate per l'oscillatore armonico. Infatti a partire da queste è facile, nel caso del momento orbitale, trovare le autofunzioni nello spazio delle configurazioni.

11.6.2 Autofunzioni del momento angolare nella base delle coordinate

Per studiare il problema delle autofunzioni del momento angolare è conveniente passare a coordinate polari, così come abbiamo fatto nel caso bidimensionale. Usando le coordinate come illustrato in Figura 11.5 si ha

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\phi \\ y &= r \sin\theta \sin\phi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned} \tag{11.213}$$

e le relazioni inverse

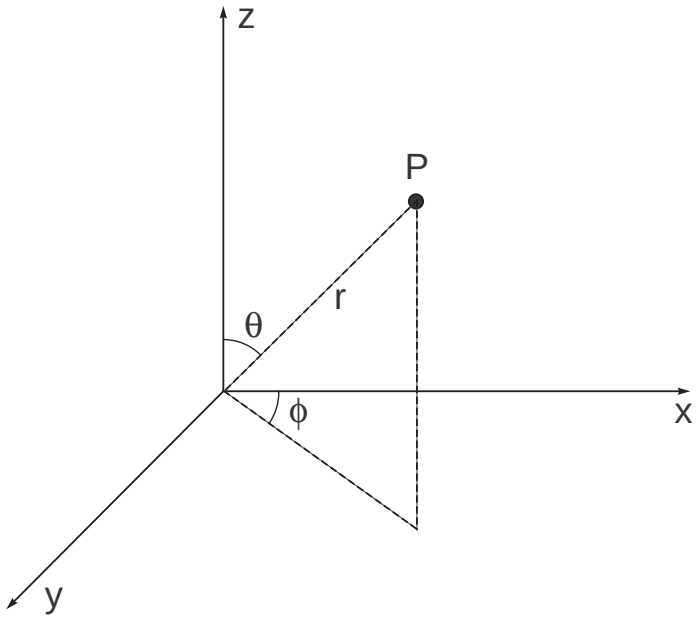


Figura 11.5: *Il sistema di coordinate polari usato nel testo.*

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \\ \phi &= \arctan \frac{y}{x} \end{aligned} \tag{11.214}$$

Da queste ultime si ricavano le espressioni per le derivate rispetto alle coordinate cartesiane espresse in coordinate polari

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
\frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}
\end{aligned} \tag{11.215}$$

Usando le (11.149) nello spazio delle coordinate ($P_i \to -i\hbar\partial/\partial x_i$) si trova

$$\begin{aligned}
J_x &= i\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
J_y &= -i\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
J_z &= -i\frac{\partial}{\partial\phi}
\end{aligned} \tag{11.216}$$

Con un ulteriore sforzo si può calcolare il quadrato del momento angolare:

$$\vec{J}^2 = -\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{11.217}$$

Osserviamo che gli operatori di momento angolare non dipendono dalla variabile radiale, ma solo dalle variabili angolari. Pertanto nel valutare le autofunzioni di J_z e di $\vec{J}^2$ potremo ignorare la variabile radiale. Scriveremo dunque le autofunzioni nella base delle coordinate come (indicando con ℓ invece che con j l'autovalore del momento orbitale)

$$\langle\vec{x}|\ell, m\rangle \approx \langle\theta,\phi|\ell, m\rangle = Y_{\ell m}(\theta,\phi) \tag{11.218}$$

Le funzioni $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ sono chiamate **armoniche sferiche**. Consideriamo allora l'autofunzione di peso massimo $Y_{\ell\ell}(\theta,\phi)$ che soddisferà

$$\vec{J}^2 Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = \ell(\ell+1)Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) \tag{11.219}$$

$$J_z Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = \ell Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) \tag{11.220}$$

Usando la (11.216) per J_z si ha immediatamente

$$Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = F_\ell(\theta)e^{i\ell\phi} \tag{11.221}$$

e inoltre, per definizione di peso massimo

$$J_+ Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = 0 \tag{11.222}$$

Notiamo anche che questa equazione, insieme a quella per J_z, è equivalente all'equazione agli autovalori per $\vec{J}^2$. Infatti da

$$\vec{J}^2 = J_z^2 + J_z + J_- J_+ \tag{11.223}$$

segue che $J_+ Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = 0$ e $J_z Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = \ell Y_{\ell\ell}(\theta,\phi)$ equivalgono a $\vec{J}^2 Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = \ell(\ell+1) Y_{\ell\ell}(\theta,\phi)$. Vediamo che, come nel caso dell'oscillatore armonico, si riesce a ricondurre una equazione differenziale del secondo ordine a una del primo ordine grazie alla possibilità di fattorizzare l'hamiltoniana per l'oscillatore e $\vec{J}^2$ per il momento angolare. Dalle espressioni per J_x e J_y si ha

$$J_\pm = \pm e^{\pm i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} \pm \frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{11.224}$$

Pertanto

$$0 = J_+ Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\ell}{\tan\theta}\right) Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) \tag{11.225}$$

Questa equazione può riscriversi come

$$\left(\frac{d}{d\theta} - \ell\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\right) F_\ell(\theta) = \cos\theta\left(\frac{d}{d\sin\theta} - \frac{\ell}{\sin\theta}\right) F_\ell(\theta) = 0 \tag{11.226}$$

da cui

$$\frac{dF_\ell(\theta)}{F_\ell(\theta)} = \ell\frac{d\sin\theta}{\sin\theta} \tag{11.227}$$

che integrata ha per soluzione

$$F_\ell(\theta) = c(\sin\theta)^\ell \tag{11.228}$$

Segue

$$Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = c(\sin\theta)^\ell e^{i\ell\phi} \tag{11.229}$$

La costante c si può determinare normalizzando la soluzione sull'angolo solido

$$1 = \int d\phi \sin\theta d\theta |Y_{\ell\ell}(\theta,\phi)|^2 = 2\pi|c|^2\int_{-1}^{+1}(\sin\theta)^{2\ell}d(\cos\theta) = 2\pi|c|^2\frac{2^{2\ell+1}(\ell!)^2}{(2\ell+1)!} \tag{11.230}$$

Pertanto

$$c = (-1)^\ell\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{\sqrt{(2\ell+1)!}}{2^\ell\ell!} \tag{11.231}$$

dove la fase è stata scelta in modo che la $Y_{\ell 0}(0,0)$ risulti reale e positiva.Una volta ricavata l'armonica sferica di peso massimo si possono ricavare le altre applicando l'operatore J_- Notiamo che in generale si ha

$$\begin{aligned} J_-\left[e^{im\phi}f(\theta)\right] &= -e^{i(m-1)\phi}\left[\frac{d}{d\theta} + m\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\right]f(\theta) = \\ &= -e^{i(m-1)\phi}(\sin\theta)^{-m}\frac{d}{d\theta}\left[(\sin\theta)^m f(\theta)\right] = \\ &= e^{i(m-1)\phi}(\sin\theta)^{1-m}\frac{d}{d\cos\theta}\left[(\sin\theta)^m f(\theta)\right] \end{aligned} \tag{11.232}$$

da cui

$$J_-^k \left[e^{im\phi} f(\theta) \right] = e^{i(m-k)\phi} (\sin\theta)^{k-m} \frac{d^k}{d(\cos\theta)^k} \left[(\sin\theta)^m f(\theta) \right] \tag{11.233}$$

Usando la (11.211) si ottiene

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(\ell+m)!}{(2\ell)!(\ell-m)!}} J_-^{\ell-m} Y_{\ell\ell}(\theta, \phi) \tag{11.234}$$

e infine

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = (-1)^\ell \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}} \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(\ell+m)!}{(2\ell)!(\ell-m)!}} e^{im\phi} (\sin\theta)^{-m} \frac{d^{\ell-m}}{d(\cos\theta)^{\ell-m}} (\sin\theta)^{2\ell} \tag{11.235}$$

L'espressione precedente vale per $m \geq 0$. Per autovalori negativi di J_z si definisce

$$Y_{\ell,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m (Y_{\ell m}(\theta, \phi))^* \tag{11.236}$$

Le armoniche sferiche sono chiaramente dei polinomi in $\cos\theta$ e una espressione alternativa è data in termini dei **polinomi associati di Legendre**, $P_\ell^m(\cos\theta)$

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} (-1)^m e^{im\phi} P_\ell^m(\cos\theta) \tag{11.237}$$

Diamo qui di seguito alcune proprietà dei polinomi di Legendre e delle armoniche sferiche.

- Polinomi di Legendre:

$$P_\ell(w) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dw^\ell} (w^2 - 1)^\ell \tag{11.238}$$

- Polinomi associati di Legendre:

$$P_\ell^m(w) = (1 - w^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}} P_\ell(w), \quad |m| = 0, 1, \cdots, \ell \tag{11.239}$$

- Proprietà dei polinomi di Legendre

$$\begin{aligned}
&P_\ell(1) = 1 \\
&P_\ell(-w) = (-1)^\ell P_\ell(w) \\
&(\ell+1)P_{\ell+1} - (2\ell+1)P_\ell + \ell P_{\ell-1} = 0 \\
&\int_{-1}^{+1} P_k^m(w) P_\ell^m(w) = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{k\ell} \\
&P_0 = 1, \quad P_1 = w, \quad P_2 = \frac{3}{2}w^2 - \frac{1}{2} \\
&P_3 = \frac{5}{2}w^3 - \frac{3}{2}w, \quad P_4 = \frac{35}{8}w^4 - \frac{15}{4}w^2 + \frac{3}{8}
\end{aligned} \tag{11.240}$$

- Ortogonalità delle armoniche sferiche

$$\int d\Omega Y^*_{\ell m}(\theta,\phi) Y_{\ell' m'}(\theta,\phi) = \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} \tag{11.241}$$

- Proprietà delle armoniche sferiche

$$Y_{\ell -m}(\theta,\phi) = (-1)^m Y^*_{\ell m}(\theta,\phi) \tag{11.242}$$

$$Y_{\ell m}(\pi-\theta,\phi+\pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta,\phi) \quad \text{(parità)} \tag{11.243}$$

$$Y_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{11.244}$$

$$Y_{1,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta,\phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi} \tag{11.245}$$

- Completezza

$$\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}(\theta',\phi') Y^*_{\ell m}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\phi-\phi') \equiv \delta(\Omega-\Omega') \tag{11.246}$$

11.6.3 Problemi invarianti per rotazioni

Consideriamo il caso di un potenziale centrale

$$H = \frac{1}{2\mu}|\vec{p}|^2 + V(r), \qquad r = |\vec{x}| \tag{11.247}$$

Ovviamente questa hamiltoniana classica è invariante per rotazioni, ma possiamo verificare facilmente che quantisticamente

$$[L_i, H] = 0 \tag{11.248}$$

come segue da

$$[L_i, |\vec{P}|^2] = [L_i, |\vec{X}|^2] = 0 \tag{11.249}$$

Pertanto potremo diagonalizzare simultaneamente $|\vec{L}|^2$, L_z e H. L'equazione di Schrödinger stazionaria è data da

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 + V(r)\right)\psi_E(\vec{x}) = E\psi_E(\vec{x}) \tag{11.250}$$

Per calcolare $\vec{\nabla}^2$ in coordinate polari conviene introdurre l'operatore

$$P_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) = -i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r \tag{11.251}$$

che ha la proprietà

$$[r, P_r] = i\hbar \tag{11.252}$$

Notiamo che P_r è un operatore hermitiano solo su funzioni d'onda tali che

$$\lim_{r\to 0} r\psi(r) = 0 \tag{11.253}$$

Infatti la condizione di hermiticità

$$\int d^3\vec{r}\psi^* P_r\psi = \int d^3\vec{r}(P_r\psi)^*\psi \tag{11.254}$$

richiede che

$$\begin{aligned}
0 &= -i\hbar\int d\Omega\int_0^\infty r^2 dr\left(\psi^*\frac{1}{r}\frac{d(r\psi)}{dr} + \frac{1}{r}\frac{d(r\psi^*)}{dr}\psi\right) = \\
&= -i\hbar\int d\Omega\int_0^\infty dr\left(r\psi^*\frac{d(r\psi)}{dr} + \frac{d(r\psi^*)}{dr}r\psi\right) = \\
&= -i\hbar\int d\Omega\int_0^\infty dr\frac{d}{dr}(|r\psi|^2) = -i\hbar\int d\Omega|r\psi|^2\Big|_0^\infty = \\
&= +i\hbar\int d\Omega(|r\psi|^2)_{r=0}
\end{aligned} \tag{11.255}$$

La normalizzabilità di ψ richiede che $r\psi(r)$ vada a zero per $r \to \infty$. Dunque P_r è hermitiano se e solo se la (11.253) è soddisfatta.

Per calcolare $|\vec{L}|^2$ possiamo usare la proprietà

$$L_i = \epsilon_{ijk}X_jP_k \tag{11.256}$$

dato che non ci sono ambiguità nell'ordine dei prodotti (le coordinate e gli impulsi compaiono sempre con indici diversi). Pertanto

$$|\vec{L}|^2 = \sum_{ijk\ell m}\epsilon_{ijk}X_jP_k\epsilon_{i\ell m}X_\ell P_m = \sum_{jk\ell m}(\delta_{j\ell}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{k\ell})X_jP_kX_\ell P_m \tag{11.257}$$

dove si è fatto uso di

$$\sum_i \epsilon_{ijk}\epsilon_{i\ell m} = (\delta_{j\ell}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{k\ell}) \tag{11.258}$$

Pertanto

$$\begin{aligned}
|\vec{L}|^2 &= \sum_{jk}(X_jP_kX_jP_k - X_jP_kX_kP_j) = \\
&= \sum_{jk}[X_j(X_jP_k - i\hbar\delta_{jk})P_k - X_j(X_kP_k - i\hbar\delta_{kk})P_j] = \\
&= |\vec{X}|^2|\vec{P}|^{,2} - i\hbar\vec{X}\cdot\vec{P} + 3i\hbar\vec{X}\cdot\vec{P} - \sum_{jk}X_j(P_jX_k + i\hbar\delta_{jk})P_k = \\
&= |\vec{X}|^2|\vec{P}|^{,2} - (\vec{X}\cdot\vec{P})^2 + i\hbar\vec{X}\cdot\vec{P}
\end{aligned} \tag{11.259}$$

Notiamo che si ha

$$\vec{X}\cdot\vec{P} = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right) = -i\hbar r\frac{\partial}{\partial r} \tag{11.260}$$

dove si è fatto uso delle equazioni (11.213) e (11.215). Segue dalla (11.251)

$$rP_r = -i\hbar r\frac{\partial}{\partial r} - i\hbar = \vec{X}\cdot\vec{P} - i\hbar \tag{11.261}$$

Si ottiene allora

$$\begin{aligned} |\vec{L}|^2 &= |\vec{X}|^2|\vec{P}|^{,2} - (\vec{X}\cdot\vec{P})((\vec{X}\cdot\vec{P}) - i\hbar) = |\vec{X}|^2|\vec{P}|^{,2} - (rP_r + i\hbar)rP_r = \\ &= |\vec{X}|^2|\vec{P}|^{,2} - r(rP_r - i\hbar)P_r - i\hbar rP_r = |\vec{X}|^2|\vec{P}|^{,2} - |\vec{X}|^2P_r^2 \end{aligned} \tag{11.262}$$

Dunque possiamo scrivere il quadrato dell'operatore d'impulso nella forma

$$|\vec{P}|^2 = P_r^2 + \frac{1}{|\vec{X}|^2}|\vec{L}|^2 \tag{11.263}$$

da cui

$$H = \frac{1}{2\mu}P_r^2 + \frac{1}{2\mu|\vec{X}|^2}|\vec{L}|^2 + V(r) \tag{11.264}$$

con

$$P_r^2 = -\hbar^2\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r = -\frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r \tag{11.265}$$

Con questa forma dell'hamiltoniana si effettua facilmente la separazione delle variabili angolari da quelle radiali. Ponendo

$$\psi_{E\ell m}(r,\theta,\phi) = Y_{\ell m}(\theta,\phi)\chi_{E\ell}(r) \tag{11.266}$$

si trova

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2(r\chi_{E,\ell}(r))}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right)\chi_{E\ell}(r) = E\chi_{E\ell}(r) \tag{11.267}$$

e introducendo

$$y_{E\ell}(r) = r\chi_{E\ell}(r) \tag{11.268}$$

segue

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2y_{E,\ell}(r)}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right)y_{E\ell}(r) = Ey_{E\ell}(r) \tag{11.269}$$

Dunque, come nel caso bidimensionale abbiamo riportato il problema ad un problema unidimensionale nella variabile radiale. Inoltre la funzione $y_{E\ell}(r)$ soddisfa l'equazione di Schrödinger unidimensionale con un potenziale modificato

$$V(r) \to V(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \tag{11.270}$$

Come vedremo in un momento il secondo termine corrisponde al potenziale centrifugo ed è un termine repulsivo (per $\ell \neq 0$). Notiamo anche che poichè l'hamiltoniana originaria era hermitiana anche l'espressione che abbiamo trovato in termini dell'impulso radiale deve soddisfare la stessa proprietà. Questo significa che sullo spazio delle soluzioni deve essere soddisfatta la (11.253), che in termini della $y_{E\ell}(r)$ significa

$$y_{E\ell}(0) = 0 \tag{11.271}$$

La $y_{E\ell}(r)$ prende il nome di **funzione radiale ridotta**. Quindi questa condizione al contorno, insieme al fatto che $r \geq 0$, implica che possiamo simulare completamente il caso unidimensionale prendendo una barriera infinita di potenziale a $r = 0$ e modificando il potenziale per $r > 0$ con il termine centrifugo. Per vedere che effettivamente il termine centrifugo corrisponde al potenziale centrifugo classico consideriamo una particella che si muove in un potenziale centrale stando su un piano. Introducendo coordinate polari su tale piano si ha

$$\vec{v}^{\,2} = \dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2 \tag{11.272}$$

e l'energia è data da

$$E = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}\mu r^2\dot{\phi}^2 + V(r) \tag{11.273}$$

In queste coordinate il momento angolare della particella è dato da

$$|\vec{L}| = \mu r^2\dot{\phi} \tag{11.274}$$

e quindi

$$E = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + V(r) + \frac{|\vec{L}|^2}{2\mu r^2} \tag{11.275}$$

Per precisare meglio le condizioni all'origine assumiamo che l'andamento della $y_{E\ell}$ sia del tipo

$$y_{E\ell}(r) \approx r^s \tag{11.276}$$

con $s > 0$. Assumiamo inoltre che all'origine $V(r)$ abbia al più una singolarità di tipo $1/r$. Allora il termine dominante nell'equazione è il potenziale centrifugo e potremo scrivere

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 y_{E,\ell}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}y_{E\ell}(r) = 0 \tag{11.277}$$

da cui

$$s(s-1) = \ell(\ell+1) \tag{11.278}$$

Questa equazione ha due soluzioni

$$s = \ell + 1, \quad s = -\ell \tag{11.279}$$

Pertanto la sola soluzione accettabile è

$$s = \ell + 1 \tag{11.280}$$

Vediamo anche che al crescere di ℓ, cioè del momento angolare, la funzione d'onda è sempre più schiacciata nell'origine, cioè la probabilità di trovare la particella nell'origine è sempre più piccola. Questo corrisponde al fatto classico che al crescere del momento angolare la particella sta più lontana dall'origine.

Consideriamo adesso l'andamento a $r \to \infty$. Se il potenziale non va a zero all'infinito diventa il termine dominante e quindi non possiamo dire niente in generale. Supponiamo invece che $rV(r) \to 0$ per $r \to \infty$, allora il termine dominante è il termine che contiene E:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 y_{E,\ell}(r)}{dr^2} = E y_{E\ell}(r) \tag{11.281}$$

La discussione è come nel caso unidimensionale

- $E > 0$. Si hanno soluzioni oscillanti.
- $E < 0$. Si deve scegliere la soluzione esponenzialmente decrescente che corrisponde quindi a uno stato legato. Il motivo per cui anche in questo caso la soluzione ha autovalori discreti dipende dal fatto che dovremo raccordare questa soluzione con la soluzione regolare nell'origine e questo non è generalmente possibile salvo per particolari valori dell'energia.

11.6.4 La particella libera in coordinate sferiche

Consideriamo la particella libera in coordinate sferiche. La funzione radiale ridotta obbedisce l'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 y_{E,\ell}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} y_{E\ell}(r) = E y_{E\ell}(r) \tag{11.282}$$

Introducendo la quantità

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \tag{11.283}$$

e la variabile adimensionale

$$\rho = kr \tag{11.284}$$

si ha

$$\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right) y_\ell = y_\ell \tag{11.285}$$

dove $y_\ell \equiv y_{E\ell}$. Il problema è simile a quello dell'oscillatore armonico salvo che abbiamo un potenziale $1/\rho^2$ invece che ρ^2. Definiamo quindi operatori analoghi agli operatori di creazione e distruzione

$$d_\ell = \frac{d}{d\rho} + \frac{\ell+1}{\rho} \tag{11.286}$$

e il suo aggiunto

$$d_\ell^\dagger = -\frac{d}{d\rho} + \frac{\ell+1}{\rho} \tag{11.287}$$

Si vede subito che l'equazione per y_ℓ può essere riscritta nella forma

$$d_\ell d_\ell^\dagger y_\ell = y_\ell \tag{11.288}$$

Moltiplicando entrambi i lati per $d_\ell^\dagger$ si ha

$$d_\ell^\dagger d_\ell (d_\ell^\dagger y_\ell) = (d_\ell^\dagger y_\ell) \tag{11.289}$$

D'altra parte si ha

$$d_\ell^\dagger d_\ell = d_{\ell+1} d_{\ell+1}^\dagger \tag{11.290}$$

Per cui

$$d_{\ell+1} d_{\ell+1}^\dagger (d_\ell^\dagger y_\ell) = (d_\ell^\dagger y_\ell) \tag{11.291}$$

Segue

$$d_\ell^\dagger y_\ell = c_\ell y_{\ell+1} \tag{11.292}$$

Pertanto partendo da y_0 possiamo generare le altre soluzioni con questi operatori di creazione del numero quantico ℓ. La nostra equazione per $\ell = 0$ è semplicemente

$$\frac{d^2}{d\rho^2} y_0 = -y_0 \tag{11.293}$$

che ha due soluzioni indipendenti

$$y_0^A = \sin\rho, \quad y_0^B = \cos\rho \tag{11.294}$$

Ovviamente noi siamo interessati a $\chi_\ell = y_\ell/\rho$ Si ha dunque

$$\rho\chi_{\ell+1} = d_\ell^\dagger(\rho\chi_\ell) = \left(-\frac{d}{d\rho} + \frac{\ell+1}{\rho}\right)(\rho\chi_\ell) \tag{11.295}$$

che può essere riscritta nella forma

$$\chi_{\ell+1} = \left(-\frac{d}{d\rho} + \frac{\ell}{\rho}\right)\chi_\ell = \rho^\ell \left(-\frac{d}{d\rho}\right)\frac{\chi_\ell}{\rho^\ell} \tag{11.296}$$

Pertanto

$$\frac{\chi_{\ell+1}}{\rho^{\ell+1}} = \left(-\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)\frac{\chi_\ell}{\rho^\ell} = \left(-\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^2 \frac{\chi_{\ell-1}}{\rho^{\ell-1}} \tag{11.297}$$

e iterando

$$\frac{\chi_{\ell+1}}{\rho^{\ell+1}} = \left(-\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^{\ell+1} \frac{\chi_0}{\rho^0} \tag{11.298}$$

Dunque l'espressione finale risulta

$$\chi_\ell = (-\rho)^\ell \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^\ell \chi_0 \tag{11.299}$$

Con le due possibilità

$$\chi_\ell^A = \frac{\sin\rho}{\rho}, \qquad \chi_\ell^B = \frac{-\cos\rho}{\rho} \tag{11.300}$$

si generano le funzioni

$$\chi_\ell^A \equiv j_\ell = (-\rho)^\ell \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^\ell \left(\frac{\sin\rho}{\rho}\right) \tag{11.301}$$

le **funzioni sferiche di Bessel di ordine** ℓ e

$$\chi_\ell^B \equiv n_\ell = (-\rho)^\ell \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^\ell \left(\frac{-\cos\rho}{\rho}\right) \tag{11.302}$$

le **funzioni sferiche di Neumann di ordine** ℓ. Si dimostra che per grandi ρ queste funzioni hanno i seguenti andamenti asintotici

$$\rho \to \infty : \quad j_\ell \to \frac{1}{\rho}\left(\sin\rho - \frac{\ell\pi}{2}\right) \tag{11.303}$$

$$\rho \to \infty : \quad n_\ell \to -\frac{1}{\rho}\left(\cos\rho - \frac{\ell\pi}{2}\right) \tag{11.304}$$

Nel limite $\rho \to 0$ si ha invece

$$\rho \to 0 : \quad j_\ell \to \frac{\rho^\ell}{(2\ell+1)!!} \tag{11.305}$$

$$\rho \to 0 : \quad n_\ell \to -\frac{(2\ell-1)!!}{\rho^{\ell+1}} \tag{11.306}$$

Dunque la soluzione di particella libera regolare all'origine è

$$\psi_{E\ell m}(r,\theta,\phi) = j_\ell(kr)Y_{\ell m}(\theta,\phi), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \tag{11.307}$$

Usando

$$\int_0^\infty j_\ell(kr)j_\ell(k'r)r^2 dr = \frac{\pi}{2k^2}\delta(k-k') \tag{11.308}$$

si ha

$$\int \psi^*_{E\ell m}(r,\theta,\phi)\psi_{E'\ell' m'}(r,\theta,\phi)r^2 dr d\Omega = \frac{\pi}{2k^2}\delta(k-k')\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} \tag{11.309}$$

Ovviamente questo stesso problema in coordinate cartesiane ha per soluzione

$$\psi_E(x,y,z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{x}}{\hbar}} \tag{11.310}$$

La differenza tra questi due tipi di soluzione è che nel caso precedente si diagonalizzano l'energia, il momento angolare e la sua proiezione lungo l'asse z, mentre nel secondo caso si diagonalizzano le tre componenti dell'impulso (questo assicura che anche l'energia è diagonale). Usando coordinate polari, l'onda piana si può scrivere

$$\psi_E(r\theta,\phi) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{ikr\cos\theta}, \quad k = \frac{|\vec{p}|}{\hbar} \tag{11.311}$$

Questa espressione si può espandere sulla base delle funzioni precedenti $\psi_{E\ell m}(r,\theta,\phi)$ con il risultato

$$e^{ikr\cos\theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell (2\ell+1) j_\ell(kr) P_\ell(cos\theta) \tag{11.312}$$

Come ovvio tutti i possibili momenti angolari contribuiscono a questa espressione.

Esercizio: Calcolare i livelli energetici per una buca di potenziale sferica: $V(\vec{x}) = -V_0$ per $r < a$ e $V(\vec{x}) = 0$ per $r \geq a$.

Capitolo 12

L'atomo di idrogeno

12.1 Moto relativo di due corpi

Abbiamo già trattato in Sezione 10.2, nel caso unidimensionale, il moto di due corpi soggetti a un potenziale che dipenda solo dalla distanza. Abbiamo visto che il problema è separabile facendo uso delle coordinate del centro di massa e relativa. L'argomento è identico nel caso tridimensionale, per cui partendo da

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2 + V(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) \tag{12.1}$$

effettuando il cambiamento di variabili

$$\vec{X} = \frac{m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2}{m_1 + m_2}, \quad \vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \tag{12.2}$$

si ottiene

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_X^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_x^2 + V(|\vec{x}|) \tag{12.3}$$

dove

$$M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{12.4}$$

sono la massa totale e la massa ridotta. Ponendo

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t) = \psi_{CM}(\vec{X})\psi(\vec{x})e^{-i\frac{E_T t}{\hbar}} \tag{12.5}$$

come abbiamo visto l'equazione di Schrödinger stazionaria si separa in

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_X^2\psi_{CM}(\vec{X}) = E_{CM}\psi_{CM}(\vec{X}) \tag{12.6}$$

e

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_x^2 + V(|\vec{x}|)\right)\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \tag{12.7}$$

con

$$E_T = E_{CM} + E \tag{12.8}$$

Mentre la prima equazione fornisce il moto libero del centro di massa e quindi di scarso interesse fisico, la seconda è identica a una equazione di Schrödinger per una particella singola di massa uguale alla massa ridotta μ e soggetta al potenziale $V(|\vec{x}|)$.

12.2 L'equazione d'onda per l'atomo di idrogeno

Nel caso di un atomo idrogenoide, cioè composto da un nucleo di carica $+Ze$ e da un elettrone di carica $-e$[1], il potenziale coulombiano è dato da

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{12.9}$$

Quindi l'equazione di Schrödinger per il moto radiale relativo sarà (vedi la (11.269))

$$\frac{d^2 y_\ell}{dr^2} - \left(\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2\mu Z e^2}{r\hbar^2} - \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right) y_\ell = 0 \tag{12.10}$$

Anche in questo caso è conveniente fare uso di variabili adimensionali. Introduciamo dunque

$$\rho = ar \tag{12.11}$$

con a avente le dimensioni dell'inverso di una lunghezza. Effettuando il cambiamento di variabile si ottiene

$$y_\ell'' - \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{2\mu Z e^2}{a\hbar^2}\frac{1}{\rho} + \frac{2\mu|E|}{a^2\hbar^2} \right) y_\ell = 0 \tag{12.12}$$

dove abbiamo preso $E < 0$ dato che si vuole considerare il problema degli stati legati. Si vede che conviene scegliere

$$a^2 = \frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \tag{12.13}$$

e in particolare si ha

$$\frac{2\mu Z e^2}{a\hbar^2} = e^2\sqrt{\frac{Z^2\mu}{2\hbar^2|E|}} \equiv \lambda e^2, \qquad \lambda = \sqrt{\frac{Z^2\mu}{2\hbar^2|E|}} \tag{12.14}$$

Notiamo che

$$\dim[a^2] = \frac{m \cdot E}{E^2 \cdot t^2} = \frac{m}{m\ell^2} = \ell^{-2} \tag{12.15}$$

[1] Con e indichiamo qui la carica del protone, uguale a quella dell'elettrone cambiata di segno, pari a $1.602 \times 10^{-19}\ C$

Dunque si trova

$$y_\ell'' - \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{\lambda e^2}{\rho} + \frac{1}{4}\right) y_\ell = 0 \tag{12.16}$$

Come fatto in altri casi studiamo l'andamento per grandi ρ. Avremo

$$\rho \to \infty : \qquad y_\ell'' - \frac{1}{4} y_\ell = 0 \tag{12.17}$$

La soluzione da scegliere per avere una soluzione normalizzabile è

$$y_\ell \to e^{-\frac{1}{2}\rho} \tag{12.18}$$

Ponendo

$$y_\ell = e^{-\frac{1}{2}\rho} v_\ell \tag{12.19}$$

si ha

$$\begin{aligned} y_\ell' &= -\frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2}\rho} v_\ell + e^{-\frac{1}{2}\rho} v_\ell' \\ y_\ell'' &= \frac{1}{4} e^{-\frac{1}{2}\rho} v_\ell - e^{-\frac{1}{2}\rho} v_\ell' + e^{-\frac{1}{2}\rho} v_\ell'' \end{aligned} \tag{12.20}$$

da cui

$$v_\ell'' - v_\ell' - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} v_\ell + \frac{\lambda e^2}{\rho} v_\ell = 0 \tag{12.21}$$

Come abbiamo visto la soluzione dell'equazione radiale ridotta ha un andamento di tipo $r^{\ell+1}$ nell'origine. Porremo dunque

$$v_\ell = \rho^{\ell+1} u_\ell \tag{12.22}$$

In questo modo abbiamo una funzione che ha un corretto comportamento sia nell'origine che all'infinito, se la u_ℓ è regolare nell'origine e non diverge esponenzialmente all'infinito. Si ha

$$\begin{aligned} v_\ell' &= (\ell+1)\rho^\ell u_\ell + \rho^{\ell+1} u_\ell' \\ v_\ell'' &= \ell(\ell+1)\rho^{\ell-1} u_\ell + 2(\ell+1)\rho^{\ell+1} u_\ell' + \rho^{\ell+1} u_\ell'' \end{aligned} \tag{12.23}$$

e sostituendo

$$\rho u_\ell'' + 2(\ell+1) u_\ell' - \rho u_\ell' - (\ell+1) u_\ell + \lambda e^2 u_\ell = 0 \tag{12.24}$$

A questo punto espandiamo la u_ℓ in una serie di potenze in ρ

$$u_\ell = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \tag{12.25}$$

Da

$$u'_\ell = \sum_{k=0}^{\infty} c_k k \rho^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} c_{k+1}(k+1)\rho^k$$
$$\rho u''_\ell = \sum_{k=0}^{\infty} k(k+1)c_{k+1}\rho^k \tag{12.26}$$

sostituendo nell'equazione per u_ℓ e comparando potenze uguali di ρ si trova

$$k(k+1)c_{k+1} + 2(\ell+1)(k+1)c_{k+1} - kc_k - (\ell+1)c_k + \lambda e^2 c_k = 0 \tag{12.27}$$

La relazione di ricorrenza per i coefficienti è dunque

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{\ell + k + 1 - \lambda e^2}{(k+1)(2\ell+2+k)} \tag{12.28}$$

Vediamo che nel limite di $k \to \infty$ si ha

$$k \to \infty : \qquad \frac{c_{k+1}}{c_k} \to \frac{1}{k} \tag{12.29}$$

Pertanto se la serie non si arrestasse si avrebbe $u_\ell \to e^\rho$, ma dato che u_ℓ non deve divergere esponenzialmente all'infinito segue che la serie si deve arrestare. La serie si arresta quando è soddisfatta la relazione

$$\lambda = \frac{1}{e^2}(\ell + k + 1) \tag{12.30}$$

da cui

$$e^2\sqrt{\frac{\mu Z^2}{2\hbar^2|E|}} = \ell + k + 1 \tag{12.31}$$

Si trova così la condizione di quantizzazione per l'energia

$$E = -|E| = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \tag{12.32}$$

dove si è posto

$$n = \ell + k + 1 = 1, 2, \cdots \tag{12.33}$$

Pertanto per n fissato i possibili valori di ℓ sono

$$\ell = n - k - 1 = n - 1, n - 2, \cdots, 1, 0, \tag{12.34}$$

Vediamo dunque che assegnato n l'energia non dipende da ℓ. La degenerazione si conta facilmente osservando per per ogni ℓ si hanno $2\ell + 1$ valori della proiezione del

momento angolare m e n possibili valori per ℓ (da 0 a $n-1$). Dunque il numero di stati con la stessa energia è dato da

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = 2\frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \tag{12.35}$$

L'energia si può esprimere come

$$E = -\frac{Z^2 R_y}{n^2} \tag{12.36}$$

dove

$$R_y = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \tag{12.37}$$

è la costante di Rydberg con le dimensioni di una energia.

Per assegnati valori di n e ℓ la serie per u_ℓ termina a

$$k = n - \ell - 1 \tag{12.38}$$

e le corrispondenti soluzioni sono i polinomi di Laguerre definiti come

$$L_p^q(\rho) = (-1)^q \frac{d^q}{d\rho^q}\left(e^\rho \frac{d^p}{d\rho^p} e^{-\rho}\rho^p\right) \tag{12.39}$$

Questi polinomi hanno grado $p-q$ e le autofunzioni per l'atomo di idrogeno risultano

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = N_{n\ell} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) Y_{\ell m}(\theta,\phi) \tag{12.40}$$

con

$$N_{n\ell} = \sqrt{\frac{a^3(n-\ell-1)!}{2n((n+\ell)!)^3}} \tag{12.41}$$

Una quantità molto conveniente da utilizzare è il cosi detto **raggio di Bohr** dato da

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \tag{12.42}$$

Infatti

$$\dim[a_0] = \frac{(E\cdot t)^2}{m\cdot E\cdot \ell} = \frac{Et^2}{m\ell} = \ell \tag{12.43}$$

La quantità a introdotta all'inizio diviene

$$a^2 = \frac{8\mu}{\hbar^2}\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = \frac{4Z^2}{n^2}\left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right)^2 = \frac{4Z^2}{n^2}\frac{1}{a_0^2} \tag{12.44}$$

e quindi

$$a = \frac{2Z}{n}\frac{1}{a_0} \tag{12.45}$$

La variabile adimensionale ρ risulta dunque

$$\rho = \frac{2Z}{n}\frac{r}{a_0} \tag{12.46}$$

È allora facile vedere che le prime autofunzioni dell'atomo di idrogeno ($Z = 1$) sono

$$\psi_{100}(r,\theta,\phi) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \tag{12.47}$$

$$\begin{aligned}
\psi_{200}(r,\theta,\phi) &= \left(\frac{1}{32\pi a_0^3}\right)^{1/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}} \\
\psi_{210}(r,\theta,\phi) &= \left(\frac{1}{32\pi a_0^3}\right)^{1/2}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta \\
\psi_{21\pm1}(r,\theta,\phi) &= \mp\left(\frac{1}{64\pi a_0^3}\right)^{1/2}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{\pm i\phi}
\end{aligned} \tag{12.48}$$

Il significato fisico di a_0 si può arguire considerando la funzione d'onda $\psi_{n,n-1,0}$, che risulta contenere un fattore ρ^{n-1} e un esponenziale $\exp(-\rho/2) = \exp(-r/(na_0))$. In questo caso la probabilità di trovare un elettrone in una buccia sferica di raggio r e spessore dr è data da

$$P(r)dr = \int r^2 d\Omega |\psi_{n,n-1,0}|^2 dr \approx r^{2n} e^{-2\frac{r}{na_0}} dr \tag{12.49}$$

Questa probabilità è massima quando

$$0 = \frac{d}{dr}\left(r^{2n}e^{-2\frac{r}{na_0}}\right) = 2nr^{2n-1}e^{-2\frac{r}{na_0}} - \frac{2}{na_0}r^{2n}e^{-2\frac{r}{na_0}} \tag{12.50}$$

cioè per

$$r = n^2 a_0 \tag{12.51}$$

Quindi le dimensioni dell'atomo crescono come n^2. Più in generale si può dimostrare che

$$\langle r\rangle_{n\ell m} = \frac{a_0}{2}(3n^2 - \ell(\ell+1)) \tag{12.52}$$

che è in accordo con la precedente stima per grandi n, dato che $\langle r\rangle_{n,n-1,0} = a_0(n^2 + n/2)$.

12.2.1 Stime numeriche

Vogliamo vedere adesso i valori numerici delle quantità di interesse per l'atomo di idrogeno. Consideriamo per cominciare le masse delle particelle espresse in eV (electron volts). Ricordiamo che un eV è l'energia acquistata da una particella con carica pari ad e per attraversare una differenza di potenziale di 1 $Volt$. Quindi

$$1\ eV = e \cdot 1 = 1.602 \times 10^{-19}\ J \tag{12.53}$$

Si ha ($1\ MeV = 10^6\ eV$)

$$\begin{aligned} &\text{elettrone}: \quad mc^2 = 0.511\ MeV\ (\approx 0.5) \\ &\text{protone}: \quad Mc^2 = 938.3\ MeV\ (\approx 1000) \\ &\text{rapporto delle masse}: \quad \frac{m}{M} = \frac{1}{1836}\ MeV\ (\approx 1/2000) \end{aligned} \tag{12.54}$$

Pertanto la massa ridotta è approssimativamente uguale alla massa dell'elettrone

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \approx m \tag{12.55}$$

Quindi nelle stime successive approssimeremo la massa ridotta con quella dell'elettrone. Consideriamo adesso il raggio di Bohr:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \tag{12.56}$$

Per il suo calcolo conviene introdurre delle quantità intermedie quali il prodotto $\hbar c$. Si ha

$$\hbar c = 3 \cdot 10^8\ \text{mt} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot 1.05 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{sec} = 3.15 \cdot 10^{-26}\ \text{J} \cdot \text{mt} \tag{12.57}$$

segue

$$\hbar c = \frac{3.15 \cdot 10^{-26}}{1.6 \cdot 10^{-13}}\ \text{MeV} \cdot \text{mt} = 197\ \text{MeV} \cdot \text{fermi} = 1973.3\ eV \cdot \text{Å}\ (\approx 2000) \tag{12.58}$$

dove 1 Å=10^{-8} cm. Per quanto concerne il valore della carica elettrica conviene introdurre la **costante di struttura fine**[2]

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.04} \quad (\approx 1/137) \tag{12.59}$$

Per stimare il raggio di Bohr si usa il trucco di moltiplicare e dividere per c^2

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar c}{mc^2}\left(\frac{\hbar c}{e^2}\right) = \frac{2000 \cdot 137}{0.5 \cdot 10^6} \approx 0.55\ \text{Å} \tag{12.60}$$

[2]È da osservare che l'espressione per la costante di struttura fine dipende dalle unità elettriche scelte. In generale essa è data da $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c)$ ed è adimensionale. In questo corso abbiamo scelto $\epsilon_0 = 1/4\pi$ in modo da avere il potenziale coulombiano nella forma più semplice $V \approx e^2/r$

I livelli energetici sono determinati dalla costante di Rydberg data in equazione (12.37)

$$R_y = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{mc^2}{2}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 = \frac{0.25 \cdot 10^6}{137^2} = 13.3\ eV \quad \text{più accurato } 13.6 \tag{12.61}$$

Quindi i livelli energetici sono

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2}\ eV \tag{12.62}$$

Ci sono altre due importanti lunghezze associate al raggio di Bohr, la lunghezza d'onda Compton dell'elettrone

$$\lambda_e = \frac{\hbar}{mc} = \frac{\hbar^2}{me^2}\frac{e^2}{\hbar c} = a_0\alpha \tag{12.63}$$

e il raggio classico dell'elettrone

$$r_e = \frac{e^2}{mc^2} = \frac{\hbar}{mc}\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha\lambda_e = \alpha^2 a_0 \tag{12.64}$$

Per terminare, esiste un modo molto semplice per ricordare la costante di Rydberg o, se vogliamo, l'energia dello stato fondamentale. Classicamente un elettrone è in equilibrio sull'orbita se

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r} \tag{12.65}$$

da cui

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}mv^2 \tag{12.66}$$

Possiamo scrivere

$$E = -\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{1}{2}mc^2\left(\frac{v}{c}\right)^2 \tag{12.67}$$

Se assumiamo che il rapporto v/c sia dato da

$$\frac{v}{c} = \frac{\alpha}{n} \tag{12.68}$$

si ottiene

$$E = -\frac{1}{2}mc^2\frac{1}{n^2}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \tag{12.69}$$

Se si sfrutta la quantizzazione del momento angolare si ottiene, per traiettorie circolari

$$mvr = n\hbar \tag{12.70}$$

e moltiplicando per c

$$mc^2\frac{v}{c}r = n\hbar c \ \Rightarrow\ r = \frac{n^2}{\alpha}\frac{\hbar}{mc} = \frac{n^2}{\alpha}\lambda_e = a_0 n^2 \tag{12.71}$$

in accordo con la stima (12.51).

Capitolo 13

L'approssimazione WKB

L'approssimazione WKB[1] consiste in una espansione della soluzione dell'equazione di Schrödinger stazionaria attorno alla soluzione classica. L'idea viene dall'analogia con l'ottica geometrica che puo' essere pensata come approssimazione dell'ottica ondulatoria nel limite di piccole lunghezze d'onda $\lambda \to 0$. In meccanica quantistica il limite classico e' evidentemente dato dal limite $\hbar \to 0$, ma questo limite corrisponde al precedente se ricordiamo la relazione di De Broglie tra lunghezza d'onda ed impulso

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \tag{13.1}$$

Come vediamo $\lambda \to 0$ implica $\hbar \to 0$ e viceversa, eccetto per impulso vicino a zero. Vedremo infatti che questa e' proprio la condizione che deve essere soddisfatta per la validita' dell'approssimazione WKB, cioe' impulso non piccolo.

Nel seguito considereremo il caso di una singola particella in una dimensione. L'equazione di Schrodinger unidimensionale sara' dunque

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + (V(x) - E)\psi(x) \tag{13.2}$$

Effettuiamo la seguente sostituzione

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} \tag{13.3}$$

del tutto generale purche' la funzione $\sigma(x)$ sia complessa. Sostituendo nell'equazione (13.2) si trova

$$-i\frac{\hbar}{2m}\sigma''(x) + \frac{1}{2m}(\sigma'(x))^2 + (V(x) - E) = 0 \tag{13.4}$$

[1] Questa sigla fa riferimento ai nomi degli autori, G. Wentzel, H.A. Kramers e L. Brillouin che, in un lavoro del 1926, introdussero questa approssimazione

L'approssimazione WKB consiste nell'espandere la $\sigma(x)$ in una serie di potenze in $\hbar$. Qui limiteremo questa espansione al solo primo ordine

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)\sigma_1 + \cdots \tag{13.5}$$

Si trova dunque (allo stesso ordine di approssimazione)

$$-i\frac{\hbar}{2m}\sigma_0''(x) - i\frac{\hbar}{m}\sigma_0'(x)\sigma_1'(x) + \frac{1}{2m}(\sigma_0'(x))^2 + (V(x) - E) = 0 \tag{13.6}$$

Se ci limitiamo all'ordine zero si ha

$$\frac{1}{2m}(\sigma_0'(x))^2 + (V(x) - E) = 0 \tag{13.7}$$

da cui

$$\sigma_0'(x) = \pm\sqrt{2m(E - V(x))} \tag{13.8}$$

Il secondo membro di questa equazione non e' altro che l'impulso classico nella regione in cui $E > V(x)$

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} \tag{13.9}$$

Siamo ora in grado di discutere i limiti di questa approssimazione. Dall'equazione (13.4) vediamo che la possibilita' di trascurare i termini in $\hbar$si ha quando

$$|\hbar\sigma''| \ll \sigma'^2 \tag{13.10}$$

vale a dire

$$1 \gg \left|\hbar\frac{\sigma''}{\sigma'^2}\right| = \left|\hbar\frac{d}{dx}\frac{1}{\sigma'}\right| \approx \left|\hbar\frac{d}{dx}\frac{1}{p(x)}\right| = \left|\hbar\frac{p'}{p^2}\right| = \left|m\hbar\frac{V'}{p^3}\right| \tag{13.11}$$

Pertanto l'approssimazione perde di significato quando $p \approx 0$, come discusso in precedenza.

Al primo ordine in $\hbar$, si ha dalla (13.6)

$$\sigma_1' = -\frac{1}{2}\frac{\sigma_0''}{\sigma_0'} = -\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\log|\sigma_0'| = \frac{d}{dx}\log\frac{1}{\sqrt{|\sigma_0'|}} \tag{13.12}$$

da cui

$$\sigma_1(x) = \log\frac{1}{\sqrt{|\sigma_0'|}} + \text{cost.} \tag{13.13}$$

Dunque le funzioni d'onda WKB calcolate sino al primo ordine in $\hbar$ risultano

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\left[\pm\int p(x)dx - i\hbar\log\frac{1}{\sqrt{|p(x)|}}\right]} \tag{13.14}$$

Pertanto la soluzione generale risulta

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar}\int p(x)dx} + \frac{C_2}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{i}{\hbar}\int p(x)dx} \tag{13.15}$$

Da questa espressione vediamo che la probabilita' di trovare la particella nell'intervallo $(x, x + dx)$ e' proporzionale a $1/p(x)$. Intuitivamente questo risultato segue dall'osservare che se una particella ha impulso grande, il tempo di permanenza nell'intervallo spaziale sara' piccolo e quindi anche la probabilita' di trovare la particella in quell'intervallo sara' piccola.

Notiamo anche che la funzione d'onda (13.15) ha senso anche nelle regioni spaziali proibite classicamente, cioe' quelle per cui $E < V(x)$. In queste condizioni l'impulso diventa immaginario puro e le due soluzioni sono entrambe proporzionale ad esponenziali reali. Una delle due soluzioni e' crescente mentre l'altra e' decrescente. Quella crescente all'infinito e' da rigettare e quindi la funzione d'onda nella regione classicamente proibita sara' del tipo

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int |p(x)|dx} \tag{13.16}$$

Chiaramente l'approssimazione WKB viene a cadere proprio alla transizione tra zona classicamente permessa e zona classicamente vietata. Cioe' nell'intorno dei turning points, definiti da $E = V(x)$ e per i quali $p(x) = 0$. Dunque nasce il

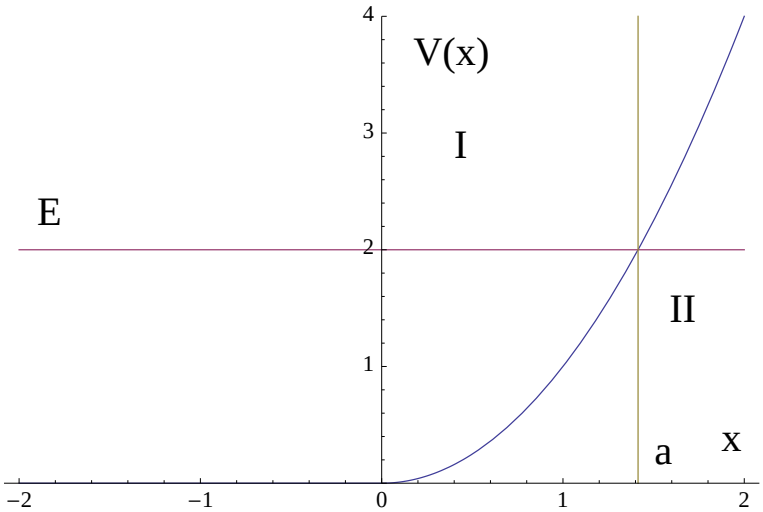


Figura 13.1: *In figura viene mostrato il punto di inversione $x = a$, cioe' il punto in cui l'energia potenziale e' identica ad E, V(x)=E. A sinistra di questo punto ($x < a$) e' la regione classicamente permessa, mentre a destra ($x > a$) e' la regione proibita.*

problema di connettere le soluzioni nel passaggio da una regione all'altra. Tanto per fissare le idee consideriamo la situazione rappresentata in Fig. 13.1. Nella regione I, $E > V(x)$ e la soluzione sara' del tipo (13.15). Mentre nella regione II la soluzione sarà del tipo (13.16).

Il procedimento generale per raccordare queste due soluzioni e' abbastanza complesso, quindi noi ci limiteremo ad accennarlo e daremo poi la soluzione senza dimostrazione. Quello che si deve fare e' di trovare una soluzione dell'equazione di Schrödinger in vicinanza del turning point, $x = a$, tramite uno sviluppo in serie a del potenziale attorno a quel punto. Questa espansione deve essere tale da valere sino a valori di x tali che WKB risulti una buona approssimazione in entrambe le regioni. Confrontando poi la soluzione dell'equazione di Schrödinger con le soluzioni WKB nelle due regioni attorno ad $x = a$, si trovano le condizioni desiderate. Il risultato di questo calcolo e' il seguente:

$$\begin{aligned}
&\text{Regione proibita } x < a \quad \rightarrow \quad \text{Regione permessa } x > a \\
&\frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p(x')|dx'} \quad \rightarrow \quad \frac{2}{\sqrt{|p(x)|}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x')|dx' - \frac{\pi}{4}\right) \qquad (13.17) \\
&\text{Regione proibita } x > a \quad \rightarrow \quad \text{Regione permessa } x < a \\
&\frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x')|dx'} \quad \rightarrow \quad \frac{2}{\sqrt{|p(x)|}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p(x')|dx' - \frac{\pi}{4}\right) \qquad (13.18)
\end{aligned}$$

Queste formule vanno intese nel seguente senso. Se noi conosciamo la funzione WKB nella regione proibita, questa si estende alla funzione WKB nella regione permessa seguendo il senso della freccia. Notiamo la differenza delle regioni di integrazione a seconda che il potenziale decresca nell'intorno del turning point (prima caso), oppure diminuisca.

Occorre anche considerare il caso in cui si abbia una barriera di potenziale finita, come per esempio il caso di scattering. In queste condizioni la zona proibita ha una larghezza finita e al suo interno si possono avere sia soluzioni esponenzialmente decrescenti che esponenzialmente crescenti. Nel caso particolare di soluzioni crescenti si hanno le seguenti formule di raccordo

$$\begin{aligned}
&\text{Regione permessa } x > a \quad \rightarrow \quad \text{Regione proibita } x < a \\
&\frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar}\int_a^x |p(x')|dx' + i\frac{\pi}{4}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p(x')|dx'} \qquad (13.19) \\
&\text{Regione permessa } x < a \quad \rightarrow \quad \text{Regione proibita } x > a \\
&\frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar}\int_x^a |p(x')|dx' + i\frac{\pi}{4}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x')|dx'} \qquad (13.20)
\end{aligned}$$

Anche in questo caso le condizioni di raccordo vanno lette come quelle precedenti.

13.1 Condizioni di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld

Come semplice applicazione del metodo WKB vogliamo mostrare come si possa ottenere la regola di quantizzazione di Bohr e Sommerfeld, introdotta da questi due autori prima della ormulazione della meccanica quantistica, cioe' nell'ambito della cosi detta old quantum mechanics. Questa regola permette di calcolare le energie di stato legato in varie situazioni, per esempio nel caso delle orbite ellittiche dell'atomo di idrogeno.

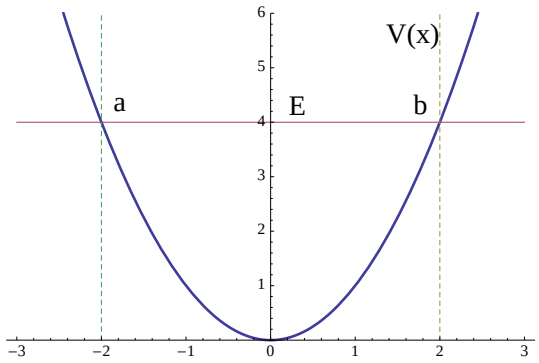


Figura 13.2: *In figura e' mostrato un potenziale che da' luogo a stati legati. I turning points in corrispondenza all'energia E sono indicati con a e b.*

In Figura 13.2 e' riportato un potenziale unidimensionale che puo' dar luogo a stati legati. Si puo' utilizzare WKB per valutare le energie quantizzate. L'approssimazione WKB e' un esponenziale decrescente sia per $x < a$ che per $x > b$. Segue allora dalle condizioni di raccordo (13.17) e (13.18), che nella re gione permessa si hanno due espressioni diverse per la WKB e che queste due espressioni devono coincidere. Si ottiene dunque la condizione

$$C \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x')dx' - \frac{\pi}{4}\right) - C' \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p(x')dx' - \frac{\pi}{4}\right) = 0 \tag{13.21}$$

con le due costanti C e C' uguali in modulo. Dato che le funzioni d'onda di stato legato si possono prendere reali nel caso unidimensionali segue che C E C' differiscono al piu' nel segno. Dunque si ha una relazione del tipo

$$\cos A \pm \cos B = 0 \tag{13.22}$$

Questa e' soddisfatta per

$$A \pm B = n\pi \tag{13.23}$$

ma con il segno $-$ la parte sinistra dipenderebbe da x, mentre la parte destra non ci dipende. Dunque occrre scegliere il $+$. Pertanto

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x')dx' - \frac{\pi}{2} = n\pi \rightarrow \int_a^b p(x')dx' = (n + \frac{1}{2})\pi\hbar \tag{13.24}$$

Se si considera un moto periodico, l'integrale precedente e' fatto su mezzo periodo. Se lo facciamo su un periodo completo possiamo scrivere

$$\oint p(x)dx = 2\pi(n + \frac{1}{2})\hbar \tag{13.25}$$

Si potrebbe inoltre mostrare che questa regola vale per qualunque coppia di variabili canonicamente coniugate x e p. Se consideriamo il moto radiale di un atomo di idrogeno e x la variabile radiale e p l'impulso radiale. L'integrale a primo membro da

$$2\pi M = 2\pi(n + \frac{1}{2})\hbar \rightarrow M = (n + \frac{1}{2})\hbar \rightarrow n\hbar \tag{13.26}$$

Dove l'ultimo passaggio e' fatto nel limite di grandi n, cioe' nel limite classico. Questa e' proprio la regola di quantizzazione di Bohr. Si puo' mostrare che questa regola é esatta per l'oscillatore armonico, prendento come variabile x il tempo e quindi come impulso coniugato l'energia. Segue

$$ET = 2\pi(n + \frac{1}{2})\hbar \rightarrow E = \frac{2\pi}{\nu}(n + \frac{1}{2})\hbar \tag{13.27}$$

dove $T = 1/\nu$ e' il periodo. E dunque

$$E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \tag{13.28}$$

13.2 Il decadimento α

Consideriamo il problema della trasmissione attraverso una barriera di potenziale. Questo e' un problema che si presenta, ad esempio, nel decadimento di una particella α in un nucleo. Schematizzeremo il problema assumendo il nucleo descritto da un potenziale centrale e considereremo il caso di momento angolare nullo. Il potenziale nucleare viene allora descritto come in Figura 13.3. La particella α e' confinata nella regione I e vogliamo la probabilita' perche' la particella venga emessa dal nucleo. Assumeremo inoltre che l'energia E posseduta dalla particella α non sia troppo vicina al massimo del potenziale. Infatti in questo caso i punti a e b sarebbero troppo vicini e l'analisi delle condizioni di raccordo diventa assai piu' complicata. Assumeremo allora che la particella emessa (dunque nella regione III) venga descritta da un'onda piana che si muove verso destra

$$\psi_{III}(x) = \frac{T}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar}\int_b^x |p(x')|dx' + i\frac{\pi}{4}} \tag{13.29}$$

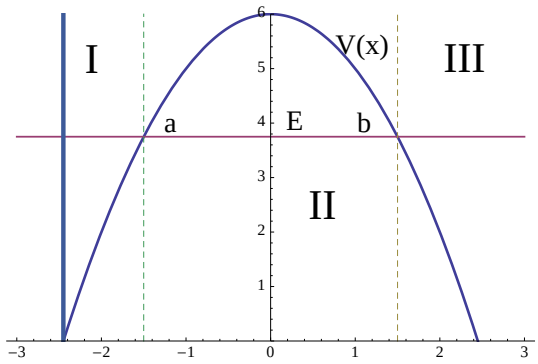


Figura 13.3: *La figura mostra una barriera di potenziale. I turning points in corrispondenza all'energia E sono indicati con a e b.*

Qui T e' il coefficiente di trasmissione da determinarsi. In accordo alla (13.19) la funzione WKB nella regione proibita e' crescente e si ha

$$\psi_{III}(x) \to \psi_{II} \frac{T}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{1}{\hbar}\int_x^b |p(x')|dx'} = \frac{T}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{1}{\hbar}\int_a^b |p(x')|dx'} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x')|dx'} \tag{13.30}$$

L'esponenziale decrescente e' a sua volta connesso con la funzione ψ_I nella regione I, tramite la (13.18)

$$\psi_I(x) = T e^{\frac{1}{\hbar}\int_a^b |p(x')|dx'} \frac{2}{\sqrt{|p(x)|}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x')dx' + \frac{\pi}{4}\right) \tag{13.31}$$

Se assumiamo che la particella α sia descritta da un'onda stazionaria, sovrapposizione di due esponenziali immaginari WKB e che questa sia di ampiezza uno, segue che l'esponenziale crescente nella precedente equazione deve essere compensato da T. Pertanto il coefficiente di trasmissione attraverso la barriera e' dato da

$$T = e^{-\frac{1}{\hbar}\int_a^b |p(x')|dx'} \tag{13.32}$$

Come sappiamo, se il potenziale va a zero all'infinito la velocita' delle onde trasmessa e incidente sono uguali e pertanto il rapporto tra i flussi e' dato da

$$\frac{i_{\text{tr}}}{i_{\text{inc}}} = |T|^2 \tag{13.33}$$

Notiamo che nella nostra approssimazione per ψ_I stiamo di fatto assumendo che il flusso incidente e quello riflesso siano uguali. Questo e' chiaramente consistente se e solo se il flusso trasmesso e' molto piccolo, cioe'

$$|T|^2 \ll 1 \tag{13.34}$$

Questa condizione e' soddisfatta in particolare se i punti a e b sono ben separati.

Capitolo 14

Teoria delle perturbazioni nel caso stazionario

14.1 La teoria perturbativa nel caso non degenere

In generale l'equazione di Schrödinger è di difficile soluzione e occorre ricorrere a metodi approssimati, di cui abbiamo visto un esempio nel capitolo precedente. Il caso tipico che considereremo in questo capitolo è quello di una hamiltoniana della forma

$$H = H_0 + H_1 \tag{14.1}$$

con H_0 e H_1 indipendenti dal tempo e dove si suppone di saper risolvere esattamente il problema agli autovalori per H_0 e in qualche senso, da precisare ulteriormente dato che si tratta di operatori, H_1 è piccolo rispetto a H_0. L'idea è di effettuare uno sviluppo in serie degli elementi di matrice di H_1. A questo scopo, per tenere traccia delle potenze è conveniente introdurre un parametro λ e scrivere

$$H = H_0 + \lambda H_1 \tag{14.2}$$

Le potenze di λ ci diranno quale ordine stiamo considerando nello sviluppo e alla fine porremo $\lambda = 1$. Supponiamo allora di saper risolvere il problema agli autovalori per H_0

$$H_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle \tag{14.3}$$

e inoltre che il livello E_n^0 considerato non sia degenere. Il problema agli autovalori per H sarà

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{14.4}$$

con

$$\lim_{\lambda\to 0} E_n = E_n^0 \tag{14.5}$$

Sviluppiamo la autofunzione di H in serie di λ rispetto a una autofunzione di H_0 fissata, diciamo $|n^0\rangle$, e lo stesso per il corrispondente autovalore. Avremo

$$|n\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |n^i\rangle \tag{14.6}$$

e

$$E_n = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^i \tag{14.7}$$

Pertanto l'equazione agli autovalori per H diviene

$$(H_0 + \lambda H_1) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |n^i\rangle = \sum_{i,j=0}^{\infty} \lambda^{i+j} E_n^i |n^j\rangle \tag{14.8}$$

D'altra parte vale l'identità

$$\sum_{i,j=0}^{\infty} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{p} \tag{14.9}$$

con $p = i + j$ come si può vedere da Figura 14.1. Si trova dunque

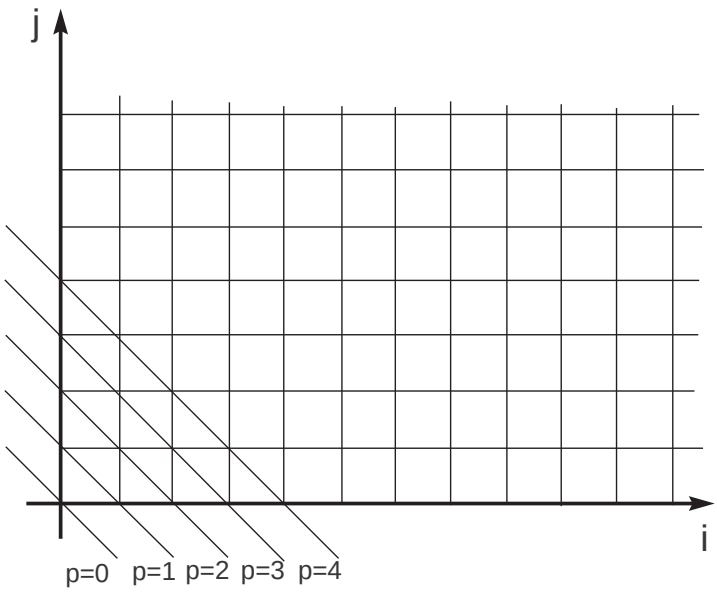


Figura 14.1: *Illustrazione del cambiamento di variabili nella doppia somma effettuata nel testo.*

$$\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i H_0 |n^i\rangle + \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^{i+1} H_1 |n^i\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \sum_{j=0}^{p} E_n^{p-j} |n^j\rangle \tag{14.10}$$

Ponendo a zero i coefficienti di uguali potenze di λ si ha per il termine costante

$$H_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle \tag{14.11}$$

e per gli altri termini

$$H_0|n^i\rangle + H_1|n^{i-1}\rangle = \sum_{j=0}^{i} E_n^{i-j}|n^j\rangle, \quad i \neq 0 \tag{14.12}$$

La prima equazione conferma che $|n^0\rangle$ è l'autostato imperturbato di H_0. Ovviamente questa identificazione è lecita solo nel caso non degenere, altrimenti $|n^0\rangle$ potrebbe essere una arbitraria combinazione lineare degli autostati di H_0 appartenenti all'autovalore E_n^0 (vedi in seguito). Consideriamo il primo ordine nelle equazioni precedenti

$$H_0|n^1\rangle + H_1|n^0\rangle = E_n^1|n^0\rangle + E_n^0|n^1\rangle \tag{14.13}$$

Se moltiplichiamo entrambi i membri di questa equazione per $\langle n^0|$ si trova

$$\langle n^0|H_0|n^1\rangle + \langle n^0|H_1|n^0\rangle = E_n^1 + E_n^0\langle n^0|n^1\rangle \tag{14.14}$$

da cui

$$E_n^1 = \langle n^0|H_1|n^0\rangle \tag{14.15}$$

Se invece moltiplichiamo per $\langle m^0|$ con $m \neq n$ si trova

$$\langle m^0|H_0|n^1\rangle + \langle m^0|H_1|n^0\rangle = E_n^0\langle m^0|n^1\rangle \tag{14.16}$$

da cui

$$\langle m^0|n^1\rangle = \frac{\langle m^0|H_1|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}, \quad m \neq n \tag{14.17}$$

I coefficienti $\langle m^0|n^1\rangle$ ci permettono di calcolare l'effetto della perturbazione sulla funzione d'onda. Infatti al primo ordine la correzione al vettore di stato si può ottenere tramite la seguente espansione sugli stati imperturbati

$$|n^1\rangle = \sum_m |m^0\rangle\langle m^0|n^1\rangle \tag{14.18}$$

Ovviamente dobbiamo ancora calcolare il termine $\langle n^0|n^1\rangle$. D'altra parte se chiediamo che al primo ordine lo stato perturbato sia normalizzato avremo

$$1 = (\langle n^0| + \langle n^1|)(|n^0\rangle + |n^1\rangle) \approx 1 + \langle n^0|n^1\rangle + \langle n^1|n^0\rangle \tag{14.19}$$

Questo implica che $\langle n^0|n^1\rangle = ia$ con a reale. Quindi nell'espansione al primo ordine avremo

$$|n\rangle = |n^0\rangle + |n^1\rangle = |n^0\rangle(1 + ia) + \sum_{m\neq n} |m^0\rangle\langle m^0|n^1\rangle \tag{14.20}$$

Dato che a è una quantità del primo ordine nella perturbazione possiamo fissare la fase di $|n\rangle$ moltiplicando per $e^{-i\alpha}$, che cancella la fase nel primo termine e non produce effetti sul secondo che è già del primo ordine. Quindi

$$|n\rangle = |n^0\rangle + |n^1\rangle = |n^0\rangle + \sum_{m\neq n} |m^0\rangle \frac{\langle m^0|H_1|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \tag{14.21}$$

In questo modo $|n^1\rangle$ risulta ortogonale a $|n^0\rangle$.

Possiamo poi procedere all'ordine successivo, in particolare per calcolare lo shift dei livelli. Avremo adesso

$$H_0|n^2\rangle + H_1|n^1\rangle = E_n^0|n^2\rangle + E_n^1|n^1\rangle + E_n^2|n^0\rangle \tag{14.22}$$

Contraendo con $\langle n^0|$ si ha immediatamente ($\langle n^0|n^1\rangle = 0$)

$$\langle n^0|H_1|n^1\rangle = E_n^2 \tag{14.23}$$

e quindi, usando la (14.21)

$$E_n^2 = \sum_{m\neq n} \frac{\langle n^0|H_1|m^0\rangle\langle m^0|H_1|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle n^0|H_1|m^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \tag{14.24}$$

Potremmo procedere ulteriormente ma ci fermeremo al secondo ordine. Piuttosto possiamo fare alcune considerazioni sulle condizioni che assicurano la validità di questa espansione. Ovviamente la correzione $|n^1\rangle$ deve essere piccola rispetto a $|n^0\rangle$. Questo implica

$$\left|\frac{\langle n^0|H_1|m^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}\right| \ll 1 \tag{14.25}$$

Pertanto le condizioni di validità dell'espansione perturbativa non dipendono solo dall'operatore H_1 e dai suoi elementi di matrice tra stati imperturbati, ma dipendono anche dalle differenze di energia tra gli stati imperturbati stessi.

14.1.1 L'oscillatore armonico perturbato

Come semplice applicazione consideriamo un oscillatore armonico con

$$H_0 = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \tag{14.26}$$

con una perturbazione

$$H_1 = \frac{1}{2}m\alpha^2 X^2 \tag{14.27}$$

Ovviamente il problema è accademico dato che la soluzione esatta si ottiene semplicemente sostituendo ω^2 con $\omega^2+\alpha^2$. Ciò non di meno il problema serve per illustrare le caratteristiche del metodo. Al primo ordine si ha

$$E_n^1 = \langle n^0|\frac{1}{2}m\alpha^2 X^2|n^0\rangle \tag{14.28}$$

e ricordando che

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger) \tag{14.29}$$

si ha

$$\langle n^0|X^2|n^0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n^0|(aa^\dagger + a^\dagger a)|n^0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n^0|(2a^\dagger a + 1)|n^0\rangle = \frac{\hbar}{m\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{14.30}$$

Per cui

$$E_n^1 = \frac{\alpha^2}{2\omega^2}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{14.31}$$

e

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\alpha^2}{2\omega^2}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(1 + \frac{\alpha^2}{2\omega}\right)\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{14.32}$$

Possiamo riconoscere qui il primo termine dell'espansione dell'autovalore esatto

$$E_n = \hbar\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{14.33}$$

Si può anche verificare che

$$E_n^2 = -\frac{\alpha^4}{8\omega^4}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{14.34}$$

che da' il termine del secondo ordine nell'espansione dell'autovalore esatto.

14.1.2 Stato fondamentale dell'atomo di elio

Consideriamo un atomo ionizzato $(Z - 2)$ volte approssimandolo con un nucleo di carica Ze infinitamente pesante (abbiamo visto che gli effetti della massa ridotta sono già piccoli per l'idrogeno).

L'hamiltoniana del sistema sarà quella relativa a due elettroni nel campo coulombiano del nucleo più un potenziale coulombiano repulsivo tra i due elettroni. Avremo cioè

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{14.35}$$

La cinematica è definita nella Figura 14.2. Assumiamo il potenziale repulsivo come interazione

$$H_1 = \frac{e^2}{r_{12}} \tag{14.36}$$

e consideriamo lo stato fondamentale. La parte in H_0 si separa nel problema di due elettroni ciascuno nel campo coulombiano del nucleo e quindi l'energia dello stato fondamentale imperturbato sarà la somma delle energie dello stato fondamentale di

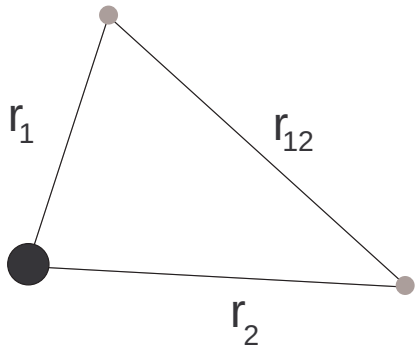


Figura 14.2: *la cinematica per un atomo ionizzato $Z-2$ volte e quindi con due soli elettroni.*

un atomo idrogenoide. La differenza tra un atomo di idrogeno e uno idrogenoide è che nel potenziale coulombiano si ha la sostituzione $e^2 \to Ze^2$ e dato che l'energia dipende da e^4 segue che si può scrivere

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \tag{14.37}$$

Pertanto l'energia dello stato fondamentale imperturbata sarà

$$E_{sf} = 2E_0 = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} \tag{14.38}$$

Analogamente la funzione d'onda imperturbata dello stato fondamentale è il prodotto delle autofunzioni per due atomi idrogenoidi

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | E_{sf} \rangle &= \langle \vec{r}_1 | E_0 \rangle \langle \vec{r}_2 | E_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} = \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a_0}} \end{aligned} \tag{14.39}$$

Pertanto lo shift di energia risulta

$$E^1 = \langle E_{sf} | H_1 | E_{sf} \rangle = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \tag{14.40}$$

Introducendo le variabili

$$\vec{y}_1 = \frac{Z}{a_0}\vec{r}_1, \quad \vec{y}_2 = \frac{Z}{a_0}\vec{r}_2 \tag{14.41}$$

si trova

$$E^1 = \frac{1}{\pi^2} \frac{Ze^2}{a_0} \int d^3\vec{y}_1 d^3\vec{y}_2 \frac{e^{-2(y_1+y_2)}}{|\vec{y}_1 - \vec{y}_2|} = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0} \tag{14.42}$$

Pertanto

$$E_{sf} + E^1 = -\frac{Z^2 e^2}{a_0}\left(1 - \frac{5}{8Z}\right) \tag{14.43}$$

Come è ovvio l'approssimazione è migliore al crescere di Z. Nella seguente tabella sono riportati i valori delle energie imperturbate e delle correzioni del primo ordine in eV. Sono anche riportati i valori sperimentali (E_{exp}).

	Z	E_{sf}	E^1	$E_{sf} + E^1$	E_{exp}
He	2	-108	34	-74	-78.6
Li^+	3	-243.5	50.5	-193	-197.1
Be^{++}	4	-433	67.5	-365.5	-370.0

14.1.3 Regole di selezione

Le regole di selezione facilitano molto il calcolo degli elementi di matrice della hamiltoniana di interazione e quindi dei calcoli perturbativi. Le regole di selezione sono una conseguenza dell'esistenza di operatori che commutano sia con H_0 che con H_1. Supponiamo che un operatore Ω sia tale che

$$[\Omega, H_1] = 0 \tag{14.44}$$

allora se indichiamo con $|a, \omega\rangle$ un autostato della hamiltoniana imperturbata con autovalore ω per Ω, allora

$$\langle a_2, \omega_2 | H_1 | a_1, \omega_1\rangle = 0, \qquad \text{a meno che } \omega_1 = \omega_2 \tag{14.45}$$

Questo segue subito da

$$0 = \langle a_2, \omega_2 | [\Omega, H_1] | a_1, \omega_1\rangle = (\omega_2 - \omega_1)\langle a_2, \omega_2 | H_1 | a_1, \omega_1\rangle \tag{14.46}$$

Il modo più semplice per capire questo risultato è osservare che H_1 non cambia gli autovalori di Ω. Infatti

$$\Omega(H_1|a, \omega\rangle) = H_1\Omega|a, \omega\rangle = \omega(H_1|a, \omega\rangle) \tag{14.47}$$

Pertanto il risultato segue dall'ortogonalità degli autostati di Ω. Come esempio consideriamo un sistema imperturbato invariante per rotazioni con

$$H_1 = \lambda Z \tag{14.48}$$

allora

$$[L_z, H_1] = 0 \tag{14.49}$$

e

$$\langle a_2, m_2 | H_1 | a_1, m_1\rangle = 0, \qquad \text{a meno che } m_1 = m_2 \tag{14.50}$$

Questo concetto si può estendere al caso in cui H_1 cambi in modo definito un numero quantico (vedremo in seguito le applicazioni nel caso del momento angolare). Consideriamo, per esempio, la parità e assumiamo

$$H_1 = \lambda X \tag{14.51}$$

allora

$$\Pi^\dagger H_1 \Pi = -H_1 \tag{14.52}$$

Pertanto H_1 cambia la parità di uno stato e i suoi elementi di matrice tra stati della stessa parità sono nulli.

14.2 Teoria delle perturbazioni nel caso degenere

Nel caso degenere la condizione (14.25) non può essere soddisfatta e la teoria perturbativa così come formulata precedentemente non è valida. Se l'autovalore E_n^0 sul quale si costruisce la teoria perturbativa è degenere, il corrispondente autostato sarà indicato con

$$H_0|n^0, \alpha\rangle = E_n^0|n^0, \alpha\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, k \tag{14.53}$$

dove l'indice α numera la degenerazione. Ovviamente avremo al più k autofunzioni di $H = H_0 + H_1$, diciamo $|n, \alpha\rangle$, tali che

$$\lim_{H_1 \to 0} |n, \alpha\rangle = \sum_\beta a_{\alpha\beta}|n^0, \beta\rangle \tag{14.54}$$

Pertanto nel limite non si seleziona un singolo autostato di H_0 ma una generica combinazione appartenente all'autospazio corrispondente all'autovalore E_n^0. Supponiamo che la degenerazione venga almeno parzialmente rimossa da H_1. Vedremo che questo succede se

$$\langle n^0, \alpha|H_1|n^0, \beta\rangle \neq 0 \tag{14.55}$$

Consideriamo allora la seguente identità

$$\langle n^0, \alpha|H_1|n, \beta\rangle = \langle n^0, \alpha|(H - H_0)|n, \beta\rangle = (E_{n\beta} - E_n^0)\langle n^0, \alpha|n, \beta\rangle \tag{14.56}$$

e consideriamo questa equazione al primo ordine perturbativo. Allora potremo scrivere (qui indicheremo con E_n^1 l'autovalore di H al primo ordine perturbativo, non lo shift dell'energia come nella Sezione precedente)

$$\sum_\beta \langle n^0, \alpha|H_1|n^0, \beta\rangle a_{\gamma\beta} = (E_n^1 - E_n^0) \sum_\beta \langle n^0, \alpha|n^0, \beta\rangle a_{\gamma\beta} \tag{14.57}$$

Quindi

$$\sum_\beta \langle n^0, \alpha|H_1|n^0, \beta\rangle a_{\gamma\beta} = (E_n^1 - E_n^0) a_{\gamma\alpha} \tag{14.58}$$

o

$$\sum_{\beta} \left[\langle n^0, \alpha | H_1 | n^0, \beta \rangle - (E_n^1 - E_n^0) \delta_{\alpha\beta} \right] a_{\gamma\beta} = 0 \tag{14.59}$$

Dunque lo shift dei livelli è determinato dalla condizione che il determinante di questa equazione sia nullo. Notiamo anche che questa condizione è equivalente a richiedere che la scelta degli autostati imperturbati sia fatta in modo da rendere H_1 diagonale in questa base. È evidente che in questo modo la condizione (14.25) non viene violata.

14.2.1 Effetto Stark

Se si applica un campo elettrico i livelli dell'atomo di idrogeno vengono separati. Consideriamo un campo elettrico in direzione z

$$H_1 = -eV = eEZ \tag{14.60}$$

o in coordinate polari

$$H_1 = eEr\cos\theta \tag{14.61}$$

Osserviamo anche che H_1 è dispari sotto parità. Dato che in coordinate polari $\vec{X} \to -\vec{X}$ corrisponde a

$$r \to r, \ \theta \to \pi - \theta, \ \phi \to \phi + \pi \tag{14.62}$$

vediamo dall'equazione (11.243) che le autofunzioni dell'atomo di idrogeno, essendo proporzionali alle armoniche sferiche, hanno una parità $(-1)^\ell$. Pertanto l'elemento di matrice di H_1 sullo stato fondamentale è nullo e non si ha effetto Stark per lo stato fondamentale. Consideriamo adesso il primo stato eccitato $n = 2$. In questo caso si può avere:

n	ℓ	m
	0	0
2	1	0
	1	-1
	1	+1

e dovremo considerare gli elementi di matrice[1]

$$\langle 2, \ell, m | H_1 | 2, \ell', m' \rangle \tag{14.63}$$

[1] Ovviamente siamo nel caso degenere dato che gli autovalori dell'energia dell'atomo di idrogeno non dipendono da ℓ

Per quanto osservato precedentemente l'elemento di matrice è diverso da zero solo tra stati che differiscono di una unità in ℓ. Cioè

$$\langle 2,0,0|H_1|2,1,m'\rangle \tag{14.64}$$

e

$$\langle 2,1,m|H_1|2,0,0\rangle \tag{14.65}$$

Ma dato che $[L_z, H_1] = 0$, H_1 può connettere solo stati con lo stesso m e quindi $m = m' = 0$. Pertanto gli unici elementi di matrice non nulli sono

$$\langle 2,0,0|H_1|2,1,0\rangle \qquad \text{e} \qquad \langle 2,1,0|H_1|2,0,0\rangle \tag{14.66}$$

Quindi la struttura degli elementi di matrice di H_1 nella base degli stati $n = 2$ è

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & \epsilon & 0 & 0 \\ \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{14.67}$$

con

$$\epsilon = eE \int r^3 dr R_{20} R_{21} \int d\Omega Y_{10} Y_{00} \cos\theta = -3eEa_0 \tag{14.68}$$

dove con $R_{n\ell}$ abbiamo indicato la parte radiale delle autofunzioni dell'atomo di idrogeno (vedi equazione (12.40)). Ovviamente gli autovalori di H_1 sono $\pm\epsilon$ con autofunzioni

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2,0,0\rangle + |2,1,0\rangle\right), \quad \text{autovalore } +\epsilon \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2,0,0\rangle - |2,1,0\rangle\right), \quad \text{autovalore } -\epsilon \end{aligned} \tag{14.69}$$

Capitolo 15

Momento angolare intrinseco o spin

Come abbiamo visto la teoria generale del momento angolare prevede che il momento angolare possa assumere anche valori semiinteri, ma a parte questo risultato è ovvio che la teoria del momento angolare non si può ridurre al solo studio del momento orbitale. Infatti, in generale, la funzione d'onda non si ridurrà a una funzione a valori complessi, ma potrà avere delle ulteriori proprietà. Basta pensare al campo elettromagnetico. Il campo elettrico e magnetico, se calcolati in un sistema di riferimento ruotato non cambiano solo perchè ruotano le coordinate del punto considerato, ma anche perché ruotano le loro componenti. Questo è un fatto del tutto generale e che ci conduce a separare il momento angolare in due parti, la parte orbitale, che tiene conto della rotazione delle coordinate del punto che si sta considerando e la parte di momento angolare intrinseco, o brevemente di spin, che tiene conto delle variazioni che possono subire le componenti delle funzione d'onda. Nel caso fin qui esaminato di una funzione d'onda a valori complessi, questa variazione è nulla e si dice che lo spin è zero.

15.1 Lo spin

Dal ragionamento fatto precedentemente segue che lo spin corrisponde a una vera e propria variabile dinamica addizionale, per cui il vettore di stato corrispondente ad uno spin j sarà caratterizzato da una funzione d'onda in una base in cui sono diagonali le coordinate, il quadrato del momento di spin e la sua terza componente

$$\psi_j(\vec{r}, m) = \langle \vec{r}; j, m|\psi\rangle, \qquad m = -j, -j+1, \cdots, j-1, j \tag{15.1}$$

Dunque la funzione d'onda dipende non solo dalla posizione ma anche da una ulteriore variabile discreta m che prende $2j+1$ valori. In questa base (la base $\langle j, m|$) il momento di spin agisce come una matrice $(2j+1)\times(2j+1)$ e quindi si può pensare

a $\psi_j(\vec{r}, m)$ come a un vettore con $2j+1$ componenti:

$$\psi_j(\vec{r}, m) = \begin{pmatrix} \psi_j(\vec{r}, j) \\ \psi_j(\vec{r}, j-1) \\ \cdots \\ \psi_j(\vec{r}, -j+1) \\ \psi_j(\vec{r}, -j) \end{pmatrix} \tag{15.2}$$

Per momento angolare di spin fissato, la norma di un vettore di stato è data

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{m=-j}^{+j} \int d^3\vec{r} \langle\psi|\vec{r}; j, m\rangle\langle\vec{r}; j, m|\psi\rangle = \sum_{m=-j}^{+j} \int d^3\vec{r} \, |\psi_j(\vec{r}, m)|^2 \tag{15.3}$$

Quindi per un vettore normalizzato le probabilità di osservare la particella con proiezione m del momento di spin è data da

$$P(m) = \int d^3\vec{r} \, |\psi_j(\vec{r}, m)|^2 \tag{15.4}$$

Prima di procedere consideriamo i casi particolari dello spin 1/2 e dello spin 1.

Spin 1/2: Dalla teoria generale del momento angolare (vedi Sezione 11.6.1) si ha

$$J_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{15.5}$$

e da

$$\langle 1/2, 1/2|J_+|1/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} = 1 \tag{15.6}$$

$$\langle 1/2, -1/2|J_-|1/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} = 1 \tag{15.7}$$

segue

$$J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{15.8}$$

e

$$J_y = -\frac{i}{2}(J_+ - J_-) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{15.9}$$

In genere si preferisce usare le **matrici di Pauli**, definite come

$$\vec{\sigma} = 2\vec{J} \tag{15.10}$$

e quindi date da

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{15.11}$$

Chiaramente si ha

$$\vec{\sigma}^{\,2} = 4\vec{J}^2 = 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = 3 \tag{15.12}$$

e

$$\sigma_z^2 = 1 \tag{15.13}$$

Dato che σ_x e σ_y si possono ottenere da σ_z tramite una rotazione è chiaro che si ha

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \tag{15.14}$$

Dalle regole di commutazione del momento angolare si trova

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \sum_k \epsilon_{ijk} \sigma_k \tag{15.15}$$

Si ha anche che le matrici σ_i anticommutano tra loro, cioè

$$[\sigma_i, \sigma_j]_+ = 0, \quad i \neq j \tag{15.16}$$

per esempio,

$$\begin{aligned} [\sigma_x, \sigma_y]_+ &= \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = \frac{1}{2i} \left(\sigma_x [\sigma_z, \sigma_x] + [\sigma_z, \sigma_x] \sigma_x \right) = \\ &= \frac{1}{2i} \left(\sigma_x \sigma_z \sigma_x - \sigma_z + \sigma_z - \sigma_x \sigma_z \sigma_x \right) = 0 \end{aligned} \tag{15.17}$$

Pertanto

$$[\sigma_i, \sigma_j]_+ = 2\delta_{ij} \tag{15.18}$$

Usando il risultato per il commutatore e quello per l'anticommutatore si vede subito che

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i \sum_k \epsilon_{ijk} \sigma_k \tag{15.19}$$

Dunque la funzione d'onda per lo spin 1/2 è una funzione con due componenti

$$\psi_{1/2}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}, 1/2) \\ \psi(\vec{r}, -1/2) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \tag{15.20}$$

la $\psi_{1/2}(\vec{r})$ viene chiamata **spinore**. Le due componenti con $+$ e $-$ vengono dette con spin up e spin down rispettivamente. Per un vettore di stato normalizzato le probabilità per spin up e spin down sono rispettivamente

$$P(+) = \int d^3\vec{r} \, |\psi_+(\vec{r})|^2, \quad P(-) = \int d^3\vec{r} \, |\psi_-(\vec{r})|^2 \tag{15.21}$$

spin 1: Si ha

$$J_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{15.22}$$

e usando

$$\langle j, m+1|J_+|j,m\rangle = \langle j,m|J_-|j,m+1\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m+1)} \tag{15.23}$$

segue

$$J_- = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad J_+ = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{15.24}$$

e quindi

$$J_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad J_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \tag{15.25}$$

Si ha

$$\vec{J}^2 = 1 \cdot 2 = 2 \tag{15.26}$$

e si verifica immediatamente che

$$J_i^3 = J_i, \qquad i = x, y, z \tag{15.27}$$

In questo caso la funzione d'onda è data da

$$\psi_1(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_(\vec{r}, +1) \\ \psi_(\vec{r}, 0) \\ \psi_(\vec{r}, -1) \end{pmatrix} \tag{15.28}$$

Conviene, per il seguito, introdurre coordinate cartesiane

$$\begin{aligned} \psi_(\vec{r}, +1) &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(A_x - iA_y) \\ \psi_(\vec{r}, 0) &= A_z \\ \psi_(\vec{r}, -1) &= +\frac{1}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y) \end{aligned} \tag{15.29}$$

Dunque, nel caso generale, si ha oltre al momento angolare orbitale un momento angolare intrinseco o di spin. Pertanto quando si effettui una rotazione del sistema di coordinate occorrerà considerare la trasformazione di entrambi. Usando ancora variabili adimensionali, il momento angolare totale $\vec{J}_T$ sarà dato da

$$\vec{J}_T = \vec{L} + \vec{S} \tag{15.30}$$

Dato che

$$[\vec{X}, \vec{S}] = 0 \tag{15.31}$$

la base $|\vec{r}; j, m\rangle$ si può identificare con il prodotto tensoriale della base delle coordinate e della base di spin

$$|\vec{r}; j, m\rangle = |\vec{r}\rangle \otimes |j, m\rangle \tag{15.32}$$

Dunque l'azione dell'operatore di rotazione sarà

$$U(R)|\vec{r};j,m\rangle = e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}}|\vec{r}\rangle \otimes e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}}|j,m\rangle \tag{15.33}$$

Questa espressione può essere riscritta (ricordando la (11.148)) nella forma

$$\begin{aligned} U(R)|\vec{r};j,m\rangle &= |\sum_j R_{ij}x_j\rangle \otimes e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}}|j,m\rangle = \\ &= |\sum_j R_{ij}x_j\rangle \otimes \sum_{m'=-j}^{+j} |j,m'\rangle\langle j,m'|e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}}|j,m\rangle \end{aligned} \tag{15.34}$$

e definendo la matrice

$$D^j(R)_{m'm} = \langle j,m'|e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}}|j,m\rangle \tag{15.35}$$

segue

$$U(R)|\vec{r};j,m\rangle = |\sum_k R_{ik}x_k\rangle \otimes \sum_{m'=-j}^{+j} |j,m'\rangle D^j(R)_{m'm} \tag{15.36}$$

Per calcolare l'azione sulla funzione d'onda consideriamo

$$\begin{aligned} U(R)|\psi\rangle &= \sum_{m''}\int d^3\vec{x}U(R)|\vec{x};j,m''\rangle\psi_j(\vec{x},m'') = \\ &= \sum_{m',m''}\int d^3\vec{x}|\sum_k R_{ik}x_k;j,m'\rangle D^j(R)_{m'm''}\psi_j(\vec{x},m'') \end{aligned} \tag{15.37}$$

e effettuando il cambio di variabili

$$x'_i = \sum_k R_{ik}x_k \tag{15.38}$$

si trova

$$U(R)|\psi\rangle = \sum_{m',m''}\int d^3\vec{x}'|\vec{x}';j,m'\rangle D^j(R)_{m'm''}\psi_j(\sum_j R^{-1}_{ik}x'_k,m'') \tag{15.39}$$

Da cui, proiettando sullo stato $\langle\vec{x};j,m|$

$$\psi^R_j(\vec{x},m) \equiv \langle\vec{x};j,m|U(R)|\psi\rangle = \sum_{m'} D^j(R)_{mm'}\psi_j(\sum_k R^{-1}_{ik}x_k,m') \tag{15.40}$$

Nella base spinoriale in cui $\psi_j(\vec{x})$ è un vettore con $2j+1$ componenti e $D^j(R)$ una matrice $(2j+1)\times(2j+1)$ si scrive

$$\psi^R_j(\vec{x}) = D^j(R)\psi_j(R^{-1}\vec{x}) \tag{15.41}$$

Come applicazione possiamo vedere come si trasforma una funzione d'onda di spin 1. Per semplicità consideriamo una rotazione di un angolo α attorno all'asse z e posto $\vec{x}' = R_z^{-1}\vec{x}$ segue immediatamente

$$\psi_1^R(\vec{x}, \pm 1) = e^{\mp i\alpha}\psi_1(\vec{x}\,', \pm 1), \quad \psi_1^R(\vec{x}, 0) = \psi_1(\vec{x}\,', 0) \tag{15.42}$$

dato che S_z è diagonale. Passando alle coordinate cartesiane introdotte in equazione (15.29) si ha

$$\begin{aligned} A_x^R(\vec{x}) &= A_x(\vec{x}\,')\cos\alpha - A_y(\vec{x}\,')\sin\alpha \\ A_y^R(\vec{x}) &= A_x(\vec{x}\,')\sin\alpha + A_y(\vec{x}\,')\cos\alpha \\ A_z^R(\vec{x}) &= A_z(\vec{x}\,') \end{aligned} \tag{15.43}$$

Nel caso dello spin 1/2, possiamo calcolare facilmente l'operatore di rotazione $D^{(1/2)}(R) \equiv D(R)$. Infatti per una rotazione di un angolo α attorno alla direzione individuata dal versore $\vec{n}$ si ha

$$D(R) = e^{-i\alpha\vec{n}\cdot\vec{S}} = e^{-i\frac{\alpha}{2}\vec{n}\cdot\vec{\sigma}} \tag{15.44}$$

D'altra parte

$$(\vec{n}\cdot\vec{\sigma})^2 = \sum_{ij} n_i n_j \sigma_i \sigma_j = \sum_{ij} n_i n_j (\delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k) = |\vec{n}|^2 = 1 \tag{15.45}$$

Pertanto

$$(\vec{n}\cdot\vec{\sigma})^{2k} = 1, \qquad (\vec{n}\cdot\vec{\sigma})^{2k+1} = (\vec{n}\cdot\vec{\sigma}) \tag{15.46}$$

Espandendo l'esponenziale segue

$$e^{-i\frac{\alpha}{2}\vec{n}\cdot\vec{\sigma}} = \sum_{k \text{ pari}} \left(-i\frac{\alpha}{2}\right)^k \frac{1}{k!} + \sum_{k \text{ dispari}} \left(-i\frac{\alpha}{2}\right)^k \frac{1}{k!}(\vec{n}\cdot\vec{\sigma}) = \cos\frac{\alpha}{2} - i\vec{n}\cdot\vec{\sigma}\sin\frac{\alpha}{2} \tag{15.47}$$

Notiamo anche che per una rotazione di 2π si ha

$$D(2\pi) = \cos\pi = -1 \tag{15.48}$$

Quindi lo spinore cambia di segno a seguito di una rotazione di 2π, ma questo ovviamente non cambia la probabilità. Notiamo che lo spinore ritorna in sé per una rotazione di 4π.

Per finire diciamo come si modifica l'equazione di Schrödinger per funzioni d'onda con spin. Partendo sempre dall'equazione astratta

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H|\psi\rangle \tag{15.49}$$

e proiettando sulla base $|\vec{x}; j, m\rangle$ segue

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\vec{x}; j, m|\psi\rangle = \langle\vec{x}; j, m|H|\psi\rangle \tag{15.50}$$

da cui (se H commuta con $\vec{J}^2$)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_j(\vec{x}, m) = \sum_{m'} H_{mm'}\left(\vec{x}, \frac{\partial}{\partial\vec{x}}\right)\psi_j(\vec{x}, m) \tag{15.51}$$

dove $H_{mm'}(\vec{x}, \partial/\partial\vec{x})$ è un insieme di $(2j+1)\times(2j+1)$ operatori differenziali nello spazio delle coordinate e

$$\langle\vec{x}; j, m|H|\vec{x}'; j, m'\rangle = H_{mm'}\left(\vec{x}, \frac{\partial}{\partial\vec{x}}\right)\delta(\vec{x}-\vec{x}') \tag{15.52}$$

Dunque nello spazio degli spinori l'equazione di Schrödinger diventa un insieme di $(2j+1)$ equazioni accoppiate

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_j(\vec{x}) = H\psi_j(\vec{x}) \tag{15.53}$$

con H una matrice $(2j+1)\times(2j+1)$.

Nel caso particolare dello spin 1/2 usando il fatto che nello spazio delle matrici 2×2 le σ di Pauli e la matrice identità formano un set completo[1] si può scrivere

$$H = H_0 \cdot I + \vec{H}\cdot\sigma \tag{15.54}$$

dove H_0 e $\vec{H}$ sono in genere operatori differenziali. Dunque la forma più generale dell'equazione di Schrödinger per una particella di spin 1/2 è (**equazione di Pauli**):

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_{1/2}(\vec{x}) = (H_0 + \vec{H}\cdot\vec{\sigma})\psi_{1/2}(\vec{x}) \tag{15.55}$$

Discuteremo successivamente l'interpretazione fisica dei due termini che appaiono a secondo membro in questa equazione.

15.1.1 L'equazione di Pauli per un elettrone in un campo magnetico

Ricordiamo qui le equazioni del moto di una particella carica in un campo elettromagnetico. La forza totale che agisce sulla particella è data da

$$\vec{F} = e\vec{E} + \frac{e}{c}\vec{v}\wedge\vec{B} \tag{15.56}$$

[1] Si dimostra facilmente usando le proprietà di prodotto delle matrici di Pauli e le proprietà di traccia $Tr[I] = 2$ e $Tr[\vec{\sigma}] = 0$

e quindi le equazioni del moto sono

$$m\ddot{\vec{x}} = e\vec{E} + \frac{e}{c}\vec{v} \wedge \vec{B} \tag{15.57}$$

Usando le equazioni di Eulero-Lagrange, si verifica facilmente[2] che queste equazioni si ottengono dalla lagrangiana

$$L = \frac{1}{2m}(m\vec{v} + \frac{e}{c}\vec{A})^2 - \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2 - e\Phi \tag{15.58}$$

dove $\vec{A}$ e Φ sono i potenziali vettore e scalare definiti da

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}, \qquad \vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \tag{15.59}$$

Dalla lagrangiana, usando

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = m\dot{\vec{x}} + \frac{e}{c}\vec{A} \tag{15.60}$$

si ottiene l'hamiltoniana

$$H = \vec{p} \cdot \dot{\vec{x}} - L = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\Phi \tag{15.61}$$

Da questa espressione possiamo ricavare l'hamiltoniana quantistica nello spazio delle configurazioni

$$H = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\Phi \tag{15.62}$$

Se consideriamo il caso di campi stazionari possiamo considerare l'equazione di Schrödinger stazionaria

$$H\psi_E(\vec{x}) = E\psi_E(\vec{x}) \tag{15.63}$$

e sviluppando H si trova

$$H\psi_E = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi_E + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2\psi_E + i\frac{e\hbar}{2mc}\vec{\nabla}\cdot(\vec{A}\psi_E) + i\frac{e\hbar}{2mc}\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi_E + e\Phi\psi_E \tag{15.64}$$

Inoltre, usando

$$\vec{\nabla}\cdot(\vec{A}\psi_E) = \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi_E + (\vec{\nabla}\cdot\vec{A})\psi_E \tag{15.65}$$

si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi_E + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2\psi_E + i\frac{e\hbar}{2mc}\left[(\vec{\nabla}\cdot\vec{A})\psi_E + 2\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi_E\right] + e\Phi\psi_E = E\psi_E \tag{15.66}$$

[2]Per la verifica occorre ricordare che $\vec{A}$ e Φ sono funzioni della coordinata $\vec{x}$ della particella e del tempo. Quindi nel calcolo delle equazioni di Eulero-Lagrange appaiono le derivate dei potenziali che ricostruiscono i campi nelle equazioni del moto

Consideriamo adesso il caso di un campo magnetico sostante. Possiamo scegliere i potenziali nella forma

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \wedge \vec{x}, \qquad \Phi = 0 \tag{15.67}$$

Infatti[3]

$$(\vec{\nabla} \wedge \vec{A})_i = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \partial_j A_k = \sum_{jk\ell m} \epsilon_{ijk} \frac{1}{2} \epsilon_{k\ell m} B_\ell \delta_{jm} = B_i \tag{15.68}$$

In questo caso $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, infatti

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} \partial_i (\epsilon_{ijk} B_j x_k) = \frac{1}{2} \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} B_j \delta_{ki} = 0 \tag{15.69}$$

Inoltre

$$\vec{A} \cdot \vec{\nabla} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} B_j x_k \partial_i = \frac{1}{2} \epsilon_{jki} B_j x_k \partial_i = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot (\vec{r} \wedge \vec{\nabla}) = -\frac{1}{2i\hbar} \vec{B} \cdot \vec{L} \tag{15.70}$$

Pertanto l'hamiltoniana diviene

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot \vec{L} \right) \psi_E = E \psi_E \tag{15.71}$$

Il termine proporzionale al momento angolare orbitale ha una semplice interpretazione classica come energia di interazione con il campo magnetico di un dipolo magnetico di momento

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \vec{L} \tag{15.72}$$

Questo si può vedere immediatamente considerando, per esempio, il moto circolare uniforme di una carica. In tal caso si ha una corrente pari a

$$I = \frac{e}{T} \tag{15.73}$$

dove T è il periodo del moto. Ma noi sappiamo che questa corrente produce un momento magnetico pari

$$\vec{\mu} = \frac{I}{c} A \vec{n} \tag{15.74}$$

dove A è l'area del circuito e $\vec{n}$ la normale uscente alla superficie piano che si appoggia al circuito. Quindi $A = \pi r^2$ con r il raggio della circonferenza. Pertanto

$$\vec{\mu} = \frac{e}{c} \frac{\pi r^2}{T} \vec{n} \tag{15.75}$$

D'altra parte

$$|\vec{L}| = mrv = mr \frac{2\pi r}{T} = 2m \frac{\pi r^2}{T} \tag{15.76}$$

[3] Qui facciamo uso delle relazioni $\sum_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{i\ell m} = \delta_{j\ell} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{k\ell}$ e $\sum_{ij} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ijm} = 2\delta_{km}$

e quindi

$$\vec{\mu} = \frac{e}{c}\frac{|\vec{L}|}{2m}\vec{n} = \frac{e}{2mc}\vec{L} \tag{15.77}$$

Usualmente si introduce una unità di momento magnetico il **magnetone di Bohr** pari a (m massa dell'elettrone)

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \times 10^{-20}\ erg/gauss \tag{15.78}$$

in termini del quale

$$\vec{\mu} = \mu_B \vec{J} \tag{15.79}$$

dato che il momento angolare orbitale produce un momento magnetico di dipolo ci possiamo aspettare che lo stesso accada per lo spin. Scriveremo il corrispondente momento nella forma

$$\vec{\mu} = g\mu_B \vec{S} \tag{15.80}$$

con la quantità g chiamata il **rapporto giromagnetico**. Nel caso dell'elettrone si ha $g \approx 2$ a meno di piccole correzioni dell'ordine del per mille. L'esistenza di un momento magnetico associato allo spin è stata messa in luce dall'esperimento di Stern e Gerlach. A titolo esemplificativo consideriamo un atomo idrogenoide immerso in un campo magnetico costante diretto lungo l'asse z. Si ha allora

$$H_I = -\mu_B B(L_z + gS_z) \tag{15.81}$$

Possiamo calcolare lo shift di energia prodotto da questa perturbazione tra autostati di L_z e S_z. Avremo

$$\Delta E = -(m + gs_z)\mu_B B \tag{15.82}$$

Se in particolare si considera lo stato fondamentale, si ha $m = 0$ e si può mettere subito in evidenza l'effetto di un possibile momento di spin. Si vede per esempio che gli atomi di Z dispari danno luogo ad un numero pari di multipletti. Questo significa che $2s + 1$ è pari e quindi s deve essere semintero. Inoltre la distanza tra i livelli fornisce il rapporto giromagnetico.

L'esistenza di un momento magnetico di spin conduce a una interazione tra il momento orbitale e il momento di spin, l'interazione **spin-orbita**. Questa interazione è dovuta a effetti puramente relativistici e può essere compresa nel modo seguente. Consideriamo un atomo di idrogeno, se ci mettiamo nel riferimento di riposo dell'elettrone, questi vedrà il protone muoversi con velocità $-\vec{v}$, se l'elettrone si muoveva con velocità $\vec{v}$. Quindi il protone produce un campo magnetico

$$\vec{B} = -\frac{e}{c}\frac{\vec{v} \wedge \vec{x}}{r^3} \tag{15.83}$$

Questo campo interagirà con il momento di spin dell'elettrone dando luogo a una energia di interazione

$$H_I = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{mcr^3}\vec{\mu} \cdot (\vec{p} \wedge \vec{x}) = -\frac{e}{mc}\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{L}}{r^3} = -\frac{e}{mcr^3}\left(\frac{-e\hbar}{2mc} \times 2\right)\vec{S} \cdot \vec{L} \tag{15.84}$$

In realtà l'espressione corretta è metà di quella precedente. In ogni caso questo mostra che ci possono essere termini di interazione atomici del tipo

$$H_1 = a\vec{S} \cdot \vec{L} \tag{15.85}$$

È da osservare che in questa situazione anche se partiamo da una hamiltoniana non interagente che commuta con il momento orbitale ed il momento di spin, il termine di interazione non commuta con nessuno dei due separatamente. Risulta però invariante rispetto a rotazioni indotte dal momento angolare totale

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{15.86}$$

Infatti

$$[J_i, \sum_j L_j S_j] = [L_i + S_i, \sum_j L_j S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} L_k S_j + i\hbar\epsilon_{ijk} L_j S_k = 0 \tag{15.87}$$

In questi casi, la base conveniente non è quella del tipo $|\ell, m\rangle \otimes |s, s_z\rangle$, in cui sono diagonali $\vec{L}^2$, L_z. $\vec{S}^2$ e S_z, ma piuttosto conviene diagonalizzare $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$, $\vec{J}^2$ e J_z[4]. Infatti, in questa base l'hamiltoniana precedente è automaticamente diagonale dato che si può scrivere

$$H_1 = \frac{a}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \tag{15.88}$$

Più in generale si pone dunque il problema di passare da una base di due o più momenti angolari che commutano tra loro a una base in cui sia diagonale la loro somma.

15.1.2 Moto di spin

Una particella con spin possiede in generale un momento magnetico proporzionale allo spin stesso. Nel caso di una particella di spin 1/2, per esempio un elettrone, si ha una hamiltoniana di interazione che si può scrivere come

$$H_1 = -\frac{g}{2}\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \approx -\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \tag{15.89}$$

Se il campo magnetico è costante l'hamiltoniana totale si separa in due parti, una H_0 che dipende solo dai gradi di libertà orbitali, cioè dalle coordinate e l'altra H_1 che dipende solo dallo spin. Corrispondentemente si hanno soluzioni dell'equazione di Schrödinger del tipo

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_0(t)\rangle \otimes |\chi(t)\rangle \tag{15.90}$$

dove $|\psi_0(t)\rangle$ si evolve con H_0 e $|\chi(t)\rangle$ si evolve con H_1. Questo segue immediatamente dalla separabilità dell'hamiltoniana e seguendo lo stesso procedimento usato in Sezione 10.2. Quindi le equazioni del moto sono

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_0(t)\rangle = H_0|\psi_0(t)\rangle, \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\chi(t)\rangle = H_1|\chi(t)\rangle \tag{15.91}$$

[4]Si verifica immediatamente che questi quattro operatori commutano tra loro

La dinamica è molto semplice perché in questo caso lo spazio degli stati è bidimensionale e il generico vettore di stato può essere espanso nella base

$$|1/2, 1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |1/2, -1/2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{15.92}$$

Notiamo che in questa base la matrice σ_3 è diagonale. In particolare il problema del moto in un campo magnetico costante è semplificato dal fatto che è sempre possibile, in questo caso, scegliere la direzione di $\vec{B}$ lungo l'asse z e quindi l'equazione si riduce a

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix} = -\mu_B B \begin{pmatrix} \chi_+ \\ -\chi_- \end{pmatrix} \tag{15.93}$$

quindi a due equazioni disaccoppiate che si integrano immediatamente

$$\chi_\pm(t) = \chi_\pm(0) e^{\pm i\omega t}, \qquad \omega = \frac{\mu_B B}{\hbar} = \frac{eB}{2mc} \tag{15.94}$$

15.2 Addizione di momenti angolari

Consideriamo due momenti angolari commutanti tra loro $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$[5] e vogliamo determinare gli autovalori relativi al quadrato ed alla terza componente del momento angolare totale

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \tag{15.95}$$

Iniziamo considerando il problema agli autovalori per

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \tag{15.96}$$

Nella base $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ si ha

$$J_z|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = (J_{1z} + J_{2z})|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = (m_1 + m_2)|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \tag{15.97}$$

Dunque i possibili autovalori di J_z sono $M = m_1 + m_2$. D'altra parte per M fissato ci sono molte scelte possibili, cioè avremo degenerazione rispetto a M. Consideriamo allora lo spazio di Hilbert generato dai vettori $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$. Chiaramente in questo spazio ci saranno $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ vettori. Passiamo adesso alla base del momento angolare totale, dove useremo gli operatori $\vec{J}_1^2$, $\vec{J}_2^2$, $\vec{J}^2$ e J_z con rispettivi autovalori j_1, j_2, J e M. I corrispondenti ket sono

$$|j_1, j_2; J, M\rangle \tag{15.98}$$

Questi quattro operatori commutano tra loro e non ci sono altri operatori che commutino con questi quattro. La base in cui questi operatori sono diagonali costituisce una base ortonormale alla stregua di quelle in cui erano diagonali i due momenti

[5] Usiamo qui momenti angolari adimensionali, cioè divisi per $\hbar$

separatamente. Dunque l'autovalore di $\vec{J}^2$ sarà $J(J+1)$ con $-J \leq M \leq J$. Ciò che dobbiamo determinare è il possibile range di valori per J. Consideriamo il possibile valore massimo per J, J_{max}. Corrispondentemente scegliamo $M = J_{max}$. Dato che questo è il massimo valore possibile per $M = m_1 + m_2$, m_1 e m_2 dovranno assumere i loro massimi valori. Quindi $m_1 = j_1$ e $m_2 = j_2$. Ma allora

$$J_{max} = j_1 + j_2 \tag{15.99}$$

e

$$|j_1, j_2; j_1, j_2\rangle = |j_1, j_2; J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle \tag{15.100}$$

dato che esiste un solo vettore con queste caratteristiche. Mostriamo poi che J può assumere il valore $j_1 + j_2 - 1$. Consideriamo gli stati con autovalore $M = j_1 + j_2 - 1$. Esistono due possibili ket corrispondenti a questa possibilità

$$|j_1, j_2, m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle, \quad |j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle \tag{15.101}$$

Quindi il sottospazio con $M = j_1 + j_2 - 1$ ha dimensione 2. Quali saranno gli stati indipendenti nella seconda base? Chiaramente una possibilità è

$$|j_1, j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle \tag{15.102}$$

ma anche

$$|j_1, j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = J\rangle \tag{15.103}$$

soddisfa lo stesso criterio. Vediamo cosi che $j_1 + j_2 - 1$ è un possibile valore per J. Possiamo ripetere questo argomento diminuendo ogni volta di 1 il valore di J. Arriveremo così ad un valore minimo J_{min}. Per determinare questo valore ricordiamo che il numero di vettori in entrambe le basi deve essere pari a $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Contiamo allora, in funzione di J_{min}, il numero di vettori nella seconda base. Dovremo avere (assumendo J intero)

$$\begin{aligned}
(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= \sum_{J=J_{min}}^{j_1+j_2} (2J + 1) = \sum_{J=1}^{j_1+j_2} (2J + 1) - \sum_{J=1}^{J_{min}-1} (2J + 1) = \\
&= 2\left(\sum_{J=1}^{j_1+j_2} J - \sum_{J=1}^{J_{min}-1} J\right) + (j_1 + j_2) - (J_{min} - 1) = \\
&= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) - J_{min}(J_{min} - 1) + j_1 + j_2 - J_{min} + 1 \\
&= (j_1 + j_2)^2 + 2(j_1 + j_2) - (J_{min}^2 - 1)
\end{aligned} \tag{15.104}$$

da cui

$$J_{min}^2 = (j_1 - j_2)^2 \Rightarrow J_{min} = |j_1 - j_2| \tag{15.105}$$

Pertanto il numero quantico J prende i valori

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \cdots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| \tag{15.106}$$

Per esempio per due spin 1/2 il momento angolare totale può essere 0 o 1. Se J e' semintero si puo' procedere analogamente notando che in questo caso $J + 1/2$ e' intero e varia di una unita'. Quindi potremo ancora scrivere

$$
\begin{aligned}
(2j_1+1)(2j_2+1) &= \sum_{J=J_{min}}^{j_1+j_2} (2J+1) = 2\sum_{J=J_{min}}^{j_1+j_2} (J+1/2) = 2\sum_{n=J_{min+1/2}}^{j_1+j_2+1/2} n = \\
&= 2\sum_{n=1}^{j_1+j_2+1/2} n - 2\sum_{n=1}^{J_{min}+1/2} n = \\
&= (j_1+j_2+1/2)(j_1+j_2+3/2) - (J_{min}-1/2)(J_{min}+1/2) = \\
&= (j_1+j_2)^2 + 2(j_1+j_2) + 3/4 - (J_{min}^2 - 1/4) = \\
&= (j_1+j_2)^2 + 2(j_1+j_2) - (J_{min}^2 - 1) \qquad (15.107)
\end{aligned}
$$

e si ottiene dunque lo stesso risultato del caso di J intero.

15.2.1 Coefficienti di Clebsch-Gordan

Entrambi i sistemi di vettori $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ e $|j_1, j_2; J, M\rangle$ formano due sistemi ortonormali. Dunque i vettori in una base si possono scrivere come combinazione lineare degli altri. Usando la completezza si ha

$$|j_1, j_2; J, M\rangle = \sum_{m_1,m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle \qquad (15.108)$$

I coefficienti

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle \qquad (15.109)$$

si chiamano i **coefficienti di Clebsch-Gordan**. Per quanto dimostrato precedentemente questi sono diversi da zero solo quando sono soddisfatte le condizioni:

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle \neq 0, \quad \text{se} \quad |j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \qquad (15.110)$$

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle \neq 0, \quad \text{se} \quad M = m_1 + m_2 \qquad (15.111)$$

Per convenzione si assumono tutti i Clebsch-Gordan reali e inoltre

$$\langle j_1, j_2; j_1, J - j_1|j_1, j_2; J, J\rangle > 0 \qquad (15.112)$$

Si dimostra anche la proprietà

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle = (-1)^{j_1+j_2-J}\langle j_1, j_2; -m_1, -m_2|j_1, j_2; J, -M\rangle \qquad (15.113)$$

Il modo con cui si possono costruire i Clebsch-Gordan è di partire dalla relazione

$$|j_1, j_2; j_1, j_2\rangle = |j_1, j_2; J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle \qquad (15.114)$$

e applicare a entrambi i membri l'operatore $J_- = J_{1-} + J_{2-}$. Illustriamo questa procedura nel caso di due spin 1/2. Conviene usare le seguenti notazioni abbreviate per gli stati $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$

$$|1/2, 1/2, \pm 1/2, \pm 12\rangle \quad \Rightarrow \quad |\pm, \pm\rangle \tag{15.115}$$

e per gli stati $|j_1, j_2; J, M\rangle$

$$\begin{aligned} |1/2, 1/2, 0, 0\rangle \quad &\Rightarrow \quad |0, 0\rangle \\ |1/2, 1/2, 1, \pm 1\rangle \quad &\Rightarrow \quad |1, \pm 1\rangle \\ |1/2, 1/2, 1, 0\rangle \quad &\Rightarrow \quad |1, 0\rangle \end{aligned} \tag{15.116}$$

Si ha allora[6]

$$|1, 1\rangle = |+, +\rangle \tag{15.117}$$

Quindi

$$J_-|1, 1\rangle = \sqrt{2 - 0}|1, 0\rangle \tag{15.118}$$

e

$$(J_{1-} + J_{2-})|+, +\rangle) = \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}(|-, +\rangle + |+, -\rangle) \tag{15.119}$$

e si trova

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-, +\rangle + |+, -\rangle) \tag{15.120}$$

Applicando ancora J_-

$$\begin{aligned} J_-|1, 0\rangle = \sqrt{2}|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_{1-} + J_{2-})(|-, +\rangle + |+, -\rangle) = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}(|-, -\rangle + |-, -\rangle) = \sqrt{2}|-, -\rangle \end{aligned} \tag{15.121}$$

e dunque, come ovvio

$$|1, -1\rangle = |-, -\rangle \tag{15.122}$$

L'altro stato che rimane da determinare $|0, 0\rangle$ (singoletto) si trova osservando che ci sono solo due modi di ottenere $M = 0$ e quindi

$$|0, 0\rangle = \alpha|+, -\rangle + \beta|-, +\rangle \tag{15.123}$$

Inoltre si hanno due condizioni, la normalizzazione

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \tag{15.124}$$

e l'ortogonalità con $|1, 0\rangle$, da cui

$$\alpha + \beta = 0 \tag{15.125}$$

[6] Ricordiamo che $J_\pm|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m - 1\rangle$

Pertanto

$$\text{singoletto} \quad \Rightarrow \quad |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle - |-,+\rangle) \tag{15.126}$$

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \quad |1,1\rangle = |+,+\rangle \\ \text{tripletto} \quad & \Rightarrow \quad |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle + |-,+\rangle) \\ & \Rightarrow \quad |1,-1\rangle = |-,-\rangle \end{aligned} \tag{15.127}$$

Osserviamo che il singoletto è antisimmetrico nello scambio delle due particelle, mentre il tripletto è simmetrico.

Più in generale si parte dallo stato $|j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2, j_1, j_2\rangle$ e si applica J_- ripetutamente ottenendo tutta la catena $|j_1, j_2; j_1 + j_2, M\rangle$. Si passa poi a $|j_1, j_2; j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ Questo sarà esprimibile in termini della combinazione

$$|j_1, j_2; j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha|j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \beta|j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle \tag{15.128}$$

e come per lo spin 1/2 i due coefficienti sono fissati da normalizzazione e ortogonalità con i termini aventi $J = j_1 + j_2$. Applicando ancora J_- si determina la catena $|j_1, j_2; j_1 + j_2 - 1, M\rangle$. Si passa poi alla catena successiva in cui si hanno più possibilità, ma anche più condizioni di ortogonalità. Cosi procedendo si possono determinare tutti i coefficienti di Clebsch-Gordan, a meno di fasi che restano indeterminate a causa delle condizioni di normalizzazione. Queste vengono fissate dalla condizione di prenderli tutti reali.

L'equazione (15.108) ci permette di determinare una relazione di ricorrenza per i Clebsch-Gordan che di fatto riassume il procedimento sopra illustrato. Applicando ad ambo i lati di questa equazione l'operatore $J_\pm$ si ottiene

$$J_\pm|j_1, j_2; J, M\rangle = (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1,m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle \tag{15.129}$$

da cui

$$\begin{aligned} & \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}|j_1, j_2; J, M \pm 1\rangle = \\ & = \sum_{m_1,m_2} \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)}|j_1, j_2; m_1 \pm 1, m_2\rangle\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle + \\ & + \sum_{m_1,m_2} \sqrt{j_1(j_1+1) - m_2(m_2 \pm 1)}|j_1, j_2; m_1, m_2 \pm 1\rangle\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle \end{aligned}$$

Moltiplicando a sinistra per $\langle j_1, j_2; m_1, m_2|$ segue

$$\begin{aligned} & \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; J, M \pm 1\rangle = \\ & = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)}\langle j_1, j_2; m_1 \mp 1, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle + \\ & + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)}\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mp 1|j_1, j_2; J, M\rangle \end{aligned} \tag{15.130}$$

15.3 Operatori tensoriali

Abbiamo già menzionato più volte gli operatori vettoriali, cioè operatori, V_i, che si trasformano sotto una rotazione come l'operatore di posizione

$$U^\dagger(R)V_iU(R) = \sum_j R_{ij}V_j \tag{15.131}$$

e sotto una trasformazione infinitesima

$$\sum_j R_{ij}V_j = V_i + \sum_{jk} \epsilon_{ijk}\alpha_j V_k \tag{15.132}$$

Ricordando che

$$U(R) \approx 1 - i\vec{\alpha}\cdot\vec{J} \tag{15.133}$$

segue facilmente

$$[J_i, V_j] = i\epsilon_{ijk}V_k \tag{15.134}$$

Quindi gli operatori vettoriali si possono caratterizzare in base alle loro regole di commutazione con gli operatori di momento angolare. A partire da vettori si possono costruire per prodotto tensoriale dei tensori; per esempio in termini di coordinate le quantità x_ix_j formano un tensore doppio simmetrico. Ci si può chiedere se si possono definire simili quantità a livello operatoriale. Osserviamo che esiste una stretta relazione tra coordinate e armoniche sferiche. Per esempio, si possono riesprimere le armoniche sferiche con $\ell = 1$ in termini delle coordinate cartesiane. Si ha

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}, \quad Y_{1\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x \pm iy}{\sqrt{2}r} \tag{15.135}$$

Quindi un vettore corrisponde a uno spin 1. Lo stesso vale per le armoniche sferiche con ℓ superiori. Per esempio il tensore doppio x_ix_j è associato con Y_{2m}

$$Y_{2\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{(x \pm iy)^2}{r^2} \tag{15.136}$$

La peculiarità delle armoniche sferiche è di trasformarsi in modo semplice rispetto alle rotazioni. Infatti da

$$U(R)|\vec{n}\rangle = |\vec{n}'\rangle \tag{15.137}$$

che segue dalla (11.148) e dove con $\vec{n}$ si intende la direzione del vettore $\vec{x}$ e con $\vec{n}'$ la direzione ruotata, si ha

$$\langle\vec{n}'|\ell, m\rangle = \langle\vec{n}|U^\dagger(R)|\ell, m\rangle = \langle\vec{n}|U(R^{-1})|\ell, m\rangle = \sum_{m'}\langle\vec{n}|\ell, m'\rangle\langle\ell, m'|U(R^{-1})|\ell, m'\rangle \tag{15.138}$$

Definendo

$$D^\ell(R)_{m'm} = \langle\ell, m'|U(R)|\ell, m'\rangle \tag{15.139}$$

si ottiene

$$Y_{\ell,m}(\theta',\phi') = \sum_{m'} Y_{\ell,m'}(\theta,\phi) D^{\ell}(R^{-1})_{m'm} \tag{15.140}$$

La matrice $D^{\ell}(R)$ non è altro che il rappresentativo della rotazione $U(R)$ nel sottospazio di momento angolare ℓ, o come si dice **la rappresentazione di spin** ℓ. In considerazione della relazione esistente tra le armoniche sferiche e i tensori cartesiani, sembra naturale definire degli operatori, **tensori sferici**, tali che

$$U^{\dagger}(R) T^{(j)}_m U(R) = \sum_{m'=-j}^{+j} T^{(j)}_{m'} D^{j}_{m'm}(R^{-1}) \tag{15.141}$$

o, mandando $R \to R^{-1}$ e usando $U(R^{-1}) = U^{\dagger}(R)$

$$U(R) T^{(j)}_m U^{\dagger}(R) = \sum_{m'=-j}^{+j} T^{(j)}_{m'} D^{j}_{m'm}(R) \tag{15.142}$$

Prendendo una trasformazione infinitesima si ha

$$(1 - i\vec{\alpha}\cdot\vec{J}) T^{(j)}_m (1 + i\vec{\alpha}\cdot\vec{J}) = \sum_{m'=-j}^{+j} T^{(j)}_{m'} \langle j, m'|(1 - i\vec{\alpha}\cdot\vec{J})|j, m\rangle \tag{15.143}$$

da cui

$$[\vec{\alpha}\cdot\vec{J}, T^{(j)}_m] = \sum_{m'=-j}^{+j} T^{(j)}_{m'} \langle j, m'|\vec{\alpha}\cdot\vec{J})|j, m\rangle \tag{15.144}$$

Prendendo α in direzione z o lungo $x \pm iy$ segue

$$[J_z, T^{(j)}_m] = m T^{(j)}_m, \qquad [J_{\pm}, T^{(j)}_m] = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}\, T^{(j)}_{m\pm 1} \tag{15.145}$$

Un operatore sferico $T^{(j)}_m$ è anche detto un operatore di spin j. Il motivo è che applicato a uno stato ne altera il momento angolare in modo definito. Precisamente consideriamo

$$J_z(T^{(j)}_m|j', m'\rangle) = T^{(j)}_m (J_z + m)|j', m'\rangle = (m + m') T^{(j)}_m |j', m'\rangle \tag{15.146}$$

dove α caratterizza gli altri numeri quantici dello stato. Quindi lo stato $T^{(j)}_m|j', m'\rangle$ è un autostato di J_z con autovalore $m + m'$. Come conseguenza si ha la regola di selezione

$$\langle \alpha', j', m'|T^{(k)}_q|\alpha, j, m\rangle = 0 \quad \text{a meno che} \quad m' = m + q \tag{15.147}$$

15.3.1 Il teorema di Wigner-Eckart

Siamo ora in grado di dimostrare un teorema di grande utilità nella pratica, il **teorema di Wigner-Eckart**:

Gli elementi di matrice di un operatore sferico soddisfano la relazione:

$$\langle \alpha', j', m' | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \rangle = \langle j, k; m, q | j, k; J = j', M = m' \rangle \frac{\langle \alpha', j' || T_q^{(k)} || \alpha, j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \quad (15.148)$$

I due fattori a secondo membro sono rispettivamente il Clebsch-Gordan per sommare i momenti angolari j e k per ottenere j' e un fattore puramente geometrico che dipende solo dagli spin degli stati e dell'operatore. Il secondo fattore o **elemento di matrice ridotto** dipende invece dalla dinamica e non dipende dai numeri quantici m, m' e q. Questo teorema ci fornisce anche una ulteriore regola di selezione, infatti ci dice che

$$\langle \alpha', j', m' | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \rangle \neq 0, \quad \text{solo se} \quad |j-k| \leq j' \leq j+k \quad (15.149)$$

Per esempio se j e k sono rispettivamente 2 e 1, segue che non c'è elemento di matrice con uno stato di spin 0. La dimostrazione del teorema è semplice. Usiamo la regola di commutazione (15.145) che definisce l'operatore sferico e prendiamone l'elemento di matrice

$$\langle \alpha', j', m' | [J_\pm, T_q^{(k)}] | \alpha, j, m \rangle = \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \langle \alpha', j', m' | T_{q\pm1}^{(k)} | \alpha, j, m \rangle \quad (15.150)$$

dato che conosciamo come gli operatori $J_\pm$ operano sugli autostati del momento angolare si ricava subito l'espressione

$$\begin{aligned} &\sqrt{j'(j'+1) - m'(m' \mp 1)} \langle \alpha', j', m' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \rangle = \\ &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle \alpha', j', m' | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \pm 1 \rangle + \\ &+ \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \langle \alpha', j', m' | T_{q\pm1}^{(k)} | \alpha, j, m \rangle \end{aligned} \quad (15.151)$$

Se confrontiamo questa equazione con la (15.130), che riportiamo qua sotto per comodità (per il confronto occorre sostituire nella seguente equazione $\mp \to \pm$):

$$\begin{aligned} &\sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; J, M \pm 1 \rangle = \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \langle j_1, j_2; m_1 \mp 1, m_2 | j_1, j_2; J, M \rangle + \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mp 1 | j_1, j_2; J, M \rangle \end{aligned} \quad (15.152)$$

vediamo subito che queste equazioni soddisfatte dai Clebsch-Gordan e dagli elementi di matrice di $T_q^{(k)}$ sono formalmente identiche con le sostituzioni

$$m' \to M, \quad j' \to J, \quad j \to j_1, \quad m \to m_1 \quad k \to j_2, \quad q \to m_2 \quad (15.153)$$

Dato che entrambe sono equazioni lineari omogenee esse ammettono la stessa soluzione a meno di un coefficiente moltiplicativo che non può dipendere da m, m' e q, visto che la ricorrenza è proprio in questi indici. In particolare vediamo che la corrispondenza è

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \pm 1 | j_1, j_2; J, M\rangle \to \langle \alpha', j', m' | T^{(k)}_{q\pm 1} | \alpha, j, m\rangle \tag{15.154}$$

e quindi si ricava che

$$\begin{aligned}&\langle \alpha', j', m' | T^{(k)}_{q\pm 1} | \alpha, j, m\rangle = (\text{costante non dipendente da } m,\ m' \text{ e } q) \times \\ &\times \langle j_1, j_2; m_1, m_2 \pm 1 | j_1, j_2; J, M\rangle\end{aligned} \tag{15.155}$$

che dimostra il teorema.

Come semplice esempio consideriamo l'operatore di posizione nella base sferica che, usando la (15.135), può essere scritto come

$$R^{(1)}_m = rY^{1m} \tag{15.156}$$

e un suo elemento di matrice tra funzioni d'onda di un problema a simmetria sferica

$$\psi_{E\ell m} = R_{E\ell} Y_{\ell m} \tag{15.157}$$

Avremo

$$\langle E_2, \ell_2, m_2 | R^{(1)}_m | E_1, \ell_1, m_1\rangle = \int d^3\vec{r} R^*_{E_2\ell_2}(r) Y_{\ell_2 m_2}(\theta,\phi)^* r Y_{1m}(\theta,\phi) R_{E_1\ell_1}(r) Y_{\ell_1 m_1}(\theta,\phi) \tag{15.158}$$

che si può riscrivere nella forma

$$\int r^2 dr R^*_{E_2\ell_2} r R_{E_1\ell_1} \int d\Omega Y^*_{\ell_2 m_2} Y_{1m} Y_{\ell_1 m_1} = \langle E_2, \ell_2 || R^1 || E_1 \ell_1\rangle \cdot \langle \ell_2, m_2 | 1, \ell_1; m, m_1\rangle \tag{15.159}$$

Infatti l'integrale delle tre armoniche sferiche non è altro che il relativo Clebsch-Gordan.

Un risultato importante, che daremo senza dimostrazione, è relativo al prodotto di due operatori tensoriali. In una base cartesiana il prodotto di due tensori è un tensore di rango pari alla somma dei ranghi. Nella base sferica vale un risultato analogo purché si prendano combinazioni lineari pesate con i Clebsch-Gordan. Si ha che

$$T^{(k)}_q = \sum_{q_1, q_2} \langle k_1, k_2; q_1, q_2 | k_1, k_2; k, q\rangle X^{(k_1)}_{q_1} Y^{(k_2)}_{q_2} \tag{15.160}$$

è un operatore di spin k se $X^{(k_1)}$ e $Y^{(k_2)}$ sono operatori di spin k_1 e k_2 rispettivamente. La dimostrazione richiede solo di mostrare che $T^{(k)}_q$ ha le corrette proprietà di trasformazione sotto rotazioni.