

La Meccanica Quantistica

Lorenzo Monacelli, Mattia Miotto

28 gennaio 2014



Quest'opera è stata rilasciata con licenza Creative Commons Attribuzione 3.0 Unported. Per leggere una copia della licenza visita il sito web

<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/deed.it>.

o spedisce una lettera a Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA.

Si è liberi di riprodurre, distribuire, comunicare al pubblico, esporre, in pubblico, rappresentare, eseguire e recitare quest'opera alle seguenti condizioni:

- Ⓒ **Attribuzione** Devi attribuire la paternità dell'opera nei modi indicati dall'autore o da chi ti ha dato l'opera in licenza e in modo tale da non suggerire che essi avallino te o il modo in cui tu usi l'opera;

Prefazione

Questi appunti sono tratti dalle lezioni di Meccanica Quantistica del professor Giovanni Ciccotti, all'università di Roma I, "La Sapienza", nell'anno 2013.

Qualunque errore o svista è colpa degli autori che, allo stato attuale, non hanno sottoposto ancora questo testo al professore per la sua approvazione dei contenuti. Ci scusiamo pertanto di qualsiasi errore poteste incontrare, sia esso concettuale o di semplice battitura.

Ogni contributo è apprezzato, si può segnalare qualunque errore o svista al seguente indirizzo mail: *mesonepigreco@gmail.com*

Lorenzo Monacelli, Mattia Miotto

Indice

1	Introduzione	7
1.1	La fisica classica	7
1.1.1	Meccanica classica	7
1.1.2	Elettrodinamica classica	9
1.2	Dalla meccanica classica alla meccanica quantistica	11
2	Algebra lineare in notazione di Dirac	13
2.1	Vettori e notazione di Dirac	13
2.2	Operatori lineari - Osservabili	16
2.2.1	Operatori hermitiani	17
2.2.2	Prodotto tra operatori	18
2.2.3	Operatore inverso	19
2.2.4	Proiettori	21
2.2.5	Operatori unitari	21
2.2.6	Rappresentazione numerica degli operatori	22
2.2.7	Problema degli autovalori e autovettori	23
2.3	Prodotto tensoriale	27
2.4	Funzioni e Delta	27
2.5	Operatori negli spazi infinito-dimensionale	30
2.5.1	Operatore impulso	32
2.5.2	Operatore posizione	36
3	Principi della meccanica quantistica	39
3.1	Postulati fondamentali della meccanica quantistica	39
3.2	Misura di Ω	41
3.3	Osservabili delle funzioni di stato	41
3.3.1	Collegamento con la fisica classica	42
3.3.2	Collasso su autovalori degeneri	43
3.3.3	Operatore di spin	44
3.4	Valore atteso e varianza di un osservabile	44
3.5	Miscele di stati	45
3.6	Misure compatibili	48
3.6.1	Set completo di indici	51

3.7	Particelle nello spazio a due dimensioni	51
3.8	Dinamica stazionaria	53
3.9	Soluzione dell'equazione di Schredinger con H funzione del tempo	57
3.10	Basi per la soluzione dell'equazione di Schredinger	63
4	Conseguenze dei postulati della meccanica quantistica	64
4.1	Particella libera in una dimesione	64
4.2	Particella confinata in una scatola	67
4.2.1	L'energia quantizzata	71
4.2.2	Energia minima	73
4.3	Teoremi per i sistemi ad una dimensione	74
4.4	Legge della conservazione della probabilità	77
4.5	Principio di Indeterminazione di Heisenberg	79
4.5.1	Stato di minima dispersione	83
4.6	Un paio di utili integrali	85
4.7	Teorema di Ehrenfest	87
5	Oscillatore armonico quantistico	89
5.1	Formulazione del problema	89
5.2	Costruttore e distruttore	90
5.3	Soluzione del problema nella base delle X	97
5.4	Limite classico	101
5.5	Il problema del propagatore	103
6	Integrali di Feynman	104
6.1	Funzionali	104
6.1.1	Funzionali lineari	106
6.1.2	Forme quadratiche	107
6.1.3	Sviluppo di Taylor	108
6.2	Principio di minima azione	108
6.3	Integrale di Feynman	109
6.4	Particella libera	114
6.5	Il limite classico	116
7	Più particelle nello spazio	118
7.1	Generalizzazione con due particelle	118
7.2	Particelle indistinguibili	121
7.2.1	Interferenza	125
7.3	Sistemi a N particelle identiche	126
7.3.1	Particelle indistinguibili e sistemi isolati	127

8	Simmetrie	131
8.1	Simmetrie in meccanica classica	132
8.1.1	Trasformazioni canoniche	133
8.1.2	Simmetrie con trasformazioni canoniche	134
8.2	Simmetrie nella meccanica quantistica	138
8.2.1	Traslazioni	138
8.2.2	Variazioni degli operatori sotto trasformazioni canoniche	144
8.3	Trasformazioni finite	144
8.3.1	Traiettorie trasformate in meccanica quantistica . . .	146
8.3.2	Trasformazione di parità	148
8.3.3	Simmetria Time-Reversal	150
9	Momento angolare	152
9.1	Rotazioni in due dimensioni	152
9.2	Simmetria rotazionale	156
9.2.1	Soluzione radiale	158
9.3	Momento angolare in tre dimensioni	160
9.4	Simmetria sferica	163
9.5	Armoniche sferiche	171
9.6	Soluzione di problemi a simmetria rotazionale	173
10	L'atomo di Idrogeno	176
10.1	Spezzare l'hamiltoniana	176
10.2	Soluzione dell'hamiltoniana relativa	178
10.2.1	Soluzioni per ρ piccoli	179
10.2.2	Soluzioni per ρ grandi	180
10.2.3	Soluzione generale	180
10.3	Raggio dell'atomo di idrogeno e orbitale sferico	184
10.4	Degenerazione inaspettata	186
11	Spin	187
11.1	Matrici di Pauli	188
11.2	Equazione di Pauli	190
11.2.1	Momento magnetico intrinseco dell'elettrone	191
11.3	Composizione dei momenti angolari	193
11.3.1	Coefficienti di Clebsch-Gordan	195
12	Metodi approssimati	199
12.1	Moltiplicatori di Lagrange	201
12.2	Metodo di Raylight-Ritz	203
12.3	Il metodo di Hartree	204
12.4	Metodo WKB	207
12.5	Teoria perturbativa	207
12.5.1	Caso non degenere	207

12.5.2	Caso degenere	210
12.6	Perturbazioni per hamiltoniana dipendente dal tempo	211
12.6.1	Casi particolari	213
12.7	La regola d'oro di Fermi	216

Capitolo 1

Introduzione

1.1 La fisica classica

La fisica classica racchiude in se, o almeno aspira a farlo, tutte le leggi per determinare l'evoluzione dell'universo. Un obiettivo pretenzioso, ma che l'uomo sta compiendo, attraverso la ricerca delle leggi fondamentali della natura che regolano le interazioni tra i corpi e come questi si muovono nello spazio.

Secondo la fisica classica l'universo è composto di tanti piccoli punti materiali, in interazione tra di loro, e dal concetto di *campi*, enti che interagiscono con i punti materiali e sono definiti nel dominio dello spazio e del tempo.

Se fossimo in grado di conoscere completamente lo stato dei punti materiali, e dei campi elettromagnetici, saremo in grado di predire completamente l'evoluzione dell'universo.

Ovviamente per poter fare questa predizione è necessaria una conoscenza assoluta di tutte le leggi della fisica, cosa ad oggi incompleta, ma, almeno in linea di principio, la fisica classica suppone che vi sia questa possibilità. Un'altra questione è se gli atomi o meglio le particelle che consideriamo punti materiali siano o meno *fondamentali*, se non lo sono occorre descrivere l'interazione tra le particelle che compongono questi corpi con nuove leggi.

1.1.1 Meccanica classica

La fisica per fare queste predizioni utilizza parametri numerici dei nostri punti materiali (come la massa m e la carica q), il loro stato (vettori come la quantità di moto \vec{p} e la posizione \vec{r}) e dalla loro interazione (una funzione, il potenziale U)

La legge della meccanica classica che stabilisce l'evoluzione delle particelle è un'equazione differenziale al secondo ordine (la legge di Newton):

$$m\ddot{r} = F(r) = -\nabla_r U(r)$$

Questa legge può essere generalizzata attraverso altre formulazioni, del tutto analoghe alla legge di Newton, come la formulazione di Lagrange. Definendo le grandezze K e \mathcal{L} in questo modo:

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} \quad \mathcal{L} = K - U$$

È semplice verificare che la funzione *lagrangiana* \mathcal{L} deve soddisfare la seguente equazione:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r} = 0$$

Infatti si verifica immediatamente che questa formulazione è del tutto analoga a quella di Newton, perché la derivata di \mathcal{L} in \dot{r} dipende solo dall'energia cinetica K , che nelle coordinate cartesiane è pari a:

$$K = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 \quad \frac{\partial K}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}$$

Derivata nuovamente rispetto al tempo diventa

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{r}} = m \ddot{r}$$

Dove ovviamente la derivata di K è uguale a quella della lagrangiana \mathcal{L} perché l'altra componente della lagrangiana, l'energia potenziale U , non dipende dalle velocità \dot{r} .

Si nota subito l'analogia dell'altra parte dell'equazione di Lagrange con quella di Newton, infatti, sempre per coordinate cartesiane:

$$-\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r} = \frac{\partial U}{\partial r} = \nabla_r U$$

E abbiamo ricavato l'equazione di Newton.

Tuttavia esiste un altro formalismo, quello di Hamilton, che è molto più utile nella meccanica quantistica che non quello di Lagrange.

Infatti possiamo trasformare il sistema di $3N$ (con N pari al numero di punti materiali¹) equazioni differenziali al secondo ordine, in un sistema di $6N$ equazioni differenziali al primo ordine.

Questo si può fare definendo l'*hamiltoniana* del sistema H come la grandezza:

$$H = K + U$$

A questo punto si può ricavare dal principio variazionale le equazioni di Hamilton:

$$\begin{cases} \dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial r} \end{cases} \quad (1.1)$$

¹Il 3 a moltiplicare serve perché per identificare univocamente una particella occorrono tre coordinate spaziali

Dove per risolvere univocamente queste equazioni occorre conoscere lo stato iniziale delle variabili $\{p(0), r(0)\}$.

A questo punto un matematico infinitamente bravo² è in grado di predire l'evoluzione del sistema a qualunque tempo.

1.1.2 Elettrodinamica classica

In realtà si possono fare predizioni sfruttando solo le equazioni di Hamilton a patto i punti materiali presi in considerazione non siano dotati di carica elettrica. Se invece lo sono occorre studiare la loro interazione con le radiazioni elettromagnetiche.

Ricordiamo qui le equazioni di Maxwell, ricavate e ampiamente discusse nel volume di *Appunti di Elettromagnetismo* degli stessi autori³.

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{B} &= \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 4\pi\rho\end{aligned}$$

Queste quattro equazioni sembrerebbero dirci che ci troviamo di fronte a 6 incognite (tre per il campo B e tre per il campo E). In realtà possiamo riscrivere tutto questo in funzione dei potenziali per trovare che abbiamo solo 4 incognite.

Notiamo subito che se \vec{B} è un campo solenoidale, possiamo scriverlo come rotore di un altro campo \vec{A} chiamato **potenziale vettore**.

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$$

Se ora riscriviamo la terza equazione di Maxwell con questa sostituzione e raccogliamo l'operazione di rotazione otteniamo che:

$$\vec{\nabla} \wedge \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0$$

²In grado di risolvere le equazioni differenziali, che ammettono soluzione, ma possono essere estremamente difficili da trovare.

³Se si confrontano le equazioni scritte qui con quelle ricavate dal testo *Appunti di Elettromagnetismo* ci si accorge che differiscono per delle costanti, in questo caso abbiamo cambiato unità di misura per semplicità, oltre ad aver eliminato i campi ausiliari \vec{D} e \vec{H} supponendo di trovarci nel vuoto.

Ossia abbiamo costruito un campo irrotazionale come combinazione dei campi \vec{E} e \vec{A} . Sia Φ il potenziale scalare per questo nuovo campo irrotazionale, tale che:

$$\vec{\nabla}\Phi = -\vec{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

Usando queste definizioni e sostituendole all'interno delle altre equazioni di Maxwell otteniamo le equazioni che devono essere soddisfatte da questi nuovi campi:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -4\pi\rho \\ \nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} \end{array} \right.$$

Che possono essere riscritte facendo uso dell'operatore differenziale *dalambertiano*:

$$\left\{ \begin{array}{l} \square \Phi = -4\pi\rho \\ \square \vec{A} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} \end{array} \right.$$

Come si vede sono due campi, di cui uno scalare, per cui abbiamo in tutto 4 incognite per due equazioni differenziali al secondo ordine.

Così il problema dell'elettromagnetismo classico rimane quello di determinare la variazione dei campi studiando le cariche e le correnti, ma supponendo che esse non interagiscano con i campi stessi, così come il problema della meccanica è quello di studiare il moto delle particelle (anche sottoposte a campi elettromagnetici) senza considerare il fatto che il loro stesso moto influenza il campo elettromagnetico.

Così la disciplina che si occupa di studiare queste complesse interazioni è chiamata **elettrodinamica**.

L'elettrodinamica deve quindi studiare le soluzioni delle equazioni accoppiate tra loro:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial r} \\ \square \Phi = -4\pi\rho \\ \square \vec{A} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} \end{array} \right.$$

Come si nota subito sono tutte equazioni lineari. La fisica classica (così come la fisica quantistica) sono formate leggi lineari, per cui vale il principio generale di **sovrapposizione** per le soluzioni. Questo importantissimo principio assume un significato particolare per la meccanica quantistica.

1.2 Dalla meccanica classica alla meccanica quantistica

Abbiamo visto come in meccanica classica i concetti di campo e particella sono ben distinti tra loro. Tuttavia è possibile mettere in mostra come questi concetti non siano poi così divisi attraverso il noto esperimento delle fenditure.

Immaginiamo di sparare degli elettroni contro un ostacolo che presenta due fenditure, e di porre uno schermo dietro per registrare il risultato.

Lo schema dell'esperimento è riportato in Figura 1.1. Se chiudiamo alternativamente le due fenditure, in modo da osservare singolarmente quello che registra lo schermo notiamo che vengono visualizzate le due curve tratteggiate in blu e rosso. Tuttavia, quando apriamo entrambe le fenditure, lo schermo non registra la somma delle due misure fatte prima, ma mostra la bizzarra curva in verde. Questo effetto può essere spiegato solo se si ipotizza che l'elettrone sia in realtà un'onda. Quindi anche l'elettrone, che assumevamo essere una particella, si comporta di fatto come se fosse un'onda.

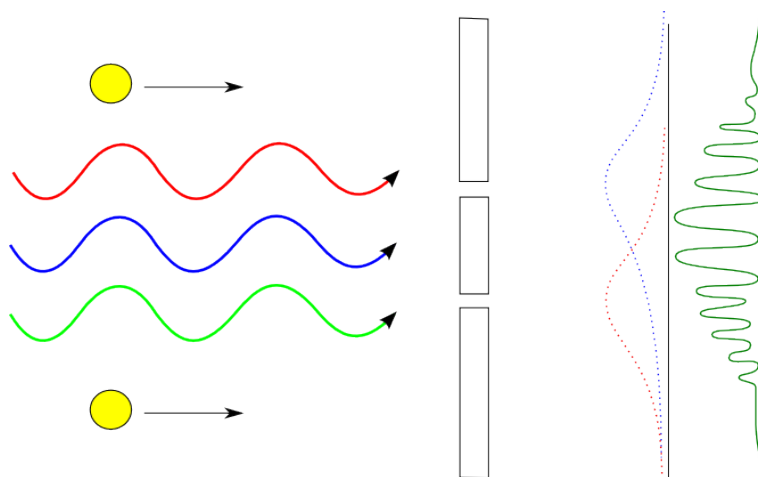


Figura 1.1: Esperimento delle fenditure.

Se ripetiamo lo stesso esperimento usando la luce al posto del nostro elettrone troviamo di nuovo l'interferenza. Se però abbassiamo molto l'intensità luminosa riusciamo a notare che sul nostro rivelatore la luce non arriva in maniera continua, ma discretizzata, come se fosse portata da delle particelle, che chiamiamo *fotoni*, con energia

$$E = \hbar\omega$$

Con impulso

$$p = \frac{\hbar\omega}{c}$$

Da queste considerazioni si ricavò che la massa del fotone fosse nulla (infatti relativisticamente vale la relazione)

$$E^2 - p^2c^2 = (m_0c^2)^2 = 0$$

Quindi ai fotoni è assegnata sia un'onda, che una particella, e l'impulso della particella è legato alla lunghezza d'onda dalla relazione:

$$p = \frac{\hbar}{\lambda}$$

L'idea fondamentale che è alla base della meccanica quantistica è che vi corrisponda un campo ad ogni particella, e questo campo rappresenti la densità di probabilità di trovare la particella in quel punto.

Capitolo 2

Algebra lineare in notazione di Dirac

Diamo adesso alcune definizioni matematiche necessarie per poter continuare il corso. Parleremo di spazi vettoriali, e di come questi sono usati all'interno della meccanica quantistica, introducendo una notazione nuova tipica di questa materia.

2.1 Vettori e notazione di Dirac

In meccanica quantistica lo stato fisico di un sistema è descritto da un *vettore*, detto il **ket**, e indicato da questa simbologia introdotta da Dirac:

$$|a\rangle$$

Di questi vettori sono definite le operazioni di somma e di prodotto per uno scalare. Se un insieme di vettori è chiuso rispetto a queste operazioni si dice **spazio vettoriale**. In meccanica quantistica lo spazio vettoriale è chiamato anche **spazio degli stati**.

Definizione 2.1 (Spazio vettoriale) *Si definisce uno spazio vettoriale V se soddisfa le seguenti proprietà:*

$$\forall |v_1\rangle, |v_2\rangle \in V \quad |v_1\rangle + |v_2\rangle = |w\rangle \in V$$

$$\forall |v\rangle \in V \quad \lambda |v\rangle \in V$$

È possibile trovare altre regole fondamentali per descrivere lo spazio vettoriale, e si basano sulla esistenza di un vettore nullo, un vettore opposto ad ogni altro vettore, sulla proprietà commutativa della somma e associativa del prodotto per scalare, e sulla proprietà distributiva del prodotto tra scalare e somma di vettori.

Di ogni spazio vettoriale può essere trovata una base, ossia un insieme di vettori linearmente indipendenti¹ tale che ogni vettore dello spazio possa essere ottenuto da una combinazione lineare di questi vettori.

Sia $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots, |u_n\rangle\}$ una base dello spazio vettoriale V , allora è vero che:

$$\forall |v\rangle \in V \quad |v\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |u_i\rangle$$

Dove v_i sono le componenti del vettore $|v\rangle$, n si chiama la dimensione dello spazio vettoriale, e $|u_i\rangle$ è l' i -esimo vettore della base.

Introduciamo ora un altro concetto importante, ossia quello di **spazio duale**.

Consideriamo ora una funzione lineare che associ ad ogni vettore dello spazio vettoriale un numero reale o complesso:

$$|v\rangle \xrightarrow{f} f(|v\rangle) \in \mathbb{R}, \mathbb{C}$$

Se questa funzione è lineare significa che soddisfa le condizioni di linearità:

$$f(\lambda |v_1\rangle + \mu |v_2\rangle) = \lambda f(|v_1\rangle) + \mu f(|v_2\rangle)$$

Sfruttando questa proprietà possiamo andare a vedere che per definire completamente la funzione f occorrono esattamente n numeri, con n uguale al numero di vettori della base di V :

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |u_i\rangle \quad f(|v\rangle) = \sum_i v_i f(|u_i\rangle)$$

$$f(|v\rangle) = \sum_i v_i f_i$$

Abbiamo quindi dimostrato che conoscendo tutti gli n numeri f_i , che rappresentano la trasformazione dei vettori della base di V , la nostra funzione lineare è perfettamente definita per ogni vettore.

Dunque poiché posso dare una corrispondenza biunivoca a una ennupla di numeri (gli f_i) e un'applicazione lineare, l'insieme delle applicazioni lineari è uno spazio vettoriale di dimensione n . Questo spazio vettoriale è detto spazio duale.

Definizione 2.2 (Spazio duale) *Si definisce lo spazio **duale** di uno spazio vettoriale V l'insieme delle funzioni lineari che agiscono sullo spazio V . Questo spazio duale è isomorfo a V*

¹Vettori si dicono linearmente indipendenti quando nessuno di essi può essere ottenuto attraverso combinazioni lineari degli altri, ossia combinando gli altri con somme e prodotti per scalari.

Proprio grazie a questo isomorfismo, possono costruire una applicazione binunivoca tra i vettori **ket** e quelli dello spazio duale associato. In questa applicazione chiamo il **bra** la funzione lineare a cui viene associato il vettore del **ket**. In questo modo Indico il **bra** con questo simbolo:

$$\langle v|$$

$$|v\rangle \xrightarrow{D} \langle v|$$

Ossia il $\langle v|$ è la funzione lineare che abbiamo associato tramite l'isomorfismo D al vettore $|v\rangle$.

Chiaramente l'isomorfismo scelto è arbitrario, in principio. Noi tuttavia facciamo una scelta, in modo che valga la seguente trasformazione:

$$a |v\rangle \xrightarrow{D} a^* \langle v|$$

Ossia il vettore $|v\rangle$ moltiplicato per lo scalare a è associato al vettore del **bra** $\langle v|$ moltiplicato per il complesso coniugato dello scalare a .

Il motivo di questa scelta sarà chiara tra un attimo.

Definito lo spazio duale possiamo ora dare la definizione di prodotto scalare utile in meccanica quantistica.

Sial il prodotto scalare tra $|v\rangle$ e $|w\rangle$ così definito:

$$(|v\rangle, |w\rangle) = \langle v|w\rangle \in \mathbb{R}, \mathbb{C}$$

Ossia in cui la funzione lineare associata al vettore $\langle v|$ sia applicata al vettore w .

Proprio con questa simbologia che abbiamo scelto questi nomi così curiosi ai vettori, infatti il prodotto scalare che è indicato come una parentesi tra i due vettori è detto **braket** (che in inglese significa parentesi), ossia mettendo insieme un vettore **bra** e un vettore **ket**.

È naturale intuire quindi che i vettori **bra** descrivono anche essi uno stato fisico del sistema.

Cerchiamo ora alcune proprietà del prodotto vettoriale, è naturale dire che due vettori sono ortogonali se il loro prodotto scalare è nullo:

$$\langle v|w\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad |v\rangle \perp |w\rangle$$

L'ipotesi sulla trasformazione dei coefficienti scalari nel passaggio da *bra* a *ket* che avevamo fatto è chiara subito, se vogliamo che il prodotto scalare sia ben definito, infatti deve essere vero che:

$$\langle w|v\rangle = \langle v|w\rangle^*$$

Questo ci consente di definire anche il concetto di distanza in questo spazio vettoriale:

Definizione 2.3 (Distanza) Siano $|v\rangle$ e $|w\rangle$ vettori dello spazio degli stati, definisco la distanza d tra questi vettori come l'operazione seguente:

$$|u\rangle = (|v\rangle - |w\rangle)$$

$$d = (\langle u|u\rangle)^{\frac{1}{2}}$$

Questa nozione di distanza è particolarmente utile in meccanica quantistica. Infatti se i vettori rappresentano gli stati di un sistema, la distanza tra vettori ci dà un'informazione su quanto simili siano due stati.

2.2 Operatori lineari - Osservabili

In fisica le entità che possiamo misurare sono tutte funzioni dello stato, o degli stati, del nostro sistema. Ad esempio in termodinamica la grandezza osservabile è la temperatura. Sappiamo che questa grandezza dipende dall'energia cinetica delle molecole in movimento, e che questa sia una funzione degli stati del sistema.

Per cui le grandezze osservabili sono di fatto le funzioni tra gli stati.

In meccanica quantistica gli stati sono rappresentati da vettori **ket** e **bra**. È chiaro quindi che è importante studiare quali funzioni leghino questi vettori tra di loro. Queste particolari funzioni che trasformano i vettori sono chiamate **operatori**.

Definizione 2.4 (Operatore lineare) Un operatore lineare è una funzione che impone una corrispondenza tra vettori $|v\rangle$ e altri vettori dello spazio $|w\rangle$, che soddisfa le condizioni di linearità:

$$O(\lambda |v_1\rangle + \mu |v_2\rangle) = \lambda |w_1\rangle + \mu |w_2\rangle$$

Dove $|w_1\rangle$ e $|w_2\rangle$ sono le trasformazioni di $|v_1\rangle$ e $|v_2\rangle$ attraverso l'operatore O

La proprietà di linearità ha una conseguenza molto importante: se so come questo opera sui vettori $|v_1\rangle$ e $|v_2\rangle$ so automaticamente come opera su tutto il piano generato da questi vettori. In altre parole se so come l'operatore O opera sulla base dello spazio, so automaticamente tutto dell'operatore:

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^n |i\rangle v_i$$

Dove $|i\rangle$ sono i vettori della nostra base. Ora supponiamo di applicare al generico $|v\rangle$ l'operatore O :

$$O|v\rangle = O\left[\sum_{i=1}^n v_i |i\rangle\right] = \sum_{i=1}^n v_i O|i\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |i'\rangle$$

Dove $|i'\rangle$ sono i vettori della base dello spazio di partenza trasformati dall'operatore O . Non è detto che siano a loro volta vettori linearmente indipendenti. Infatti il sistema degli $|i'\rangle$ potrebbe non essere una base.

2.2.1 Operatori hermitiani

Come si comportano gli operatori con gli spazi duali? Sia $\langle w| \in \mathbb{V}^D$, definiamo $|v\rangle$ in modo che:

$$|w\rangle = O|v\rangle$$

Che succede se applichiamo O al duale di $|v\rangle$? In genere darà un risultato diverso:

$$\langle v|O = \langle u|$$

Con $\langle u| \neq \langle w|$.

Posso tuttavia cercare di definire un altro operatore, che chiamiamo O^+ che faccia questa operazione:

Definizione 2.5 (Hermitiano coniugato) *Definisco l'operatore hermitiano coniugato (o aggiunto) all'operatore O , quell'operatore, indicato con il simbolo O^+ che soddisfa la seguente proprietà:*

$$\forall |v\rangle, |w\rangle \in \mathbb{V} : \quad O|v\rangle = |w\rangle$$

$$\langle v|O^+ = \langle w|$$

Può essere facilmente dimostrato che l'hermitiano coniugato gode di una proprietà:

$$(\lambda O)^+ = \lambda^* O^+$$

Questo è semplice da mostrare, ed è legato al fatto che le costanti nel passaggio tra *ket* e *bra* vengono portate nel loro complesso coniugato.

Naturalmente esistono alcuni operatori particolari il cui hermitiano coniugato sono loro stessi. Questi operatori particolari prendono il nome di operatori hermitiani o **autoaggiunti**.

Gli operatori autoaggiunti giocano nell'algebra lineare un ruolo analogo a quello dei numeri reali. Infatti è possibile scrivere un qualunque operatore come combinazione di due operatori hermitiani.

Facciamo vedere questa analogia. Posso sempre scrivere un operatore O con questa identità:

$$O = \frac{O + O^+}{2} + \frac{O - O^+}{2}$$

Ora è facile far vedere che l'operatore $O + O^+$ è hermitiano: infatti

$$(O + O^+)^+ = O^+ + O = O + O^+$$

È antihermitiano l'operatore $O - O^+$, infatti:

$$(O - O^+)^+ = O^+ - O = -(O - O^+)$$

Tuttavia se moltiplichiamo o dividiamo per i diventa hermitiano²:

$$[i(O - O^+)]^+ = i^* (O^+ - O) = i (O - O^+)$$

Quindi possiamo scrivere O in questo modo interessante:

$$O = \underbrace{\frac{O + O^+}{2}}_{\text{hermit.}} + i \underbrace{\frac{O - O^+}{2i}}_{\text{hermit.}}$$

Proprio come i numeri reali possono essere usati a coppie per descrivere i numeri complessi.

2.2.2 Prodotto tra operatori

Possiamo a questo punto provare a definire il prodotto tra due operatori, in questo modo intuitivo:

$$A \cdot B |v\rangle \doteq A [B |v\rangle]$$

Ossia il prodotto tra due operatori corrisponde ad applicare uno dopo l'altro i due operatori. Non è affatto detto che questo prodotto sia commutativo, anzi normalmente non lo è.

$$AB \neq BA$$

Possiamo quindi definire un altro operatore, il **commutatore**, che ci da una misura di quanto l'operatore non sia commutativo.

Definizione 2.6 (Commutatore) *Si definisce l'operatore lineare commutatore (o parentesi di Poisson) quell'operatore che offre una misura di quanto siano non commutativi due operatori lineari:*

$$[A, B] = AB - BA$$

È immediato dalla definizione che tutti gli operatori che commutano danno luogo all'operatore nullo se associati dal commutatore. Vediamo rapidamente un po' di regole generali che caratterizzano l'operatore commutatore:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad (2.1)$$

La dimostrazione segue direttamente dalla definizione 2.6:

$$\begin{aligned} [AB, C] &= ABC - CAB = \\ &= (ABC - ACB) + (ACB - CAB) = \\ &= A \underbrace{(BC - CB)}_{[B,C]} + \underbrace{(AC - CA)}_{[A,C]} B \end{aligned}$$

²Notare che il coniugato di i è $-i$.

Analogamente si può dimostrare la seguente:

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C \quad (2.2)$$

Posso cercare di calcolare l'hermitiano coniugato al prodotto:

$$(AB)^+ = B^+ A^+$$

Anche questa proprietà è semplice da dimostrare, infatti la scrittura $(AB)^+ |v\rangle$ indica che stiamo cercando il duale del vettore $AB |v\rangle$:

$$A \underbrace{[B |v\rangle]}_{|w\rangle} \xrightarrow{\text{duale}} \underbrace{[\langle v| B^+]}_{\langle w|} A^+$$

Infatti il duale di $A |w\rangle$ è proprio $\langle w| A^+$, ma $\langle w| = \langle v| B^+$.

Grazie alla proprietà associativa degli operatori la notazione di Dirac non è ambigua quando li scriviamo all'interno del prodotto scalare

$$\langle w| A |v\rangle$$

Questo poiché è del tutto indifferente l'ordine in cui sono svolte le operazioni:

$$\langle w| (A |v\rangle) = (\langle w| A) |v\rangle$$

Vediamo ora come si comportano gli operatori hermitiani nel prodotto scalare:

$$\langle w|v\rangle = \langle v|w\rangle^*$$

$$\langle w| (A |v\rangle) = [(\langle v| A^+) |w\rangle]^*$$

$$\langle w| A |v\rangle = \langle v| A^+ |w\rangle^*$$

Se $A = A^+$, ossia se A è hermitiano

$$\langle w| A |v\rangle = \langle v| A |w\rangle^*$$

2.2.3 Operatore inverso

$$|w\rangle = O |v\rangle$$

Non è detto che l'operatore O sia invertibile, non è detto che ci possa essere un modo per ritornare al vettore $|v\rangle$ applicando un opportuno operatore a $|w\rangle$.

Infatti potrebbe avvedere che l'operatore porta in $|w\rangle$ tanti vettori $|v\rangle$ diversi. L'immagine dell'operatore è contenuta nello spazio vettoriale di partenza.

Tuttavia se questa immagine coincide con tutto lo spazio, allora è sempre possibile trovare un operatore inverso così definito.

Definizione 2.7 (Operatore inverso) Si definisce l'operatore inverso di O quell'operatore O^{-1} tale che

$$O^{-1}O = I$$

Possiamo dimostrare che O^{-1} è unico e che

$$O^{-1}O = OO^{-1} = I$$

Vediamo la dimostrazione, se l'operatore è commutativo, allora le sue parentesi di poisson sono nulle. Sappiamo che l'operatore identità è sempre commutativo con qualunque altro operatore, ovvero:

$$IO = OI$$

Da cui segue che:

$$[I, O] = 0$$

Dove 0 non è il numero *zero*, ma l'operatore nullo³.

$$I = O^{-1}O$$

$$[O^{-1}O, O] = 0$$

Sfruttiamo la proprietà 2.1 del commutatore:

$$O^{-1}[O, O] + [O^{-1}, O]O = 0$$

Il primo termine è nullo poiché il commutatore di O con se stesso è nullo.

$$[O^{-1}, O]O = 0$$

Poiché O non è l'operatore nullo⁴, deve essere nullo

$$[O^{-1}, O] = 0$$

Questo ci dice che gli operatori O^{-1} e O commutano tra di loro.

Se volessimo calcolare l'operatore inverso del prodotto, otteniamo:

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

Anche in questo caso la dimostrazione è banale:

$$\begin{aligned} (AB)^{-1}AB |v\rangle &= |v\rangle = \\ &= B^{-1}B |v\rangle = \\ &= B^{-1}(A^{-1}A)B |v\rangle \end{aligned}$$

Ma il prodotto tra operatori gode della proprietà associativa:

$$(AB)^{-1}AB |v\rangle = (B^{-1}A^{-1})AB |v\rangle$$

³Un operatore che trasforma tutti i vettori nel vettore nullo.

⁴ O deve essere invertibile.

2.2.4 Proiettori

Introduciamo il concetto di *proiettore*.

Definizione 2.8 (Proiettore) *Un proiettore è un operatore P_i che proietta il generico vettore $|v\rangle$ sull'asse individuato dal versore $|i\rangle$.*

$$P_i |v\rangle = |i\rangle \langle i|v\rangle \equiv v_i |i\rangle$$

Per questo modo di scrivere il proiettore possiamo usare una notazione più comoda:

$$P_i = |i\rangle \langle i|$$

L'operatore proiettore gode di una proprietà molto particolare:

$$P^2 = P$$

Che è semplice da dimostrare:

$$P^2 |v\rangle = PP |v\rangle = P |i\rangle \langle i|v\rangle = |i\rangle \langle i|i\rangle \langle i|v\rangle$$

Poiché $|i\rangle$ è un versore, il suo prodotto scalare con se stesso è pari a 1.

$$P^2 |v\rangle = |i\rangle \langle i|v\rangle = P |v\rangle$$

Un'altra caratteristica dell'operatore P è che se noi combiniamo più proiezioni ortogonali, queste danno 0 a meno che non siano fatte rispetto allo stesso asse:

$$P_{j,i} = \delta_i^j P_i$$

Attraverso l'operatore P si può trovare un modo assai non banale per scrivere l'identità, che può essere comodo da usare all'interno delle dimostrazioni:

$$I = \sum_{i=1}^n |i\rangle \langle i| \tag{2.3}$$

Ossia la somma delle proiezioni del vettore sugli assi della base dello spazio.

2.2.5 Operatori unitari

Possiamo definire un'altra classe di operatori molto particolare

Definizione 2.9 (Operatori unitari) *Definisco gli operatori unitari quegli operatori che soddisfano la seguente legge:*

$$UU^+ = I$$

Ossia che

$$U^{-1} = U^+$$

Questi operatori sono **isometrici**. Un operatore si definisce isometrico quando mantiene la distanza tra vettori. Dimostriamo questa proprietà di U

$$\begin{aligned} |w\rangle &= U |v\rangle \\ \langle w| &= \langle v| U^\dagger \\ \langle w|w\rangle &= \langle v|U^\dagger U|v\rangle \end{aligned}$$

Poiché U è unitario

$$\langle w|w\rangle = \langle v|v\rangle$$

Ossia il prodotto scalare è mantenuto costante anche sui vettori trasformati.

2.2.6 Rappresentazione numerica degli operatori

$$|w\rangle = O |v\rangle$$

Sia $|i\rangle$ una base ortonormale, cioè tale che:

$$\langle i|j\rangle = \delta_i^j$$

Possiamo scrivere il nostro operatore in questo modo:

$$|w\rangle = O |v\rangle = \sum_{i=1}^n O |i\rangle \langle i|v\rangle$$

Si nota subito che se sfruttiamo l'isometria dello spazio vettoriale con \mathbb{R}^n possiamo scrivere l'operatore come una matrice di dimensione $n \times n$.

$$w_j = \sum_{i=1}^n O_{ji} v_i$$

Che, in notazione matriciale, diventa:

$$\begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} O_{11} & \cdots & O_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ O_{n1} & \cdots & O_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}$$

In notazione matriciale il proiettore può essere indicato attraverso la scrittura:

$$|j_0\rangle \langle j_0| = \left(\delta_i^{j_0} \delta_j^{j_0} \right)$$

Che indica una matrice con tutti 0 tranne nell'elemento lungo la diagonale in cui sia i che j sono pari a j_0 .

Attraverso questa convenzione possiamo facilmente rappresentare algebricamente anche il prodotto tra operatori, che corrisponde al prodotto righe per colonne delle matrici a cui sono associati.

$$(AB)_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}$$

Con questa rappresentazione si può capire il significato della notazione di Dirac

$$\langle i|A|j\rangle \equiv A_{ij}$$

Infatti questo corrisponde il trasformato del vettore $A|j\rangle$ (rappresentato dalla j -esima colonna della matrice associata ad A), di cui facciamo il prodotto scalare con il vettore $|i\rangle$, il risultato quindi è la i -esima postazione della j -esima colonna della matrice associata ad A , proprio l'elemento di matrice A_{ij} .

Vediamo come vengono scritti gli operatori aggiunti:

$$\langle i|A|j\rangle = A_{ij} = \langle j|A^+|i\rangle^* = (A^+)_{ji}^*$$

Ecco un modo semplice per trovare l'aggiunto di un operatore, data la sua forma matriciale.

$$(A^+)_{ij} = (A^T)_{ji}^*$$

Ossia la matrice aggiunta è la trasposta coniugata.

Vediamo ora qualche proprietà degli operatori unitari, sfruttando questa rappresentazione.

$$UU^+ = I$$

Passiamo alla scrittura matriciale.

$$\sum_{k=1}^n U_{ik}U_{kj}^+ = \delta_i^j$$

Ricordiamo che l'aggiunto è il trasposto coniugato:

$$\sum_{k=1}^n U_{ik}U_{jk}^* = \delta_i^j$$

Se $i = j$ il termine a sinistra dell'uguale è la norma dell' i -esima riga ed è pari a 1. Questo ci dice che righe della matrice che rappresenta un operatore unitario sono tutte normalizzate. Possiamo dedurre anche che sono tra loro ortogonali, infatti quando $i \neq j$ il prodotto scalare tra l' i -esima riga e la j -esima riga è nullo, questo significa che le righe sono ortogonali.

2.2.7 Problema degli autovalori e autovettori

Il problema degli autovalori e autovettori di un operatore corrisponde a chiedersi se esiste un coefficiente a (detto autovalore) e un vettore $|v\rangle$ (detto autovettore che soddisfano questa proprietà:

$$O|v\rangle = a|v\rangle$$

L'operatore identità ha un autovalore, 1, i cui autovettori associati sono quelli dell'intero spazio vettoriale, per esempio.

Ad ogni autovalore a cui corrisponde un sottospazio vettoriale con dimensione maggiore di 1 si dice *degenere*

Prendiamo ora il proiettore P

$$P_k = |k\rangle \langle k|$$

Possiamo scrivere il vettore v in funzione della sua proiezione su k .

$$|v\rangle = v_k |k\rangle + \sum_{i=1}^{n-1} v_i |i\rangle$$

Con $|i\rangle$ base del sottospazio di V perpendicolare a $|k\rangle$ (che ha dimensione $n - 1$). Andiamo ad applicare la proiezione su k a questo vettore:

$$P |v\rangle = v_k |k\rangle + 0$$

Infatti la proiezione di un vettore ortogonale a k su k da il vettore nullo

Ho dunque due autovalori per l'operatore P :

$$\begin{cases} 1 & |k\rangle \\ 0 & V^{\perp k} \end{cases}$$

Dove all'autovalore 1 è associato un sottospazio di dimensione 1, mentre all'autovalore 0 è associato un sottospazio degenere di dimensione $n - 1$.

Descriviamo adesso un'espressione generale per trovare gli autovalori (e gli autovettori) di un'operazione:

$$A |a\rangle = a |a\rangle$$

Questa scrittura, che può apparire a prima vista un abuso di notazione, in realtà ha perfettamente senso, poiché grazie alla notazione di Dirac siamo sempre in grado di riconoscere un vettore da uno scalare. Anzi in questo modo riusciamo a capire che allo scalare a (autovalore) è associato l'autovettore $|a\rangle$.

$$A |a\rangle = a |a\rangle = aI |a\rangle$$

$$A |a\rangle - aI |a\rangle = |0\rangle$$

$$(A - aI) |a\rangle = |0\rangle$$

Ora se esistesse un inverso dell'operatore $A - aI$, l'autovettore $|a\rangle$ potrebbe essere solo il vettore nullo, poiché:

$$(A - aI)^{-1} |0\rangle = |a\rangle$$

Ma un operatore lineare associa al vettore nullo, sempre un altro vettore nullo.

Poiché il vettore nullo non è un autovettore, se l'operatore $A - aI$ ammette l'esistenza dell'inverso, A non possiede autovalori. Dobbiamo quindi trovare per quali valori di a l'operatore A ammette autovettori, e quindi l'operatore $(A - aI)$ non è invertibile.

In termini matriciali questo corrisponde a scrivere in sistema lineare:

$$\sum_{k=1}^n (A - aI)_{ik} a_k = 0$$

E la condizione affinché in sistema non sia invertibile è che

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

$$\det \begin{pmatrix} A_{11} - a & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} - a \end{pmatrix} = 0$$

Questa condizione equivale a creare un polinomio di grado n

$$\sum_{i=1}^n c_i a^i = 0$$

Grazie al teorema fondamentale dell'algebra sappiamo che questo polinomio ammette esattamente n radici (non è detto che siano distinte) in campo complesso, in che ci assicura che in campo complesso è sempre possibile trovare gli autovalori di un operatore.

Se ho un operatore, non è detto che gli autovalori del suo hermitiano coniugato siano gli stessi dell'operatore di partenza.

$$\langle a | A^\dagger = a^* \langle a |$$

Tuttavia se l'operatore A è hermitiano, si può dimostrare che tutti gli autovalori sono reali.

$$\begin{cases} A |a\rangle = a |a\rangle \\ \langle a | A = a^* \langle a | \end{cases}$$

Posso moltiplicarle entrambe scalarmente entrambe per $|a\rangle$:

$$\begin{cases} \langle a | A |a\rangle = a \langle a |a\rangle \\ \langle a | A |a\rangle = a^* \langle a |a\rangle \end{cases}$$

Da quest'ultima espressione si nota subito che:

$$a^* = a$$

E questo è possibile solo se a è un numero reale. Un'altra cosa che possiamo dimostrare è che se A è autoaggiunto, allora due autovettori associati a autovalori distinti sono tra loro ortogonali.

Siano $|a\rangle$ e $|b\rangle$ autovettori, con $a \neq b$:

$$A|a\rangle = a|a\rangle$$

$$\langle b|A = b\langle b|$$

Moltiplichiamo quella sopra per $\langle b|$ e quella sotto per $|a\rangle$

$$\langle b|A|a\rangle = a\langle b|a\rangle$$

$$\langle b|A|a\rangle = b\langle b|a\rangle$$

Da cui otteniamo che

$$a\langle b|a\rangle = b\langle b|a\rangle \quad a \neq b$$

Che implica che

$$\langle b|a\rangle = 0$$

Ossia che $|b\rangle$ e $|a\rangle$ sono tra loro ortogonali.

Facciamo quindi vedere che lo spazio degli autovettori è ortogonale: immaginiamo di aver trovato almeno un autovettore $|a_1\rangle$.

$$\sum_{m=1}^n c_m e^m = (a - a_1) P^{(n-1)}(a)$$

Possiamo costruire con $|a\rangle_1$ un sottospazio di V ortogonale ad $|a_1\rangle$, di modo che in questo nuovo sistema di coordinate la matrice A appaia in questo modo:

$$A \iff \left(\begin{array}{c|cc} a_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \\ 0 & & A' \end{array} \right)$$

Dove con A' abbiamo indicato una nuova matrice di dimensioni $n - 1$ che rappresenta A nel sottospazio $V^{\perp|a_1\rangle}$

A questo punto è possibile procedere per induzione sulla matrice A' e generare una base ortogonale.

Prendiamo ora gli operatori unitari. Dimostriamo che i loro autovalori sono dei numeri complessi di modulo 1.

$$U|u\rangle_1 = u_i|u_i\rangle$$

$$\langle u|_j U^+ = u_j^* \langle u_j|$$

Moltiplichiamo le due espressioni tra di loro:

$$\langle u_j|UU^+|u_i\rangle = u_i u_j^* \langle u_i|u_j\rangle$$

Ma per gli operatori unitari avevamo mostrato che il prodotto scalare tra due autovettori è:

$$\langle u_i|u_j\rangle = \delta_i^j$$

Per cui se $i = j$

$$u_i u_j^* = 1$$

$$u u^* = 1$$

2.3 Prodotto tensoriale

Siano \mathbb{V}^n e \mathbb{W}^m , due spazi vettoriali di dimensioni rispettivamente n e m rappresentati dai vettori di base $\{|\xi\rangle_i\}$ e $\{|\eta\rangle_a\}$ posso definire uno spazio $\mathbb{U}^{n \times m}$, i cui vettori di base si ottengono moltiplicando tensorialmente i vettori di \mathbb{V}^n e \mathbb{W}^m :

$$|\omega\rangle_{ia} = |\xi\rangle_i \otimes |\eta\rangle_a \quad ^5$$

Gli elementi di $\mathbb{U}^{n \times m}$, si ottengono a partire da quelli di \mathbb{V}^n e \mathbb{W}^m :

$$|v\rangle = \sum_i v_i |\xi_i\rangle, \quad |w\rangle = \sum_a w_a |\eta_a\rangle \quad \rightarrow \quad |u\rangle = \sum_{i,a} v_i w_a |\xi_i\rangle |\eta_a\rangle$$

Se ho la generica matrice A_v , che opera su \mathbb{V}^n , con I_n , matrice identità e A_w, I_m su \mathbb{W}^m , spostandomi in $\mathbb{U}^{n \times m}$, costruisco la matrice $A_u = A_v \otimes I_m$ e $\tilde{A}_u = I_n \otimes A_w$ che mi permettono di lavorare nei uno spazio più grande ma hanno sul vettore lo stesso effetto che avevano negli spazi più piccoli.

2.4 Funzioni e Delta

Sia (a, b) un intervallo dei reali e $f(x) \in R$ una funzione definita nell'intervallo, e sia inoltre $f(a) = f(b) = 0$, allora data un'altra funzione $g(x)$, avente le stesse caratteristiche, la somma $f + g$ e il prodotto $a \cdot f(x)$, con a , scalare $\in R$, danno come risultato funzioni aventi sempre le stesse caratteristiche, in altre parole una insieme di funzioni così definite forma uno spazio vettoriale. Ora ci chiediamo la dimensione di tale spazio! Proviamo a discretizzare l'intervallo (a, b) , e passiamo quindi dalla f ad una f_n , definita su un insieme finito di punti:

$$|f\rangle \rightarrow |f_n\rangle \leftrightarrow [f(x_1), f(x_2), \dots, f(x_n)]^6$$

Ora scriviamo il prodotto scalare:

$$\langle f_n | g_n \rangle = \sum_{i=1}^n f_n(x_i) g_n(x_i)$$

Ora vediamo che al crescere di n (cioè a man mano che la discretizzazione si infittisce) questo prodotto scalare in generale diverge, essendo una somma di prodotti! Definiamo allora un nuovo prodotto scalare, come:

$$\langle f_n | g_n \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f_n(x_i) g_n(x_i) \Delta_n \quad \text{con} \quad \Delta_n = \frac{b-a}{n}$$

⁵di solito si omette il simbolo \otimes

⁶Passo ad una descrizione vettoriale $|f_n\rangle = \sum_i f_n(x_i) |x_i\rangle$

che non è altro che la definizione di integrale del prodotto di due funzioni! Possiamo allora riscriverlo usando la notazione di Dirac

$$\langle f|g\rangle = \int_a^b dx \langle f|x\rangle \langle x|g\rangle$$

Dove possiamo definire l'identità $I = \int dx |x\rangle \langle x|$. Quindi lo spazio delle funzioni ha dimensione infinita, e l'indice i delle componenti dei vettori finito-dimensionali diventa la x della funzione;

Ora prendiamo un ket, $|f\rangle$ e moltiplichiamolo per un bra, $\langle x|$, se immaginiamo che al ket sia applicata l'identità (che poi vedremo essere un operatore) possiamo esplicitare il prodotto scalare:

$$\langle x|f\rangle = \langle x|I|f\rangle = \int_a^b dx' \langle x|x'\rangle \langle x'|f\rangle$$

Se adesso analizziamo il primo bracket, vediamo che:

$$\langle x|x'\rangle = \begin{cases} 1 & \text{se } x = x' \\ 0 & \text{se } x \neq x' \end{cases}$$

mentre il secondo ci restituisce la funzione calcolata nel punto x' , allora possiamo riscrivere il secondo membro introducendo un analogo della delta di Kroneker, e restringendo l'intervallo di integrazione attorno ad x , in quanto in tutto il resto il primo bracket è nullo

$$\langle x|f\rangle = \int_{-\epsilon}^{x+\epsilon} dx' \delta(x, x') \underbrace{f(x')}_{\text{Th.media}} \approx f(x) \underbrace{\int_{-\epsilon}^{x+\epsilon} dx' \delta(x, x')}_{=1}$$

in cui ho sfruttato il fatto che in un intorno infinitesimo di x , la f si può approssimare a costante. La delta di Dirac è una particolare *funzione*⁷ che soddisfa queste particolarità:

$$\int_a^b \delta(x) dx = \begin{cases} 1 & \text{se } 0 \in [a, b] \\ 0 & \text{se } 0 \notin [a, b] \end{cases}$$

Se applichiamo la delta di Dirac ad una funzione otteniamo quindi:

$$\delta[f(x)] = \int_a^b \delta(x') f(x') dx' = f(0)$$

Da questa definizione risulta conveniente definire $\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')$. Vediamo ora le proprietà della delta così definita:

⁷In realtà la delta di Dirac non è una vera e propria funzione, ma un funzionale, ossia una funzione che si applica a funzioni. La delta di Dirac così definita è quel funzionale che applicata ad una funzione restituisce il valore di quella funzione in 0.

- E' una funzione pari

$$\delta(x - x') = \delta(x' - x)$$

$$\text{Dim: } \langle x|x' \rangle = \delta(x - x') = \langle x'|x \rangle^* = \delta(x' - x)$$

-

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

$$\text{Dim: } \int dx \delta(ax) = \frac{1}{|a|} \int \underbrace{\overbrace{|a|}^{\text{jacobiano}} dx}_{d(ax)} \delta(ax) = \frac{1}{|a|} \int dy \delta(y)$$

-

$$\delta(f(x)) = \sum \frac{1}{|f'(x_i)|} \delta(x - x_i)$$

Dim: $f(x)=0$ avrà in generale $x_1, ..x_n$ soluzioni, allora posso sviluppare la funzione nell'intorno di quei punti al primo ordine⁸, allora a vremo:

$$\delta(f(x)) = \sum_i \delta(\underbrace{f(x_i)}_{=0} + f'(x_i)(x - x_i)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|} \delta(x - x_i) \quad 9$$

-

$$\delta'(x - x') = \delta(x - x') \frac{d}{dx'}$$

$$\text{Dim: } \delta'(x - x') = \frac{d}{dx} \delta(x - x') = -\frac{d}{dx'} \delta(x - x') = \delta(x - x') \frac{d}{dx'}$$

Introduciamo ora la funzione θ o funzione di Heaviside, definita:

$$\theta(x - x') = \begin{cases} 0 & \text{se } x' > x \\ 1 & \text{se } x' < x \end{cases}$$

La funzione è costante tranne in $x=0$ (fig 2.1), dove ha una discontinuità, la sua derivata quindi sarà zero ovunque tranne che nell'origine, dove diverge, ma queste sono proprio le caratteristiche della delta di Dirac!

$$\theta'(x - x') = \delta(x - x')$$

Infatti possiamo scrivere:

$$\int_{-\infty}^{x > x'} \delta(x - x') dx' = \theta(x - x') = \int_{-\infty}^{x > x'} dx' \frac{d}{dx'} \theta(x - x')$$

⁸ricordiamo che la delta 'vede' solo i punti in cui la funzione si annulla

⁹Sfruttando la seconda proprietà

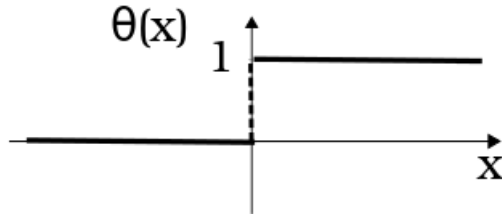


Figura 2.1: Grafico della funzione di Heaviside

2.5 Operatori negli spazi infinito-dimensionale

I vettori degli spazi che considereremo ora sono delle funzioni, posso anche in questo caso parlare di operatori:

$$A|f\rangle = |g\rangle$$

Dove $|f\rangle = f(x)$ e $|g\rangle = g(x)$ rappresentano due funzioni, esplicitate in questo caso nella base delle $|x\rangle$. Possiamo trovare un'espressione analitica per l'operatore A esattamente come facevamo nello spazio finito dimensionale attraverso le matrici.

In questo caso la rappresentazione è quello che si chiama un *nucleo integrale*. Ricordando come definiamo il prodotto scalare in questo spazio:

$$\langle f|g\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x')g(x')dx'$$

Possiamo dedurre che:

$$A|f\rangle = |g\rangle$$

Moltiplichiamo scalarmente per i vettori della base $|x\rangle$.

$$\langle x|A|f\rangle = \langle x|g\rangle$$

Sfruttiamo la relazione che avevamo già trovato nella 2.3 (estesa al continuo).

$$I|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle \langle x|f\rangle dx$$

Aggiungiamo questo operatore nei nostri conti:

$$\langle x|A \cdot I|f\rangle = \langle x|g\rangle$$

Sostituiamo il valore di $I|f\rangle$

$$\langle x|A \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} |x'\rangle \langle x'|f\rangle dx'}_{I|f\rangle} = \langle x|g\rangle$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle x|A|x'\rangle \langle x'|f\rangle dx' = \langle x|g\rangle \quad (2.4)$$

Ma in questa equazione il termine $\langle x|A|x'\rangle$ è una funzione di x e x' , mentre il termine $\langle x'|f\rangle$ altro non è che la funzione $f(x')$ (x' nella base delle $|x\rangle$) altro non è che la delta di Dirac in x' :

$$\langle x'|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \delta^*(x - x') f(x) dx = f(x')$$

Dove ricordiamo che la delta di Dirac è un funzionale reale, il cui complesso coniugato è uguale a se stesso. Ritornando alla 2.4 otteniamo che:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle x|A|x'\rangle f(x') dx' = g(x)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(x, x') f(x') dx' = g(x) \quad (2.5)$$

Dove $A(x, x')$ è detto il **nucleo integrale** dell'operatore A , e rappresenta l'operatore analogamente a come la matrice lo rappresentava in uno spazio con n finite dimensioni. Possiamo far vedere infatti l'analogia dell'equazione 2.5 con l'espressione matriciale:

$$\sum_{j=1}^n A_{ij} f_j = g_i \quad (2.6)$$

Allo stesso modo, gli indici i e j si comportano proprio come gli argomenti x e x' del nucleo integrale, che risulta quindi essere un'estensione al continuo delle matrici discrete. Analogamente la somma è sostituita da un integrale.

Se la matrice A_{ij} fosse una matrice diagonale possiamo scriverla come:

$$A_{ij} = a_j \delta_{ij}$$

Con il simbolo δ_{ij} delta di Kronecker. Allo stesso modo per un nucleo integrale esiste una forma analoga:

$$A(x, x') = a(x') \delta(x - x')$$

Dove $\delta(x - x')$ è la delta di Dirac. In questo semplice caso l'integrale 2.5 diventa:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(x, x') f(x') dx' = a(x) f(x) = g(x)$$

Questo **non** implica che vettori $|f\rangle$ e $|g\rangle$ sono paralleli tra di loro, infatti il parametro $a(x)$ che moltiplica $|f\rangle$ dipende da x .

2.5.1 Operatore impulso

Proviamo ora a discutere delle proprietà di un operatore molto importante, sia in analisi che in meccanica quantistica, l'operatore di derivata. In meccanica quantistica questo operatore è legato all'osservabile dell'impulso di una particella, o di un particolare stato del sistema.

$$D|f\rangle = \left| \frac{df}{dx} \right\rangle$$

È immediato verificare che si tratta di un operatore lineare, infatti la derivata di una somma è la somma delle derivate, e la derivata di un prodotto tra uno scalare e una funzione, è il prodotto tra quello scalare e la derivata della funzione.

Sfruttiamo la rappresentazione integrale (2.4) per scrivere questo operatore nella base delle $|x\rangle$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle x|D|x'\rangle \langle x'|f\rangle dx' = \langle x|\frac{df}{dx}\rangle$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(x, x')f(x')dx' = \frac{df}{dx}(x)$$

Qual è quel nucleo integrale $D(x, x')$? Di fatto il suo compito è quello di tirar fuori la f nel punto x dall'integrale e poi fare la derivata rispetto a x . Quindi possiamo scriverlo in questo modo¹⁰:

$$D(x, x') = \delta(x - x') \frac{d}{dx'} = \delta'(x - x')$$

È legittimo chiederci se questo operatore sia hermitiano. Per farlo calcoliamo l'aggiunto di D e vediamo se è uguale a se stesso. L'aggiunto associato si può calcolare facendo l'operazione di trasposizione e coniugando:

$$D^+(x, x') = D^*(x', x) = [\delta'(x' - x)]^* =$$

$$= \delta'(x' - x) = -\delta'(x - x') = -D(x, x')$$

Quello che otteniamo è che l'operatore di derivata D è **antihermitiano**. Ma abbiamo già visto come è semplice, a partire da un operatore antihermitiano, trovarne uno hermitiano. Basta moltiplicare per l'unità immaginaria. Costruisco l'operatore K in questo modo:

$$K = -iD = -i\delta(x - x') \frac{d}{dx'}$$

Risulterà che K è hermitiano per costruzione. In realtà, poiché ci troviamo in uno spazio continuo, occorre verificare che K mantenga soddisfatta la proprietà:

$$\langle f|K|g\rangle = \langle g|K|f\rangle^*$$

¹⁰La derivata appare fatta rispetto a x' perché la f dipende da x' e non da x .

$$\begin{aligned}
\langle f|I \cdot K \cdot I|g\rangle &= \langle g|I \cdot K \cdot I|f\rangle^* \\
\langle f| \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x| K \int_{-\infty}^{\infty} |x'\rangle \langle x'|g\rangle dx' &= \left[\langle g| \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x| K \int_{-\infty}^{\infty} |x'\rangle \langle x'|f\rangle dx' \right]^* \\
\iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' \langle f|x\rangle \langle x|K|x'\rangle \langle x'|g\rangle &= \left[\iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' \langle g|x\rangle \langle x|K|x'\rangle \langle x'|f\rangle \right]^*
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Studiamo separatamente i due termini della 2.7 per dimostrare che siano effettivamente uguali. Il primo termine:

$$\begin{aligned}
\iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' \langle f|x\rangle \langle x|K|x'\rangle \langle x'|g\rangle &= \iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' f^*(x) \left[-i\delta(x-x') \frac{d}{dx'} \right] g(x') = \\
&= -i \iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' f^*(x) \delta(x-x') \frac{dg}{dx'}(x') = \\
&= -i \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \frac{dg}{dx}(x) dx
\end{aligned}$$

Dove abbiamo integrato prima rispetto alla variabile x' , sfruttando le proprietà della delta di Dirac. Vediamo ora il secondo termine:

$$\begin{aligned}
\left[\iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' \langle g|x\rangle \langle x|K|x'\rangle \langle x'|f\rangle \right]^* &= \left\{ \iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' g^*(x) \left[-i\delta(x-x') \frac{d}{dx'} \right] f(x') \right\}^* = \\
&= \left\{ -i \iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' g^*(x) \delta(x-x') \frac{df}{dx'}(x') \right\}^* = \\
&= i \iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' g(x) \delta(x-x') \frac{df^*}{dx'}(x') = \\
&= i \int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \frac{df^*}{dx} = \\
&= ig(x)f^*(x)|_{-\infty}^{\infty} - i \int_{-\infty}^{\infty} dx f^* \frac{dg}{dx}(x)
\end{aligned}$$

Dove l'ultimo passaggio abbiamo applicato il metodo dell'integrazione per parti. Si vede che l'uguaglianza della 2.7 tra i due membri è verificata solo se

$$ig(x)^* f(x)|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

In generale questo è vero per tutte quelle funzioni sulle quali noi definiamo una norma, poiché queste devono avere la proprietà di tendere a 0 per valori della x che tendono a $\pm\infty$. Tuttavia esistono funzioni che sono interessanti da studiare che non rispettano questa condizione. In particolare si tratta delle onde piane.

Le onde piane sono funzioni di tipo oscillante, che possono essere scritte analiticamente come e^{ikx} .

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} e^{ik(x-x')} = ?$$

Il loro limite non è ben definito, poiché oscillano attorno allo 0. Tuttavia possiamo definirlo noi introducendo un'estensione al concetto di limite:

$$\lim_{L \rightarrow \pm\infty} e^{ik(x-x')} \doteq \lim_{L \rightarrow \pm\infty} \left[\lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta} \int_L^{L+\Delta} e^{ik(x-x')} dx \right] = 0$$

Questa definizione di limite, che equivale matematicamente a fare il limite della funzione mediata all'infinito, è detta limite di **Cesaro**, ci consente di regolarizzare le funzioni di onde piane e far sì che K rimanga hermitiano anche quando è applicato a queste funzioni.

Per cui lo spazio delle funzioni che stiamo studiando è detto spazio fisico di Hilbert:

- Lo spazio di Hilbert è uno spazio euclideo (in cui è definito un prodotto scalare)
- Lo spazio di Hilbert è completo
- Lo spazio di Hilbert è a dimensione infinita
- Lo spazio di Hilbert è separabile
- Nello spazio *fisico* di Hilbert il limite è inteso come quello di Cesaro.

Abbiamo appena mostrato che l'operatore K è hermitiano, questo ci garantisce l'esistenza di una base ortonormale di autovettori in K . Studiamo quindi quali sono questi vettori, provando a risolvere il problema agli autovalori:

$$K |k\rangle = k |k\rangle$$

Dove ricordiamo che K è l'operatore, $|k\rangle$ è l'autovettore (in questo caso l'autofunzione) e k è l'autovalore associata all'autofunzione $|k\rangle$. Sia la rappresentazione nella base delle $|x\rangle$ di $|k\rangle$ la funzione $\psi_k(x)$. Moltiplichiamo scalarmente l'equazione agli autovalori per il generico vettore della base canonica $|x\rangle$:

$$\langle x|K|k\rangle = k \langle x|k\rangle$$

Passiamo nella rappresentazione integrale 2.4

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' \langle x|K|x'\rangle \langle x'|k\rangle = k \langle x|k\rangle$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' K(x, x') \psi_k(x') = k \psi_k(x)$$

$$-i \frac{d\psi_k(x)}{dx} = k \psi_k(x)$$

Abbiamo ricondotto il problema agli autovalori alla risoluzione di un'equazione differenziale lineare del primo ordine. Questo ci assicura che la soluzione esiste $\forall k \in \mathbb{R}$, ed è ovviamente pari a:

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx}$$

Con A arbitrario. Per convenzione, scegliamo A come

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Con questo risultato abbiamo espresso tutte le autofunzioni dell'operatore K nella base delle $|x\rangle$:

$$\psi_k(x) = \langle x|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx} \quad (2.8)$$

Verifichiamo che questa base sia relamente ortonormale, per farlo moltiplichiamo scalarmente due autofunzioni differenti della base:

$$\langle k|k'\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i(k-k')x}$$

Ma il nostro bell'integrale altro non è che la trasformata di Fourier fatta rispetto alla funzione $f(x) = 1$ di parametro $\lambda = k - k'$. Sappiamo già che questa trasformata è pari alla denta di Dirac, per 2π :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\lambda x} = 2\pi\delta(\lambda)$$

Da cui

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

Abbiamo mostrato che le autofunzioni sono proprio tra loro ortonormali. Per completare la dimostrazione facciamo vedere che con questa scelta di A possiamo anche ricostruire l'operatore identità nella nuova base delle autofunzioni di K :

$$I \stackrel{?}{=} \int dk |k\rangle \langle k|$$

Mostriamolo. Ansitutto nella base delle $ketx$ è certamente vero che:

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

$$\begin{aligned} \langle x|I|x'\rangle &= \delta(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-x')} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} e^{-ikx'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k(x) \psi_k^*(x') dk = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k\rangle \langle k|x'\rangle dk = \langle x| \left(\int_{-\infty}^{\infty} dk |k\rangle \langle k| \right) |x'\rangle \end{aligned}$$

Da cui segue che:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dk |k\rangle \langle k|$$

Possiamo quindi rappresentare una qualunque funzione $|f\rangle$ nella base delle autofunzioni di K in questo modo:

$$\tilde{f}(k) = \langle k|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle k|x\rangle \langle x|f\rangle$$

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} f(x)$$

La rappresentazione di una funzione in questa base è proprio la trasformata di Fourier della funzione dalla base delle $|x\rangle$, ovviamente la trasformazione inversa, per passare dalla $\tilde{f}(k)$ alla $f(x)$:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k\rangle \langle k|f\rangle dk$$

Risulta essere proprio l'antitrasformata di Fourier.

2.5.2 Operatore posizione

L'operatore K che abbiamo definito nello scorso paragrafo appare diagonalizzato nella base delle sue autofunzioni $|k\rangle$:

$$\langle k|K|k'\rangle = k\delta(k - k')$$

Analogamente possiamo chiederci qual è quell'operatore X che appare diagonalizzato nella base delle $|x\rangle$:

$$\langle x|X|x\rangle = x\delta(x - x')$$

Come agisce questo operatore sulla generica funzione $|f\rangle$?

$$X|f\rangle = |g\rangle$$

Passo alla rappresentazione integrale (2.4):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle x|X|x'\rangle \langle x'|f\rangle dx' = \langle x|g\rangle$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' x\delta(x - x')f(x') = g(x)$$

Da cui abbiamo ottenuto il nucleo integrale per l'operatore X :

$$X(x, x') = x\delta(x - x')$$

E sappiamo quindi come questo operatore trasforma la generica funzione $|f\rangle$:

$$X |f\rangle = |xf\rangle$$

Possiamo chiederci come viene rappresentato l'operatore X nella base delle funzioni $|k\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle k|X|k'\rangle &= \int \int_{-\infty}^{\infty} dx dx' \langle k|x\rangle \langle x|X|x'\rangle \langle x'|k'\rangle = \\ &= \int \int_{-\infty}^{\infty} dx dx' \psi_k^*(x) X(x, x') \psi_{k'}(x') = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \int_{-\infty}^{\infty} dx dx' e^{-ikx} x \delta(x - x') e^{ik'x} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-ikx} e^{ik'x} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{ix(k'-k)} dx \end{aligned}$$

Per risolvere questo integrale ricordiamo che:

$$\begin{aligned} x e^{ix(k'-k)} &= -i \frac{d}{dk'} e^{ix(k'-k)} \\ \langle k|X|k'\rangle &= -i \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dk'} e^{ix(k'-k)} dx \end{aligned}$$

Poiché le variabili k' e x sono indipendenti tra loro posso scambiare l'integrazione con la derivata:

$$\langle k|X|k'\rangle = -i \frac{1}{2\pi} \frac{d}{dk'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k'-k)x} dx$$

Ma l'ultimo integrale è ancora una volta la trasformata di Fourier della funzione costante, che sappiamo essere la delta di Dirac:

$$\langle k|X|k'\rangle = -i \delta(k' - k) \frac{d}{dk'} = i \delta(k - k') \frac{d}{dk'}$$

Possiamo quindi scrivere l'operatore X anche quando agisce nella base delle autofunzioni dell'operatore K :

$$X |\tilde{f}(k)\rangle = |i \frac{d\tilde{f}}{dk}(k)\rangle$$

Gli operatori X e K si dicono coniugati. Possiamo dimostrare che due operatori coniugati non commutano tra loro:

$$\begin{aligned} X |f\rangle &= |xf\rangle & K |f\rangle &= |-i \frac{df}{dx}\rangle \\ XK |f\rangle &= X |-i \frac{df}{dx}\rangle = -ix \frac{df}{dx}(x) \end{aligned}$$

$$KX |f\rangle = K |xf\rangle = -i \frac{d}{dx} [xf(x)] = -if(x) - ix \frac{df}{dx}(x)$$

Possiamo calcolare il commutatore tra i due:

$$[X, K] |f\rangle = (XK - KX) |f\rangle = if(x)$$

$$[X, K] = iI \tag{2.9}$$

Questa proprietà tra gli operatori X (che in meccanica quantistica è legato alla posizione di una particella) e l'operatore K (collegato all'impulso della stessa particella) è alla base di quello che poi ricaveremo essere il principio di indeterminazione di **Heisenberg**.

Capitolo 3

Principi della meccanica quantistica

3.1 Postulati fondamentali della meccanica quantistica

Acquisiti gli strumenti matematici necessari, cominciamo finalmente ad addentrarci nella meccanica quantistica! Per iniziare mettiamoci in un universo monodimensionale, in cui c'è una sola particella e fissiamo i postulati fondamentali ¹:

1. • In MC lo **stato** è definito dalla posizione e dalla quantità di moto, rappresentate da funzioni dipendenti dal tempo:

$$r, p \rightarrow r(t), p(t)$$

Quest'ultime generano uno spazio delle fasi di dimensione $d=2$.

- In MQNR lo stato è rappresentato da un ket in uno spazio fisico di Hilbert (spazio vettoriale) di dimensione infinita

$$|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi(t)\rangle$$

2. • Un'**osservabile** è una funzione di r e p , $\omega(r, p)$, da questa otteniamo la funzione di operatori $\Omega(X, P)$

$$r \rightarrow X \quad \text{operatore posizione}$$

$$p \rightarrow P \quad \text{operatore impulso}$$

$$w \rightarrow \Omega(X, P)$$

¹Nel seguito useremo MC per intendere la meccanica classica, mentre MQNR per meccanica quantistica non relativistica.

in cui X e P sono tali che:

$$\langle x|X|x'\rangle = x\delta(x-x') \quad \langle x|P|x'\rangle = -i\hbar\delta(x-x')\frac{\partial}{\partial x'}$$

3. • Posso misurare ω senza influenzare x e p (MC)
 • In MQNR il sistema cambia e dati ω_i autovalori di Ω , il sistema collassa in un $|\omega_i\rangle$ con una probabilità data dalla relazione:

$$P(\omega_i) \propto |\langle \omega_i | \Psi \rangle|^2$$

L'andare da $|\Psi\rangle$ in $|\omega_i\rangle$ si chiama **collasso dello stato**.

4. • In MC, date le condizioni iniziali, tutta la dinamica del sistema è data dalle

$$\dot{x} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \quad \dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}$$

dove \mathcal{H} è l'hamiltoniana

- $\mathfrak{H}(x, p) \rightarrow H(X, P)$, l'evoluzione è data dall'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle$$

Dove il prodotto scalare di Ψ può assumere i valori:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \begin{cases} \psi < \infty, & \text{si parla di stato o vettore proprio} \\ \infty & \text{del tipo delta di Dirac, si parla di vettore improprio} \end{cases}$$

Possiamo ora esplicitare $|\Psi\rangle$ come al solito usando l'identità

$$|\Psi\rangle = \int dx |x\rangle \underbrace{\langle x | \Psi \rangle}_{\Psi(x)}$$

ed ora la funzione $\Psi(x)$ è la funzione d'onda che rappresenta lo stato del sistema nella base $|x\rangle$.²

Concludiamo l'enunciazione dei postulati con principio dovuto a Dirac! In MQNR, dati due stati $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle \in \mathbb{H}$, spazio fisico di Hilbert, una combinazione lineare dei due stati è ancora uno stato di Hilbert possibile, cosa che in MC non è vera!

$$a|\Psi\rangle + b|\Psi'\rangle = |\Phi\rangle$$

²Il modulo quadrato di $\Psi(x)$ è proporzionale alla probabilità di cadere in uno stato ω_i , questa prende il nome di ipotesi di Born

3.2 Misura di Ω

Dato un operatore $\Omega(x \rightarrow X, p \rightarrow P)$, determiniamone lo spettro e gli autovettori

$$\Omega |\omega_i\rangle = \omega_i |\omega_i\rangle \quad \forall \omega_i$$

Allora essendo $P(\omega_i)\alpha = |\langle \omega_i | \psi \rangle|^2$, posso scrivere per esteso il prodotto scalare

$$P(\omega_i)\alpha = |\langle \omega_i | \psi \rangle|^2 = \langle \Psi | \omega_i \rangle \langle \omega_i | \Psi \rangle$$

Notando che $|\omega_i\rangle \langle \omega_i|$ è l'espressione del proiettore possiamo scrivere

$$P(\omega_i)\alpha = \langle \psi | \mathbb{P}(\omega_i) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathbb{P} \rangle \langle \mathbb{P} | \Psi \rangle = \langle \mathbb{P}_\psi | \mathbb{P}_\psi \rangle$$

³ Questo ci porta a tre proprietà:

- Solo gli ω_i possono avere $P(\omega) \neq 0$
- La probabilità di cadere in uno stato diverso da un autostato è nulla $P(\omega \neq \omega_i) = 0$
- Gli $\omega_i \in \mathbb{R}$

3.3 Osservabili delle funzioni di stato

Una volta trovati gli autostati dell'operatore Ω possiamo chiederci come agisce sullo stesso stato ϕ un altro osservabile Λ .

$$\Lambda |\lambda_i\rangle = \lambda_i |\lambda_i\rangle$$

A noi interessa sapere come viene rappresentato l'autostato $|\psi\rangle$ nella base dei $|\lambda_i\rangle$. Le componenti di questa rappresentazione sono proporzionali alle probabilità che lo stato *collapsi* sull'autostato λ_i effettuando una misura di Λ .

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i | \psi \rangle = \sum_{\substack{i=1 \\ j=i}}^{\infty} |\lambda_i\rangle \underbrace{\langle \lambda_i | \omega_j \rangle \langle \omega_j | \psi \rangle}_{\langle \lambda_i | \psi \rangle}$$

Poiché già conosciamo le componenti di ψ lungo $|\omega_j\rangle$, occorre solo sapere come si proiettano i vettori di $|\omega_j\rangle$ su $|\lambda_i\rangle$, ossia la matrice di cambiamento di base tra la base che diagonalizza Ω e quella che diagonalizza Λ .

³Ricordando che il proiettore è uguale al suo quadrato

3.3.1 Collegamento con la fisica classica

È naturale cercare di definire gli osservabili che già conosciamo in fisica classica all'interno della meccanica quantistica. Abbiamo già detto che in meccanica quantistica questi si presentano sottoforma di operatori hermitiani.

Se in meccanica classica un osservabile è in generale una funzione delle caratteristiche del sistema:

$$\omega = \omega(r, p)$$

Dove r e p sono i vettori che rappresentano posizione e impulso delle particelle, allo stesso modo in meccanica quantistica possiamo definire osservabili gli operatori Ω funzioni degli operatori basilari di X posizione e P impulso. Dove per operatore di impulso usiamo una versione leggermente modificata dell'operatore K introdotto nello scorso capitolo.

$$P = -i\hbar\delta(x - x')\frac{d}{dx'}$$

In generale

$$\Omega = \Omega(X, P)$$

Dove la forma di Ω è in linea di principio la stessa di ω . Incontriamo subito la prima difficoltà: non è detto che in meccanica classica la forma di ω dia origine ad un operatore hermitiano. Infatti prendiamo ad esempio l'osservabile:

$$\omega = px$$

prodotto tra posizione e impulso, in meccanica quantistica questa funzione non da luogo ad un operatore hermitiano, infatti:

$$\Omega = PX \neq \Omega^+ = (PX)^+ = X^+P^+ = XP$$

$$PX \neq XP$$

Tuttavia è semplice costruire un operatore hermitiano a partire da ω , infatti se definiamo

$$\Omega' = \frac{\Omega + \Omega^+}{2} = \frac{XP + PX}{2}$$

Otteniamo un operatore hermitiano, e quindi il corrispettivo osservabile in quantistica dell'osservabile classico ω .

In generale è sempre possibile costruire un operatore hermitiano, ma non è sempre conveniente usare questa scrittura. In alcuni casi a volte può non essere banale cercare l'aggiunto di Ω , e si rischia di perdere il significato fisico alle grandezze che volevamo definire. Quindi la definizione degli operatori è fatta caso per caso, al fine di trovare un operatore hermitiano che abbia la forma più simile possibile all'equivalente osservabile in meccanica classica.

Ad esempio l'operatore e^{XP} può essere scritto sfruttando l'operatore Ω' che abbiamo appena trovato, infatti equivale a:

$$e^{XP} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(XP)^n}{n!}$$

Possiamo renderlo hermitiano sostituendo a XP Ω' che abbiamo trovato prima, infatti la somma di operatori hermitiani rimane hermitiana.

3.3.2 Collasso su autovalori degeneri

Approfondiamo adesso un attimo il concetto di collasso dello stato di un sistema in uno degli autovalori dell'operatore con cui abbiamo *osservato* il sistema.

Abbiamo detto che questo collasso fa sì che la funzione di stato $|\psi\rangle$ collassi in uno degli autostati dell'osservabile, e ogni autostato è probabile con probabilità:

$$P(\omega_i) \propto |\langle \omega_i | \psi \rangle|^2$$

Sviluppiamo questa espressione per arrivare ad una formulazione più chiara:

$$|\langle \omega_i | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | \omega_i \rangle \langle \omega_i | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbb{P}_{\omega_i} | \psi \rangle$$

Dove l'operatore \mathbb{P}_{ω_i} è il proiettore sullo spazio vettoriale formato dai vettori associati all'autovalore ω_i .

Infatti ricordiamo come era definito il proiettore:

$$\mathbb{P}_{\omega_i} = |\omega_i\rangle \langle \omega_i|$$

Nel caso semplice in cui all'autovalore ω_i corrisponda un singolo autovettore $|\omega_i\rangle$ i due modi di scrivere la probabilità sono del tutto equivalenti, è invece molto più chiaro il significato di questo modo col proiettore nel caso in cui l'autovalore ω_i sia degenero⁴ rappresenta la proiezione sul sottospazio associato a ω_i della funzione ψ . In particolare si scrive:

$$\mathbb{P}_{\omega_i} = \sum_{j=1}^n |\omega_i, j\rangle \langle \omega_i, j|$$

Quindi se l'autovalore ω_i è degenero lo stato collasserà in una combinazione lineare degli autovettori associati a ω_i . Questo mi identifica una certa arbitrarietà, poiché mentre per autovalori non degeneri la base che ho è data dal singolo autostato (e quindi il sistema collasserà in quell'autostato), non esiste una base univoca che mi identifica il nuovo stato.

⁴Per autovalore *degenero* si intende un autovalore a cui sono associati almeno due autovettori linearmente indipendenti.

3.3.3 Operatore di spin

Anticipiamo in questa sezione l'esistenza di alcuni operatori particolari, che interagiscono tra spazi vettoriali differenti. La grandezza dello *spin* può essere descritta da una base in un nuovo spazio vettoriale dello spin (indicato dalla lettera greca σ).

La probabilità di trovare una particella ad una certa posizione x è pari ad un nuovo vettore:

$$\langle \psi | x, \sigma \rangle = \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \vdots \\ \psi_n(x) \end{pmatrix}$$

In cui ciascuno stato $|\psi_i\rangle$ corrisponde ad un diverso valore di spin. Ci troviamo in presenza di uno spazio in cui ciascuna componente è a sua volta un vettore dello spazio differente (a cui è associato un autostato dello spin). Si nota quindi che il nuovo spazio vettoriale su cui agiscono gli operatori è uno spazio dato dallo spazio degli stati e lo spazio degli *spin*. Per rendere questo un nuovo spazio vettoriale si usa l'operazione di prodotto tensoriale tra questi spazi.

Gli operatori che operano quindi su questo spazio sono quindi soggetti alle regole del prodotto tensoriale.

3.4 Valore atteso e varianza di un osservabile

Immaginiamo di possedere uno stato $|\psi\rangle$ del sistema, e di voler sapere cosa succedesse se sottoponessimo il sistema alla *misura* dell'operatore Ω , senza però generare il collasso del sistema. Abbiamo visto che ad ogni autovalore di Ω è associata una probabilità. È naturale trattare quindi questi autovalori come delle variabili casuali, e chiederci qual è il valore aspettato per Ω . Questo può essere fatto applicando la definizione di valore aspettato

$$E[\Omega] = \sum_i \omega_i P(\omega_i) = \sum_{i=1}^n \omega_i \langle \psi | \omega_i \rangle \langle \omega_i | \psi \rangle$$
$$E[\Omega] = \sum_{i=1}^n \langle \psi | \omega_i \rangle \omega_i \langle \omega_i | \psi \rangle = \langle \psi | \underbrace{\left(\sum_{i=1}^n \omega_i |\omega_i\rangle \langle \omega_i| \right)}_{\Omega} | \psi \rangle$$

Il termine tra parentesi altro non è che la proiezione sull'autovettore ω_i moltiplicato per l'autovalore associato, ossia proprio l'applicazione della Ω scritta nella base degli autovettori

$$E[\Omega] = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle$$

Con questa definizione, estendibile anche al continuo, si può quindi calcolare espressamente il valore atteso per un certo stato fisico $|\psi\rangle$ dell'osservabile Ω :

$$E[\Omega] = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} dx dx' \psi^*(x) \Omega(x, x') \psi(x)$$

E $E[\Omega]$ rappresenta l'aspettativa di *localizzazione* della proprietà. Per far vedere che non ci sono contraddizioni, se suppongo di cercare il valore atteso di uno stato già collassato sull'autovettore $|\omega\rangle$ ottengo:

$$\langle \omega | \Omega | \omega \rangle = \omega \langle \omega | \omega \rangle = \omega$$

Possiamo studiare anche l'attendibilità della localizzazione attraverso la varianza.

$$Var[\Omega] = E \left[(\Omega - E[\Omega])^2 \right] = \langle \psi | (\Omega - \langle \psi | \Omega | \psi \rangle)^2 | \psi \rangle$$

Anche per questa definizione di varianza vale la regola generale di statistica

$$Var[\Omega] = \langle \Omega^2 \rangle - \langle \Omega \rangle^2$$

3.5 Miscele di stati

Abbiamo visto che ad un determinato stato fisico corrisponde una **direzione** nello spazio di Hilbert, identificata da una classe di vettori:

$$|\psi\rangle$$

Tutti paralleli tra loro. Infatti due vettori paralleli rappresentano lo stesso stato fisico. Questo è il motivo per cui possiamo tranquillamente *normalizzare*⁵ i nostri vettori, senza paura di modificare così lo stato dei vettori.

Abbiamo affrontato i problemi ammettendo di conoscere lo stato fisico in cui si trovava il nostro sistema prima di procedere a fare la misura. Noi supponevamo infatti che il nostro vettore che identificava lo stato $|\psi\rangle$ fosse noto. Vogliamo occuparci ora del caso in cui non sappiamo lo stato iniziale del vettore.

Sappiamo ad esempio che il sistema possa trovarsi in un insieme di stati che chiamiamo $\{|\psi_i\rangle\}$, come calcolo la probabilità che compiendo una misura Ω il risultato sia l'autovalore ω_i ?

⁵La normalizzazione è un processo che può essere utile per far sì che la proiezione dello stato sugli autovettori dell'operatore sia proprio uguale alla probabilità che la misura restituisca quell'autovalore

Immaginiamo ora di assegnare ad ogni elemento del nostro insieme di stati una probabilità p_i . Ovviamente deve essere rispettata la condizione di normalizzazione

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1$$

Questo sistema che stiamo considerando prende il nome di **miscela di stati**, che si distingue dallo **stato puro**, contraddistinto da uno specifico valore della funzione $|\psi\rangle$. Posso immaginare di introdurre in questo insieme di stati anche stati impossibili, a cui associo una probabilità di presentarsi pari a 0, in questo modo posso estendere il nostro insieme di stati a tutto lo spazio di Hilbert, di cui prendo una base $|i\rangle$. Ora immaginiamo che il nostro sistema si limiti ai vettori di questa base ortonormale in $|i\rangle$.

Possiamo chiederci qual è il valore atteso dell'operatore Ω che agisce su questo spazio di stati.

$$\overline{\langle i|\Omega|i\rangle} = ?$$

Applichiamo la definizione di valore atteso:

$$\overline{\langle i|\Omega|i\rangle} = \sum_{i=1}^n p_i \langle i|\Omega|i\rangle$$

Posso sfruttare la definizione di identità:

$$\begin{aligned} \overline{\langle i|\Omega|i\rangle} &= \sum_{i=1}^n p_i \langle i|\Omega \cdot I|i\rangle = \sum_{i=1}^n \langle i|\Omega \left(\sum_{j=1}^n |j\rangle \langle j| \right) |i\rangle p_i = \\ &= \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^n \langle i|\Omega|j\rangle \langle j|i\rangle p_i = \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^n \langle j|i\rangle p_i \langle i|\Omega|j\rangle = \\ &= \sum_{j=1}^n \langle j| \left(\sum_{i=1}^n p_i |i\rangle \langle i| \right) \Omega |j\rangle \end{aligned}$$

L'ultimo oggetto può essere interpretato fisicamente come un operatore diagonale nella base delle $|i\rangle$, chiamiamolo ρ , l'operatore densità:

$$\rho = \sum_{i=1}^n p_i |i\rangle \langle i| \quad (3.1)$$

Se osserviamo bene questo operatore notiamo che questo altro non è che il proiettore lungo il vettore della base $|i\rangle$ che poi moltiplica quella componente per la probabilità p_i , per tutti i vettori della base. L'operatore

in questione è quindi hermitiano (è già diagonalizzato sulla base delle $|i\rangle$), ha per autovettori i vettori della base, e per autovalori le probabilità p_i .

$$\rho = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & p_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & p_n \end{pmatrix}$$

Con questa introduzione possiamo riscrivere l'ultimo passaggio

$$\overline{\langle i|\Omega|i\rangle} = \sum_{j=1}^n \langle j|\rho\Omega|j\rangle$$

Ma la seconda componente altro non è che la somma degli elementi lungo la diagonale dell'operatore $\rho\Omega$, proprio la traccia dell'operatore.

$$\overline{\langle i|\Omega|i\rangle} = \text{Tr}(\rho\Omega)$$

Nella condizione in cui ci troviamo in uno stato puro, tutte le p_i sono nulle, tranne che per un particolare valore di i , corrispondente al nostro stato. In questa situazione l'operatore ρ rappresenta proprio un proiettore. Proviamo ora a calcolare che l'applicazione dell'osservabile Ω restituisca proprio l'autovalore ω . Per uno stato puro risulta:

$$P(\omega) = |\langle\psi|\omega\rangle|^2 = \langle\psi|\omega\rangle \langle\omega|\psi\rangle = \langle\psi|\mathbb{P}_\omega|\psi\rangle$$

Proviamo a calcolare ora il valore atteso su tutti i vettori del nostro sistema misto:

$$\overline{P(\omega)} = \overline{\langle\psi|\mathbb{P}_\omega|\psi\rangle} = \text{Tr}(\rho\mathbb{P}_\omega)$$

L'operatore di densità ρ soddisfa alcune proprietà molto semplici:

$$\text{tr}(\rho) = 1 \tag{3.2}$$

Questa deriva semplicemente dal fatto che gli elementi sulla diagonale di ρ rappresentano delle probabilità normalizzate.

$$\rho^2 = \rho \quad \text{Solo per stati puri} \tag{3.3}$$

Abbiamo visto che per stati puri ρ si comporta come un proiettore, e eredita dai proiettori questa caratteristica.

$$\text{Tr}(\rho^2) \leq 1 \tag{3.4}$$

Questa proprietà è molto semplice da dimostrare, infatti:

$$\text{Tr}(\rho^2) = \sum_{i=1}^n p_i^2 \leq \sum_{i=1}^n p_i = 1$$

Dove abbiamo sfruttato il fatto che ogni valore p_i è minore di 1, e quindi maggiore del suo quadrato.

3.6 Misure compatibili

Immaginiamo adesso di avere un operatore Ω , di cui ho risolto il problema agli autovalori.

$$\Omega |\omega\rangle = \omega |\omega\rangle$$

E ho trovato che c'è un determinato autovalore ω_i *degenere*⁶. Se la funzione d'onda collassa su quell'autovalore, non sono in grado di determinare su che vettore è cascato, so solo che si trova in un determinato sottospazio vettoriale. Per conoscere il vettore devo calcolare la sua proiezione:

$$\mathbb{P}_\omega |\psi\rangle = \left(\sum_{j=1}^d |\omega_{ij}\rangle \langle \omega_{ij}| \right) |\psi\rangle$$

Dove i vettori $|\omega_{ij}\rangle$ sono autovettori associati all'autovalore ω_i . Questo calcolo può non essere banale. Tuttavia esistono degli operatori, chiamati tra loro *compatibili*, che possiedono autovettori identici, in questo modo è possibile che anche se sono finito in un sottospazio degenere, posso applicare uno di questi operatori compatibili che mi riduce la degenerazione del sottospazio. Vediamo ora questa cosa più nel dettaglio.

Supponiamo di avere due osservabili, Ω e Λ , tali che ammettano un autovettore in comune, che chiamo $|\omega\lambda\rangle$:

$$\Omega |\omega\lambda\rangle = \omega |\omega\lambda\rangle$$

$$\Lambda |\omega\lambda\rangle = \lambda |\omega\lambda\rangle$$

Questi operatori vengono detti *compatibili* rispetto al vettore $|\omega\lambda\rangle$. Se applichiamo alla prima espressione Λ e Ω alla seconda otteniamo:

$$\Lambda \Omega |\omega\lambda\rangle = \lambda \omega |\omega\lambda\rangle$$

$$\Omega \Lambda |\omega\lambda\rangle = \omega \lambda |\omega\lambda\rangle$$

Il che implica che rispetto al vettore $|\omega\lambda\rangle$ i due operatori Ω e Λ commutano:

$$[\Omega, \Lambda] |\omega\lambda\rangle = 0$$

Questo non vuol dire che in generale Ω e Λ commutano, la proposizione l'abbiamo dimostrata solo applicata al vettore $|\omega\lambda\rangle$, in generale non sarà verificata. Tuttavia questo ci da un informazione importante, l'operatore $[\Omega, \Lambda]$ ammette un autovalore 0 corrispondente all'autovettore $|\omega\lambda\rangle$. In altre parole il commutatore tra Ω e Λ ha un **kernel**⁷ non nullo.

⁶Un autovalore è degenere quando la dimensione del sottospazio individuato dagli autovettori associati a quell'autovalore è maggiore di 1.

⁷Il kernel di un operatore è definito come il sottospazio vettoriale dei vettori trasformati nel vettore nullo.

È chiaro che se esiste una base di autostati in cui Ω e Λ sono compatibili allora

$$[\Omega, \Lambda] = 0$$

Per ogni vettore della base (e quindi per ogni vettore dello spazio). In altre parole, se due operatori commutano tra loro, sono compatibili per tutti i vettori della base.

Può accadere che due operatori non commutino per nessun vettore, come ad esempio gli operatori fondamentali X e P

$$[X, P] = i\hbar I$$

Questi operatori non sono compatibili tra loro per nessun vettore.

Discutiamo adesso un esempio pratico di questi operatori. Supponiamo di avere due operatori Ω e Λ totalmente compatibili in questo modo:

- Ω ha spettro non degenere
- Λ ha spettro parzialmente degenere

Supponiamo che entrambi posseggano tre autovettori:

$$\begin{array}{ccc} \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 \\ \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda & & \lambda_3 \end{array}$$

Posso scrivere un qualunque stato del nostro sistema nella base degli autovettori in comune:

$$|\psi\rangle = \alpha |\omega_3 \lambda_3\rangle + \beta |\omega_2 \lambda\rangle + \gamma |\omega_1 \lambda\rangle$$

Dove $|\psi\rangle$ è un vettore normalizzato

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$$

Affrontiamo l'intera casistica. Supponiamo ora di applicare prima Ω e successivamente Λ :

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\Omega} \omega_3 \quad |\omega_3 \lambda_3\rangle$$

La funzione $|\psi\rangle$ è collassata nel vettore $|\omega_3 \lambda_3\rangle$ e come risultato della misura ho ottenuto ω_3 . Questo avviene con probabilità

$$P(\omega_3) = |\langle \psi | \omega_3 \lambda_3 \rangle|^2 = \alpha^2$$

A questo punto lo stato è un autovettore di Λ per cui la misura di Λ lascia il sistema invariato, è certo quindi che con una misura di Λ otterremo il valore λ_3 . Per cui la probabilità che estraiamo sia autovalore λ_3 che autovalore ω_3 vale

$$P(\lambda_3, \omega_3) = P(\omega_3) = \alpha^2$$

Prendiamo invece il caso in cui dalla misura di Ω capiti l'autovalore ω_2

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\Omega} \omega_2 \quad |\omega_2\lambda\rangle$$

Questo può avvenire con probabilità

$$P(\omega_2) = |\langle\psi|\omega_2\lambda\rangle|^2 = \beta^2$$

Anche questa volta compiendo la misura di Λ , ci troviamo già in un autostato, per cui il valore non verrà alterato:

$$P(\omega_2, \lambda) = P(\omega_2) = \beta^2$$

Lo stesso ragionamento applicato al caso di ω_1 .

Proviamo ora a vedere che succede invece se applichiamo prima l'operatore Λ e poi Ω .

Andiamo subito al caso interessante, immaginiamo che l'esito della misura di Λ sia λ :

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\Lambda} \lambda \quad |\psi'\rangle$$

Siamo ora caduti su un generico vettore $|\psi'\rangle$, proiezione di $|\psi\rangle$ sopra il sottospazio degenere dell'autovalore λ . Calcoliamo su che vettore siamo caduti:

$$|\psi'\rangle = \mathbb{P}_\lambda |\psi\rangle$$

In realtà questo vettore, così presentato non è normalizzato, siccome a noi interessa poi trovare le probabilità, normalizziamolo:

$$|\psi'\rangle = \frac{\mathbb{P}_\lambda |\psi\rangle}{\sqrt{\langle\mathbb{P}_\lambda \psi|\mathbb{P}_\lambda \psi\rangle}} = \frac{\mathbb{P}_\lambda |\psi\rangle}{\sqrt{\beta^2 + \gamma^2}}$$

$$|\psi'\rangle = \frac{\beta |\omega_2\lambda\rangle + \gamma |\omega_1\lambda\rangle}{\sqrt{\beta^2 + \gamma^2}}$$

La probabilità di ottenere come valore della misura λ risulta essere:

$$P(\lambda) = |\langle\psi|\omega_2\lambda\rangle|^2 + |\langle\psi|\omega_1\lambda\rangle|^2 = \beta^2 + \gamma^2$$

A questo punto applichiamo l'operatore Ω

$$|\psi'\rangle \xrightarrow{\Omega} \omega_2 \quad |\omega_2\lambda\rangle$$

Questa volta l'operazione ci riporta esplicitamente al vettore $|\omega_2\lambda\rangle$ per cui abbiamo eliminato la degenerazione! Calcoliamo ora la probabilità congiunta di ω_2 con λ (ossia la probabilità che, ammesso che si sia verificato λ , si verifichi ω_2).

$$P(\omega_2|\lambda) = |\langle\psi'|\omega_2\lambda\rangle|^2 = \frac{\beta^2}{\beta^2 + \gamma^2}$$

Calcoliamo ora la probabilità che si verifichino entrambi gli eventi:

$$P(\lambda, \omega_2) = P(\lambda)P(\omega_2|\lambda) = (\beta^2 + \gamma^2) \frac{\beta^2}{\beta^2 + \gamma^2} = \beta^2 = P(\omega_2, \lambda)$$

Ma questa è proprio la stessa probabilità che avevamo ottenuto all'inizio. Segno che le operazioni sono commutative, ossia è ininfluente applicare prima Ω e poi Λ , i risultati finali si ottengono con la stessa probabilità anche se uno dei due osservabili ha una degenerazione.

3.6.1 Set completo di indici

Immaginiamo ora di avere il nostro operatore Ω_1 . E che questo abbia un autovalore degenere. Possiamo pensare di cercare un altro operatore Ω_2 compatibile con Ω_1 in modo da applicare prima l'uno e poi l'altro. Come abbiamo visto dall'esempio precedente questa operazione non può far altro che diminuire la dimensione del nostro spazio degenere, poiché se Ω_2 ha una degenerazione maggiore di Ω_1 lascerà invariato il nostro stato (esattamente come l'applicazione di Λ lasciava invariato lo stato dopo aver applicato Ω nello scorso esempio). Se invece Ω_2 ha una degenerazione minore, forzerà lo stato a esser proiettato su questa degenerazione, ottenendo quindi una diminuzione delle dimensioni del sottospazio. Possiamo immaginare a questo punto di cercare un altro operatore Ω_3 compatibile con gli altri due per provare a diminuire ulteriormente la degenerazione, e così via.

Alla fine avremo una intera famiglia di operatori compatibili tra di loro, che ammettono in comune una base di autovettori correttamente indicizzata.

3.7 Particelle nello spazio a due dimensioni

Fino a questo punto abbiamo discusso solo di problemi ad un solo grado di libertà. Infatti ci interrogavamo sulla sola posizione X della particella, attraverso il suo operatore. Se volessimo generalizzare il tutto in uno spazio a due o tre dimensioni come possiamo fare?

La risposta è molto semplice, basta definire una nuova base di vettori $|xy\rangle$ che sia base dello spazio prodotto cartesiano tra $|x\rangle$ e $|y\rangle$. In algebra lineare il prodotto cartesiano tra insiemi è proprio il prodotto tensoriale di cui abbiamo già discusso nella sezione 2.3.

$$|xy\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle$$

Possiamo quindi ridefinire tutti gli operatori agenti sullo spazio del prodotto tensoriale dei due spazi di Hilbert di Partenza. L'operatore posizione X sarà riscritto come

$$X = X \otimes I_y = X$$

Ossia che lascia invariato lo spazio delle $|y\rangle$ agendo solo su quello delle X , analogamente è possibile definire l'operatore Y :

$$Y = I_x \otimes Y = Y$$

Come l'operatore che restituisce la posizione sull'asse delle y .

Posso considerare un sistema di n dimensioni arbitrario, e definire l'operatore posizione in questo sistema:

$$|x_1 x_2 \cdots x_n\rangle \quad I_1 \otimes I_2 \otimes \cdots \otimes X_i \otimes \cdots \otimes I_n = X_i$$

Così l'operatore X_i agirà sul vettore generico:

$$X_i |x_1 \cdots x_n\rangle = x_i |x_1 \cdots x_n\rangle$$

Possiamo anche estendere queste definizioni all'osservabile impulso:

$$P_j |x_1 \cdots x_n\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'_j} |x_1 \cdots x_n\rangle$$

Proviamo ora a esprimere i nuclei integrali di questi operatori nelle nuove basi:

$$\langle x'_1 \cdots x'_n | x_1 \cdots x_n \rangle = \prod_{i=1}^n \delta(x_i - x'_i)$$

Ossia il prodotto scalare tra un vettore della base e l'altro è nullo solo se i vettori coincidono (tutti gli argomenti delle delta di Dirac devono essere nulli)

Scriviamo l'operatore P

$$P_j |\psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'_j} |\psi\rangle$$

$$\langle x_1 \cdots x_n | P_j |\psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \langle x_1 \cdots x_n | \psi \rangle$$

Introduciamo l'identità

$$\int dx'_1 \cdots dx'_n \langle x_1 \cdots x_n | P_j | x'_1 \cdots x'_n \rangle \langle x'_1 \cdots x'_n | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x_j}(x_1, \cdots, x_n)$$

$$\int dx'_1 \cdots dx'_n P_j(x_1, \cdots, x_n, x'_1, \cdots, x'_n) \psi(x'_1, \cdots, x'_n) = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x_j}(x_1, \cdots, x_n)$$

Dove $P_j(x_1, \cdots, x_n, x'_1, \cdots, x'_n)$ rappresenta il nucleo integrale dell'operatore impulso lungo la j -esima componente. È facile capire che questo nucleo integrale dovrà essere fatto per tirar fuori la derivata della ψ nei punti x_1, \cdots, x_n . Per far questo sfruttiamo il prodotto delle delta di Dirac:

$$P_j(x_1, \cdots, x_n, x'_1, \cdots, x'_n) = -i\hbar \prod_{i=1}^n \delta(x_i - x'_i) \frac{\partial}{\partial x_j}$$

In generale vorremmo chiederci se esiste una teoria, come per la meccanica classica, per riscrivere le equazioni del moto di un corpo anche da altri sistemi di coordinate. La risposta è no, in meccanica quantistica è molto difficile esprimere gli operatori impulso o posizione in sistemi di coordinate generici, per cui in genere conviene lavorare con coordinate cartesiane. Tuttavia questo non impedisce di usare le coordinate sferiche o di altro genere se il problema è dotato di una particolare simmetria, infatti possiamo sempre effettuare un cambio di coordinate, purché esso sia fatto **dopo** aver esplicitato i nuclei integrali degli operatori nelle coordinate cartesiane.

Per chiarire questo punto forniremo subito un esempio. Supponiamo di avere in meccanica classica il seguente osservabile:

$$\omega = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + x^2 + y^2 + z^2$$

Associamo a questo l'osservabile quantistico, scritto in funzione degli operatori P e X :

$$\Omega = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + X^2 + Y^2 + Z^2$$

Notiamo che non vi è alcun problema per quanto riguarda l'hamiltonianità dell'operatore. Possiamo anzi scriverne subito la rappresentazione di questo operatore:

$$\Omega |\psi\rangle = - \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + x^2 + y^2 + z^2 \right] \psi(x, y, z)$$

Se vogliamo risolvere il problema degli autovalori di questo operatore occorre risolvere l'equazione

$$\Omega |\omega\rangle = \omega |\omega\rangle$$

Che esplicitando Ω diventa:

$$- \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + r^2 \right] \omega(x, y, z) = \omega \omega(x, y, z)$$

È evidente la simmetria sferica del problema, possiamo pensare di portarci in coordinate sferiche e risolvere in queste coordinate il problema degli autovalori, a patto di ricordarci di scrivere il laplaciano in coordinate sferiche, per poi tornare in coordinate cartesiane con la nuova base di autovettori di Ω .

3.8 Dinamica stazionaria

Nei paragrafi scorsi abbiamo definito il quarto postulato, scrivendo l'equazione di Schroedinger per la dinamica

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle$$

Ora ci domandiamo, ma chi è l'operatore H? Classicamente H è l'Hamiltoniana dipendente da r e p, che descrive attraverso le derivate parziali la dinamica del sistema date le condizioni iniziali, per i problemi con cariche che interagiscono con campi elettromagnetici l'hamiltoniana si scrive:

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2m} \left(p - \frac{q}{c} A(r, t) \right)^2 + q\Phi(r, t) \rightarrow \begin{cases} \dot{r} = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p} \\ \dot{p} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial r} \end{cases}$$

Dalla funzione possiamo passare facilmente all'operatore, tenendo a mente però che in generale P ed A non commutano e quindi il quadrato da sviluppato completamente!

$$H = \frac{1}{2m} \underbrace{\left(P - \frac{q}{c} A(X, t) \right)^2}_{=P^2 - \frac{q}{c}(PA+AP) + \left(\frac{q}{c}\right)^2 A^2} + q\Phi(X, t)$$

Ora H può dipendere direttamente o indirettamente dal tempo; nel primo caso si parla di dinamica stazionaria⁸, vediamo come si sviluppa H. Cominciamo con il pendere gli autovettori dell'energia

$$H |E\rangle = E |E\rangle$$

e scrivere

$$|\Psi, t\rangle = \sum |E\rangle \langle E|\Psi, t\rangle = \sum E a_E(t) |E\rangle$$

ora sostituiamo questa relazione nella TISE e moltiplichiamo ambi i membri per $\langle E' |$

$$i\hbar \sum_E \langle E' | \dot{a}_E(t) |E\rangle = \sum_E E \langle E' | a_E(t) |E\rangle$$

ma $\sum_E |E\rangle \langle E'| = I$, quindi l'equazione si riduce a

$$i\hbar \dot{a}_E(t) = E a_E(t)$$

che è una banale equazione differenziale di primo grado, risolvibile per separazione di variabili

$$a_E(t) = a(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

Da cui ricaviamo

$$|\Psi, t\rangle = \sum_E \underbrace{a_E(0)}_{\langle E|\Psi\rangle} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |E\rangle = \sum_E \underbrace{|E\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \langle E|}_{\text{proiettore}} |\Psi, 0\rangle$$

L'ultima quantità delimitata dalla parentesi inferiore è un proiettore moltiplicato per un numero, che rappresenta un operatore nella base in cui è

⁸L'equazione di Schroedinger in questo caso si abbrevia con TISE, time independent Schroedinger equation

diagonale. Chiamiamo questo operatore **operatore evoluzione** $\hat{U}(t, 0)$ e riscrivo in maniera compatta

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

Nel caso di autovalori degeneri la somma si estende a tutti i vettori che fanno parte del sottospazio della degenerazione.

$$|\Psi, t\rangle = \sum_{E, \alpha, \beta..} |E, \alpha, \beta.. \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \langle E, \alpha, \beta.. | \Psi, 0 \rangle$$

Con α, β, \dots set completo di indici (vedi sezione 3.6.1).

Ora analizziamo il caso in cui lo stato iniziale sia uguale ad un $|E\rangle$, cioè sia già uno autostato dell'energia

$$|\Psi, 0\rangle = a_E(0) |E\rangle$$

L'espressione della $|\Psi, t\rangle$ diventa

$$|\Psi, t\rangle = \sum_{E'} |E'\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E' t} \underbrace{\langle E' | a_E(0) | E \rangle}_{a_E(0) \delta_{E, E'}} = a_E(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |E\rangle$$

$$|\Psi, t\rangle = a_E(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |E\rangle$$

Questo è detto uno **stato stazionario**. Se proviamo a compiere una misura di questo stato attraverso un operatore Ω , e vogliamo sapere qual è la probabilità che questa misura ci dia l'autovalore ω al tempo t

$$P(t) = |\langle \omega | \Psi(t) \rangle|^2 = \left| a_E(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \right|^2 |\langle \omega | E \rangle|^2 = a_E(0)^2 |\langle \omega | E \rangle|^2 = P(0)$$

Quindi non c'è evoluzione temporale nelle probabilità degli osservabili, per questo lo stato è detto stazionario. Vediamo adesso di dire qualcosa su U !

Sia a un autovalore, $|v\rangle$ un autovettore e A un operatore, posso scrivere

$$|v\rangle a = a |v\rangle = A |v\rangle$$

Armati di questa banalità scriviamo

$$U = \sum_E |E\rangle \overbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} E t}}^{\text{autovalore}} \langle E| = \overbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} H t}}^{\text{Operatore}} \underbrace{\sum_E |E\rangle \langle E|}_I = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \quad (3.5)$$

L'esponenziale di un operatore non sappiamo come gestirlo, ma possiamo esprimerlo in serie di Taylor:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = \sum_0^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} t \right)^n H^n$$

Allora riscriviamo l'equazione con la nuova espressione di U

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = \left(i\hbar \frac{d}{dt} \right) \sum_0^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} t \right)^n H^n |\Psi, 0\rangle$$

Se svolgiamo la derivata al secondo membro tenendo conto dell'indipendenza di H dal tempo otteniamo

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \sum_1^{\infty} \frac{n}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} t \right)^{n-1} H^n |\Psi, 0\rangle$$

Dove ora la sommatoria parte da uno perchè il primo termine ($n = 0$) è costante e si annulla, con qualche piccola manipolazione ci si può ricondurre ad una sommatoria da 0 a infinito, chiamando $n' = n - 1$ si ha:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H \sum_0^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} t \right)^{n'} H^{n'} |\Psi, 0\rangle = HU(t, 0) |\Psi, 0\rangle = H |\Psi, t\rangle$$

Usando pesantemente il fatto che H non dipende dal tempo si è arrivati ad un interessante risultato, infatti

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H |\Psi, t\rangle$$

Quindi l'operatore H ha lo stesso effetto dell'operatore derivata moltiplicato per una costante!

$$H \rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \Leftrightarrow -\frac{i}{\hbar} H = \frac{d}{dt}$$

Ma allora l'operatore $U(t)$ è lo sviluppo in serie delle derivate, e descrive l'evoluzione temporale dello stato!

$$U(t) |\Psi, 0\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\Psi, 0\rangle = \sum_0^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} H \right)^n t^n |\Psi, 0\rangle = \sum_0^{\infty} \frac{t^n}{n!} \frac{d^n}{dt^n} |\Psi, 0\rangle$$

Rappresenta proprio lo sviluppo in serie di Taylor nel tempo dello stato $|\Psi, 0\rangle$, e mi permette di determinare $|\Psi, t\rangle$.

Poichè U è unitario (La dimostrazione di questo viene fatta nel dettaglio nel teorema 3.1) l'evoluzione temporale è una rotazione dello spazio di Hilbert. Mostriamo infatti che la norma dello stato al tempo t è pari alla norma dello stato iniziale, e quindi il vettore ha subito solo un'operazione di rotazione, non di deformazione.

$$\langle \Psi, t | \Psi, t \rangle = \langle \Psi, 0 | U^\dagger(t, 0) U(t, 0) | \Psi, 0 \rangle = \langle \Psi, 0 | \Psi, 0 \rangle$$

3.9 Soluzione dell'equazione di Schredinger con H funzione del tempo

Cosa succede nel caso in cui la nostra hamiltoniana ha una dipendenza esplicita da tempo, ossia:

$$\frac{\partial H}{\partial t} \neq 0$$

Scriviamo l'equazione di Schredinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi, t\rangle = H(t) |\psi, t\rangle \quad (3.6)$$

Ricordiamo che ogni funzione regolare soddisfa l'identità:

$$f(x) = f(0) + \int_0^x f'(t) dt = f(0) + [f(x) - f(0)]$$

Possiamo immaginare di scrivere la soluzione con questa forma integrale:

$$|\psi, t\rangle = |\psi, 0\rangle + \int_0^t \frac{d}{dt} |\psi, t\rangle dt$$

Sfruttiamo l'equazione di Schredinger (3.6) per riscrivere la derivata temporale nell'integrale:

$$|\psi, t\rangle = |\psi, 0\rangle - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t dt' H(t') |\psi, t'\rangle$$

Chiaramente questo modo per scrivere la soluzione è solo formale, perché rimane la nostra incognita $|\psi, t'\rangle$. Possiamo tuttavia pensare di riscrivere anche questo termine con lo stesso sviluppo:

$$|\psi, t'\rangle = |\psi, 0\rangle - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^{t'} dt'' H(t'') |\psi, t''\rangle$$

Sostituendo questa espressione nella prima otteniamo:

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle &= |\psi, 0\rangle - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t dt H(t') \left[|\psi, 0\rangle - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^{t'} dt'' H(t'') |\psi, t''\rangle \right] = \\ &= |\psi, 0\rangle - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t H(t') |\psi, 0\rangle dt' + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t') H(t'') |\psi, t''\rangle \end{aligned}$$

Possiamo immaginare di continuare a sostituire al termine $|\psi, t''\rangle$ il suo sviluppo integrale, e così via, fino ad ottenere una serie infinita di termini. In tutti questi termini appare il valore $|\psi, 0\rangle$ che raccogliamo a fattore comune:

$$|\psi, t\rangle = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t') + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t') H(t'') + \dots \right] |\psi, 0\rangle$$

Possiamo pensare la quantità tra le parentesi come un operatore che agisce sul vettore $|\psi, 0\rangle$ restituendo il vettore $|\psi, t\rangle$, in questo caso lo scalare 1, primo termine della serie, è l'operatore identità, e riscriviamo l'espressione in questo modo:

$$|\psi, t\rangle = \left[I - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t') + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t')H(t'') + \dots \right] |\psi, 0\rangle \quad (3.7)$$

$$t > t' > t'' \dots$$

Questo operatore quindi trasforma il vettore di partenza nella sua evoluzione temporale, conoscendo questo operatore, e il vettore di partenza $|\psi, 0\rangle$ sappiamo prevedere deterministicamente⁹ tutta l'evoluzione temporale.

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

Potremo fermarci e dire di aver risolto completamente tutti i problemi della soluzione dell'equazione di Schrodinger anche per le Hamiltoniane che dipendono dal tempo. Purtroppo non è così. Infatti nessuno è in grado di calcolare tutti gli infiniti termini della serie che compone $U(t)$, per cui questa espressione che abbiamo trovato è valida solo formalmente, in pratica inutile. Abbiamo di fatto mostrato che esiste la soluzione e può essere scritta in questa forma, ma calcolare esplicitamente $U(t)$ non è un giochetto.

Analizziamo un po' meglio la serie formale che rappresenta $U(t)$ e vediamo se, con un po' di magheggi matematici, si riesce a scrivere in modo più elegante.

Focalizziamoci sul termine con l'integrale doppio:

$$\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t')H(t'') \quad (3.8)$$

Questo rappresenta l'integrale fatto sul dominio di integrazione di un triangolo, infatti poiché $\forall t' t'' \quad t'' < t' < t$ il dominio risulta essere proprio quello mostrato in Figura 3.1.

Posso riscrivere l'integrale 3.8 in questo modo:

$$\int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' H(t')H(t'') \quad (3.9)$$

Questa espressione corrisponde ad aver commutato $H(t')$ con $H(t'')$, infatti, anche se l'ordine con cui li ho scritti è lo stesso, questa volta ho sostituito a t'' la variabile t' e vice versa. Chiaramente in generale questo integrale

⁹La meccanica quantistica è deterministica in questo senso, perché dato uno stato iniziale, è in grado di prevederne esattamente l'evoluzione temporale, l'unica cosa probabilistica, e non deterministica, riguarda il concetto di *misura* in cui non è ben determinato lo stato di arrivo, una volta effettuata la misura.

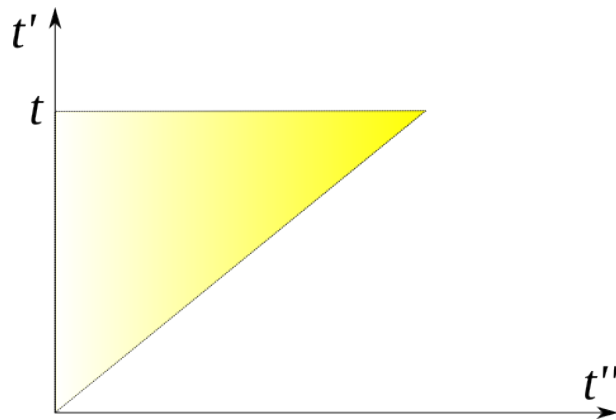


Figura 3.1: Dominio di integrazione dell'integrale 3.8. Fissato t' infatti, la variabile t'' può assumere tutti i valori compresi tra 0 e t' . Il dominio che risulta è il triangolo superiore, come in figura.

sarà diverso dal precedente, tuttavia, qualora $H(t)$ fosse un operatore che commuta per ogni valore di t ho riscritto di fatto lo stesso integrale precedente (in caso contrario, posso scambiare il prodotto tra $H(t')$ e $H(t'')$ per riottenere comunque lo stesso integrale di prima).

Per cui, a meno di un eventuale scambio, l'espressione 3.8 e 3.9 sono uguali. In 3.9 però $t'' > t'$, per cui il dominio di integrazione sarà il triangolo complementare (Figura 3.2)

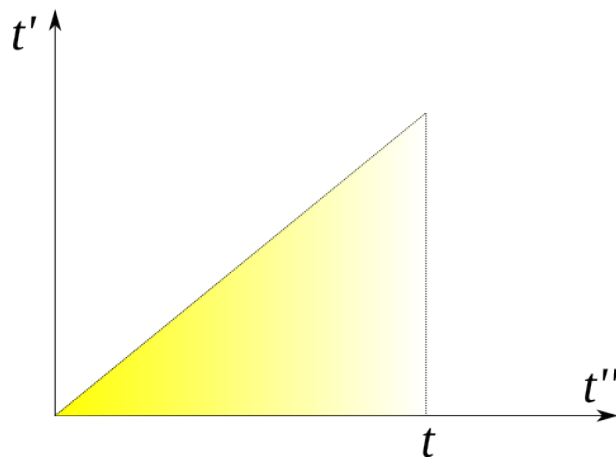


Figura 3.2: Dominio di integrazione per l'integrale 3.9, qui fissato t'' la variabile t' varia tra 0 e t'' . Il dominio che risulta è quindi il triangolo inferiore.

Se i due integrali fatti sui due triangoli sono uguali, posso limitarmi a fare l'integrale direttamente su tutto il quadrato, e poi dividere per due.

Posso quindi riscrivere l'integrale 3.8 in questo altro modo:

$$\frac{1}{2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' H(t')H(t'')$$

Ponendo particolare attenzione all'ordine con cui scrivo $H(t')H(t'')$. Infatti se sto nel triangolo inferiore o superiore devo riordinare il prodotto in modo differente (se non commutano). Per scrivere esplicitamente questa operazione inventiamo un terzo operatore, chiamato T , operatore di **time ordering** in questo modo:

Definizione 3.1 (Time ordering) *Sia T l'operatore di time ordering, quell'operatore che rende commutativo il prodotto tra gli operatori di Hamilton calcolati in diversi tempi, che si scrive esplicitamente per due operatori in questa forma:*

$$T [H(t')H(t'')] = \begin{cases} H(t')H(t'') & t'' < t' \\ H(t'')H(t') & t' < t'' \end{cases}$$

Abbiamo dato l'espressione esplicita di T solo al caso che stiamo analizzando ora, ossia con due $H(t)$ ma questo può ovviamente essere esteso per n moltiplicazioni.

Con questa definizione possiamo riscrivere l'integrale in questo modo:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' T [H(t')H(t'')] \\ & \frac{1}{2} T \left[\left(\int_0^t H(t') dt' \right)^2 \right] \\ & T \left[\frac{1}{2} \left(\int_0^t H(t') dt' \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Analogamente il terzo termine della serie può essere riscritto con la seguente forma:

$$T \left[\frac{1}{3!} \left(\int_0^t H(t') dt' \right)^3 \right]$$

Dove il $3!$ viene da un ragionamento analogo a quello fatto per i domini di integrazione a forma di triangolo, solo che questa volta i domini sono calcolati su integrali tripli, per cui si trovano su uno spazio tridimensionale, e rappresentano dei tetraedri. Anche qui riconduciamo tutto ad un integrale lungo un cubo, che viene riempito da $3!$ (6) tetraedri. L'operatore di time ordering agisce qui su tre funzioni $H(t)$.

Possiamo quindi scrivere direttamente l'ennesimo termine della serie:

$$T \left[\left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \frac{\left(\int_0^t dt' H(t') \right)^n}{n!} \right]$$

Il coefficiente davanti è una banale estensione di quelli che apparivano nell'espressione 3.7. Riscritta come serie diventa:

$$T \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \frac{\left(\int_0^t dt' H(t') \right)^n}{n!} \right]$$

Un occhio attento avrà riconosciuto la serie esponenziale!

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

Dove al posto di x abbiamo:

$$x = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t')$$

L'operatore $U(t)$ può essere scritto in maniera simbolica in questa forma:

$$U(t) = T \left[\exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt' \right) \right]$$

Questa espressione, quasi sempre impossibile da calcolare tutta (poiché per calcolarla esplicitamente bisogna comunque ricorrere alla serie), è particolarmente utile quando l'operatore H può essere scritto nella seguente forma:

$$H(t) = H_0 + H_i(t)$$

Dove $H_0 \gg H_i(t)$ per ogni valore di t . In questo caso può essere molto utile arrotondare l'espressione di U fino ad un certo ordine. Notiamo che l'operatore di time ordering è hermitiano, il che implica che U è unitario. Non ci credete? Dimostriamolo, ma è banale.

Teorema 3.1 *Sia H un operatore hermitiano, allora l'operatore U così definito:*

$$U = e^{iH}$$

è unitario.

H è hermitiano, esiste quindi una base in cui H è diagonale con tutti autovalori reali. In questa base H può essere scritto così

$$H = \begin{pmatrix} h_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & h_n \end{pmatrix}$$

È evidente che H^n rimane diagonale, con autovalori h_i^n . Scriviamo esplicitamente U :

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n H^n}{n!}$$

U è quindi la somma di matrici diagonali, è diagonale anche U . Il j -esimo elemento sulla diagonale di u è u_j . Può essere scritto come:

$$u_j = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n h_j^n}{n!} = e^{ih_j}$$

Ora cerchiamo di capire come è fatto l'aggiunto di U .

$$U^+ = (U^T)^*$$

Poiché U è diagonale, la trasposta è uguale a se stessa, per cui U^+ è la matrice che ha per elementi i complessi coniugati di U :

$$u_j^+ = u_j^*$$

A questo punto per mostrare che U è unitario basta far vedere che

$$UU^+ = I$$

Poiché tutti gli elementi fuori dalla diagonale sia di U che di U^+ sono zeri, anche del loro prodotto saranno 0, bisogna solo dimostrare che il prodotto degli elementi sulla diagonale da 1. E infatti:

$$u_j u_j^+ = u_j u_j^* = \left(e^{ih_j} \right) \left(e^{ih_j} \right)^* = e^{ih_j} e^{-ih_j} = 1$$

Applicando questo teorema al nostro operatore di trasformazione temporale $U(t)$ vediamo che è hermitiano, infatti lo possiamo scrivere come:

$$U = \exp \left\{ i T \underbrace{\left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^t H(t') dt' \right]}_{\text{Hermitiano}} \right\}$$

Poiché spazialmente gli operatori unitari rappresentano rotazioni nello spazio (infatti hanno per determinante 1 e non distorcono il vettore) possiamo interpretare nella meccanica quantistica l'evoluzione temporale di un vettore come una sua rotazione nello spazio di Hilbert, proprio come nel caso in cui H non dipendeva dal tempo.

Vediamo ora un'altra proprietà comoda per la funzione $U(t)$. Sia ora l'operatore $U(t_1, t_2)$ quell'operatore che trasforma lo stato dal tempo t_1 al tempo t_2 . Risulta ovvio che

$$U(t_0, t_1)U(t_1, t_0) = I$$

Da cui segue che:

$$U(t_0, t_1) = U^+(t_1, t_0)$$

O ancora, è banale verificare che

$$U(t_1, t_2)U(t_2, t_3) = U(t_1, t_3)$$

3.10 Basi per la soluzione dell'equazione di Schredinger

Abbiamo visto come si può affrontare il problema di determinare l'evoluzione di uno stato risolvendo l'equazione di Schredinger. Rimane ancora capire quale base conviene usare. Normalmente la base che ha più senso usare, sia perché è quella che ha un significato fisico più preciso, che perché semplifica molto i conti è la base delle $|x\rangle$

In questa base l'equazione agli autovalori della H diventa:

$$H\left(x, -i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

Nulla tuttavia impedisce di scrivere l'equazione in un'altra base, in generale conviene decidere da come è formata H . La scelta più comoda è quasi sempre quella nella base delle $|x\rangle$, ma esistono casi in cui può essere più utile scriverlo nella base delle $|p\rangle$. Ad esempio se consideriamo una particella soggetta ad una forza costante. Il potenziale della forza è

$$V(x) = fx$$

E l'emiltoniana risulta:

$$H = \frac{p^2}{2m} + fx$$

Scritta in termini operatoriali è

$$H = \frac{P^2}{2m} + fX$$

Se la formuliamo nella base delle $|x\rangle$ diventa

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + fx$$

Che genera un'equazione differenziale al secondo ordine, invece se scriviamo lo stesso problema nella base delle $|p\rangle$ otteniamo:

$$H = \frac{p^2}{2m} + i\hbar f\frac{d}{dp}$$

Che genera un'equazione differenziale al primo ordine, nettamente più semplice da risolvere.

Abbiamo ora tutti i mezzi per poter risolvere semplici problemi di fisica usando queste leggi, che descrivono tutta la meccanica quantistica.

Capitolo 4

Conseguenze dei postulati della meccanica quantistica

Affrontiamo ora alcuni semplici problemi ad una dimensione per prendere familiarità con il formalismo legato alla meccanica quantistica, e risolvere sistemi molto semplici.

4.1 Particella libera in una dimensione

Tentiamo ora di risolvere il più semplice dei problemi: il moto di una particella libera, non soggetta ad alcun campo di forze.

In questo sistema il potenziale è costante in tutta la retta su cui si muove la nostra particella, possiamo quindi porlo pari a zero.

$$V(x) = 0$$

L'Hamiltoniana del nostro sistema si riduce quindi ad essere la sola energia cinetica:

$$H = K + V = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Ora H risulta essere una pura funzione dell'operatore P . È intuitivo pensare che gli autovettori che avevamo trovato per l'operatore P siano anche autovettori di H . Infatti se $|p\rangle$ è autovettore di P risulta:

$$P|p\rangle = p|p\rangle$$

Applichiamo ancora P da ambo i membri:

$$P^2|p\rangle = P(p|p\rangle) = pP|p\rangle = p^2|p\rangle$$

Dividiamo ambo i membri per $2m$ e otteniamo:

$$\frac{P^2}{2m}|p\rangle = \frac{p^2}{2m}|p\rangle$$

Ovvero

$$H |p\rangle = E |p\rangle$$

Dove con E abbiamo indicato l'autovalore di H . Usiamo la lettera E perché ha le dimensioni di un'energia, anzi rappresenta proprio l'energia della nostra particella.

Risolviamo quindi questa equazione agli autovalori:

$$\left(\frac{p^2}{2m} - E \right) |p\rangle = 0$$

Da cui segue, poiché $|p\rangle$ non è il vettore nullo (è infatti vettore di una base):

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

$$p = \pm \sqrt{2mE}$$

Tutti i valori di E sono quindi autovalori della hamiltoniana, ad ogni valore di E corrispondono due distinti valori di p , per cui due stati $|p\rangle$ distinti. Abbiamo quindi, dato E , un sottospazio di dimensione 2 in cui giace la soluzione. E infatti è un autovalore con degenerazione 2, a cui corrispondono gli autovettori:

$$|E : p = \sqrt{2mE}\rangle \quad \text{e} \quad |E : p = -\sqrt{2mE}\rangle$$

Per cui, dato E , lo stato $|\psi\rangle$ della particella può essere una qualunque combinazione lineare degli autovettori associati all'autovalore E :

$$|\psi\rangle = \alpha |p_+\rangle + \beta |p_-\rangle$$

Cerchiamo di costruire l'operatore di evoluzione temporale $U(t, 0)$. Il sistema completo di autovettori, che serve per scrivere U , possiamo prenderlo dagli autovettori dell'operatore impulso, questo perché l'autovalore E ha una degenerazione, per cui la scrittura $|E\rangle$ rimane ambigua (in quanto esistono due vettori distinti e ortogonali associati allo stesso autovalore E). I vettori $|p\rangle$ non sono invece degeneri, ma rimangono anche loro autovettori dell'hamiltoniana. Siccome l'hamiltoniana non dipende dal tempo, possiamo scrivere direttamente:

$$U(t, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \langle p|$$

Esplicitiamo l'energia in termini dell'impulso.

$$U(t, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} |p\rangle e^{-\frac{ip^2}{2m\hbar}t} \langle p| dp$$

Portiamoci ora in una base più naturale sotto cui affrontare questo problema, quella delle $|x\rangle$.

$$\langle x|U|x'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle e^{-\frac{ip^2}{2m\hbar}t} \langle p|x'\rangle \quad (4.1)$$

Ricordiamo che abbiamo già svolto il calcolo di $\langle x|p\rangle$ nel caso dell'operatore K definito come operatore derivata, nell'equazione 2.8. Siccome P è definito

$$P = \hbar K$$

Possiamo estendere la 2.8 alla rappresentazione di $|p\rangle$ nella base delle $|x\rangle$:

$$\langle x|p\rangle = \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip}{\hbar}x}$$

Sostituendo questa espressione nella 4.1 otteniamo:

$$U(x, x', t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{ip}{\hbar}(x-x')} e^{-\frac{ip^2}{2m\hbar}t} \quad (4.2)$$

L'integrale che appare è un integrale notevole che può essere risolto con la formula:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} e^{\beta x} dx = e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (4.3)$$

Per l'equazione 4.2 i parametri α e β sono il coefficiente del p^2 e il coefficiente del p , e valgono:

$$\alpha = i \frac{t}{2m\hbar} \quad \beta = i \frac{(x-x')}{\hbar}$$

Sostituendolo nella formula risolutiva 4.3 diventa:

$$U(x, x', t) = \frac{1}{2\pi\hbar} e^{i \frac{m(x-x')^2}{2\hbar t}} \sqrt{\frac{2m\pi\hbar}{it}}$$

$$U(x, x', t) = e^{i \frac{m(x-x')^2}{2\hbar t}} \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar t}}$$

Abbiamo a questo punto risolto definitivamente il problema nella base delle x . Infatti dato un qualunque stato del sistema, posso sapere la sua evoluzione temporale applicandovi l'operatore U di cui ho una espressione nella base delle $|x\rangle$.

Per far comprendere meglio quanto ottenuto scegliamo una condizione iniziale arbitraria. Supponiamo ad esempio di avere localizzato perfettamente la particella nella posizione x_0 . Il suo stato al tempo $t = 0$ sarà quindi la delta di Dirac:

$$\psi(x', 0) = \delta(x - x_0)$$

Immaginiamo di calcolare il suo stato ad un generico tempo t :

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x', 0)U(x, x', t) dx' \\ \psi(x, t) &= \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar t}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x' - x_0) e^{i\frac{m(x-x')^2}{2\hbar t}} dx' \\ \psi(x, t) &= A e^{i\frac{m(x-x_0)^2}{2\hbar t}}\end{aligned}$$

Se volessimo conoscere la densità di probabilità di trovare la particella ad una data posizione dobbiamo calcolarne il modulo quadro:

$$|\psi(x, t)|^2 = A^2 \left| e^{i\frac{m(x-x_0)^2}{2\hbar t}} \right|^2 = A^2 |e^{i\gamma}|^2 = A^2$$

Quindi la probabilità è uniforme su tutto lo spazio, di fatto questo risultato è completamente aspettato, poiché se provassimo a misurare l'impulso della particella al tempo iniziale, otterremmo un valore equiprobabile. Per cui essendo possibile un qualsiasi valore per l'impulso è impossibile determinare dove si trovi la particella dopo un certo tempo t , poiché è completamente indeterminata la sua velocità.

4.2 Particella confinata in una scatola

Vediamo ora cosa succede se confiniamo la nostra particella in una regione di spazio ben determinata. Per farlo supponiamo che le pareti della scatola rappresentino una barriera di potenziale infinita, che la particella non può saltare. All'interno ovviamente la particella sarà libera di muoversi come nel caso precedente.

Per modellizzare questa situazione definiamo un potenziale $V(x)$ per il nostro problema in questo modo:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < \frac{L}{2} \\ +\infty & |x| > \frac{L}{2} \end{cases}$$

A differenza dello scorso problema, che era facile da risolvere nella base delle $|p\rangle$. Questo problema è più semplice nella base delle $|x\rangle$. Dunque mettiamoci nella base delle $|x\rangle$ e risolviamo l'equazione di Schredinger.

Per farlo ci occorre l'hamiltoniana H :

$$H = K + V$$

Nella base delle $|x\rangle$ risulta:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$$

Scriviamo il problema agli autovalori:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Da cui otteniamo che

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

$$\psi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi(x) \quad (4.4)$$

A partire da questa equazione possiamo fare delle analisi di tipo qualitativo sui comportamenti della ψ . Da questa equazione si genera la casistica riassunta in Tabella 4.1.

Profilo di V e $\psi''(x)$	Profilo di $\psi'(x)$	Profilo di $\psi(x)$
$V \in C_0$	$\psi'(x) \in C_1$	$\psi(x) \in C_2$
V ha un salto	$\psi'(x) \in C_0$	$\psi(x) \in C_1$
V ha un salto all'infinito	$\psi'(x)$ ha un salto	$\psi(x) \in C_0$

Tabella 4.1: Tabella che riassume le condizioni che vanno imposte alla $\psi(x)$ in base alla forma di $V(x)$. Questo risultato segue immediatamente dalla equazione 4.4, dove la forma di V è legata a quella della $\psi''(x)$.

Nel caso che ci troviamo ad analizzare adesso $V(x)$ ha un salto all'infinito, per cui l'unica condizione che abbiamo su $\psi(x)$ è che questa sia una funzione continua (può non essere derivabile).

Poiché il potenziale è difinito a blocchi, dobbiamo affrontare il problema spezzando la soluzione in tre parti diverse, ψ_I , ψ_{II} e ψ_{III} , per poi imporre che le tre soluzioni abbiano continuità nei punti di raccordo.

Allora dividiamole in questo modo:

$$\begin{cases} \psi_I(x) & x < -\frac{L}{2} \\ \psi_{II}(x) & |x| < \frac{L}{2} \\ \psi_{III}(x) & x > \frac{L}{2} \end{cases}$$

Risolviamo ora l'equazione per ψ_I e ψ_{III} . In questo caso il potenziale è infinito. Possiamo trattarlo come se fosse V_0 e poi mandarlo all'infinito attraverso un operazione di limite. Risolviamo l'equazione agli autovalori:

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0$$

Poiché V_0 va all'infinito $E < V_0$ e il termine che moltiplica ψ è negativo. Per rendere più evidente questo segno introduciamo il parametro k

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

$$\psi'' - k^2\psi = 0$$

Il polinomio caratteristico ha quindi radici reali, e avrà per soluzione i valori:

$$\psi_I(x) = Ce^{-kx} + De^{kx} \quad (4.5)$$

$$\psi_{III}(x) = Fe^{-kx} + Ge^{kx} \quad (4.6)$$

Con C D F e G costanti arbitrarie. Perché la soluzione abbia un senso fisico ricordiamoci che deve valere la seguente condizione:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0$$

Che si traduce per le nostre funzioni in:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \psi_I(x) = 0 \quad \implies \quad C = 0$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi_{III}(x) = 0 \quad \implies \quad G = 0$$

Le soluzioni definite a meno di una costante sarebbero

$$\psi_I(x) = De^{kx} \quad \psi_{III}(x) = Fe^{-kx}$$

Mandiamo ora all'infinito V_0 , dalla definizione di k segue che

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} k = \infty$$

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \psi_I(x) = 0 \quad (x \text{ è negativo})$$

Che non è possibile, perché ψ_I deve essere una funzione dello spazio di Hilbert. Questo implica che l'unico valore possibile per D è zero:

$$\psi_I(x) = 0$$

Analogamente

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \psi_{III}(x) = 0 \quad \forall x > 0$$

Siccome ψ_{III} è definita per $x > \frac{L}{2}$ risulta anche che

$$\psi_{III}(x) = 0$$

Questo risultato è proprio quello che ci aspettiamo da questo sistema. Infatti siccome la barriera di potenziale è infinita, sarà impossibile per la molecola varcarla, e la probabilità di trovarsi fuori dalla scatola è nulla. Non solo, questo ci dice che dovendo essere $\psi(x)$ continua, le condizioni di raccordo ai bordi impongono a $\psi_{II}(x)$ di essere nulla agli estremi (infatti come vedremo $\psi_{II}(x)$ è un'onda stazionaria!)

Risolviamo ora l'equazione per trovare $\psi_{II}(x)$. Nella regione in cui è definita il potenziale V è nullo, per cui l'equazione di Schredinger diventa:

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}\psi = 0$$

A differenza della volta scorsa il coefficiente della ψ è positivo, introducendo nuovamente il parametro k come

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

Otteniamo

$$\psi'' + k^2\psi = 0$$

Che ha per soluzione l'espressione

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

Imponiamo le condizioni di continuità al bordo

$$\psi_{II}\left(\frac{L}{2}\right) = \psi_{II}\left(-\frac{L}{2}\right) = 0$$

$$\begin{cases} Ae^{ik\frac{L}{2}} + Be^{-ik\frac{L}{2}} = 0 \\ Ae^{-ik\frac{L}{2}} + Be^{ik\frac{L}{2}} = 0 \end{cases}$$

Questo è un sistema omogeneo nelle incognite A e B , il che vuol dire che ha sempre per soluzione $A = 0$ e $B = 0$ salvo alcuni valori particolari del parametro k che sono quelli per cui la matrice dei coefficienti (di A e B) ha determinante nullo:

$$\det \begin{pmatrix} e^{ik\frac{L}{2}} & e^{-ik\frac{L}{2}} \\ e^{-ik\frac{L}{2}} & e^{ik\frac{L}{2}} \end{pmatrix} = 0$$

$$e^{ikL} - e^{-ikL} = 0$$

$$2i \frac{e^{ikL} - e^{-ikL}}{2i} = 0$$

$$2i \sin(kL) = 0$$

$$\sin(kL) = 0$$

$$kL = n\pi$$

$$k = \frac{n\pi}{L}$$

Questo ci sta dicendo che k può assumere solo certi valori, e di conseguenza anche E , che è funzione di k , può assumere solo determinati valori quantizzati. Ecco una grande differenza con la meccanica classica. Una particella confinata in una scatola può assumere solo stati di energia quantizzati.

Con questa soluzione posso infine risolvere l'equazione di Schrodinger. Se il determinante del sistema è nullo, le due equazioni sono linearmente dipendenti, il che vuol dire che posso risolverne una sola delle due.

$$Ae^{ik\frac{L}{2}} + Be^{-ik\frac{L}{2}} = 0$$

Immaginiamo che A sia il parametro mobile:

$$A = -e^{ikL}B$$

$$A = -e^{in\pi}B = (-1)^{n+1}B$$

Diamo la soluzione finale del problema:

$$\psi_{II}(x) = B \left[e^{-i\frac{n\pi}{L}x} + (-1)^{n+1}e^{i\frac{n\pi}{L}x} \right]$$

Sostituendo k nell'espressione dell'energia otteniamo che:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \quad (4.7)$$

Notiamo che n non può essere nullo, poiché altrimenti $\psi(x) = 0$, e questa non è una soluzione accettabile (la particella deve esistere in qualche posizione). Questo dettaglio implica che non è possibile che la particella si trovi ad energia nulla. Le conseguenze di questo fatto avranno grandi ripercussioni nel seguito.

4.2.1 L'energia quantizzata

Torniamo un attimo ad analizzare il fatto che l'energia può assumere solo alcuni determinati stati quantizzati. Questa condizione è molto più generale del caso per cui l'abbiamo dimostrata adesso, e vale in tutti quei casi ci troviamo di fronte a **stati legati**.

Definizione 4.1 (Stato legato) *Si definisce stato legato uno stato soggetto ad un potenziale che impedisce alla particella di sfuggire da una determinata regione del piano.*

Questa condizione può essere definita matematicamente imponendo che la probabilità di trovare la particella va a 0 all'infinito¹:

$$\psi(x) \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} 0$$

¹Nel caso della particella libera infatti questa cosa non è vera, abbiamo mostrato che dopo un tempo t uno stato di ψ pari alla delta di Dirac evolve in un'onda piana, il cui modulo quadro non è zero all'infinito, e l'energia può assumere qualunque valore continuo.

Possiamo ad esempio provare a mostrarla nel caso in cui la nostra scatola non rappresenti un muro di potenziale che va all'infinito, ma una barriera finita, e studiare gli stati che possiedono un'energia minore della soglia V_0 :

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & |x| > \frac{L}{2} \\ 0 & |x| < \frac{L}{2} \end{cases}$$

In questo caso le soluzioni ψ_I e ψ_{III} non si annullano del tutto, ma sopravvivono dalle equazioni 4.5 e 4.6 i termini in D e F

$$\psi_I(x) = De^{kx} \quad \psi_{III}(x) = Fe^{-kx}$$

In questo caso il potenziale $V(x)$ ha solo un salto, per cui segue dalla Tabella 4.1 che la funzione ψ deve essere continua e derivabile.

Abbiamo quindi quattro equazioni in 4 parametri:

$$\begin{aligned} \psi_I\left(-\frac{L}{2}\right) &= \psi_{II}\left(-\frac{L}{2}\right) & \psi'_I\left(-\frac{L}{2}\right) &= \psi'_{II}\left(-\frac{L}{2}\right) \\ \psi_{III}\left(\frac{L}{2}\right) &= \psi_{II}\left(\frac{L}{2}\right) & \psi'_{III}\left(\frac{L}{2}\right) &= \psi'_{II}\left(\frac{L}{2}\right) \end{aligned}$$

Con parametri A, B, D, F . Ricordiamoci però questo è un sistema omogeneo, a noi interessa solo il caso in cui il determinante sia nullo. Questo vincola il sistema ad assumere solo alcuni possibili valori di k , da cui segue una quantizzazione dell'energia (esattamente come nel caso precedente). Si può generalizzare ulteriormente questo ragionamento per qualunque potenziale tale che

$$V(x) \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} V_0$$

Ossia un potenziale che si stabilizzi all'infinito ad un certo valore V_0 . Infatti possiamo immaginare di suddividere lo spazio in tante regioni piccole in modo da considerare $V(x)$ costante su quelle regioni. Chiaramente più il $|x|$ cresce, più il potenziale tende a stabilizzarsi attorno al valore limite V_0 , pertanto tanto più sono larghe le regioni in cui V è con buona approssimazione costante.

A questo punto possiamo risolvere la ψ separatamente in ogniuna di queste regioni. Le condizioni al bordo che devo imporre tra le regioni sono la continuità della ψ e della sua derivata prima. Così mi trovo con due condizioni e con 2 parametri liberi per regione².

Ancora una volta ho tanti parametri liberi quante condizioni, che formano un sistema lineare omogeneo. Quindi per non avere la soluzione nulla (che abbiamo visto non è accettabile) devo imporre che il determinante del sistema sia nullo, e da questo deriva una quantizzazione dell'energia.

²In realtà suddiviso lo spazio in n regioni, ho $2n - 2$ condizioni (infatti le condizioni le impongo sulle separazioni tra le regioni che sono $n - 1$) ma due dei parametri devo imporli 0 per far tendere ψ a 0 per x che va a $\pm\infty$ (condizione di stato legato).

4.2.2 Energia minima

Abbiamo notato che, nell'esperimento della particella nella scatola, risulta che l'energia ha un valore minimo sotto il quale non può scendere. Infatti risultava dalla quantizzazione dell'energia (Equazione 4.7):

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2 \quad n = 1, 2, \dots$$

Poiché $n \neq 0$ il minimo valore che può assumere l'energia è

$$E_{min} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2}$$

Anche questo risultato rimane vero ogni volta che ci troviamo di fronte ad uno stato legato. È una conseguenza del più generale **principio di indeterminazione di Heisenberg**. La dimostrazione di questo principio è lasciata ai prossimi capitoli, prendiamo per buono questo risultato, e mostriamo che il confinamento della particella in una regione di potenziale deve necessariamente ammettere un'energia diversa da zero.

Il principio di indeterminazione si scrive nella seguente forma:

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}$$

Dove ΔX e ΔP rappresentano le incertezze sulla misura della posizione e dell'impulso. Ricordiamo che sono definite

$$\Delta X = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$$

Se abbiamo localizzato la particella dentro una regione lunga L l'indeterminazione sulla sua posizione dovrà essere inferiore a $\frac{L}{2}$.

$$\Delta X \leq \frac{L}{2} \tag{4.8}$$

All'interno della buca di potenziale $V = 0$, quindi l'energia è tutta energia cinetica:

$$\begin{aligned} H &= \frac{P^2}{2m} \\ \langle H \rangle &= \frac{\langle P^2 \rangle}{2m} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Se ci troviamo in uno stato legato deve verificarsi la condizione che $\langle P \rangle$ sia nullo. Se così non fosse la particella dovrebbe spostarsi o verso destra o verso sinistra, ma in questo modo abbandonerebbe prima o poi la scatola, andando verso l'infinito. Possiamo sfruttare questo fatto per aggiungere un termine nullo alla 4.9.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle}{2m} = \frac{(\Delta P)^2}{2m}$$

Se ora usiamo il principio di indeterminazione otteniamo che:

$$(\Delta P)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{(\Delta X)^2}$$

$$\langle H \rangle = \frac{(\Delta P)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{(\Delta X)^2}$$

Maggiorando ΔX con la 4.8 si minora ulteriormente $\langle H \rangle$:

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m} \frac{4}{L^2}$$

Ma H è l'hamiltoniana del sistema, e rappresenta proprio l'energia complessiva.

$$E_{min} \geq \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{L^2}$$

E effettivamente nel caso della nostra scatola questa equazione viene soddisfatta dalla 4.7.

A questo valore dell'energia viene dato il nome di **energia di punto zero**.

4.3 Teoremi per i sistemi ad una dimensione

Illustriamo in questa sezione alcuni teoremi interessanti.

Teorema 4.1 (Stati reali) *Gli stati legati possono sempre essere scritti con vettori reali (valido in qualunque dimensione).*

La dimostrazione di questo teorema è molto semplice, sia ψ un autostato dell'energia:

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

Poiché H è hermitiano, anche ψ^* è soluzione dello stesso autovalore:

$$H |\psi^*\rangle = E |\psi^*\rangle$$

Quindi lo è anche qualunque combinazione lineare di ψ con ψ^* , in particolare è soluzione del problema agli autovalori anche la parte reale di ψ

$$\text{Re } \psi = \frac{\psi + \psi^*}{2}$$

Quindi dato un autovalore E esiste sempre uno stato ψ reale associato a quell'autovalore.

Teorema 4.2 (Stati legati non degeneri) *Se ci troviamo in una sola dimensione spaziale, gli stati legati di un sistema sono sempre non degeneri.*

Procediamo con la dimostrazione. Supponiamo per assurdo che esistano due stati legati differenti ψ_1 e ψ_2 , indipendenti tra loro, che facciano parte della stessa degenerazione E dell'hamiltoniana. Ovvero che corrispondano allo stesso autovalore E dell'energia:

$$H |\psi_1\rangle = E |\psi_1\rangle$$

$$H |\psi_2\rangle = E |\psi_2\rangle$$

Moltiplico ambe le espressioni per l'altro vettore:

$$\begin{cases} \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle = E \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \\ \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = E \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \end{cases} \quad (4.10)$$

Scriviamo cosa rappresenta l'operatore H

$$H = \frac{P^2}{2m} + V$$

Scriviamolo nella base delle X :

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

In particolare:

$$\langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle = \psi_2^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 + V \psi_2^* \psi_1$$

Ma per il teorema 4.1 possiamo sempre scegliere ψ_1 e ψ_2 reali, tali che $\psi^* = \psi$ ecc.

$$\langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle = \psi_2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 + V \psi_2 \psi_1$$

Allo stesso modo possiamo scrivere l'altro termine

$$\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = \psi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 + V \psi_1 \psi_2$$

I termini al di là dell'uguale (della 4.10) sono ovviamente identici:

$$E \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = E \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = E \psi_1 \psi_2$$

Fatte queste considerazioni possiamo sottrarre la prima equazione con la seconda nel sistema 4.10:

$$\psi_2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 - \psi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 = 0$$

Mettiamo in evidenza il termine tra parentesi:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left[\psi_1 \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 - \psi_2 \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 \right] = 0$$

Mettiamo in evidenza una derivata rispetto a x :

$$\frac{d}{dx} \left[\psi_1 \frac{d}{dx} \psi_2 - \psi_2 \frac{d}{dx} \psi_1 \right] = 0$$

Infatti i termini che vengono da questa equazione con derivate combinate si elidono tra di loro.

Questo ci dice che la grandezza tra le parentesi quadre è una costante al variare delle x

$$\psi_1 \frac{d}{dx} \psi_2 - \psi_2 \frac{d}{dx} \psi_1 = k$$

con k costante arbitraria. Poiché però ci troviamo in stati legati valgono le seguenti ipotesi:

$$\psi_i(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0 \quad i = 1, 2$$

Da cui k può solo essere 0.

$$\psi_1 \frac{d}{dx} \psi_2 = \psi_2 \frac{d}{dx} \psi_1$$

Risolviamo questo sistema per separazioni di variabili

$$\frac{d\psi_2}{\psi_2} = \frac{d\psi_1}{\psi_1}$$

Integriamo e otteniamo che

$$\log \psi_2 = \log \psi_1 + c$$

$$\psi_2 = e^c \psi_1 = A \psi_1$$

Abbiamo fatto vedere che ψ_1 e ψ_2 sono direttamente proporzionali! E questo contraddice l'ipotesi che ψ_1 e ψ_2 fossero tra di loro indipendenti.

Applichiamo ora contemporaneamente questi due teoremi per ottenere un'interessante condizione sugli stati legati dei sistemi unidimensionali.

Infatti abbiamo detto che qualunque combinazione lineare tra ψ e ψ^* è ancora autostato dello stesso autovalore E . Troviamo che relazione deve incorrere tra ψ e ψ^* per far sì che le loro combinazioni lineari rappresentino sempre lo stesso stato.

$$\frac{\psi^* + \psi}{2} = \text{Re } \psi \quad \frac{\psi - \psi^*}{2} = \text{Im } \psi$$

Deve risultare che

$$\text{Im } \psi = A \text{Re } \psi$$

$$\psi = (i + A) \text{Re } \psi$$

4.4 Legge della conservazione della probabilità

Abbiamo visto già nell'elettromagnetismo come la legge della conservazione delle cariche elettriche possa essere espressa in forma analitica:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$$

Dove \vec{J} rappresenta la densità di corrente elettrica e ρ la densità di carica. Questa relazione può essere dedotta sfruttando la conservazione delle cariche elettriche:

$$\int dV \rho(r, t) = \text{cost} \quad (4.11)$$

$$\frac{d}{dt} \int dV \rho(r, t) = 0$$

Se considero adesso una porzione V del volume totale, dentro quel volume la carica totale potrà cambiare, e la sua variazione sarà pari al flusso della corrente elettrica attraverso l'area S che avvolge il volume V :

$$\frac{d}{dt} \int_V dV \rho(r, t) = - \int_S \vec{J} \cdot \hat{n} dS$$

Usando il teorema della divergenza otteniamo che

$$\frac{d}{dt} \int_V dV \rho(r, t) = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV$$

Invertiamo il primo integrale con la derivata temporale (che diventa ora una derivata parziale, perché applicata su una funzione a più variabili):

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \right) dV = 0$$

Data l'arbitrarietà del volume V segue che il termine integrando deve essere nullo:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$$

Anche in meccanica quantistica esiste una quantità conservata, la densità di probabilità della nostra funzione d'onda (dimostrato nella sezione 3.8).

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle$$

$$\text{cost} = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} \langle \psi(t) | x \rangle \langle x | \psi(t) \rangle dx$$

$$\text{cost} = \int_{\mathbb{R}} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx$$

Se la ψ è normalizzata:

$$\int_{\mathbb{R}} dx |\psi(x, t)|^2 = 1$$

Notate la somiglianza con la 4.11, posso provare a ripetere lo stesso ragionamento per ottenere un'analogia relazione in meccanica quantistica.

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}} dx |\psi(x, t)|^2 = 0$$

Vogliamo completare questa dimostrazione nel caso più generale delle tre dimensioni, per cui vale l'analogia uguaglianza:

$$\frac{d}{dt} \iiint |\psi(r, t)|^2 dx dy dz = 0$$

$$\iiint \frac{\partial}{\partial t} |\psi(r, t)|^2 dx dy dz = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(r, t)|^2 = \psi^*(r, t) \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi(r, t) \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \quad (4.13)$$

Ricordiamo l'equazione di Schredinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi = \frac{P^2}{2m}\psi + V\psi$$

Ricordiamo ora come si scrive P^2 nella base delle X, Y e Z (stiamo scrivendo in tre dimensioni)

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$$P^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

L'equazione di Schrödinger in tre dimensioni diventa:

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

Analogamente se calcoliamo i complessi coniugati di questa espressione otteniamo:

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

Da cui otteniamo le derivate temporali della ψ e della ψ^* :

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

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

Sostituiamo queste derivate nella 4.13.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} |\psi(r, t)|^2 &= \psi^* \left(\frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi - i\hbar V \psi \right) + \psi \left(-\frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi^* + i\hbar V \psi^* \right) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) - i\hbar (\psi^* V \psi - \psi V \psi^*) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)\end{aligned}$$

Definendo la densità di probabilità di trovare la particella in un volume dV :

$$\mathcal{P}(r, t) dV = |\psi(r, t)|^2 dV$$

Otteniamo che:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \right] \quad (4.14)$$

Definizione 4.2 (Densità di corrente di probabilità) *Definisco la densità di corrente di probabilità la grandezza vettoriale \vec{J} in questo modo:*

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

Con questa definizione di \vec{J} sostituendola nella 4.14 otteniamo l'equazione della continuità della probabilità:

$$\frac{\partial \mathcal{P}(r, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (4.15)$$

Questa corrente di densità di probabilità \vec{J} gioca un ruolo molto importante nella meccanica quantistica. Proviamo a fare un esempio della sua applicazione. Supponiamo di avere un rivelatore di area dS , e N particelle, tutte nello stato $\psi(r, t)$, a cui è associata la nostra corrente \vec{J} . il prodotto $N \vec{J} \cdot \vec{dS}$ rappresenta il numero di particelle per unità di tempo che interagiscono con il rivelatore, se N è sufficientemente grande.

4.5 Principio di Indeterminazione di Heisenberg

Il noto principio di indeterminazione di Heisenberg, così chiamato per ragioni storiche, è in realtà un teorema, che può essere dimostrato a partire dai principi della meccanica quantistica che abbiamo introdotto nella sezione 3.1.

Ricordiamo come abbiamo definito l'incertezza su una misura di un osservabile (sezione 3.4): Sia Ω un osservabile la sua incertezza $\Delta\Omega$ risulta essere

$$\Delta\Omega = \sqrt{\text{Var}\Omega} = \sqrt{\langle \psi | (\Omega - \langle \Omega \rangle)^2 | \psi \rangle}$$

Possiamo ricavare alcuni teoremi sulle caratteristiche delle incertezze. Definiamo l'operatore Γ .

Dati due operatori Ω e Λ

$$[\Omega, \Lambda] = i\Gamma$$

Si può verificare facilmente che Γ così definito è un operatore hermitiano se Ω e Λ lo sono, infatti:

$$\begin{aligned} (i\Gamma)^+ &= [\Omega, \Lambda]^+ = (\Omega\Lambda - \Lambda\Omega)^+ = \\ &= (\Omega\Lambda)^+ - (\Lambda\Omega)^+ = \Lambda^+\Omega^+ - \Omega^+\Lambda^+ = [\Lambda^+, \Omega^+] = \\ &= -[\Omega^+, \Lambda^+] = -[\Omega, \Lambda] = -i\Gamma \end{aligned}$$

Da cui $i\Gamma$ è antihermitiano, quindi:

$$\Gamma^+ = \left(\frac{(i\Gamma)}{i} \right)^+ = \frac{-i\Gamma}{-i} = \Gamma$$

A questo punto ci interroghiamo se esiste un minimo reale c per i due operatori tali che:

$$\Delta\Omega\Delta\Lambda \geq c$$

Per ogni stato ψ del problema. In altri termini, la capacità di poter determinare con precisione una coppia di osservabili ha un limite inferiore finito.

Teorema 4.3 *Dati due osservabili (hermitiani) Λ e Ω il prodotto delle incertezze di questi operatori per un dato stato ψ può essere minorato:*

$$\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 \geq \frac{1}{4} \langle \psi | [\Omega, \Lambda]_+ | \psi \rangle^2 + \frac{1}{4} \langle \psi | \Gamma | \psi \rangle^2$$

Dove si definisce l'anticommutatore $[\Omega, \Lambda]_+$ in questo modo.

Definizione 4.3 (Anticommutatore) *Si definisce l'anticommutatore tra due operatori come l'operatore simmetrico*

$$[\Lambda, \Omega]_+ = \Lambda\Omega + \Omega\Lambda$$

È evidente che questo operatore è simmetrico (e quindi hermitiano) per costruzione.

Il teorema 4.3 è particolarmente utile da usare nella dimostrazione del principio di indeterminazione:

Teorema 4.4 (Principio di Indeterminazione) *Dati due osservabili Ω e Λ tali che il loro commutatore sia pari a*

$$[\Omega, \Lambda] = i\hbar \quad \Gamma = \hbar$$

Allora per qualunque stato ψ il prodotto delle indeterminazioni è inferiormente limitato:

$$\Delta\Omega \Delta\Lambda \geq \frac{\hbar}{2}$$

Prima di proseguire con le dimostrazioni diamo un'altra definizione comoda da usare nel seguito:

$$\hat{\Omega} = \Omega - \langle \Omega \rangle \quad \hat{\Lambda} = \Lambda - \langle \Lambda \rangle$$

Date queste definizioni è immediato verificare che ³

$$[\Omega, \Lambda] = [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}] \quad (4.16)$$

Dimostriamo il teorema 4.3.

$$\Delta\Omega^2 = \langle \psi | \hat{\Omega}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\Omega} \hat{\Omega} | \psi \rangle \quad (4.17)$$

Poiché $\hat{\Omega}$ è hermitiano⁴ possiamo interpretare la 4.17 come il prodotto scalare tra il vettore $\hat{\Omega} | \psi \rangle$ con se stesso⁵:

$$\Delta\Omega^2 = |\hat{\Omega} | \psi \rangle|^2$$

$$\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 = |\hat{\Omega} | \psi \rangle|^2 |\hat{\Lambda} | \psi \rangle|^2$$

Possiamo applicare la disuguaglianza di Schwarz⁶

$$\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 \geq \left| \langle \psi | \hat{\Omega} \hat{\Lambda} | \psi \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi | \hat{\Omega} \hat{\Lambda} | \psi \rangle \right|^2$$

Possiamo scrivere l'operatore $\hat{\Omega} \hat{\Lambda}$ in funzione di commutatore e anticommutatore:

$$\hat{\Omega} \hat{\Lambda} = \frac{1}{2} [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}]_+ + \frac{1}{2} [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}] = \frac{1}{2} [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}]_+ + \frac{1}{2} i\Gamma$$

³ $[\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}] = (\Omega - \langle \Omega \rangle) (\Lambda - \langle \Lambda \rangle) - (\Lambda - \langle \Lambda \rangle) (\Omega - \langle \Omega \rangle) = \Omega\Lambda - \Lambda\Omega = [\Omega, \Lambda]$

⁴Questo deriva dal fatto che Ω è hermitiano

⁵Ma il prodotto di un vettore con se stesso è la norma quadra del vettore.

⁶La disuguaglianza di Schwarz afferma che il prodotto tra norme di vettori è sempre maggiore o uguale al prodotto scalare dei due vettori.

$$\begin{aligned}
\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 &\geq \left| \langle \psi | \frac{1}{2} [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}]_+ + \frac{1}{2} i\Gamma | \psi \rangle \right|^2 \\
&\geq \left| \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}]_+ | \psi \rangle + \frac{1}{2} i \langle \psi | \Gamma | \psi \rangle \right|^2 \\
&\geq |z|^2
\end{aligned}$$

Ma adesso dobbiamo calcolare il modulo quadro di un numero complesso z formato da

$$\operatorname{Re}(z) = \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}]_+ | \psi \rangle \quad \operatorname{Im}(z) = \frac{1}{2} \langle \psi | \Gamma | \psi \rangle$$

$$|z|^2 = \operatorname{Re}(z)^2 + \operatorname{Im}(z)^2$$

$$\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 \geq \frac{1}{4} \langle \psi | [\hat{\Omega}, \hat{\Lambda}]_+ | \psi \rangle^2 + \frac{1}{4} \langle \psi | \Gamma | \psi \rangle^2$$

Sfruttando la proprietà 4.16 (che è ovviamente estesa anche all'anticommutatore) si ottiene:

$$\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 \geq \frac{1}{4} \langle \psi | [\Omega, \Lambda]_+ | \psi \rangle^2 + \frac{1}{4} \langle \psi | \Gamma | \psi \rangle^2 \quad (4.18)$$

Che è proprio quanto affermato dal 4.3. Usiamo questo risultato per dimostrare il principio di indeterminazione di Heisenberg (teorema 4.4). Notiamo che il termine con l'anticommutatore dell'equazione 4.18 è sempre positivo, per cui possiamo ulteriormente minorare $\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2$ trascurando quel termine:

$$\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 \geq \frac{1}{4} \langle \psi | \Gamma | \psi \rangle^2$$

Ora l'ipotesi del principio di indeterminazione è che

$$\Gamma = \hbar$$

$$\begin{aligned}
\Delta\Omega^2 \Delta\Lambda^2 &\geq \frac{1}{4} \hbar^2 \langle \psi | I | \psi \rangle \\
&\geq \frac{1}{4} \hbar^2 \langle \psi | \psi \rangle \\
&\geq \frac{1}{4} \hbar^2
\end{aligned}$$

Dove abbiamo scelto ψ uno stato normalizzato, in questo modo abbiamo eliminato completamente la dipendenza dal particolare stato! Da questo segue naturalmente che:

$$\Delta\Omega \Delta\Lambda \geq \frac{\hbar}{2}$$

Abbiamo dimostrato il principio di indeterminazione di Heisenberg. Per non lasciare le cose astratte notiamo immediatamente che due operatori che

soddisfano la condizione $\Gamma = \hbar$ sono proprio posizione e quantità di moto! Abbiamo mostrato questa proprietà nella sezione 2.5.2 con l'equazione 2.9 (In quella sezione avevamo usato K , P è definito come $\hbar K$, quindi nel commutatore tra P e X compare \hbar).

$$\Delta P \Delta X \geq \frac{\hbar}{2}$$

4.5.1 Stato di minima dispersione

È legittimo domandarsi qual è il particolare stato per cui l'indeterminazione su posizione e impulso è più limitata. In altre parole per quale stato ψ si verifica l'uguaglianza:

$$\Delta X \Delta P = \frac{\hbar}{2}$$

Per rispondere a questa domanda basta osservare le condizioni in cui, nella dimostrazione dei teoremi 4.3 e 4.4 abbiamo fatto delle maggiorazioni

Queste condizioni erano la disuguaglianza di Schwarz tra $\hat{P}|\psi\rangle$ e $\hat{X}|\psi\rangle$ e che il primo termine della disuguaglianza 4.18 fosse nullo:

$$(P - \langle P \rangle) |\psi\rangle = c (X - \langle X \rangle) |\psi\rangle \quad (4.19)$$

$$\langle \psi | (X - \langle X \rangle) (P - \langle P \rangle) + (P - \langle P \rangle) (X - \langle X \rangle) | \psi \rangle = 0 \quad (4.20)$$

Proviamo ora a trovare la soluzione esplicita, nella base delle X , in cui l'operatore impulso si esprime:

$$P = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Moltiplichiamo scalarmente per il vettore $|x\rangle$ ambo i membri dell'equazione 4.19

$$\langle x | (P - \langle P \rangle) | \psi \rangle = c \langle x | (X - \langle X \rangle) | \psi \rangle$$

Applichiamo la relazione dell'identità⁷:

$$\int \langle x | (P - \langle P \rangle) | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = c \int \langle x | (X - \langle X \rangle) | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle$$

Poiché l'operatore impulso è diagonale nella base delle x conosciamo già il suo nucleo integrale in questa base, possiamo direttamente integrare entrambe le espressioni⁸:

$$\left(-i\hbar \frac{d}{dx} - \langle P \rangle \right) \psi_0(x) = c (x - \langle x \rangle) \psi_0(x)$$

⁷Si guardi la sezione 2.5 per maggiori chiarimenti sulla procedura

⁸Nella sezione 2.5 è riportato nel dettaglio il calcolo del nucleo integrale.

Dove abbiamo indicato con $\psi_0(x)$ l'espressione nella base delle x dello stato di minima dispersione. Poiché l'espressione che abbiamo è invariante per traslazione, possiamo sempre cambiare riferimento e portarci in un sistema in cui $\langle x \rangle = 0$ (Con origine centrata in $\langle X \rangle$).

$$\frac{d}{dx}\psi_0(x) = \frac{i}{\hbar} (\langle P \rangle + Cx) \psi_0(x)$$

Risolviamola per separazione di variabili⁹:

$$\frac{d\psi}{\psi} = \frac{i}{\hbar} \langle P \rangle dx + C \frac{i}{\hbar} x dx$$

Integriamo

$$\int_{\psi_0(x)}^{\psi_0(x)} \frac{d\psi}{\psi} = \frac{i}{\hbar} \left(\langle P \rangle \int_0^x dx' + C \int_0^x x' dx' \right)$$

$$\ln \frac{\psi_0(x)}{\psi_0(0)} = \frac{i}{\hbar} \left(\langle P \rangle x + C \frac{x^2}{2} \right)$$

$$\frac{\psi_0(x)}{\psi_0(0)} = e^{\frac{i}{\hbar} \langle P \rangle x} e^{\frac{i}{\hbar} C \frac{x^2}{2}}$$

$$\psi_0(x) = \psi_0(0) e^{\frac{i}{\hbar} \langle P \rangle x} e^{\frac{i}{2\hbar} C x^2} \quad (4.21)$$

Cerchiamo ora di trovare il termine costante C che appare all'interno di questa formula. Per farlo abbiamo ancora a disposizione la condizione 4.20. Prima di usarla facciamo ancora qualche considerazione sulla 4.19. Possiamo applicare a ambo i membri l'operatore X :

$$X (P - \langle P \rangle) |\psi\rangle = cX^2 |\psi\rangle$$

Cerchiamo il duale:

$$\langle \psi | (P - \langle P \rangle) X = \langle \psi | X^2 c^*$$

Moltiplichiamo scalarmente per ψ ambo le espressioni:

$$\begin{cases} \langle \psi | X (P - \langle P \rangle) |\psi\rangle = \langle \psi | cX^2 |\psi\rangle \\ \langle \psi | (P - \langle P \rangle) X |\psi\rangle = \langle \psi | c^* X^2 |\psi\rangle \end{cases}$$

Sommiamo ambo i membri e sfruttiamo la linearità del valore atteso di un operatore per ottenere:

$$\langle \psi | X (P - \langle P \rangle) + (P - \langle P \rangle) X |\psi\rangle = \langle \psi | cX^2 + c^* X^2 |\psi\rangle$$

⁹Non me ne vogliano i matematici per i giochi che si compiono con i differenziali, tuttavia è altrettanto ovvio che il risultato a cui si giunge (4.21) è corretto, e se il lettore più agguerrito non ci credesse, è un buon esercizio provare discutere l'equazione differenziale in modo più pulito.

Ma il termine a sinistra è proprio quello che avevamo posto pari a 0 nella condizione 4.20.

$$\begin{aligned}\langle \psi | cX^2 + c^* X^2 | \psi \rangle &= 0 \\ (c + c^*) \langle \psi | X^2 | \psi \rangle &= 0\end{aligned}$$

Ora poiché per il dato stato ψ_0 (4.21) il termine $\langle X^2 \rangle$ non è nullo per nessun valore di c , deve esser nullo lo scalare

$$c + c^* = 0$$

Che implica che c sia un immaginario puro:

$$c = i|c|$$

Con questo dettaglio possiamo riscrivere l'equazione 4.21 in modo definitivo. Per completezza ritrasliamo l'equazione al sistema di riferimento originario non più centrato in $\langle X \rangle$:

$$\psi_0(x) = \psi_0(0) e^{\frac{i}{\hbar} \langle P \rangle (x - \langle x \rangle)} e^{-\frac{|c|}{2\hbar} (x - \langle x \rangle)^2} \quad (4.22)$$

Si nota che questo è composto da una parte oscillante come un'onda piana (esponenziale immaginario) e l'altra come una gaussiana centrata in $\langle x \rangle$.

4.6 Un paio di utili integrali

Arrivati a questo punto facciamo una pausa dalla meccanica quantistica per rimpinguare il nostro bagaglio matematico con due integrali abbastanza ostici! Il primo è l'integrale di Gauss

$$I_o(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx$$

Il modo più semplice di risolverlo è di aumentare le dimensioni, cioè di calcolare I_o^2

$$I_o^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \quad 10$$

Ora siamo passati nel piano e possiamo riscrivere l'integrale, unendo i due esponenziali e passando in coordinate polari:

$$I_o^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} dr d\theta \underbrace{r}_{\text{Jacobiano}} e^{-\alpha r^2}$$

Adesso l'integrale è banalmente

$$I_o(\alpha)^2 = 2\pi \int_0^{+\infty} r e^{-\alpha r^2} dr = \frac{\pi}{\alpha} \quad \rightarrow \quad I_o(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

¹⁰Nessuno mi impedisce, infatti, di chiamare la seconda x , y !

In generale abbiamo l'integrale:

$$I_n(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$$

Di cui l'integrale di Gauss è un caso particolare, ovvero quello con $n=0$; Come prima cosa osserviamo che se n è dispari la funzione integranda è dispari. Poichè il cammino di integrazione è tutta la retta reale, e c'è un termine esponenziale negativo, l'integrale è nullo. Concentriamoci quindi sui casi con n pari:

$$I_n(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx$$

Se prendiamo l'integrale di Gauss e lo deriviamo rispetto ad α otteniamo

$$\frac{d}{d\alpha} I_0(\alpha) = - \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx$$

che è proprio l'integrale che vogliamo calcolare per $n=1$; ma sappiamo già che $I_0 = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, quindi possiamo facilmente farne la derivata ed ottenere il risultato!

$$I_1(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\alpha^3}}$$

Da qui la generalizzazione

$$I_n(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} I_0$$

Il secondo integrale è simile al primo ma di variabile complessa:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iz^2} dz$$

Per calcolarlo sfruttiamo il teorema dei residui sul cammino chiuso mostrato in figura 4.1. L'integrale lungo questo percorso sarà quindi uguale ai residui interni, cioè sarà nullo non essendoci punti singolari, scomponendo il percorso in tre pezzi otteniamo:

$$\int_0^R e^{-iz^2} dz + \underbrace{\int_{C/8} e^{-iz^2} dz}_{=0} + \int_B^O e^{-iz^2} dz = 0$$

dove per il pezzo centrale possiamo scrivere:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{C/8(R)} e^{-iz^2} dz = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_C \frac{1}{2} d\zeta \frac{e^{-i\zeta}}{\sqrt{\zeta}} = 0 \leftarrow \text{lemma di Jordan}$$

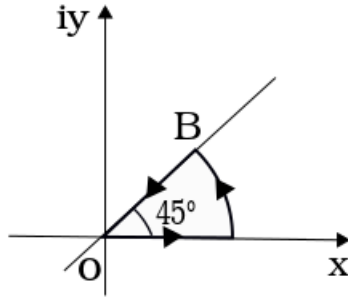


Figura 4.1: Percorso di integrazione

con la sostituzione $z^2 = \zeta$, $dz = \frac{1}{2} \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta}}$, intuitivamente quello che succede è che l'esponenziale complesso oscilla sempre meno fino ad avere un contributo nullo quando il raggio diventa molto grande. Ora dobbiamo calcolarci l'intergrale lungo la bisettrice, ovvero nei punti $z = \sqrt{i}t = e^{i\frac{\pi}{2}}t = (\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2})t$, sostituendo abbiamo:

$$\int_B^O e^{-iz^2} dz = \sqrt{i} \int_R^O e^{-t^2} dt = -\frac{1}{2} \sqrt{i\pi}$$

dove il meno viene dal verso di integrazione e l'un mezzo dal fatto che si integra da zero a infinito. Quindi in conclusione l'integrale che cerchiamo vale

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iz^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{-i}}$$

4.7 Teorema di Ehrenfest

Prendiamo un'osservabile Ω e calcoliamo il valore medio della sua derivata rispetto al tempo:

$$\langle \dot{\Omega} \rangle = \langle \Psi | \dot{\Omega} | \Psi \rangle = \langle \dot{\Psi} | \Omega | \Psi \rangle + \langle \Psi | \Omega | \dot{\Psi} \rangle$$

Ora ricordando che valgono le equazioni di Schroedinger

- $i\hbar |\dot{\Psi}\rangle = H |\Psi\rangle$
- $-i\hbar \langle \dot{\Psi}| = H \langle \Psi|$

possiamo scrivere:

$$\langle \dot{\Omega} \rangle = \left[-\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | H \Omega | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \Omega H | \Psi \rangle \right] = \frac{i}{\hbar} \left[\langle \Psi | H \Omega | \Psi \rangle - \langle \Psi | \Omega H | \Psi \rangle \right]$$

ma questa è l'espressione del commutatore!

$$\langle \dot{\Omega} \rangle = \left\langle \frac{1}{i\hbar} [\Omega, H] \right\rangle$$

Siamo arrivati ad un risultato interessante, il valore medio di un' osservabile derivato rispetto al tempo è proporzionale al valore medio delle parentesi di poisson dell'osservabile con l'hamiltoniana!

Capitolo 5

Oscillatore armonico quantistico

5.1 Formulazione del problema

Uno dei più importanti problemi della meccanica classica è l'oscillatore armonico, non solo perché siamo in grado di fornire una soluzione completa delle equazioni del moto, ma anche perché esso rappresenta un'approssimazione per piccole oscillazioni di qualunque tipo di moto periodico.

Anche la sua controparte in meccanica quantistica possiede molti interessi, applicheremo ora tutta la potenza della matematica ricavata fino a questo momento per risolvere questo problema, per il momento con interesse puramente accademico, ma che ha ampie ripercussioni sulla realtà.

L'hamiltoniana classica che descrive il sistema di un oscillatore armonico è quella di un punto materiale soggetto ad una forza elastica

$$F = -kx$$

Dove k lo scriveremo per convenienza¹ come

$$k = m\omega^2$$

Il potenziale che agisce sul punto materiale è quindi:

$$V = -\frac{dF}{dx} = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

L'energia cinetica, espressa in funzione dell'impulso p è come sempre

$$K = \frac{p^2}{2m}$$

¹Questo modo di scrivere k viene proprio dalla meccanica classica, infatti ω era la pulsazione dell'oscillazione, definito come $\omega = \sqrt{k/m}$, in meccanica quantistica ha più senso parlare di pulsazione ω e massa m piuttosto che di costante elastica k .

Possiamo scrivere quindi l'hamiltoniana classica del sistema:

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

L'hamiltoniana quantistica di conseguenza sarà semplicemente \mathcal{H} sostituendo le variabili p e x con i rispettivi osservabili.

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$$

Abbiamo tutti gli ingredienti per trovare le soluzioni del moto, infatti questa può essere scritta facilmente nella base delle X :

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

Per risolvere l'equazione di Schrödinger conviene trovare una base di autofunzioni dell'hamiltoniana:

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (5.1)$$

Già ci aspettiamo una quantizzazione dello stato, infatti, come si evince dalla Figura 5.1, il potenziale va all'infinito, e quindi è come se la particella fosse confinata dentro una scatola.

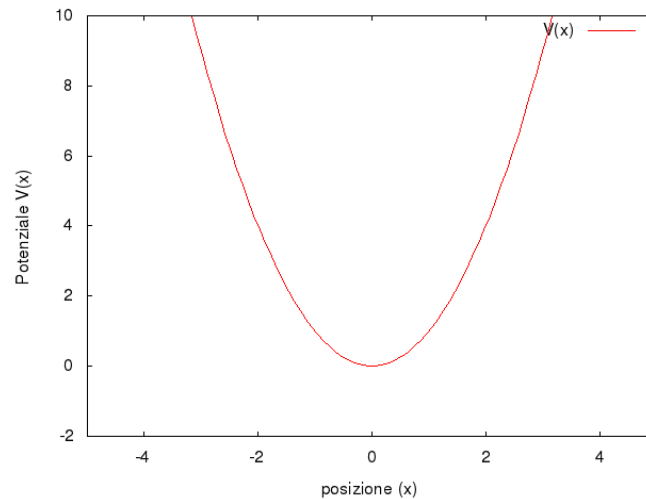


Figura 5.1: Grafico del potenziale armonico

5.2 Costruttore e distruttore

Si potrebbe facilmente risolvere questo problema nella base delle X risolvendo l'equazione differenziale 5.1. Tuttavia esiste un metodo più elegante, che

ci consente di risolvere questa equazione in maniera astratta, senza scrivere esplicitamente la soluzione in nessuna base. Poiché questo metodo, seppur macchinoso, viene usato moltissimo in teoria dei campi, lo affronteremo qui per poter risolvere l'oscillatore armonico.

Per farlo definiamo l'operatore a e il suo hermitiano coniugato in questo modo:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X + i\frac{P}{m\omega} \right) \quad (5.2)$$

$$a^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X - i\frac{P}{m\omega} \right) \quad (5.3)$$

Costruiamo ora un po' di algebra su questi operatori. Partiamo con il calcolare il commutatore di questi operatori:

$$[a, a^+] = I \quad (5.4)$$

Infatti:

$$\begin{aligned} [a, a^+] &= aa^+ - a^+a = \\ &= \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right) \left[\left(X + i\frac{P}{m\omega}\right) \left(X - i\frac{P}{m\omega}\right) - \left(X - i\frac{P}{m\omega}\right) \left(X + i\frac{P}{m\omega}\right) \right] = \\ &= \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right) \left[X^2 - \frac{i}{m\omega}[X, P]\frac{P^2}{m^2\omega^2} - X^2 + \frac{i}{m\omega}[P, X] - \frac{P^2}{m^2\omega^2} \right] = \\ &= -\frac{m\omega}{2\hbar} \left(\frac{2i}{m\omega}[X, P] \right) = \frac{[X, P]}{i\hbar} = \frac{i\hbar I}{i\hbar} \\ &= I \end{aligned}$$

Possiamo costruire un nuovo operatore a^+a che ha la proprietà di essere hermitiano. Infatti:

$$(a^+a)^+ = a^+(a^+)^+ = a^+a$$

Questo operatore ha anche la proprietà di essere semidefinito positivo², infatti

$$\langle \psi | a^+a | \psi \rangle = |a|\psi\rangle|^2 \geq 0$$

Supponiamo ora di conoscere uno degli autovalori λ di a^+a (che deve essere maggiore o uguale a zero). Siano $|\lambda\rangle$ gli autovettori associati al rispettivo autovalore λ , che prendiamo per semplicità normalizzati a uno³

$$a^+a|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle$$

Ora notiamo che risolvere il problema agli autovalori di questo operatore è esattamente come risolvere quello dell'hamiltoniana:

$$H = \hbar\omega \left(a^+a + \frac{1}{2} \right)$$

²Ha tutti autovalori maggiori o uguali a zero.

³Tali che $\langle \lambda | \lambda \rangle = 1$.

Mostriamo subito questa uguaglianza:

$$\begin{aligned}
 a^+ a &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(X - i \frac{P}{m\omega} \right) \left(X + i \frac{P}{m\omega} \right) = \\
 &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(X^2 + \frac{P^2}{m^2\omega^2} + i \frac{[X, P]}{m\omega} \right) = \\
 &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(X^2 + \frac{P^2}{m^2\omega^2} - \frac{\hbar}{m\omega} \right) = \\
 &= \frac{1}{\hbar\omega} \left(\underbrace{\frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + \frac{P^2}{2m}}_H - \frac{\hbar\omega}{2} \right)
 \end{aligned}$$

Continuiamo a sviluppare un po' di algebra con questi operatori, che ci tornerà utile:

$$[a^+ a, a] = a^+ [a, a] + [a^+, a] a = -a \quad (5.5)$$

Dove abbiamo sfruttato la 5.4 e l'antisimmetria del commutatore.

$$[a^+ a, a^+] = a^+ [a, a^+] + [a^+, a^+] a = a^+ \quad (5.6)$$

Ora consideriamo l'autovettore $|\lambda\rangle$

$$a^+ a |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle$$

Vediamo che succede se applichiamo $a^+ a$ al vettore $a |\lambda\rangle$:

$$a^+ a (a |\lambda\rangle)$$

Possiamo sempre scrivere

$$a^+ a = a a^+ + [a^+, a]$$

Ora nei conti sfruttiamo la linearità degli operatori e la proprietà associativa, e la relazione 5.4:

$$\begin{aligned}
 a^+ a (a |\lambda\rangle) &= (a a^+ + [a^+, a]) (a |\lambda\rangle) = \\
 &= a (a^+ a) |\lambda\rangle + [a^+, a] a |\lambda\rangle = \\
 &= a \lambda |\lambda\rangle - a |\lambda\rangle = \\
 &= (\lambda - 1) a |\lambda\rangle
 \end{aligned}$$

Abbiamo visto che il vettore $a |\lambda\rangle$ è anche questo un autovettore di $a^+ a$ con autovalore $(\lambda - 1)$.

$$a^+ a \underbrace{(a |\lambda\rangle)}_{|v\rangle} = (\lambda - 1) \underbrace{a |\lambda\rangle}_{|v\rangle}$$

Riassumendo queste operazioni abbiamo concluso che:

$$a^+ a |v\rangle = (\lambda - 1) |v\rangle \quad a^+ a |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle \quad |v\rangle = a |\lambda\rangle$$

Di fatto quindi applicare l'operatore a significa spostare da un autovettore $|\lambda\rangle$ ad un altro autovettore⁴ $|\lambda - 1\rangle$ per cui possiamo riscrivere la sua azione

$$a |\lambda\rangle = C_- |\lambda - 1\rangle$$

Con lo stesso procedimento possiamo interrogarci se anche $a^+ |\lambda\rangle$ è autovettore di $a^+ a$ e con quale autovalore:

$$\begin{aligned} a^+ a (a^+ |\lambda\rangle) &= a^+ (a^+ a + [a, a^+]) |\lambda\rangle = \\ &= a^+ (a^+ a |\lambda\rangle) + a^+ |\lambda\rangle = \\ &= a^+ \lambda |\lambda\rangle + a^+ |\lambda\rangle = \\ &= (\lambda + 1) a^+ |\lambda\rangle \end{aligned}$$

Abbiamo ottenuto che anche $a^+ |\lambda\rangle$ è autovettore di $a^+ a$ con autovalore $\lambda + 1$.

$$a^+ a |w\rangle = (\lambda + 1) |w\rangle \quad a^+ a |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle \quad |w\rangle = a^+ |\lambda\rangle$$

Anche qui a^+ si comporta se applicato ad un autovettore di $a^+ a |\lambda\rangle$ di portarlo su un altro autovettore:

$$a^+ |\lambda\rangle = C_+ |\lambda + 1\rangle$$

Abbiamo quindi trovato che se esiste un autovalore di $a^+ a$ pari a λ allora devono esistere anche gli autovalori $\lambda + 1$ e $\lambda - 1$. A questo punto dobbiamo capire se questi autovettori sono inferiormente limitati, superiormente limitati, e, soprattutto, se ne esiste almeno uno.

Poiché abbiamo dimostrato che $a^+ a$ è definito positivo, questo implica che nessun autovalore λ può essere negativo. Quindi sicuramente gli autovalori hanno un limite inferiore. Ma questo implica anche che λ deve necessariamente essere un numero naturale. Infatti se λ fosse un qualunque numero compreso tra 0 e 1 (estremi esclusi) dovrebbe esistere anche $\lambda + 1$ come autovalore e $\lambda - 1$, ma $\lambda - 1$ sarebbe negativo. Mostriamo invece che 0 è un autovalore accettabile.

Se λ è intero $\exists n$ tale che

$$a^n |\lambda\rangle = C_-^n |\lambda - n\rangle = |\emptyset\rangle$$

L'unico vettore che non viene ulteriormente abbassato dall'applicazione di a è il vettore nullo, che per definizione è sempre trasformato in se stesso da

⁴Ci si riferisce sempre ad autovettori di $a^+ a$ non a quelli di a o a^+ .

un operatore lineare. Quindi l'ultimo autostato non nullo del sistema a^+a è $|\emptyset\rangle$, definito come quello stato:

$$a|\emptyset\rangle = |0\rangle$$

Dove con $|0\rangle$ abbiamo inteso il vettore nullo.

$$a^+a|\emptyset\rangle = a^+a(a^n|\lambda_n\rangle) = \underbrace{(\lambda_n - n)}_0 a^+a|\emptyset\rangle = |0\rangle$$

Quindi $|\emptyset\rangle$ così definito è autostato di a^+a con autovalore nullo.

Per cui l'autovettore $|\emptyset\rangle$ è ammissibile. Abbiamo mostrato che l'unico modo per cui gli autovalori di a^+a possano esistere è che questi siano interi positivi⁵. L'autostato $|\emptyset\rangle$ viene detto **stato fondamentale di vuoto**. È importante capire che questo non è il vettore nullo, ma lo stato che, applicato all'operatore a^+a da il vettore nullo⁶. $|\emptyset\rangle$ è uno stato fisico, anche normalizzato

$$\langle\emptyset|\emptyset\rangle = 1$$

Proviamo a vedere se questi autovalori sono superiormente limitati. Supponiamo per assurdo che lo siano, l'unico modo perché questo si verifichi è che l'operazione di alzare il valore dell'autovalore di uno conduca ad un certo punto al vettore nullo: $\exists\lambda_{max}$ tale che

$$a^+|\lambda_{max}\rangle = 0$$

$$\langle\lambda_{max}|aa^+|\lambda_{max}\rangle = 0$$

$$\langle\lambda_{max}|a^+a + [a, a^+]|\lambda_{max}\rangle = 0$$

Sfruttiamo ancora una volta la 5.4

$$\langle\lambda_{max}|a^+a|\lambda_{max}\rangle + \langle\lambda_{max}|\lambda_{max}\rangle = 0$$

Ma $|\lambda_{max}\rangle$ è uno stato normalizzato:

$$\langle\lambda_{max}|a^+a|\lambda_{max}\rangle + 1 = 0$$

Questa ultima espressione è chiaramente impossibile, perchè abbiamo detto che l'operatore a^+a è definito positivo, per cui la grandezza a destra è almeno pari ad 1, sicuramente diversa da zero.

Questo ci dice che è impossibile che lo spettro sia superiormente limitato, lo stato $|\emptyset\rangle$ è detto stato fondamentale, mentre tutti gli altri autostati sono detti stati eccitati del sistema. Questo ha una profonda analogia con quanto

⁵Il valore $\lambda_n - n$ deve poter essere zero almeno un valore di n , cosa possibile solo se λ_n è un intero positivo (0 compreso).

⁶Corrisponde quindi ad un vettore del *kernel* dell'operatore a^+a , o lo stato a cui è associato un autovalore λ pari a 0.

avviene ad esempio nell'atomo di idrogeno, in cui l'elettrone può trovarsi nello stato fondamentale, o in uno qualunque degli infiniti stati eccitati. Gli operatori a e a^+ sono quindi quelli che fanno saltare il nostro sistema da uno stato a quello eccitato e vice versa. Per questo motivo gli viene dato un nome particolarmente interessante. a^+ è chiamato operatore di **creazione** mentre a è l'operatore di **distruzione**.

Torniamo ora alla nostra hamiltoniana

$$H = \hbar\omega a^+ a + \frac{\hbar\omega}{2}$$

Questo ci dice che gli autostati per l'energia sono tutti multipli di $\hbar\omega$ (perché gli autostati di $a^+ a$ sono uno spettro discreto) che viene detto **quanto di energia**. Mi basta quindi semplicemente sapere un numero n per individuare la condizione energetica del mio sistema, e quindi il suo stato. n è infatti il numero che caratterizza i quanti di energia del sistema, è pertanto detto **numero quantico principale**. Esso identifica il **fonone**, ossia lo stato vibrazionale dell'oscillatore armonico quantistico. C'è una particolare connessione tra **fononi** e **fotoni**, infatti come abbiamo visto nell'introduzione, i **fotoni** interagiscono con gli atomi, vengono assorbiti *eccitando* il sistema (si distrugge un fotone, e aumenta il fonone) o emessi, facendo passare il sistema da uno stato più eccitato ad uno meno eccitato, diminuendo quindi i fononi aumentando i fotoni.

Tornando all'oscillatore armonico, l'energia del sistema può essere scritta in funzione del numero quantico n :

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

Il che ci dice anche (come ci aspettavamo dal principio di indeterminazione⁷) che l'energia ha un minimo sotto cui non può scendere:

$$E_{min} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

Affrontiamo ora il problema di determinare i coefficienti C_- e C_+ che avevamo usato per definire come agivano gli operatori a e a^+ sugli autovettori della base:

$$\begin{aligned} a^+ |n\rangle &= C_+ |n+1\rangle \\ a |n\rangle &= C_- |n-1\rangle \end{aligned}$$

⁷La particella è confinata da un potenziale infinito in una regione dello spazio, quindi conosciamo la sua posizione al meglio della dimensione della "scatola" che lo confina, porre l'energia pari a zero significherebbe avere una indeterminazione nulla sull'impulso (0) e questo implicherebbe indeterminazione infinita sulla posizione, che però non è vero. Per cui l'energia della particella non può essere mai nulla.

Partiamo da C_+ :

$$|C_+|^2 \langle n+1|n+1\rangle = \langle n|aa^+|n\rangle$$

$$\langle n|a^+a + [a, a^+]|n\rangle = |C_+|^2$$

$$\langle n|a^+a|n\rangle + \langle n|n\rangle = |C_+|^2$$

Interpretiamo il primo prodotto scalare come n scalar $a^+a|n\rangle$:

$$(n+1) \langle n|n\rangle = |C_+|^2$$

$$C_+ = \sqrt{n+1}$$

Per quello che riguarda C_- invece:

$$a|n\rangle = C_-|n-1\rangle$$

$$\langle n|a^+a|n\rangle = |C_-|^2 \langle n-1|n-1\rangle$$

$$|C_-|^2 = n \langle n|n\rangle$$

$$C_- = \sqrt{n}$$

Ora vogliamo occuparci dell'ultimo problema che fino ad adesso non abbiamo ancora trattato: l'esistenza di questi autovettori. Abbiamo mostrato se esistono quali sono le loro proprietà, vediamo ora come possono essere costruiti. A partire dalla conoscenza di uno di questi autovettori possiamo costruire tutti gli altri, infatti possiamo ricorrere alla formula di costruzione della base in questo modo:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n |\emptyset\rangle$$

L'espressione è banale infatti:

$$C_+|n\rangle = a^+|n-1\rangle \quad C_+ = \sqrt{n}$$

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^+|n-1\rangle$$

Per induzione

$$C_+|n-1\rangle = a^+|n-2\rangle \quad C_+ = \sqrt{n-1}$$

$$|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n-1}} a^+|n-2\rangle$$

Da cui sostituendo questa espressione dentro $|n\rangle$ otteniamo

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^+ \left(\frac{1}{\sqrt{n-1}} a^+ |n-2\rangle \right)$$

Che per l'inearità diventa:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n \cdot (n-1)}} (a^+)^2 |n-2\rangle$$

È banale continuare fino a quando il vettore alla destra è $|\emptyset\rangle$.

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n |\emptyset\rangle \quad (5.7)$$

Tutto il problema della determinazione dell'esistenza di questi autovalori si riconduce all'esistenza quindi di uno solo:

$$|\emptyset\rangle$$

Cerchiamolo allora! Per farlo torniamo nella base delle x , e scriviamolo:

$$\langle x|\emptyset\rangle = \psi_0(x)$$

$$a|\emptyset\rangle = |0\rangle$$

$$\langle x|a|\emptyset\rangle = \langle x|0\rangle = 0$$

Esplicitiamo a , come già fatto nell'equazione 5.2

$$\langle x| \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X + i \frac{P}{m\omega} \right) \right] |\emptyset\rangle = 0$$

Esplicitiamo P e X nella base delle x , passando al solito per l'integrale con le identità, passaggio che salteremo per brevità:

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left[x + \frac{i}{m\omega} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \right] \psi_0(x) = 0 \quad (5.8)$$

Abbiamo ottenuto un'equazione differenziale che identifica lo stato di vuoto $\psi_0(x)$.

5.3 Soluzione del problema nella base delle X

Abbiamo scritto un'equazione differenziale (5.8) che identifica lo stato di vuoto, e grazie alla 5.7 siamo in grado di costruire tutti gli autovettori del problema a partire dallo stato di vuoto. Abbiamo praticamente risolto il

problema dell'oscillatore armonico. Andiamo quindi a studiare nel dettaglio questa soluzione.

Si vede subito che l'equazione 5.8 ammette l'esistenza di una soluzione non banale, (per cui abbiamo risolto anche il problema dell'esistenza di questa base ⁸), calcoliamola esplicitamente.

$$x\psi_0(x) + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx}\psi_0(x) = 0$$

Risolviamo per separazione di variabili, col solito trucchetto:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{m\omega} \int_{\psi_0(0)}^{\psi_0(x)} \frac{d\psi_0}{\psi_0} &= - \int_0^x x' dx' \\ \ln \frac{\psi_0(x)}{\psi_0(0)} &= -\frac{1}{2} x^2 \frac{m\omega}{\hbar} \\ \psi_0(x) &= Ae^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Abbiamo ottenuto un'espressione esplicita per lo stato di vuoto nella base delle X ! Questo stato è rappresentato da una funzione ψ_0 che è gaussiana. Ricaviamo sfruttando la 5.7 gli altri autostati:

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X - i \frac{P}{m\omega} \right) \psi_0(x) = \psi_1(x)$$

Riscriviamo questa espressione in maniera più comoda portando il coefficiente davanti all'interno delle parentesi.

$$2^{-\frac{1}{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} - \frac{d}{d\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x} \right) \psi_0(x) = \psi_1(x)$$

Definendo la variabile ξ in questo modo:

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

Guarda caso è un interessante cambio di variabili anche per la $\psi_0(x)$:

$$\psi_0(x) = Ae^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Possiamo liberarci di quel fastidioso fattore sotto radice quadrata. Quindi, tralasciando fattori di normalizzazione (tra cui il $2^{-\frac{1}{2}}$ davanti), e scrivendo le ψ in funzione delle ξ otteniamo:

$$\left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} = \psi_1(\xi)$$

⁸La loro esistenza era comunque garantita dal fatto che H è hermitiana.

$$\psi_1(\xi) = \xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} + 2\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Considerando che ci sono i fattori di normalizzazione abbiamo:

$$\psi_1(\xi) = A' \xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (5.10)$$

Applicando la 5.7 potremo proseguire ricavando anche tutti gli altri stati. Per esempio il secondo stato eccitato sarà:

$$\psi_2(\xi) = A'' e^{-\frac{\xi^2}{2}} (\xi^2 - 1)$$

In generale è facile convincersi a questo punto che l'ennesimo autostato sarà semplicemente il prodotto tra la nostra gaussiana e un polinomio di grado n :

$$\psi_n(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} P_n(\xi)$$

Esiste una formula esplicita per i polinomi, che può essere ricavata per induzione:

$$P_n(\xi) = c_n H_n(\xi)$$

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

$$c_n = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{1}{2^n (n!)}}$$

Dove c_n è un fattore di normalizzazione. La funzione H_n , anche se apparentemente contiene esponenziali, rappresenta i polinomi di Hermit. Infatti nella derivata dell'esponenziale compare un fattore polinomiale che moltiplica l'esponenziale (con esponente negativo). La presenza del termine con esponente positivo a moltiplicare fa elidere i due esponenziali lasciando solo il polinomio.

Notiamo una proprietà degli autostati⁹:

$$\psi_n(-\xi) = (-1)^n \psi_n(\xi)$$

Questo risultato ci dice che se n è pari, lo stato ψ_n sarà pari, viceversa per n dispari. Questa proprietà è una conseguenza delle simmetrie presenti nell'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico:

$$H(x, p) = H(-x, p)$$

I motivi di questo legame saranno chiariti meglio nel seguito.

Riportiamo a titolo illustrativo i grafici delle prime tre funzioni d'onda (Figura 5.2).

⁹Segue direttamente dalla definizione di H_n

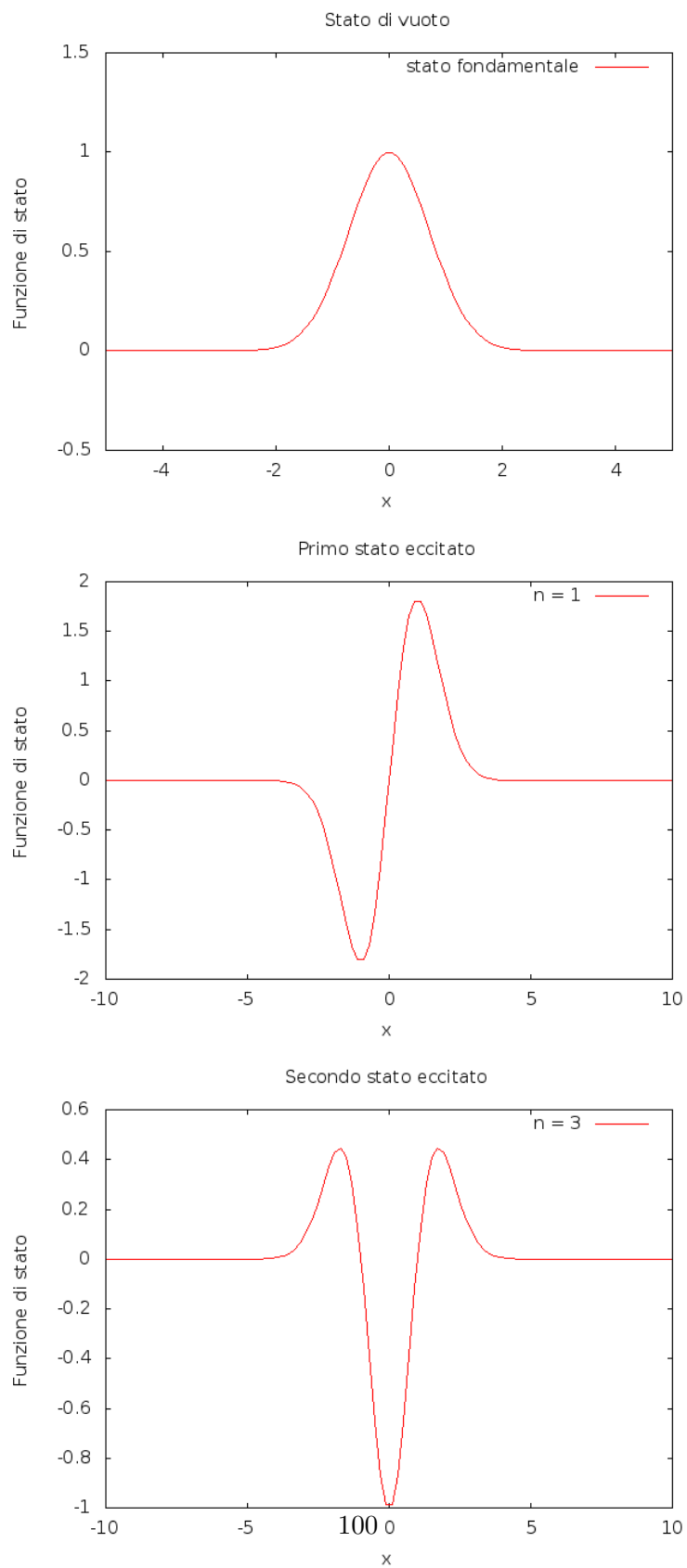


Figura 5.2: Grafici delle funzioni di stato delle prime autofunzioni dell'oscillatore armonico.

5.4 Limite classico

Qual è il legame tra oscillatore classico e quello quantistico? Ci aspettiamo, se la meccanica quantistica funziona, che per n molto grande il comportamento dell'oscillatore armonico quantistico restituisca quello classico, vediamo se è così.

Per l'oscillatore armonico classico l'energia totale del sistema è conservata:

$$E_{tot} = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Ma l'energia totale la possiamo calcolare nel punto di massima elongazione dell'oscillatore:

$$E_{tot} = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2$$

Da questa formula possiamo calcolarci la velocità dell'oscillatore:

$$v = \pm \sqrt{\omega^2 (x_0^2 - x^2)}$$

Classicamente il moto è tutto contenuto dentro x_0 , valori di x fuori di questo intervallo non sono ammessi. Quantisticamente non è così, le funzioni d'onda sono gaussiane, che decrescono esponenzialmente, ma non muoiono al finito, questo è una conseguenza dell'effetto tunnel. Comunque per n molto grandi la probabilità quantistica si abbatta considerevolmente per valori maggiori di x_0 , tanto da essere completamente trascurabile al di fuori.

Se volessimo trovare qualcosa di analogo classicamente alla densità di probabilità quantistica, dobbiamo chiederci, dato un oscillatore armonico classico, qual è la probabilità di trovare la nostra massa in un punto dello spazio? La massa passerà più tempo nei punti in cui va più lentamente, e meno in quelli in cui è più rapida. La probabilità classica è pari all'inverso della velocità:

$$P_{Cl}(x) \propto \frac{1}{v} = \frac{1}{\omega \sqrt{x_0^2 - x^2}}$$

Se confrontiamo questo oggetto con la densità di probabilità quantistica $|\psi(x)|^2$ troviamo che i due comportamenti sono totalmente diversi per n piccoli. Infatti P_{Cl} è una funzione che ha un minimo per $x = 0$, mentre va all'infinito per $x = \pm x_0$, esattamente il contrario della $|\psi_0(x)|^2$ che è una gaussiana, e ha massimo in 0, e decresce sia verso le x positive che verso quelle negative (Figura 5.3)

Questo non è una contraddizione, infatti è normale che per n piccolo la meccanica quantistica preveda fenomeni differenti dalla meccanica classica. Tuttavia ci aspettiamo che per n grande gli stati tendano ad avvicinarsi sempre più al limite classico, e infatti questo avviene, poiché gli stati oscillano con frequenze sempre più alte attorno alla probabilità classica, tanto che alla fine, con valori dell'energia macroscopici, queste oscillazioni non sono più percepibili e rimane solo il valor medio dell'oscillazione che è proprio $P_{cl}(x)$ (Figura 5.4).

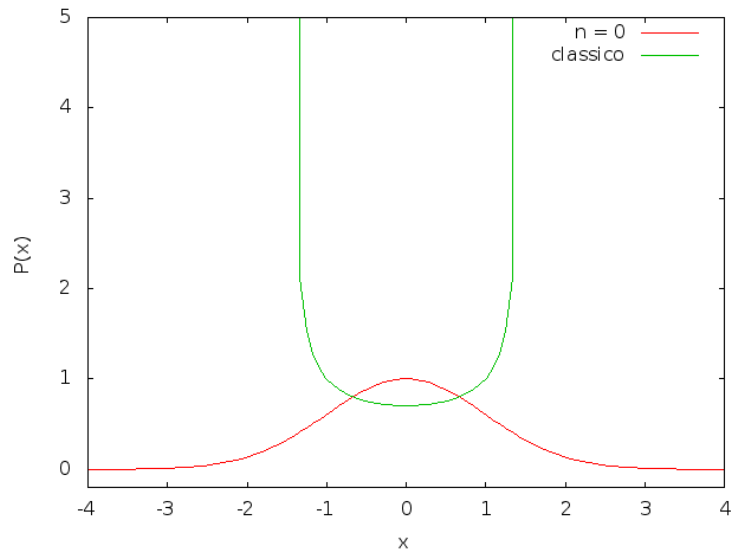


Figura 5.3: Confronto tra la distribuzione di probabilità di trovare la massa oscillante in una posizione x classica e quella quantistica con $n = 0$.

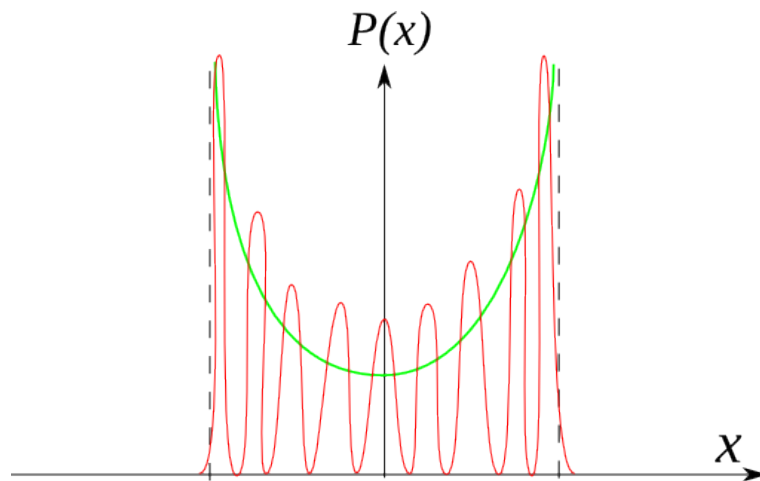


Figura 5.4: Confronto tra densità di probabilità classica (in verde) e quella quantistica con n molto grande.

5.5 Il problema del propagatore

Dobbiamo solo calcolare il propagatore per aver completamente risolto il problema dell'oscillatore armonico quantistico. Dall'equazione di Schrödinger ricaviamo la formula per il propagatore di una hamiltoniana del sistema indipendente dal tempo (3.5)

$$U(t, t_0) = \sum_n |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n|$$

Abbiamo tutte le espressioni esplicite per i vari E_n e vettori di stato, l'unico problema è che la serie che viene fuori non è purtroppo sommabile analiticamente. In meccanica quantistica sono pochissimi i casi in cui si riesce a trovare una formula esplicita per il propagatore, e l'oscillatore armonico non è una di quelle.

Capitolo 6

Integrali di Feynman

In questo capitolo vedremo un'altra interpretazione della meccanica quantistica, del tutto analoga all'equazione di Schrodinger, inventata da Feynman negli anni quaranta. Questo approccio è molto analogo al principio di minima azione della meccanica classica. Mentre infatti l'equazione di Schrodinger da una visione locale, l'integrale di Feynman è una caratteristica globale di tutta la "traiettoria" della particella.

Definizione 6.1 (Azione) *Si definisce l'azione il funzionale della traiettoria $x(t)$ e della posizione iniziale $x(t_0)$ e finale x' in questo modo:*

$$S[\{x(t)\}; x, x'] = \int_{t_0}^t d\tau L(\dot{x}(\tau), x(\tau))$$

Dove L è la lagrangiana del sistema

Il metodo di Feynman consiste nello scrivere il propagatore in funzione dell'azione:

$$U(x, t, x_0, t_0) = \sum_{\text{cammini possibili}} e^{\frac{i}{\hbar}S} = \int \mathcal{D}[x(t)] e^{\frac{i}{\hbar}S}$$

Prima di dimostrare ciò, riprendiamo qualche concetto di algebra sui funzionali.

6.1 Funzionali

Definizione 6.2 (Funzionale) *Si definisce funzionale \mathcal{F} di una funzione ϕ come l'operazione che associa alla funzione $\phi(x)$ un numero reale:*

$$\mathcal{F}[\phi] : \{\phi(x)\} \xrightarrow{\mathcal{F}} c \in \mathbb{R} \text{ o } \mathbb{C}$$

Il funzionale è la generalizzazione a infinite dimensioni del concetto di funzione a più variabili. Possiamo infatti scrivere simbolicamente le variabili che passiamo alla funzione in un unico oggetto, un vettore \vec{v} e passare il vettore alla funzione:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(\vec{v}) \quad \text{Dove } \vec{v} \doteq \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

Il vettore \vec{v} che passiamo alla funzione può avere una dimensione n arbitraria. Ha perfettamente senso chiederci cosa succede se questo vettore ha una dimensione infinita. In quel caso si parla di funzionale \mathcal{F} , non più di funzione.

Abbiamo visto nel capitolo introduttivo che vettori a infinite dimensioni sono isomorfi alle funzioni dello spazio di Hilbert. Possiamo quindi immaginare di passare al funzionale \mathcal{F} anziché il vettore \vec{v} a infinite dimensioni, direttamente la funzione che questo vettore rappresenta¹.

Estendiamo quindi alcuni concetti che ci sono familiari con le funzioni a più variabili anche ai funzionali: Sia $v \in \mathbb{V}^n$.

L'integrale in algebra a più variabili è scritto come:

$$\int dv_1 dv_2 \cdots dv_n f(v) = \int \underbrace{\prod_{i=1}^n dv_i}_{\text{Differenziale}} f(v)$$

Definiamo l'elemento differenziale nei funzionali semplicemente facendo tendere n all'infinito:

$$\int \mathcal{D}[\varphi(x)] \doteq \lim_{n \rightarrow \infty} \int \prod_{i=1}^n d\varphi_i \quad (6.1)$$

$\mathcal{D}[\varphi(x)]$ rappresenta il prodotto delle variazioni della funzione ϕ in ogni punto x . In altre parole per ogni valore della x posso immaginare di cambiare la funzione φ con un'altra funzione molto simile, che dista (per quel valore di x) da $\varphi(x)$ il differenziale $\delta\varphi$; $\mathcal{D}[\varphi]$ rappresenta il prodotto di tutti questi differenziali al variare di x . L'integrale quindi che precede il simbolo \mathcal{D} non può essere quello sulle x , ma, analogamente alle funzioni, deve essere sugli

¹Per capire meglio questa analogia si pensi ad esempio di rappresentare le funzioni nella base di Fourier. Il nostro vettore \vec{v} è la ennupla con i coefficienti della serie di Fourier, il nostro funzionale \mathcal{F} agisce su questa ennupla, proprio come una funzione a più variabile. Poiché questa ennupla e la funzione rappresentata da quei coefficienti sono lo stesso oggetto algebrico, possiamo passare al funzionale direttamente la funzione rappresentata dal vettore \vec{v} .

argomenti del funzionale, le funzioni $\varphi(x)$. Quindi il simbolo

$$\int \mathcal{D}[\varphi(x)]$$

Rappresenta l'integrale fatto su tutte le possibili funzioni $\phi(x)$ del prodotto, al variare di x , delle variazioni infinitesime della funzione $\delta\varphi$. Per capire meglio questo concetto immaginiamo di rappresentare la funzione φ come serie di Fourier di esponenziali, di cui ho i vari coefficienti a_0, a_1, \dots . L'integrale funzionale sarebbe definibile come:

$$\int da_0 \cdot da_1 \cdot \dots$$

Integrato su tutti i possibili valori di a_0, a_1, \dots . Ma tutti i possibili valori di a_0, a_1, \dots rappresentano tutte le possibili funzioni, mentre quei singoli differenziali da_1 rappresentano la variazione del parametro a_1 nel passare tra due funzioni immediatamente vicine. Se trasmutiamo questo nella base delle x , che è una base continua, ritroviamo proprio la definizione che abbiamo dato.

Analogamente a quanto fatto per l'integrale ha perfettamente senso parlare di derivata funzionale. Definiamo il differenziale funzionale nel modo più ovvio:

$$d\mathcal{F} = \mathcal{F}[\varphi + \delta\varphi] - \mathcal{F}[\varphi]$$

Per le funzioni a più variabili la derivata A di una funzione f è definita come quella funzione che soddisfa l'uguaglianza:

$$f(v_1, v_2, \dots, v_n) = \sum_{i=1}^n A(v_i) dv_i \quad A(v_i) \doteq \frac{\partial f}{\partial v_i}$$

Analogamente definiamo la derivata funzionale $A[\varphi, x]$ del funzionale $\mathcal{F}[\varphi]$:

$$\mathcal{F}[\varphi] = \int dx A[\varphi; x] \delta\varphi(x) \quad A[\varphi; x] \doteq \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi(x)}$$

Ancora una volta la funzione φ gioca in ruolo del vettore \vec{v} , mentre l'argomento di φ, x , gioca il ruolo dell'indice del vettore v .

$$A[\varphi; x] \Rightarrow A(v_i) \quad \delta\varphi(x) \Rightarrow dv_i \quad \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi(x)} \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial v_i}$$

6.1.1 Funzionali lineari

Una classe di funzionali molto importante è quella dei funzionali lineari. Sono funzioni lineari tutte quelle scrivibili nella forma:

$$f(v_1, v_2, \dots, v_n) = \sum_{i=1}^n k_i v_i \quad k_i = \frac{\partial f}{\partial v_i}$$

Dove k_i sono tutte costanti. (Quindi di fatto una funzione lineare di funzioni a più variabili è rappresentata da un vettore \vec{k}) È possibile estendere questa rappresentazione anche ai funzionali lineari:

$$\mathcal{F}[\varphi] = \int dx k(x)\varphi(x) \quad k(y) = \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi(y)}$$

Dove $k(x)$ è una funzione. Anche in questo caso i funzionali lineari sono rappresentati da delle funzioni ad una variabile! In realtà questa affermazione non è del tutto vera, poiché alcune delle forme che può assumere $k(x)$ non sono delle vere funzioni². L'esempio più noto di questi è il funzionale lineare delta di Dirac (si è proprio un funzionale lineare).

La delta di Dirac associa ad una funzione il suo valore in zero:

$$\delta[\varphi(x)] = \varphi(0)$$

$$\delta[\varphi(x)] \doteq \int dx \delta(x)\varphi(x)$$

In questo caso la δ a destra rappresenta il funzionale lineare, mentre la δ a sinistra è solo una scelta di notazione, non è una vera e propria funzione, ma è ben definibile come limite di funzioni gaussiane centrate in 0:

$$\delta(x) \doteq \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} e^{-\frac{x^2}{2\Delta}}$$

6.1.2 Forme quadratiche

La forma più semplice di funzionali non lineari sono le forme quadratiche, anche in questo caso ragioniamo con le analogie delle funzioni a più variabili. Una forma quadratica è una funzione in cui compaiono solo i prodotti incrociati tra le variabili della funzione

$$f(v_1, v_2, \dots, v_n) = \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^n k_{ij} v_i v_j$$

Le forme quadratiche per le funzioni sono rappresentate adesso da matrici k_{ij} . Analogamente avviene per i funzionali quadratici:

$$\mathcal{F}[\varphi] = \int dx dy k(x, y)\varphi(x)\varphi(y)$$

Ora è il nucleo integrale $k(x, y)$ a rappresentare completamente il nostro funzionale quadratico. Anche in questo caso k potrebbe non essere una

²Questo però vale anche per le normali funzioni normali, in cui il termine k_i può non essere un numero reale ben definito (ad esempio la derivata in zero della funzione $\arctan(x)$), ma esiste sempre almeno una successione di reali che converge a k_i

vera e propria funzione a due variabili, ma esiste sempre una successione di funzioni a due variabili che converge a k .

La derivata di una funzione quadratica è sempre una funzione lineare:

$$\frac{\partial f}{\partial v_h} = \frac{\partial}{\partial v_h} \sum_{ij} k_{ij} v_i v_j = \sum_{i=1}^n (k_{hi} + k_{ih}) v_i$$

In maniera analoga:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi(y)} = \int [k(x, y) + k(y, x)] \varphi(x) dx$$

6.1.3 Sviluppo di Taylor

Analogamente a come abbiamo definito i funzionali è possibile fare un'ulteriore estensione immaginando che il funzionale, anziché agire su un'unica funzione, agisce su tante funzioni:

$$\mathcal{F}[\varphi_1, \dots, \varphi_n]$$

Per come è definita questa cosa è del tutto analoga a quella di considerare il funzionale funzione di una unica funzione a più variabili:

$$\mathcal{F}[\varphi(\vec{r})]$$

Anche il funzionale lineare può essere sviluppato in polinomi di Taylor (a patto che sia sufficientemente regolare):

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\varphi] &= \mathcal{F}[\varphi_0] + \int dx \frac{\delta \mathcal{F}(\varphi_0(x))}{\delta \varphi(x)} (\varphi(x) - \varphi_0(x)) + \\ &+ \frac{1}{2} \int \left[dx dx' \frac{\delta^2 \mathcal{F}(\varphi_0(x))}{\delta \varphi(x) \delta \varphi(x')} (\varphi(x) - \varphi_0(x)) (\varphi(x') - \varphi_0(x')) \right] + \dots \end{aligned} \quad (6.2)$$

6.2 Principio di minima azione

Il principio di minima azione è un enunciato equivalente alla formulazione lagrangiana. Questo enunciato afferma che la traiettoria seguita da un punto materiale soggetto ad una lagrangiana L è quello che rende minima l'**azione** (6.1).

$$S[\{x(t)\} x, x'] = \int_0^T d\tau L(\dot{x}(\tau), x(\tau))$$

In termini matematici risolvere il problema fisico equivale a trovare la traiettoria particolare $x(t)$ che minimizza il funzionale S (che è una forma quadratica³). Per trovare il punto di minimo del funzionale occorre trovare dove

³ S è lineare in L , la lagrangiana, che è una forma quadratica nella traiettoria.

questo è stazionario:

$$\frac{\delta S}{\delta x(t)} = 0$$

O più semplicemente:

$$\delta S = 0$$

$$\delta S = \int_0^T dt \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x} + \frac{\partial L}{\partial x} \delta x \right]$$

$$\delta \frac{d}{dt} x(t) = \frac{d}{dt} \delta x(t)$$

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_0^T dt \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{d}{dt} \delta x + \frac{\partial L}{\partial x} \delta x \right] = \\ &= \int_0^T dt \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{d}{dt} \delta x + \int_0^T dt \frac{\partial L}{\partial x} \delta x = \\ &= \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta x(t) \right]_0^T - \int_0^T dt \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta x + \int_0^T dt \frac{\partial L}{\partial x} \delta x \end{aligned}$$

Ma la variazione $\delta x(t)$ agli estremi di integrazione è nulla per ipotesi (punto di partenza e di arrivo sono definiti), quindi il primo termine scompare:

$$\delta S = - \int_0^T dt \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta x + \int_0^T dt \frac{\partial L}{\partial x} \delta x$$

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_0^T dt \left[- \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial L}{\partial x} \right] \delta x = 0 \\ &\quad - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \end{aligned}$$

Abbiamo ricavato l'equazione di Lagrange per la meccanica, e quindi dimostrato il principio di minima azione.

6.3 Integrale di Feynman

Come annunciato all'inizio del capitolo mostriamo che il formalismo di Feynman è del tutto equivalente all'equazione di Schrodinger. L'evoluzione temporale di uno stato $|\psi\rangle$ è descritto dall'operatore di evoluzione U :

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

Con U così definito:

$$U(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t}$$

Se ora passiamo alla rappresentazione nella base delle x

$$\psi(x, t) = \langle x | \psi, t \rangle = \int dx' \langle x | U(t, 0) | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle$$

$$\langle x | U(t, 0) | x' \rangle = \langle x | e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | x' \rangle$$

Dove

$$H = K + V \quad [K, V] \neq 0$$

Ci piacerebbe poter scomporre il calcolo del nucleo integrale di U in due calcoli separati nell'energia cinetica e nell'energia potenziale. Se K e V fossero grandezze scalari potrei semplicemente scrivere:

$$\langle x | e^{A+B} | x' \rangle = \langle x | e^A e^B | x' \rangle$$

Questa identità rimane vera anche se A e B sono operatori, a condizione che commutino ($[A, B] = 0$). Ma in questo caso A e B sono K e V , che tra loro non commutano!

$$e^{K+V} \neq e^K e^V$$

Se si potesse fare questa cosa il problema di trovare esplicitamente il propagatore sarebbe molto più semplice, infatti lo potremo scrivere come prodotto di due operatori di cui conosciamo già una base di autovettori! (X e P).

Per fortuna esiste un teorema che ci aiuta un pochino.

Teorema 6.1 (Trotter) *Se ho due operatori qualunque A e B che non commutano tra loro:*

$$[A, B] \neq 0$$

Allora vale la seguente approssimazione:

$$\left[e^{\varepsilon(A+B)} \right]^N = \left(e^{\varepsilon A} e^{\varepsilon B} \right)^N + o(\varepsilon^2)$$

Questo teorema ci sta dicendo che se l'argomento dell'esponenziale è piccolo l'approssimazione che si compie è di ordine sempre ε^2 , e non dipende da N .

Questo risultato è molto importante, perché possiamo sempre pensare di vedere l'evoluzione temporale come il prodotto di tante evoluzioni, ognuna di un tempo infinitesimo ε

$$U(t, 0) = U(\varepsilon, 0) \cdot U(2\varepsilon, \varepsilon) \cdot U(3\varepsilon, 2\varepsilon) \cdots U(t, N\varepsilon)$$

$$U(t, 0) = \left[e^{\frac{i}{\hbar} H \varepsilon} \right]^N$$

Dove il tempo infinitesimo ε così definito è pari a:

$$\varepsilon = \frac{t}{N}$$

È chiara l'utilità del teorema di Trotter adesso, . È molto importante il fatto che l'approssimazione garantita dal teorema di Trotter non dipenda da N , infatti possiamo far tendere N all'infinito (e quindi ε a 0) mandando a zero l'errore.

$$\langle x|U(t,0)|x'\rangle = \langle x| \left[e^{\frac{i}{\hbar}H\varepsilon} \right]^N |x'\rangle = \langle x| \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}H\varepsilon} \dots e^{\frac{i}{\hbar}H\varepsilon}}_{n \text{ volte}} |x'\rangle$$

Possiamo immaginare di porre un'identità tra ogni prodotto e sviluppare l'identità con il solito integrale:

$$I = \int dx |x\rangle \langle x|$$

$$\langle x|U(t,0)|x'\rangle = \int dx_1 \dots dx_{N-1} \langle x|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon H}|x_1\rangle \dots \langle x_{N-1}|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon H}|x'\rangle$$

Ora applichiamo il teorema di Trotter⁴

$$\langle x|U(t,0)|x'\rangle = \int \prod_{i=1}^{N-1} dx_i \langle x|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon K} e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V}|x_1\rangle \dots \langle x_{N-1}|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon K} e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V}|x'\rangle \quad (6.3)$$

Quello che abbiamo fatto è spezzare l'evoluzione dello stato da 0 a t in tanti passetti ε . Adesso calcoliamo esplicitamente tutti i termini del prodotto. Partiamo dall'ultimo:

$$\langle x_{N-1}|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon K} e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V}|x_N\rangle$$

Notiamo che $|x_N\rangle$ è un autovettore dell'operatore V (funzione di X), e se io applico una funzione delle X a $|x_N\rangle$ ottengo:

$$\underbrace{f(X)}_{\text{operatore}} |x\rangle = \underbrace{f(x)}_{\text{autovalore}} |x\rangle$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V} |x\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V(x)} |x\rangle$$

Applichiamo questa considerazione per ottenere:

$$\langle x_{N-1}|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon K} e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V}|x_N\rangle = \langle x_{N-1}|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon K}|x_N\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V(x_N)}$$

⁴Abbiamo ommesso l'ordine dell'approssimazione appositamente, tanto ci accingiamo a mandare N all'infinito, e quindi ε a zero, l'errore si annullerà.

Ora la quantità che abbiamo tirato fuori è uno scalare. Per capire come agisce l'altro operatore sui vettori della base delle x dobbiamo introdurre una nuova identità:

$$\int dp \langle x_{N-1} | e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \frac{p^2}{2m}} | p \rangle p | x_N e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon V(x_N)}$$

Anche questa volta possiamo ripetere la stessa operazione fatta prima per la base delle x e applicare l'operatore cinetico all'autovettore p

$$\int dp \langle x_{N-1} | p \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \frac{p^2}{2m}} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon V(x_N)} \langle p | x_N \rangle \quad (6.4)$$

I due prodotti scalari rappresentano il vettore p nella base delle x , e il suo complesso coniugato:

$$\langle x_{N-1} | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx_{N-1}}{\hbar}}$$

$$\langle p | x_N \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx_N}{\hbar}}$$

Sostituendo tutto nella 6.4 otteniamo:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \left[\int dp e^{ip \frac{(x_{N-1} - x_N)}{\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \frac{p^2}{2m}} \right] e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon V(x_N)}$$

L'integrale tra le parentesi è il solito integrale del tipo:

$$\int dt e^{-\beta t} e^{-\alpha t^2} = e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dove le costanti sono:

$$\alpha = \frac{i\varepsilon}{2m\hbar} \quad \beta = -\frac{i(x_{N-1} - x_N)}{\hbar}$$

Possiamo quindi scrivere il risultato dell'integrazione:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} e^{\frac{im(x_{N-1} - x_N)^2}{2\hbar\varepsilon}} \left(\frac{\pi}{\frac{i}{\hbar} \frac{\varepsilon}{2m}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon V(x_N)}$$

$$e^{\frac{im(x_{N-1} - x_N)^2}{2\hbar\varepsilon}} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon V(x_N)} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Adesso poiché questo risultato non dipende dai particolari valori di x_N e x_{N-1} possiamo tornare alla 6.3 sostituendo il risultato ottenuto per ognuno dei prodotti scalari:

$$U(x_N, t, x_0, 0) = \int \left(\prod_{i=1}^{N-1} dx_i \right) \left\{ \prod_{j=1}^N \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{im}{2\hbar\varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V(x_{N-1}) \right] \right\}$$

Notiamo che la seconda produttoria ha un termine in più della prima⁵, possiamo quindi portarlo fuori dalla produttoria, e unificare tutto in un'unica espressione (sfruttando ora nuovamente la proprietà degli esponenziali, questa volta di numeri reali)

$$U(x_N, t, x_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \int \prod_{k=1}^{N-1} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} dx_k \exp \left[\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{j=1}^N \frac{m}{2} \underbrace{\left(\frac{x_j - x_{j-1}}{\varepsilon}\right)^2}_{v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2} - V(x_{N-1}) \right] \quad (6.5)$$

Analizziamo per ora solo l'esponenziale:

$$\exp \left[\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{j=1}^N \frac{m}{2} \left(\frac{x_j - x_{j-1}}{\varepsilon}\right)^2 - V(x_{N-1}) \right]$$

Il termine che abbiamo messo in evidenza rappresenta la velocità (ε rappresenta il tempo per spostare la particella da x_{j-1} a x_j)

$$\exp \left(\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{j=1}^N \frac{m}{2} v^2 - V(x_{N-1}) \right)$$

Facciamo ora il limite per $N \rightarrow \infty$, e trasformiamo questa sommatoria in un integrale.

$$\exp \left[\frac{i}{\varepsilon} \int \underbrace{(K - V) dt}_{S[\{x(t)\}, x_0, x']} \right]$$

Ma quella quantità rappresenta proprio l'azione calcolata rispetto alla traiettoria $x(t)$, che è la particolare traiettoria con cui noi abbiamo diviso il circuito. Riscriviamo l'intera forma del propagatore 6.5 per capire meglio cosa rappresenta:

$$U(x, t, x_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \int \prod_{j=1}^{N-1} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} dx_j e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}$$

La prima parte rappresenta il prodotto di tutti gli infiniti differenziali, ma se facciamo tendere N all'infinito e ricordiamo l'equazione 6.1 l'integrale diventa:

$$U(x, t, x_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \int \mathcal{D}[x(t)] e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} \quad (6.6)$$

⁵Abbiamo indicato con x_N il termine x' , di cui non è presente il differenziale perché non c'è stato bisogno di sviluppare l'identità sugli estremi del percorso (per x_0 e per x').

Dove questo simbolo è da intendersi come l'integrale fatto su ogni possibile traiettoria! Questo dipende dal fatto che non abbiamo fissato una traiettoria $x(t)$, e poiché il differenziale $\mathcal{D}[x(t)]$ dipende dal prodotto di tutti gli infiniti spostamenti tra una traiettoria e l'altra (dx_j è la variazione di $x(j\varepsilon)$ tra una traiettoria e una traiettoria infinitamente vicina), e poiché per come abbiamo introdotto questo integrale, va fatto su tutto lo spazio per ciascun punto della traiettoria $x(t)$, questo prende il significato di integrale funzionale su tutti i possibili cammini! Abbiamo appena dimostrato la formula di Feynman per il calcolo del propagatore.

6.4 Particella libera

Vediamo di applicare ora il formalismo di Feynman in caso molto semplice, quello della particella libera, così da discutere sulla effettiva convergenza dell'integrale 6.6. Si può notare che compaiono degli epsilon al denominatore, in linea generale è difficile dimostrare che questi non comportano alcun fastidio per la convergenza, però possiamo mostrarlo in un caso specifico come quello della particella libera.

Scriviamo l'azione per questo sistema:

$$S = \int_{t_0}^{t_N} \mathcal{L}(t) dt = \int_{t_0}^{t_N} \frac{1}{2} \dot{x}^2 dt$$

Possiamo pensare di discretizzare lo spazio e riscrivere questo integrale come una sommatoria:

$$S = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{m}{2} \left(\frac{x_{i+1} - x_i}{\varepsilon} \right)^2 \varepsilon$$

Dove con la variabile ε abbiamo rappresentato l'incremento del tempo dt nel finito (e la quantità che appare tra parentesi rappresenta una velocità).

Facciamo un comodo cambio di variabili:

$$y_n = \left(\frac{m}{2i\hbar\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} x_n$$

Da cui ottengo

$$dx_n = \left(\frac{2i\hbar\varepsilon}{m} \right)^{\frac{1}{2}} dy_n$$

Il propagatore in questi termini diventa:

$$U(x, t, x_0, 0) = \int_{x_0}^{x_N} \exp \left\{ i \frac{S[x(t)]}{\hbar} \right\} \mathcal{D}[x(t)]$$

$$U = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \int \prod_{j=0}^{N-1} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} dy_j e^{-\sum_n (y_n - y_{n-1})^2}$$

$$U = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{N-1}{2}} \int dy_1 \cdots dy_n e^{-\sum_n (y_n - y_{n-1})^2} \quad (6.7)$$

Ora per calcolare questo integrale possiamo spezzarlo nel prodotto di tanti integrali tra loro accoppiati, procediamo per induzione, calcoliamo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy_1 e^{-(y_2 - y_1)^2 - (y_1 - y_0)^2} \quad (6.8)$$

Svolgiamo i quadrati

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 e^{-(y_2 - y_1)^2 - (y_1 - y_0)^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 e^{-[y_2^2 + y_1^2 - 2y_2 y_1 + y_1^2 + y_0^2 - 2y_1 y_0]} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 e^{-[2y_1^2 - 2y_1(y_0 + y_2) + y_2^2 + y_0^2]} \end{aligned}$$

Vediamo ora di manipolare solo l'argomento dell'esponenziale:

$$\begin{aligned} 2y_1^2 - 2y_1(y_0 + y_2) + y_2^2 + y_0^2 &= 2y_1^2 - 2(y_0 + y_2)y_1 + \overbrace{\frac{(y_0 + y_2)^2}{2} - \frac{(y_0 + y_2)^2}{2}}^{\text{Aggiungo questi termini}} + y_0^2 + y_2^2 = \\ &= \left[\sqrt{2}y_1 - \frac{(y_0 + y_2)}{\sqrt{2}} \right]^2 + \frac{(y_0 + y_2)^2}{2} = \\ &= 2 \left[y_1 - \frac{(y_0 + y_2)}{2} \right]^2 + \frac{(y_0 + y_2)^2}{2} \end{aligned}$$

Dopo queste manipolazioni numeriche ritorniamo a sostituire dentro l'integrale 6.8:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy_1 e^{-2\left(y_1 - \frac{y_0 + y_2}{2}\right)^2} \underbrace{e^{-\frac{(y_0 + y_2)^2}{2}}}_{\text{costante}}$$

Il secondo esponenziale è costante nella variabile di integrazione, mentre il primo è una gaussiana traslata, che da come risultato $\sqrt{\pi/\alpha}$ con $\alpha = 2$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy_1 e^{-(y_2 - y_1)^2 - (y_1 - y_0)^2} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(y_0 + y_2)^2}{2}}$$

A questo punto procedo con l'integrale successivo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy_2 e^{-(y_3 - y_2)^2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(y_0 + y_2)^2}{2}}$$

Si può ripetere il noiosissimo conto di prima, e trovare alla fine che questo integrale darà luogo ad un esponenziale funzione di $(y_3 - y_0)^2$ per un coefficiente che risulta:

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{3}\pi\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\pi^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

E quindi l'ennesimo integrale darà luogo ad un coefficiente pari a:

$$\left(\pi \frac{N-1}{N}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Quindi integrando su tutte le variabili si ottiene:

$$\int dy_1 \dots dy_n e^{-\sum_n (y_n - y_{n-1})^2} = \left(\frac{\pi^{N-1}}{N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(y_N - y_0)^2}{N}}$$

Sostituendolo nella 6.7 otteniamo il propagatore:

$$U = \left(\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{N-1}{2}} \left(\frac{\pi^{N-1}}{N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(y_N - y_0)^2}{N}}$$

$$U = \left(\frac{m}{2\pi\hbar(\varepsilon N)}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(y_N - y_0)^2}{N}} \quad \varepsilon N = t$$

Il prodotto tra ε e N è convergente a t per definizione, quindi il propagatore è ben definito! Rifacciamo il cambio di variabili per tornare alle x e scriviamo nuovamente il propagatore:

$$U = \left(\frac{m}{2\pi\hbar it}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2i\hbar \underbrace{\varepsilon N}_t} (x_N - x_0)^2\right]$$

$$U = \left(\frac{m}{2\pi\hbar it}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2i} (x_N - x_0)^2}$$

Che è proprio l'espressione del propagatore per la particella libera!

6.5 Il limite classico

Il formalismo di Feynman è un ottimo punto di partenza per studiare il limite classico. Infatti quando andiamo ad integrare su tutti i cammini l'operazione

$$U(x, t, x_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \int \mathcal{D}[x(t)] e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}$$

Se l'azione ha le dimensioni confrontabili con \hbar piccole variazioni nel cammino portano il rapporto $\frac{S}{\hbar}$ a variare poco, rendendo non trascurabili tutti i cammini. Se però l'azione ha grandezze macroscopiche, (\hbar ha le dimensioni di 10^{-27} erg) piccole variazioni macroscopiche di S causano enormi variazioni del rapporto $\frac{S}{\hbar}$. Questo nell'integrale di Feynman però è un fattore di fase, questo vuol dire che tutti i cammini lontani da quello classico differiscono tra loro di un enorme fattore di fase. Questo genera un'interferenza tra i vari integrali, se prendiamo il valor medio sarà nulla. Quindi

per oggetti macroscopici tutti questi integrali si annullano a vicenda, tranne quelli per cui la S è stazionaria (per cui non varia). Solo quei cammini fanno interferenza costruttiva, quindi dall'equazione di Feynman ritroviamo la traiettoria classica, tale che la S non varia!

$$\delta S = 0$$

Questo risultato può essere usato anche in meccanica quantistica, possiamo ad esempio immaginare di sviluppare l'azione attorno alla traiettoria classica:

$$S[x(t)] = S[x^{cl}] + \frac{1}{2} \int dt dt' \left\{ \left[\frac{\delta^2 S}{\delta x(t) \delta x(t')} \right]_{x^{cl}} (x(t) - x^{cl}(t)) (x(t') - x^{cl}(t')) \right\}$$

Da cui l'integrando di U è proporzionale a :

$$e^{\frac{1}{2} c_{ij} x_i x_j}$$

Dove con c_{ij} indico il risultato dell'integrazione della derivata seconda del funzionale lineare. Poiché questa è una forma quadratica posso trovare un set di coordinate y_i che mi diagonalizzano il problema:

$$e^{\frac{1}{2} \lambda_i y_i^2}$$

Dove il prodotto dei vari λ_i è il determinante della matrice c_{ij} (ho di fatto diagonalizzato la matrice c_{ij} con questo cambiamento di coordinate, infatti non appaiono più prodotti misti tra coordinate con indice diverso, e i λ_i rappresentano gli autovalori di questa matrice).

Capitolo 7

Più particelle nello spazio

7.1 Generalizzazione con due particelle

Fino a questo momento ci siamo dedicati all'indagine di sistemi quantistici con un solo grado di libertà. Una singola particella in uno spazio unidimensionale. Naturalmente siamo ben lontani dallo studio di sistemi quantistici interessanti per la fisica, come lo studio di atomi o molecole, che prevedono la presenza di molte particelle in uno spazio a tre dimensioni.

In questa sezione ci occuperemo di studiare i problemi che si presentano quando iniziamo a trattare due particelle anziché una sola.

Come descriviamo lo stato di un sistema composto da due particelle in una dimensione? Questo vettore $|\psi\rangle$ non può vivere nello stesso spazio di Hilbert della singola particella, ma vivrà in uno spazio che è il prodotto tensoriale tra gli spazi di partenza.

La funzione d'onda del sistema sarà quindi una funzione a due variabili nella base delle x in questo modo

$$\langle x_1, x_2 | \psi \rangle = \psi(x_1, x_2)$$

La densità di probabilità di trovare la particella 1 in x_1 e la particella 2 nella posizione x_2 si scrive semplicemente come:

$$p(x_1, x_2) = |\psi(x_1, x_2)|^2$$

Gli operatori che vivono in questo spazio sono nuovi operatori ottenuti come i prodotti tensoriali dei vecchi operatori tra i due spazi. Ad esempio l'operatore che mi misura la posizione della particella 1 sarà il vecchio operatore della posizione X nello spazio della particella 1 prodotto tensore con l'identità per lo spazio della particella 2:

$$X_{(1)} = X_{(1)} \otimes I_{(2)}$$

Per brevità indicheremo questo operatore semplicemente come $X_{(1)}$ sottintendendo l'operazione di prodotto tensore con l'identità. Analogamente

l'operatore di posizione della particella 2 può essere scritto come:

$$X_{(2)} = I_{(1)} \otimes X_{(2)}$$

Anche qui d'ora in avanti sottointenderemo il prodotto tensore con l'identità. Con questa definizione si vede che ciascuno operatore agisce sulla parte di stato che è nel suo spazio, a causa della matrice identità vediamo:

$$[X_{(1)}, X_{(1)}] = [X_{(2)}, X_{(2)}] = [X_{(1)}, X_{(2)}] = 0$$

$$[X_{(1)}, P_{(1)}] = [X_{(2)}, P_{(2)}] = i\hbar$$

Ma commutano invece

$$[X_{(1)}, P_{(2)}] = [X_{(2)}, P_{(1)}] = 0$$

Questo dipende direttamente da come abbiamo definito questi operatori, infatti $P_{(1)}$ commuta con $I_{(1)}$ mentre $X_{(2)}$ commuta con $I_{(2)}$ e viceversa. Operatori che agiscono su spazi differenti non si parlano!

Anche per più particelle rimane sempre soddisfatta l'equazione di Schroedinger

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

Ora però può non essere banale da risolvere, possiamo scrivere sempre l'hamiltoniana del sistema come somma dell'energia potenziale con l'energia cinetica:

$$H = K + V$$

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m}$$

La complessità dell'hamiltoniana dipende dalla forma del potenziale. I problemi più semplici da trattare sono quelli senza interazioni tra particelle, il cui potenziale è semplicemente la somma dei potenziali di singola particella. Più complessi sono i casi in cui le particelle interagiscono tra loro, e in genere non sono risolvibili analiticamente (con l'eccezione del problema dei due corpi).

Se supponiamo che non ci siano interazioni tra le particelle possiamo scrivere:

$$H = \sum_{i=1}^n H_i$$

Risolviamo il problema degli autovalori per l'hamiltoniana di singola particella:

$$H_i |\psi_{E_i}\rangle = E_i |\psi_{E_i}\rangle$$

Dobbiamo però ricordare che lo stato vive nello spazio delle due particelle:

$$|\psi_E\rangle = |\psi_{E_1}\rangle |\psi_{E_2}\rangle$$

Scrivendo in maniera più corretta l'hamiltoniana totale diventa:

$$H = H_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes H_2$$

$$H |\psi_E\rangle = (H_1 \otimes I_2) |\psi_{E_1}\rangle |\psi_{E_2}\rangle + (I_1 \otimes H_2) |\psi_{E_1}\rangle |\psi_{E_2}\rangle$$

Ora ricordiamo che gli operatori agiscono soltanto sulla parte dei vettori del loro spazio:

$$(A \otimes B) |a\rangle |b\rangle = (A |a\rangle)(B |b\rangle)$$

$$H |\psi_E\rangle = E_1 |\psi_{E_1}\rangle |\psi_{E_2}\rangle + E_2 |\psi_{E_1}\rangle |\psi_{E_2}\rangle$$

$$H |\psi_E\rangle = (E_1 + E_2) |\psi_{E_1}\rangle |\psi_{E_2}\rangle$$

Abbiamo risolto il problema degli autovalori dell'hamiltoniana generale, conoscendo la soluzione delle hamiltoniane di singola particella, siamo quindi in grado di scrivere il propagatore:

$$U = \sum_{i=1}^{\infty} |\psi_{E_1}\rangle |\psi_{E_2}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_1+E_2)t} \langle \psi_{E_1} | \langle \psi_{E_2} |$$

Possiamo provare anche ad affrontare un caso semplice in cui l'hamiltoniana non sia semplicemente la somma delle hamiltoniane di singola particelle, ma sia possibile, attraverso un artificio matematico, di introdurre due **quasi-particelle**¹ che permettono di disaccoppiare l'hamiltoniana.

$$H = \frac{P_1^2}{2m_1} + \frac{P_2^2}{2m_2} + V(r_1 - r_2)$$

Posso introdurre le coordinate del centro di massa:

$$\begin{cases} R = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{M} \\ r = r_1 - r_2 \end{cases} \quad M = m_1 + m_2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

L'hamiltoniana totale del sistema diventa con questo cambiamento di coordinate in questa forma:

$$H = \underbrace{\frac{P^2}{2M}}_{H_{cm}} + \underbrace{\frac{p^2}{2\mu} + V(r)}_{H_r}$$

Come si vede siamo riusciti a spezzare l'hamiltoniana nella somma di due Hamiltoniane diverse, come se esistessero due quasiparticelle, una posizionata in R e con massa M su cui non agisce alcun potenziale, e l'altra situata in r di massa μ , su cui agisce il campo V . Queste non sono vere particelle, ma possiamo risolvere il problema come se lo fossero, e poi ritrovare il moto delle particelle reali tornando alle coordinate classiche.

¹Le quasi-particelle sono particelle fittizie che si ottengono attraverso un cambiamento di variabili, che però si comportano a tutti gli effetti come particelle reali, e rispondono all'equazione di Schroedinger

7.2 Particelle indistinguibili

Una delle cose che distinguono la meccanica quantistica dalla meccanica classica è il ruolo della misura. In meccanica classica se noi abbiamo un gas di particelle identiche possiamo sempre immaginare di scambiare tra loro due particelle ottenendo un sistema differente da quello iniziale. In meccanica quantistica due sistemi che non siamo in grado di distinguere tra loro con qualunque set di misure non solo sono indistinguibili, ma sono proprio lo stesso stato!

Questa novità rispetto alla meccanica classica ha effetti molto importanti che andremo ad analizzare. Supponiamo di avere due particelle, in una dimensione, tra loro indistinguibili situate nelle posizioni $x_1 = a$ e $x_2 = b$. Supponiamo quindi di fare una misura del sistema attraverso l'osservabile $X_1 + X_2$. Questo operatore ha come autovalori dello stato $a + b$ o $b + a$. Poiché però la somma è commutativa questi autovalori sono uguali, e quindi dopo la misura lo stato del sistema va a finire dentro una combinazione lineare dei due autovettori associati a questo spazio

$$(X_1 + X_2) |a, b\rangle \Rightarrow \beta |x_1 = a, x_2 = b\rangle + \gamma |x_1 = b, x_2 = a\rangle$$

Poiché lo stato $|a, b\rangle$ deve essere lo stesso stato di $|b, a\rangle$ questi vettori devono essere tra loro proporzionali² con un coefficiente α . Immaginiamo ora di misurare $X_1 + X_2$ a entrambi i vettori, dovranno finire sullo stesso stato finale (con $|a, b\rangle$ abbiamo indicato un generico stato combinazione lineare tra $|x_1 = a, x_2 = b\rangle$).

$$|b, a\rangle = \alpha |a, b\rangle \Rightarrow \alpha (\beta |x_1 = a, x_2 = b\rangle + \gamma |x_1 = b, x_2 = a\rangle)$$

$$|b, a\rangle \Rightarrow \beta |x_1 = b, x_2 = a\rangle + \gamma |x_1 = a, x_2 = b\rangle$$

Se uguagliamo i coefficienti degli stati otteniamo:

$$\alpha\beta = \gamma \quad \alpha\gamma = \beta$$

Sostituendo la prima nella seconda otteniamo:

$$\alpha^2\beta = \beta$$

$$\alpha = \pm 1$$

Da questo calcolo segue che i vettori nello spazio di Hilbert che descrivono lo stesso stato possono essere o del tipo:

$$\psi(a, b) = \psi(b, a)$$

²Si potrebbe credere che $\alpha = 1$ poiché lo stato deve essere normalizzato, è vero che lo stato deve rispettare la condizione di normalizzazione e che $|\alpha| = 1$, ma poiché α può essere un numero complesso, sono a priori possibili tutti i valori del tipo $\alpha = e^{i\theta}$ con $\theta \in [0, 2\pi)$.

o del tipo

$$\psi(a, b) = -\psi(b, a)$$

A seconda del segno si possono avere differenti comportamenti del sistema, si immagini ad esempio di voler calcolare la probabilità di trovare le due particelle nella stessa posizione ($a = b$). Si nota subito che questa probabilità è nulla se $\alpha = -1$, infatti:

$$\psi(a, a) = -\psi(a, a) \quad \implies \quad \psi(a, a) = 0$$

Questo non è vero se $\alpha = 1$, quindi le particelle che hanno $\alpha = 1$ sono molto diverse da quelle con $\alpha = -1$. Il valore di α rappresenta quindi una proprietà intrinseca della particella.

- Particelle con $\alpha = 1$ sono dette particelle di Bose, o **bosoni**, un esempio è il nucleo di He^4 .
- Particelle con $\alpha = -1$ sono dette particelle di Fermi, o **fermioni**, un esempio è l'elettrone.

Ora generalizziamo e invece di analizzare solo la posizione delle particelle, analizziamo una qualunque misura Ω (non degenera) che può essere fatta su di loro, con autovalori ω_1 e ω_2 . Se le particelle sono identiche, il loro stato dovrà sempre essere combinazione lineare tra $|\omega_1\omega_2\rangle$ e $|\omega_2\omega_1\rangle$, con $\alpha = \pm 1$. Gli stati che descrivono particelle identiche sono quindi della forma:

$$|\omega_1\omega_2, A\rangle = |\omega_1\omega_2\rangle - |\omega_2\omega_1\rangle$$

$$|\omega_1\omega_2, S\rangle = |\omega_1\omega_2\rangle + |\omega_2\omega_1\rangle$$

Dove $|\omega_1\omega_2, A\rangle$ indica lo stato antisimmetrico, e $|\omega_1, \omega_2, S\rangle$ quello simmetrico. Si nota che lo stato antisimmetrico (fermioni) non è compatibile con $\omega_1 = \omega_2$, in quanto lo stato nullo non è uno stato fisico. Questo è il **principio di esclusione di Pauli**, due fermioni non possono trovarsi nello stesso stato. Non è un vero principio, come il principio di indeterminazione di Heisenberg è ricavato da considerazioni elementari sulla meccanica quantistica (in questo caso deriva dall'indistinguibilità delle particelle).

Le particelle di un tipo devono essere tutte della stessa famiglia, o fermioni o bosoni. Questo perché altrimenti, se si immagina di avere due particelle uguali (indistinguibili), se fossero alcuni fermioni e altri bosoni, lo stato del sistema potrebbe essere descritto da una combinazione lineare di stati simmetrici e antisimmetrici:

$$|\psi\rangle = \alpha |\omega_1, \omega_2; S\rangle + \beta |\omega_1, \omega_2; A\rangle$$

Il quale non è uno stato né simmetrico né antisimmetrico (e quindi le particelle non sono più indistinguibili). Quindi quella di essere bosoni e fermioni è una caratteristica intrinseca delle particelle.

Gli stati simmetrici e antisimmetrici sono sottospazi propri degli spazi di Hilbert, e nel caso semplice a due particelle questi rappresentano proprio l'intero spazio di Hilbert:

$$|\omega_1, \omega_2; S\rangle \perp |\omega_1 \omega_2; A\rangle$$

Se indichiamo con V^S il sottospazio generato dai vettori simmetrici $|\omega_1, \omega_2; S\rangle$ e V^A il sottospazio di V generato dai vettori antisimmetrici $|\omega_1, \omega_2; A\rangle$ possiamo ottenere V con la somma dei due sottospazi tra loro perpendicolari:

$$V_{1\otimes 2} = V^S \oplus V^A$$

$$\langle \omega_1, \omega_2; S | \omega_1, \omega_2; A \rangle = 0 \quad \forall |\omega_1, \omega_2\rangle$$

Questo perché un qualunque vettore di V può sempre essere scritto come:

$$|\omega_1, \omega_2\rangle = \frac{|\omega_1, \omega_2; S\rangle}{2} + \frac{|\omega_1, \omega_2; A\rangle}{2}$$

Questa è dunque una base alternativa al nostro spazio di Hilbert. Normalizziamo i vettori di base³:

$$|\omega_1, \omega_2; S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\omega_1, \omega_2\rangle + |\omega_2, \omega_1\rangle) \quad (7.1)$$

$$|\omega_1, \omega_2; A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\omega_1, \omega_2\rangle - |\omega_2, \omega_1\rangle) \quad (7.2)$$

Con questa definizione c'è un problema per lo stato simmetrizzato⁴ se $\omega_1 = \omega_2$. Per ovvie ragioni poniamo:

$$|\omega, \omega, S\rangle = |\omega, \omega\rangle$$

Posso interrogarmi su quale sia la probabilità simmetrizzata, ovvero la probabilità che un sistema bosonico abbia di dare ω_1 e ω_2 come autovalori al set di misure Ω :

$$P_S(\omega_1, \omega_2) = |\langle \omega_1, \omega_2; S | \psi_S \rangle|^2$$

La condizione di normalizzazione può essere scritta come:

$$1 = \langle \psi_S | \psi_S \rangle = \sum_{\text{stati distinti}} |\langle \omega_1, \omega_2; S | \psi_S \rangle|^2$$

Dobbiamo ricordare che gli stati che si ottengono scambiando ω_1 e ω_2 sono la stessa cosa, per cui non bisogna sommare su quegli stati:

$$1 = \sum_{\omega_2=\omega_{min}}^{\omega_{max}} \sum_{\omega_1=\omega_{min}}^{\omega_2} |\langle \omega_1, \omega_2; S | \psi_S \rangle|^2$$

³Basta osservare che $|\omega_1, \omega_2\rangle$ e $|\omega_2, \omega_1\rangle$ ortonormali nello spazio $V_{1\otimes 2}$

⁴Quello antisimmetrizzato non è possibile per il principio di esclusione di Pauli.

Che può anche essere riscritto come

$$1 = \frac{1}{2} \sum_{\omega_1, \omega_2} |\langle \omega_1, \omega_2; S | \psi_S \rangle|^2$$

Che succede se ci troviamo nel continuo? Nel continuo questo può semplicemente essere riscritto come

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \frac{1}{2} |\psi_S(x_1, x_2)|^2$$

Come si nota questa non è la normale condizione di normalizzazione per le distribuzioni di probabilità, ma compare il fattore $\frac{1}{2}$. Per alcuni casi può essere scomodo dover conteggiare questo fattore, possiamo quindi definire un'altra funzione d'onda $\tilde{\psi}_S$ che soddisfi l'equazione:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 |\tilde{\psi}_S(x_1, x_2)|^2$$

Da questa espressione risulta banale che

$$\tilde{\psi}_S(x_1, x_2) = \sqrt{2} \psi_S(x_1, x_2)$$

Questa funzione però ha l'altro svantaggio di non essere normalizzata, e quindi di essere bircichina con le ampiezze di probabilità:

$$P(x_1, x_2) = |\psi_S(x_1, x_2)|^2 = 2 |\tilde{\psi}_S(x_1, x_2)|^2$$

Se invece di due particelle si trattano n particelle il fattore 2 che compare in queste relazioni diventa $n!$ (dipende dagli scambi tra le possibili particelle).

Lo stesso ragionamento può essere ottenuto per stati fermionici (antisimmetrici)

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\omega_1, \omega_2\rangle - |\omega_2, \omega_1\rangle)$$

Supponiamo di avere due fermioni non interagenti tra loro (e quindi di poter scrivere gli stati come il prodotto delle funzioni)

$$\tilde{\psi}_A(x_1, x_2) = \langle x_1 x_2 | \psi_A \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\omega_1(x_1)\omega_2(x_2) - \omega_2(x_1)\omega_1(x_2)]$$

Questo può essere scritto attraverso il calcolo di un determinante:

$$\tilde{\psi}_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \omega_1(x_1) & \omega_2(x_1) \\ \omega_1(x_2) & \omega_2(x_2) \end{bmatrix}$$

Questo determinante è detto **determinante di Slater**. Questa scrittura è molto comoda perché può essere facilmente estesa a sistemi con più fermioni, e tiene conto del principio di esclusione di Pauli, infatti se $x_1 = x_2$ la matrice diventa singolare.

7.2.1 Interferenza

Come facciamo a capire se delle particelle sono bosoni o fermioni? Dobbiamo sfruttare le proprietà degli stati simmetrici e antisimmetrici. Immaginiamo di preparare due particelle identiche da mettere in una scatola, e di studiarne la distribuzione di probabilità della posizione, indichiamo questa probabilità con

$$P_{S/A}(x_1, x_2)$$

Intendendo con il pedice S la distribuzione relativa a bosoni, e con la A quella relativa ai fermioni, da quanto detto nella scorsa sezione:

$$P_{S/A}(x_1, x_2) = 2 \left| \tilde{\psi}_{S/A}(x_1, x_2) \right|^2$$

$$\tilde{\psi}_{S/A} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\omega_1(x_1)\omega_2(x_2) \pm \omega_1(x_2)\omega_2(x_1)]$$

Sostituendo questa espressione nella precedente otteniamo:

$$\begin{aligned} P_{S/A}(x_1, x_2) &= |\omega_1(x_1)\omega_2(x_2) \pm \omega_1(x_2)\omega_2(x_1)|^2 = \\ &= |\omega_1(x_1)\omega_2(x_2)|^2 + |\omega_2(x_1)\omega_1(x_2)|^2 \pm \\ &\pm \underbrace{[\omega_1(x_1)\omega_1^*(x_2)\omega_2(x_1)\omega_2^*(x_2) + \omega_1(x_2)\omega_1^*(x_1)\omega_2(x_2)\omega_2^*(x_1)]}_{\text{Interferenza}} \end{aligned}$$

Come si nota è presente un termine aggiuntivo, che si somma o si sottrae alla probabilità a seconda se le particelle hanno un comportamento bosonico o fermionico. Questo termine è detto **interferenza**. Questa probabilità è molto differente da quella che avrebbero le particelle se fossero distinguibili, che si otterrebbe semplicemente sommando le probabilità:

$$P_D(x_1, x_2) = |\omega_1(x_1)\omega_2(x_2)|^2 + |\omega_2(x_1)\omega_1(x_2)|^2$$

Dove con il pedice D abbiamo indicato la probabilità di due particelle distinguibili. Questo sistema può essere usato ad esempio per capire se le particelle che abbiamo sono realmente indistinguibili. Supponiamo di avere delle particelle che ci *sembrano* indistinguibili, hanno uguale carica e massa, ma in realtà esiste una caratteristica di queste particelle che ci è oscura in cui differiscono, chiamiamola *ipercarica*, nell'insieme di particelle che sto considerando avrò casualmente alcune con *ipercarica* uguale, altre con *ipercarica* differente, così solo alcune di loro daranno luogo al fenomeno dell'interferenza, che quindi non avrà la stessa ampiezza che mi aspetterei.

Con questo trucco posso accorgermi se le particelle hanno qualche proprietà che non conosco a priori. È così infatti che si può trovare che gli elettroni oltre a carica e massa hanno un'altra caratteristica: lo **spin**.

L'interferenza compare perché per particelle identiche la probabilità di un fenomeno che può avvenire in due vie diverse si ottiene sommando le ampiezze, non le singole probabilità come avviene per particelle distinguibili.

7.3 Sistemi a N particelle identiche

Abbiamo trattato come si comportano le particelle identiche in interazione a coppie, trovando che gli stati sono o simmetrici (bosoni) o antisimmetrici (fermioni). È conservata questa caratteristica quando consideriamo interazioni a tre o più particelle? In altre parole date tre particelle identiche, disponendo di una misura Ω , tutte le possibili permutazioni danno luogo sempre allo stesso comportamento, o può accadere che scambiandne due osserviamo il comportamento bosonico, e scambiando l'altra si osserva un comportamento fermionico?

La risposta è no, la caratteristica fermionica o bosonica della particella non dipende dal numero di particelle, questa affermazione ha una dimostrazione matematica non banale che tralascieremo, tuttavia facciamo vedere che se così non fosse si potrebbero creare dei paradossi⁵.

Supponiamo di avere tre particelle in tre autostati di Ω con autovalori $\omega_1, \omega_2, \omega_3$

$$|\omega_1, \omega_2, \omega_3\rangle$$

e che scambiando tra loro ω_1 e ω_2 , ω_1 e ω_3 osserviamo un comportamento fermionico mentre scambiando ω_2 e ω_3 osserviamo comportamento bosonico. Possiamo ottenere lo scambio ω_2 e ω_3 attraverso altri scambi:

$$\begin{aligned} |\omega_1, \omega_2, \omega_3\rangle &= -|\omega_2, \omega_1, \omega_3\rangle = -(-|\omega_3, \omega_1, \omega_2\rangle) = \\ &= |\omega_3, \omega_1, \omega_2\rangle = -|\omega_1, \omega_3, \omega_2\rangle \\ |\omega_1, \omega_2, \omega_3\rangle &= -|\omega_1, \omega_3, \omega_2\rangle \end{aligned}$$

Che è in contraddizione con l'ipotesi che scambiando ω_2 con ω_3 si ottenesse un comportamento bosonico.

Anche in questo caso si possono introdurre gli stati simmetrici e antisimmetrici.

$$\begin{aligned} |\omega_1, \omega_2, \omega_3, S\rangle &= |\omega_1, \omega_2, \omega_3\rangle + |\omega_2, \omega_1, \omega_3\rangle + |\omega_3, \omega_2, \omega_1\rangle + \\ &+ |\omega_1, \omega_3, \omega_2\rangle + |\omega_3, \omega_1, \omega_2\rangle + |\omega_2, \omega_3, \omega_1\rangle \end{aligned}$$

Il numero di stati che devono essere combinati tra loro sono $N!$, pari al numero di scambi a coppie tra particelle. Analogamente può essere scritta il vettore antisimmetrico, dove però tutti i termine con scambi dispari avranno un meno davanti⁶

$$\begin{aligned} |\omega_1, \omega_2, \omega_3, A\rangle &= |\omega_1, \omega_2, \omega_3\rangle - |\omega_2, \omega_1, \omega_3\rangle - |\omega_3, \omega_2, \omega_1\rangle + \\ &- |\omega_1, \omega_3, \omega_2\rangle + |\omega_3, \omega_1, \omega_2\rangle + |\omega_2, \omega_3, \omega_1\rangle \end{aligned}$$

⁵Questa però non è una dimostrazione dal carattere generale, ma solo un esempio.

⁶Gli scambi pari si ottengono con due scambi dispari ripetuti (e quindi il meno ripetuto due volte si cancella).

Ricordiamo che in queste formule manca un fattore di normalizzazione davanti. Poiché i vettori sono tutti ortogonali tra loro⁷ e sono tutti normalizzati, usando il teorema di pitagora otteniamo che la norma è pari a $\sqrt{N!}$.

Per fortuna qualcuno si è inventato una formula comoda e compatta per scrivere direttamente lo stato simmetrizzato e antisimmetrizzato a N particelle:

$$|\omega_1, \dots, \omega_N; A/S\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in P} (\mp 1)^{N_p} |\omega_{p(1)}, \dots, \omega_{p(N)}\rangle$$

Con P insieme delle permutazioni possibili degli indici, N_p il numero minimo di scambi da fare per raggiungere la configurazione finale⁸

Nel caso generico di più particelle i sottospazi generati dagli stati fermionici e bosonici rimangono ortogonali tra loro, e sottospazi dello spazio di partenza, ma non è più vero che essi generano l'intero spazio di partenza!

$$V_{1 \otimes 2 \otimes \dots \otimes N} \neq V_A \oplus V_S$$

7.3.1 Particelle indistinguibili e sistemi isolati

Una volta introdotte le particelle indistinguibili diventa evidente come lo stato del sistema sia influenzato non solo dall'hamiltoniana, ma anche dall'eventuale presenza di particelle indistinguibili, e dai termini di interferenza che porta la loro vicinanza.

In meccanica classica spesso si possono considerare sistemi "isolati" per semplificare i problemi, sistemi in cui l'hamiltoniana abbia una forma separabile rispetto all'esterno:

$$H = H_{\text{система}} + H_{\text{ambiente}}$$

E si può studiare cosa avviene nel sistema studiando semplicemente come i corpi risentono dell'hamiltoniana del sistema.

Non sempre queste approssimazioni sono esatte, si può studiare un oscillatore armonico sulla terra pensando di trascurare l'interazione gravitazionale che questo ha con plutone. Ma l'hamiltoniana di questa approssimazione dipende dalla distanza relativa tra plutone e il nostro oscillatore

⁷Ricordiamoci che quei vettori sono ottenuti come prodotto tensore tra $|\omega_1\rangle \otimes |\omega_2\rangle \otimes |\omega_3\rangle$, vettori di spazi differenti non si parlano tra loro, quindi basta che siano ortogonali in uno degli spazi che generano lo spazio prodotto tensore, e ricordiamo che i vettori $|\omega_i\rangle$ sono autostati di un osservabile quantistico, che essendo hermitiano ammette una base ortonormale di autostati.

⁸Non è univoco il numero di scambi da fare per raggiungere una configurazione, ma è ben determinato se questi sono pari o dispari, che, in questo uso di N_p , è l'unica informazione realmente importante. È chiamato **segnatura** della permutazione.

armonico, che non è possibile separare matematicamente come nell'esempio. Tuttavia questi effetti sono talmente piccoli da essere trascurabili, e la separabilità dell'hamiltoniana è garantita con alta precisione.

In meccanica quantistica la separabilità dell'hamiltoniana si traduce con il poter scrivere la funzione d'onda come due funzioni d'onda indipendenti:

$$|\psi\rangle = \psi_{sistema}(x_1)\psi_{ambiente}(x_2)$$

A questo punto possiamo immaginare di trascurare la parte di funzione d'onda che non riguarda il sistema integrando sull'ambiente, immaginando di calcolare la probabilità di trovare la particella del sistema nella posizione x_1 :

$$P(x_1) = |\psi_{sistema}(x_1)|^2 \int |\psi_{ambiente}(x_2)|^2 dx_2 = \psi_{sistema}(x_1) \quad (7.3)$$

Ed è quindi possibile trattare un sistema a hamiltoniane separabile trascurando completamente la parte di hamiltoniana che non ci interessa.

Tutto questo in presenza di particelle distinguibili. La presenza di particelle indistinguibili disturba il sistema producendo quei termini di interferenza che abbiamo studiato nella sezione precedente, e i loro effetti sono significativi nel descrivere la fisica del sistema.

Tuttavia è ragionevole pensare che se abbiamo un bosone in uno stato legato sulla terra e uno sulla luna, potremo trattarli come particelle distinguibili, in quanto siamo perfettamente in grado di etichettare i nostri bosoni e distinguerli nel tempo⁹. In questo modo la funzione d'onda che descrive il nostro sistema sarà qualcosa del tipo ¹⁰:

$$\tilde{\psi}_S(x_T, x_L) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_T(x_T)\psi_L(x_L) + \psi_T(x_L)\psi_L(x_T)]$$

La probabilità di trovare un bosone nella posizione x_T e l'altro nella posizione x_L è pari a:

$$P(x_T, x_L) = 2 \left| \tilde{\psi}(x_T, x_L) \right|^2 = [|\psi_T(x_T)|^2 |\psi_L(x_L)|^2 + |\psi_T(x_L)|^2 |\psi_L(x_T)|^2] + \psi_T^*(x_T)\psi_L^*(x_L)\psi_T(x_L)\psi_L(x_T) + \psi_T^*(x_L)\psi_L^*(x_T)\psi_T(x_T)\psi_L(x_L)$$

In generale i termini di interferenza non saranno trascurabili, ora però vediamo che succede quando le due particelle sono localizzate in regioni

⁹Potremo chiamarli il bosone della terra, e il bosone sulla luna, e abbiamo creato una distinzione tra le due particelle, questo discorso può essere fatto solo se il bosone sulla terra non può arrivare sulla luna, quindi deve essere soggetto ad un potenziale che lo faccia stare in uno stato legato, ad esempio il potenziale armonico.

¹⁰Abbiamo indicato con ψ_T la funzione singola del bosone sulla terra, e con ψ_L quella del bosone isolato sulla luna, immaginando che le due particelle non si parlino tra loro, e che abbiano quindi Hamiltoniana separata.

dello spazio ben definite. A noi interessa sapere se il bosone sulla terra risenta della presenza del bosone sulla luna, per farlo marginalizziamo questa probabilità sulla variabile x_L :

$$P(x_T) = |\psi_T(x_T)|^2 \int |\psi_L(x_L)|^2 dx_L + |\psi_L(x_T)|^2 \int |\psi_T(x_L)|^2 dx_L + \\ + \psi_T^*(x_T)\psi_L(x_T) \int \psi_L^*(x_L)\psi_T(x_L) dx_L + \psi_T(x_T)\psi_L^*(x_T) \int \psi_L(x_L)\psi_T^*(x_L) dx_L$$

Ora i primi due integrali sono pari a 1 per la condizione di normalizzazione delle funzioni d'onda, mentre gli integrali dei termini di interferenza sono praticamente nulli poiché la ψ_L e la ψ_T sono non nulle solo in differenti regioni di spazio, infatti una è non nulla sulla terra e l'altra sulla luna, poiché però sono valutate sempre sulla stessa x l'argomento dell'integrando è sempre nullo, e quindi si possono trascurare gli effetti dell'interferenza.

$$P(x_T) = |\psi_T(x_T)|^2 + |\psi_L(x_T)|^2$$

Il secondo termine è però anche questo trascurabile, poiché è la probabilità di trovare il bosone della Luna nella Terra:

$$P(x_T) = |\psi_T(x_T)|^2$$

Che è la stessa che si avrebbe per particelle distinguibili (7.3).

Notiamo che tutte queste considerazioni dipendono dal tipo di base che abbiamo deciso di sfruttare, ad esempio due particelle identiche possono essere distanti tra loro, ma avere lo stesso impulso, per cui la loro funzione d'onda non si accavallerà nella base delle x , ma lo farà in quella delle p . Analogamente due particelle possono essere ben distinte nella base delle p , caratterizzate cioè da velocità molto diverse tra loro, ma trovarsi ad un certo tempo t alla stessa posizione e sovrapporsi nella base delle x . Questi ragionamenti possono essere riprodotti per qualunque set di osservabili Ω . È chiaro quindi che il concetto di sistema isolato dipende anche dal tipo di rappresentazione che scegliamo per la nostra funzione d'onda.

Possiamo sfruttare i risultati raggiunti in questa sezione per commentare un po' meglio sull'aspetto bosonico o fermionico delle particelle. Mostriamo ora che se un determinato tipo di particella interagisce in coppia sempre come bosone, anche quando consideriamo tre particelle queste devono comportarsi in questo modo.

Immaginiamo che ciò non sia vero per i pioni. Due pioni sono sempre bosoni. Immaginiamo ora di avere tre pioni che si comportano come fermioni, possiamo sempre immaginare di mettere uno di questi tre pioni sulla luna, e gli altri due sulla terra. Come abbiamo dimostrato ci sono gli estremi per trattare due pioni rimasti sulla terra come isolati rispetto a quello sulla luna:

$$\tilde{\psi}_A(x_{T_1}, x_{T_2}, x_L) = \tilde{\psi}_A(x_{T_1}, x_{T_2})\psi_L(x_L)$$

La densità di probabilità che caratterizza i due pioni sulla terra è quindi di tipo fermionico:

$$P_A(x_{T_1}, x_{T_2}) = 2 \int dx_L |\tilde{\psi}_A(x_{T_1}, x_{T_2}, x_L)|^2 = 2|\tilde{\psi}(x_{T_1}, x_{T_2})|^2$$

Ma noi abbiamo richiesto che due pioni isolati siano bosoni, quindi la caratteristica di essere bosoni, o fermioni, è indipendente dal numero di particelle. È quindi una proprietà intrinseca della particella.

Capitolo 8

Simmetrie

La simmetria è la proprietà di un oggetto a non cambiare sotto un insieme di trasformazioni canoniche.

Queste trasformazioni possono essere di varie tipologie, discrete, continue. Ad esempio una sfera, l'oggetto simmetrico per eccellenza, non cambia forma se ruotato attraverso qualunque asse passante per il suo centro. Un oggetto un po' meno simmetrico della sfera è il cilindro, che rimane simmetrico solo per le rotazioni compiute attorno al suo asse. Entrambi questi oggetti hanno una simmetria di tipo continuo.

Una simmetria continua è caratterizzata dalla possibilità di compiere su quell'oggetto trasformazioni infinitesime che lasciano invariato l'oggetto stesso.

Una trasformazione **infinitesima** è una trasformazione che può essere vicina all'identità all'ordine ε sufficientemente piccolo, e la corrispondente variazione di questo oggetto deve essere di ordine superiore. Ad esempio è facile pensare che ruotare un cerchio di un angolo piccolo a piacere non faccia variare la forma cerchio, mentre non è così per un esagono, che rimane simmetrico solo per certi speciali angoli di rotazioni. Naturalmente esistono anche trasformazioni che non hanno il corrispettivo infinitesimo, come il ribaltamento.

Le simmetrie possono essere di natura algebrica: mostriamo ora un esempio pratico. La funzione $f(x, y)$ così composta:

$$f(x, y) = x^2 + y^2$$

è invariante sotto rotazioni continue attorno all'asse z . Facciamo la trasformazione:

$$\begin{array}{l} x \\ y \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \tilde{x} = x \cos \theta + y \sin \theta \\ \tilde{y} = -x \sin \theta + y \cos \theta \end{array} \quad (8.1)$$

E verifichiamo l'invarianza della funzione sotto la rotazione rispetto a qualunque angolo θ :

$$f(\tilde{x}, \tilde{y}) = f(x, y)$$

Notiamo che quello che andiamo a fare non è un cambiamento di variabili¹, ma semplicemente a verificare che per ogni punto (x, y) la funzione in quel punto sia la stessa che nel punto (\tilde{x}, \tilde{y}) ottenuto attraverso una rotazione attorno all'asse z di angolo θ .

$$\begin{aligned} f(\tilde{x}, \tilde{y}) &= (x \cos \theta + y \sin \theta)^2 + (-x \sin \theta + y \cos \theta)^2 = \\ &= x^2 \cos^2 \theta + y^2 \sin^2 \theta + 2xy \cos \theta \sin \theta + x^2 \sin^2 \theta + y^2 \cos^2 \theta - 2xy \cos \theta \sin \theta = \\ &= x^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) + y^2 (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) = x^2 + y^2 = f(x, y) \end{aligned}$$

Un altro approccio differente per verificare una simmetria algebrica consiste nell'effettuare un cambiamento di variabili vero e proprio, e poi confrontare tra loro le forme funzionali².

Mostriamo ora come si manipolano le trasformazioni infinitesime per concludere il nostro esempio. Possiamo definire la rotazione come la seguente trasformazione infinitesima:

$$\begin{array}{l} x \\ y \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \tilde{x} = x + \varepsilon y \\ \tilde{y} = -\varepsilon x + y \end{array} \quad (8.2)$$

Si può facilmente notare che questa è la trasformazione di ordine ε della 8.1 sostituendo a θ ε e sviluppando i seni e i coseni al primo ordine. Verifichiamo che $f(\tilde{x}, \tilde{y}) = f(x, y)$

$$\begin{aligned} f(\tilde{x}, \tilde{y}) &= (x + \varepsilon y)^2 + (-\varepsilon x + y)^2 = x^2 + 2\varepsilon xy + o(\varepsilon^2) + y^2 - 2\varepsilon xy + o(\varepsilon^2) \\ &= x^2 + y^2 + o(\varepsilon^2) = f(x, y) + o(\varepsilon^2) \end{aligned}$$

I due sono quindi uguali all'ordine superiore rispetto all'ordine della trasformazione. Poiché per compiere una trasformazione finita occorrono un ordine N di trasformazioni infinitesime pari a $N \approx o\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$, l'errore sulla trasformazione finita è dell'ordine ε .

8.1 Simmetrie in meccanica classica

Prima di addentrarci nelle conseguenze delle simmetrie in meccanica quantistica facciamo un piccolo ripasso di quello a cui conducono le simmetrie in meccanica classica. Per farlo riprendiamo in mano le trasformazioni canoniche.

¹Nel cambiamento di variabili infatti la funzione cambia la sua forma: $g(x) = x$ se sostituisco $\tilde{x} = ax + b$ e eseguo il cambiamento di variabili ottengo: $x = \frac{\tilde{x}-b}{a}$ $g'(\tilde{x}) = \frac{\tilde{x}-b}{a}$ che ha una forma differente rispetto a $g(x)$, in questo caso invece mi limito semplicemente a sostituire la x con \tilde{x} .

²Come nella nota 1, si vede che la $g(x)$ scelta non è simmetrica rispetto a trasformazioni affini, poiché la forma della funzione trasformata $g'(x) = \frac{x-b}{a}$ non è uguale a $g(x) = x$ di partenza. In questo altro caso si modifica la forma della funzione e si conforntano senza sostituire x con \tilde{x} .

8.1.1 Trasformazioni canoniche

Una **trasformazione canonica** in meccanica classica è quella trasformazione tale che la nuova coppia di coordinate \tilde{q} e \tilde{p} ubbidisce nuovamente alle leggi del moto con queste relazioni:

$$\tilde{q} = \tilde{q}(q, p) \quad \tilde{p} = \tilde{p}(q, p) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \end{array} \right.$$

Definendo la nuova hamiltoniana \tilde{H}

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

Le coordinate canoniche ubbidiscono alle leggi del moto:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\tilde{q}} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}} \\ \dot{\tilde{p}} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{q}} \end{array} \right.$$

Possiamo provare questa affermazione ricordando le condizioni che devono rispettare le trasformazioni canoniche, in particolare riguardo alle parentesi di Poisson³:

$$\begin{aligned} \{\tilde{q}_i, \tilde{q}_j\}_{q,p} &= \{\tilde{p}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} = 0 \\ \{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

Usiamo la regola richiamata nella nota 3 per calcolare la derivata temporale della \tilde{q} :

$$\dot{\tilde{q}}_i = \{\tilde{q}_i, H\}_{q,p} = \sum_k \left[\frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right]$$

Ora possiamo sempre pensare di invertire le trasformazioni canoniche (che devono essere invertibili) e scrivere l'hamiltoniana in questo modo:

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

$$\dot{\tilde{q}}_i = \sum_k \left[\frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_k} \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{q}_j} \frac{\partial \tilde{q}_j}{\partial p_k} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}_j} \frac{\partial \tilde{p}_j}{\partial p_k} \right) - \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial p_k} \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{q}_j} \frac{\partial \tilde{q}_j}{\partial q_k} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}_j} \frac{\partial \tilde{p}_j}{\partial q_k} \right) \right]$$

³Per chi non ricordasse come sono definite le parentesi di Poisson: $\{q, H\}_{q,p} = \frac{\partial q}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial q}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \dot{q}$, abbiamo trall'altro ricordato una regola aurea per le parentesi di Poisson: se ho la grandezza ω , la sua derivata totale temporale è data da: $\dot{\omega} = \{\omega, H\}$.

Dove abbiamo sviluppato le derivate parziali di H nelle vecchie variabili come derivate composte nelle nuove variabili per le derivate delle nuove variabili nelle vecchie. È stata sottintesa la sommatoria sugli indici j . Mettiamo ora a fattor comune le derivate dell'hamiltoniana:

$$\dot{\tilde{q}}_i = \sum_k \left[\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}_j} \overbrace{\left(\frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_k} \frac{\partial \tilde{p}_j}{\partial p_k} - \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial p_k} \frac{\partial \tilde{p}_j}{\partial q_k} \right)}^{\{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\} = \delta_{ij}} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{q}_j} \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_k} \frac{\partial \tilde{q}_j}{\partial p_k} - \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial p_k} \frac{\partial \tilde{q}_j}{\partial q_k} \right)}_{\{\tilde{q}_i, \tilde{q}_j\} = 0} \right]$$

$$\dot{\tilde{q}}_i = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}_i}$$

Analogamente questa dimostrazione può essere seguita per quanto riguarda $\dot{\tilde{p}}_i$.

8.1.2 Simmetrie con trasformazioni canoniche

D'ora in avanti quando parleremo di trasformazioni canoniche intenderemo trasformazioni canoniche regolari, in cui l'intervallo di definizione delle nuove coordinate è dello stesso tipo di quelle delle coordinate di partenza.

Un osservabile ω in meccanica classica è simmetrico rispetto alla trasformazione canonica se vale la seguente proprietà:

$$\omega(q, p) = \omega(\tilde{q}, \tilde{p})$$

Anche in questo caso, come per la funzione algebrica, stiamo semplicemente sostituendo nella forma di ω le variabili, \tilde{q} e \tilde{p} , non la trasformata di ω ($\tilde{\omega}$).

È interessante studiare le trasformazioni canoniche infinitesime di questo tipo:

$$\begin{aligned} q &\longrightarrow \tilde{q} = q + \varepsilon \frac{\partial g}{\partial p} \\ p &\longrightarrow \tilde{p} = p - \varepsilon \frac{\partial g}{\partial q} \end{aligned} \quad (8.3)$$

Questa famiglia di trasformazioni infinitesime soddisfa le proprietà di regolarità che ci interessano, ed è una generalizzazione della rotazione che abbiamo analizzato per il caso delle funzioni (8.2) in cui $g(x, p)$ è semplicemente (per rotazioni attorno all'asse z):

$$g = xp_y - yp_x \quad (8.4)$$

La funzione $g(q, p)$ è detta funzione **generatrice** della trasformazione canonica.

Mostriamo ora brevemente che le trasformazioni definite nella 8.3 sono realmente canoniche:

$$\{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} = \delta_{ij}$$

Procediamo:

$$\{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} = \sum_k \left[\frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_k} \frac{\partial \tilde{p}_j}{\partial p_k} - \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial p_k} \frac{\partial \tilde{p}_j}{\partial q_k} \right]$$

Sostituiamo le 8.3:

$$\begin{aligned} \{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} &= \sum_k \left[\left(\frac{\partial q_i}{\partial q_k} + \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial p_i \partial q_k} \right) \left(\frac{\partial p_j}{\partial p_k} - \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial q_j \partial p_k} \right) + \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\partial q_i}{\partial p_k} + \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial p_i \partial p_k} \right) \left(\frac{\partial p_j}{\partial q_k} - \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial q_j \partial q_k} \right) \right] \\ \{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} &= \sum_k \left[\left(\delta_{ik} + \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial p_i \partial q_k} \right) \left(\delta_{jk} - \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial q_j \partial p_k} \right) + \varepsilon^2 \frac{\partial^2 g}{\partial p_i \partial p_k} \frac{\partial^2 g}{\partial q_j \partial q_k} \right] \end{aligned}$$

Sviluppando i prodotti e trascurando i termini di ordine ε^2

$$\{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} = \delta_{ij} + \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial p_i \partial q_i} - \varepsilon \frac{\partial^2 g}{\partial q_j \partial p_i} + o(\varepsilon^2)$$

$$\{\tilde{q}_i, \tilde{p}_j\}_{q,p} = \delta_{ij}$$

Che cosa avviene se l'hamiltoniana è simmetrica rispetto alla trasformazione canonica che abbiamo scelto?

- La funzione generatrice della trasformazione canonica g è una costante del moto ($\dot{g} = 0$).
- Nota una traiettoria che risolve l'hamiltoniana $q(t, q_0, p_0)$ e $p(t, q_0, p_0)$, anche la sua trasformazione è una soluzione dell'hamiltoniana $\tilde{q}(t, \tilde{q}_0, \tilde{p}_0)$ e $\tilde{p}(t, \tilde{q}_0, \tilde{p}_0)$.

Queste due conseguenze della simmetria dell'hamiltoniana rispetto alla trasformazione canonica sono molto importanti e hanno le loro controparti in meccanica quantistica (dove però non potremo parlare di traiettorie). Prima di passare alla dimostrazione facciamo alcuni esempi per chiarire meglio queste affermazioni. Prendiamo un sistema che abbia un potenziale di tipo centrale (ad esempio l'interazione gravitazionale tra due corpi). L'hamiltoniana del sistema è invariante per rotazioni⁴, questo implica che la grandezza g sia una grandezza conservata, ma g per le rotazioni risultava essere proprio

⁴Abbiamo dimostrato in questa sezione che le rotazioni sono trasformazioni canoniche.

la 8.4. Ma questa grandezza rappresenta il momento angolare del problema, e la conservazione di g ha il significato della conservazione del momento angolare, nei problemi che hanno una simmetria rispetto a rotazioni.

Andiamo ora a dimostrare questi punti: dato un osservabile $\omega(q, p)$ la sua variazione a trasformazione canonica infinitesima sarà:

$$\delta\omega = \omega(\tilde{q}, \tilde{p}) - \omega(q, p) = \omega\left(q + \varepsilon \frac{\partial g}{\partial p}, p - \varepsilon \frac{\partial g}{\partial q}\right) - \omega(q, p)$$

Sviluppiamo con Taylor:

$$\begin{aligned}\delta\omega &= \omega(q, p) \left[1 + \frac{\partial\omega}{\partial q} \left(\varepsilon \frac{\partial g}{\partial p} \right) - \frac{\partial\omega}{\partial p} \left(\varepsilon \frac{\partial g}{\partial q} \right) \right] - \omega(q, p) \\ \delta\omega &= \varepsilon \left(\frac{\partial\omega}{\partial q} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial\omega}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial q} \right) \\ \delta\omega &= \varepsilon \{ \omega, g \}_{q,p}\end{aligned}\tag{8.5}$$

Se l'hamiltoniana è simmetrica sotto la trasformazione canonica generata da g allora:

$$\delta H = 0$$

Ma segue dalla 8.5 che:

$$\begin{aligned}\delta H &= \varepsilon \{ H, g \}_{q,p} = -\varepsilon \{ g, H \}_{q,p} = -\varepsilon \dot{g} \\ \dot{g} &= 0\end{aligned}$$

Dimostriamo l'altra affermazione, ossia che se $q(t, q_0, p_0)$ e $p(t, q_0, p_0)$ è una soluzione del moto (e quindi rispetta le equazioni di Hamilton:

$$\dot{q} = \{ q, H \}_{q,p} \quad \dot{p} = \{ p, H \}_{q,p}$$

Anche le trasformate di questa equazione sono soluzioni del moto:

$$\dot{\tilde{q}} = \{ \tilde{q}, \tilde{H} \}_{\tilde{q}, \tilde{p}} \quad \dot{\tilde{p}} = \{ \tilde{p}, \tilde{H} \}_{\tilde{q}, \tilde{p}}\tag{8.6}$$

Dobbiamo dimostrare l'equazione 8.6. Possiamo però immaginare di scrivere l'equazione dell'evoluzione temporale delle variabili trasformate usando il fatto che, dato un qualunque osservabile ω , $\dot{\omega} = \{ \omega, H \}_{q,p}$:

$$\dot{\tilde{q}} = \{ \tilde{q}, H \}_{q,p} \quad \dot{\tilde{p}} = \{ \tilde{p}, H \}_{q,p}\tag{8.7}$$

Ma l'hamiltoniana è simmetrica rispetto alla nostra trasformazione canonica per ipotesi:

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

Ora facciamo su $H(q, p)$ un cambiamento di coordinate passando da q e p a \tilde{q} e \tilde{p} , come abbiamo visto nella nota 1 questo cambiamento di coordinate modifica la forma di H in \tilde{H} senza però modificarne i valori:

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

È importante capire che questa uguaglianza è data da un semplice passaggio matematico: si può far vedere con un semplicissimo esempio. Scegliamo la nostra funzione di prova $g(x) = x$, e il cambiamento di coordinate $\tilde{x} = ax + b$. Invertiamo \tilde{x}

$$x = \frac{\tilde{x} - b}{a}$$

E sostituiamo nella $g(x)$:

$$\tilde{g}(\tilde{x}) = \frac{\tilde{x} - b}{a}$$

Ma è banale verificare che

$$\begin{aligned}\tilde{g}(\tilde{x}) &= g(x) \\ \frac{\tilde{x} - b}{a} &= x\end{aligned}$$

Che altro non è che l'espressione inversa del nostro cambio di coordinate! Questo stesso ragionamento può essere fatto per l'hamiltoniana. Ricapitolando abbiamo trovato le seguenti uguaglianze (una dall'ipotesi di simmetria dell'Hamiltoniana, e una da considerazioni di natura matematica):

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

E in particolare

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

Ossia H non cambia forma sotto cambiamento di coordinate, così la 8.7 può essere riscritta sostituendo H ad \tilde{H} :

$$\dot{\tilde{q}} = \{\tilde{q}, \tilde{H}\}_{q,p} \quad \dot{\tilde{p}} = \{\tilde{p}, \tilde{H}\}_{q,p}$$

Manca da dimostrare che questa equazione è uguale alla 8.6:

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

Facciamo la derivata composta

$$\dot{\tilde{q}} = \frac{\partial \tilde{q}}{\partial q} \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{q}} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial p} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial p} \right) - \frac{\partial \tilde{q}}{\partial p} \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{q}} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial q} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial q} \right)$$

Mettiamo in evidenza i termini con \tilde{H} e otteniamo l'equazione di Hamilton:

$$\dot{\tilde{q}} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{q}} \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{q}}{\partial q} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial p} - \frac{\partial \tilde{q}}{\partial p} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial q} \right)}_{\{\tilde{q}, \tilde{q}\}_{q,p}=0} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}} \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{q}}{\partial q} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial p} - \frac{\partial \tilde{q}}{\partial p} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial q} \right)}_{\{\tilde{q}, \tilde{p}\}_{q,p}=1}$$

Riconoscendo le parentesi di poisson della trasformazione canonica all'interno delle due parentesi tonde otteniamo

$$\dot{q} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{p}} = \{\tilde{q}, \tilde{H}\}_{\tilde{q}, \tilde{p}}$$

Stessa dimostrazione può essere ripetuta per la variabile \tilde{p} .

In meccanica quantistica chiaramente non ha senso parlare di traiettorie, questa caratteristica della simmetria perciò si applicherà ai valori medi degli osservabili.

8.2 Simmetrie nella meccanica quantistica

In meccanica quantistica lo stato del sistema è rappresentato dai *ket* dello spazio di Hilbert. Immaginiamo di avere una trasformazione che mi porta lo stato $|\psi\rangle$ nel nuovo stato $|\tilde{\psi}\rangle$.

$$|\psi\rangle \rightarrow |\tilde{\psi}\rangle$$

Quale condizione deve rispettare l'hamiltoniana quantistica (che è un operatore) per essere definita simmetrica rispetto a questa trasformazione? Analogamente al caso classico:

$$H(\tilde{x}, \tilde{p}) = H(x, p)$$

Nel caso quantistico la relazione riguarda il valor medio dell'operatore

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle$$

8.2.1 Traslazioni

Analizziamo ora più nel dettaglio la classe di trasformazioni delle traslazioni. Questa classe ammette un corrispettivo infinitesimo:

$$\begin{array}{l} x \longrightarrow x + \varepsilon \\ p \qquad \qquad p \end{array} \quad (8.8)$$

Le equazioni 8.8 rappresentano la trasformazione canonica in meccanica classica associata alla traslazione. L'analogo quantistico è un operatore che applicato allo stato di partenza $|\psi\rangle$ me lo porta nello stato trasformato $|\psi_\varepsilon\rangle$. Poiché questa è una trasformazione infinitesima, chiamiamo lo stato di destinazione $|\psi_\varepsilon\rangle$.

$$|\psi\rangle \xrightarrow{T_\varepsilon} |\psi_\varepsilon\rangle$$

Dobbiamo trovare una forma esplicita a T_ε , per farlo riscriviamo le equazioni 8.8 in meccanica quantistica, dove le variabili x e p prendono il significato dei valori medi degli operatori X e P :

$$\langle \psi | X | \psi \rangle \rightarrow \langle \psi_\varepsilon | X | \psi_\varepsilon \rangle + \varepsilon$$

$$\langle \psi | P | \psi \rangle \rightarrow \langle \psi_\varepsilon | P | \psi_\varepsilon \rangle$$

Questo modo di vedere la trasformazione è detto punto di vista **attivo**, in cui la trasformazione avviene sullo stato del sistema (che viene mandato da $|\psi\rangle$ a $|\psi_\varepsilon\rangle$). È possibile usare un altro approccio, del tutto equivalente, in cui lo stato del sistema rimane invariato, quello che si modifica è l'osservabile:

$$\langle \psi_\varepsilon | X | \psi_\varepsilon \rangle = \langle \psi | T_\varepsilon^\dagger X T_\varepsilon | \psi \rangle = \langle \psi | X | \psi \rangle + \varepsilon \quad (8.9)$$

In questo modo è l'operatore che viene trasformato:

$$X \rightarrow T_\varepsilon^\dagger X T_\varepsilon$$

Questo approccio è detto di tipo **passivo**. Sostanzialmente sono equivalenti, si basa tutto sull'interpretazione dell'espressione $\langle \psi | T_\varepsilon^\dagger X T_\varepsilon | \psi \rangle$, se interpretare come il valor medio sullo stato $|\psi\rangle$ dell'operatore trasformato, o il valor medio della X calcolato sui vettori trasformati. Trall'altro dall'interpretazione passiva si nota che T_ε rappresenta un cambiamento di base, quindi risulta essere un operatore unitario.

Dobbiamo caratterizzare T_ε , per applichiamolo ad un vettore su cui sappiamo come agisce:

$$T_\varepsilon |x\rangle = |x + \varepsilon\rangle$$

$$|\psi_\varepsilon\rangle = T_\varepsilon |\psi\rangle = \int dx T_\varepsilon |x\rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx |x + \varepsilon\rangle \langle x | \psi \rangle$$

Facciamo il cambiamento di variabili $x' = x + \varepsilon$

$$|\psi_\varepsilon\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x' - \varepsilon | \psi \rangle$$

Applicando il *bra* x da ambo i membri otteniamo:

$$\langle x | \psi_\varepsilon \rangle = \int dx' \langle x | x' \rangle \langle x' - \varepsilon | \psi \rangle$$

$$\psi_\varepsilon(x) = \int dx' \delta(x - x') \langle x' - \varepsilon | \psi \rangle = \psi(x - \varepsilon)$$

Vediamo se abbiamo caratterizzato bene l'operatore, calcoliamo esplicitamente la 8.9.

$$\begin{aligned} \langle \psi_\varepsilon | X | \psi_\varepsilon \rangle &= \int dx \psi_\varepsilon^*(x) x \psi_\varepsilon(x) = \int dx \psi^*(x - \varepsilon) x \psi(x - \varepsilon) = \\ &= \int dx' \psi^*(x') (x' + \varepsilon) \psi(x') = \int dx' \psi^*(x') x' \psi(x') + \varepsilon \int dx' |\psi(x')|^2 = \\ &= \langle \psi | X | \psi \rangle + \varepsilon \end{aligned}$$

Banalmente può essere effettuata la stessa verifica sull'impulso.

In meccanica classica le trasformazioni canoniche regolari erano esprimibili in funzione di una particolare funzione g detta **generatrice**. Anche in meccanica quantistica è possibile fare la stessa cosa, possiamo scrivere T_ε in funzione di un operatore G , detto il **generatore** della trasformazione, in questo modo:

$$T_\varepsilon = I - \frac{i}{\hbar}\varepsilon G \quad (8.10)$$

Poichè T_ε rappresenta a tutti gli effetti un cambiamento di variabili, è un operatore unitario, ossia

$$T_\varepsilon T_\varepsilon^+ = I$$

Vediamo questo che conseguenze ha sul generatore:

$$I = T_\varepsilon T_\varepsilon^+ = \left(I - \frac{i}{\hbar}\varepsilon G \right) \left(I + \frac{i}{\hbar}\varepsilon G^+ \right) = I + \frac{i}{\hbar}\varepsilon (G^+ - G) + o(\varepsilon^2)$$

Questo implica che

$$G^+ - G = 0$$

Quindi G deve essere hermitiano.

Calcoliamo G nel caso specifico delle traslazioni:

$$\langle x|T_\varepsilon|\psi\rangle = \langle x|\psi_\varepsilon\rangle = \psi(x - \varepsilon)$$

Poiché ε è piccolo, possiamo sviluppare ψ nell'intorno di x troncando al primo ordine⁵:

$$\langle x|T_\varepsilon|\psi\rangle = \psi(x - \varepsilon) = \psi(x) - \varepsilon \frac{d\psi(x)}{dx}$$

Posso ripetere lo stesso calcolo sfruttando la 8.10 per trovare l'espressione esplicita per G :

$$\begin{aligned} \langle x|T_\varepsilon|\psi\rangle &= \int dx' \langle x|T_\varepsilon|x'\rangle \langle x'|\psi\rangle = \int dx' \langle x|I - \frac{i}{\hbar}\varepsilon G|x'\rangle \langle x'|\psi\rangle = \\ &= \psi(x) - \frac{i}{\hbar}\varepsilon \int dx' \langle x|G|x'\rangle \langle x'|\psi\rangle \end{aligned}$$

Uguagliando i risultati ottenuti:

$$\frac{i}{\hbar}\varepsilon \int dx' \langle x|G|x'\rangle \langle x|\psi\rangle = \varepsilon \frac{d\psi(x)}{dx}$$

L'operatore G deve tirare fuori dall'integrale la derivata di ψ rispetto a x e un fattore che elimini $\frac{i}{\hbar}$. Non ci vuole molta fantasia per intuire che la forma esplicita della G deve essere:

$$G(x, x') = -i\hbar\delta(x - x') \frac{d}{dx}$$

⁵Nell'espressione il termine $\frac{d\psi(x)}{dx}$ ovviamente ha il significato di derivata della funzione ψ rispetto alla variabile x , calcolata nel punto x .

Ma è proprio l'espressione dell'impulso P ! Per la traslazione il generatore è proprio l'impulso!

$$G = P$$

Questo è vero anche in meccanica classica, infatti ricordiamo che

$$x = \tilde{x} + \varepsilon \frac{\partial g}{\partial p}$$

Se $g = p$ risulta immediato verificare che la trasformazione canonica generata è proprio la traslazione!

Vediamo questo che conseguenze ha quando l'hamiltoniana è simmetrica rispetto a traslazione.

$$\langle \psi_\varepsilon | H | \psi_\varepsilon \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Per vedere questa simmetria usiamo l'approccio passivo:

$$\langle \psi | \left(I + \frac{i}{\hbar} \varepsilon P \right) H \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon P \right) | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$\langle \psi | H + \frac{i}{\hbar} \varepsilon (PH - HP) + o(\varepsilon^2) | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Troncando al primo ordine:

$$\frac{i}{\hbar} \langle \psi | [P, H] | \psi \rangle = 0$$

Per il teorema di Herenfest:

$$\langle [P, H] \rangle = \langle \dot{P} \rangle$$

$$\frac{i}{\hbar} \langle \psi | \dot{P} | \psi \rangle = 0$$

$$\langle \dot{P} \rangle = 0$$

Abbiamo appena trovato un integrale primo del moto, la quantità conservata! In linea del tutto generica in meccanica quantistica si conserva il valor medio dell'osservabile G che genera la trasformazione, proprio come in meccanica classica si conserva la funzione g .

Affrontiamo ora lo stesso calcolo dal punto di vista **passivo**, per poter vedere in che modo, con un procedimento completamente diverso, sia possibile arrivare agli stessi risultati.

Il punto di vista passivo ci consente di caratterizzare direttamente gli operatori trasformati:

$$\begin{cases} T_\varepsilon^+ X T_\varepsilon = X + I\varepsilon \\ T_\varepsilon^+ P T_\varepsilon = P \end{cases} \quad (8.11)$$

In questo approccio andremo ad usare entrambe le equazioni della 8.11.

$$T_\varepsilon = I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon G$$

Sostituiamo questo termine nella prima equazione:

$$\begin{aligned} \left(I + \frac{i}{\hbar}\varepsilon G\right) X \left(I - \frac{i}{\hbar}\varepsilon G\right) &= X + \frac{i}{\hbar}\varepsilon (GX - XG) + o(\varepsilon^2) = \\ &= X + \frac{i}{\hbar}\varepsilon [G, X] + o(\varepsilon^2) = X + \varepsilon I \end{aligned}$$

Troncando il primo termine all'ordine ε la uguaglianza:

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar}[G, X] &= I \\ [G, X] &= -i\hbar I \\ [X, G] &= i\hbar I \end{aligned}$$

Questo ci dice che il commutatore tra X e G è lo stesso che c'è tra X e P . Posso immaginare di scrivere G quindi come P sommato ad un generico operatore che commuta con X :

$$G = P + f(X)$$

Dobbiamo determinare quindi la forma di questo operatore sostituendo l'espressione trovata per G nella seconda equazione del sistema 8.11.

$$\begin{aligned} \left\{I + \frac{i}{\hbar}\varepsilon [P + f(X)]\right\} P \left\{I - \frac{i}{\hbar}\varepsilon [P + f(X)]\right\} &= P \\ \frac{i}{\hbar}\varepsilon \{[P + f(X)]P - P[P + f(X)]\} + o(\varepsilon^2) &= 0 \end{aligned}$$

Troncando all'ordine ε otteniamo la seguente condizione:

$$\begin{aligned} [P + f(X), P] &= 0 \\ [P, P] + [f(X), P] &= 0 \\ [f(X), P] &= 0 \end{aligned}$$

Poiché P e X non commutano mai se non all'ordine zero, la funzione $f(X)$ deve essere all'ordine zero in X , ossia una costante:

$$f(X) = cI$$

G rimane definita a meno di una costante c , per comodità può essere arbitrariamente⁶ scelta pari a 0.

⁶La costante non introduce nessun termine fastidioso in realtà, poiché nell'espressione di T_ε è moltiplicata per ε , rappresenta, nel caso della traslazione, soltanto un fattore di scala, che possiamo fissare arbitrariamente noi.

Dire che H è simmetrico rispetto alla traslazione infinitesima, nell'approccio passivo, significa verificare che H viene lasciato invariato dalla traslazione:

$$T_\varepsilon^+ H T_\varepsilon = H \quad (8.12)$$

Ma H è funzione delle X e delle P :

$$T_\varepsilon^+ H(X, P) T_\varepsilon = H(X, P)$$

Poiché H è un operatore che possiamo sempre scrivere sotto forma di serie degli operatori che lo formano. Consideriamo un qualunque elemento della serie di H , saranno presenti termini del tipo XP^2X o X^n . Poiché T_ε è unitario possiamo scrivere:

$$T_\varepsilon^+ XP^2XT_\varepsilon = T_\varepsilon^+ XT_\varepsilon T_\varepsilon^+ PT_\varepsilon T_\varepsilon^+ PT_\varepsilon T_\varepsilon^+ XT_\varepsilon$$

Oppure

$$T_\varepsilon^+ X^n T_\varepsilon = \underbrace{T_\varepsilon^+ XT_\varepsilon T_\varepsilon^+ XT_\varepsilon T_\varepsilon^+ \cdots}_{n \text{ volte}}$$

In questo modo scrivendo lo sviluppo in serie di $H(X, P)$ possiamo introdurre tutti i termini all'interno di questi prodotti e scrivere:

$$T_\varepsilon^+ H(X, P) T_\varepsilon = H(T_\varepsilon^+ XT_\varepsilon, T_\varepsilon^+ PT_\varepsilon) = H(X, P)$$

Da cui otteniamo la condizione di simmetria

$$H(X + I\varepsilon, P) = H(X, P)$$

Questa struttura è identica a quella che si presenta in meccanica classica per la traslazione:

$$H(x + \varepsilon, p) = H(x, p)$$

Possiamo ricavare la grandezza conservata dall'equazione 8.12.

$$\begin{aligned} \left(I - \frac{i}{\hbar}\varepsilon P\right) H \left(I + \frac{i}{\hbar}\varepsilon P\right) &= H \\ H + \frac{i}{\hbar}\varepsilon (PH - HP) + o(\varepsilon^2) &= H \end{aligned}$$

Troncando al primo ordine

$$\varepsilon \frac{i}{\hbar} [P, H] = 0$$

Per il teorema di Herenfest

$$\begin{aligned} \langle \dot{P} \rangle &= \left\langle \frac{[P, H]}{i\hbar} \right\rangle \\ \langle \dot{P} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

8.2.2 Variazioni degli operatori sotto trasformazioni canoniche

Abbiamo visto per la meccanica classica come sia possibile trovare la variazione di un osservabile se sottoposto a trasformazione infinitesima (8.5).

$$\delta\omega = \varepsilon\{\omega, g\}_{q,p}$$

È possibile trovare una formula analoga per quel che riguarda gli osservabili in meccanica quantistica.

$$\begin{aligned}\delta\Omega &= T_\varepsilon^+ \Omega T_\varepsilon - \Omega \\ \delta\Omega &= \left(I + \frac{i}{\hbar} \varepsilon G \right) \Omega \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon G \right) - \Omega \\ \delta\Omega &= \Omega + \frac{i}{\hbar} \varepsilon (G\Omega - \Omega G) + o(\varepsilon^2) - \Omega \\ \delta\Omega &= \varepsilon \frac{[\Omega, G]}{i\hbar}\end{aligned}\tag{8.13}$$

Si nota subito la somiglianza di questa relazione con la 8.5, e se a questa vi aggiungiamo le condizioni perché una trasformazione sia canonica:

$$\{x_i, p_j\} = \delta_{ij}$$

Che notiamo immediatamente essere vera anche in meccanica quantistica:

$$\delta X = X + \varepsilon I - X = \varepsilon I$$

Per la 8.13, nel caso della traslazione ($G = P$) troviamo che

$$\begin{aligned}\delta X &= \varepsilon \frac{[X, P]}{i\hbar} = \varepsilon I \\ \frac{[X_i, P_j]}{i\hbar} &= \delta_{ij}\end{aligned}$$

8.3 Trasformazioni finite

Dopo aver ricavato come si comportano gli osservabili quantistici sotto trasformazioni infinitesime, passiamo a parlare di quelle finite. Alcune trasformazioni finite possono essere ottenute con la somma di tante trasformazioni infinitesime, questo è il caso della traslazione, o della rotazione. Altre, come la trasformazione di parità, non hanno una controparte infinitesima.

Occupiamoci prima delle trasformazioni finite ricavabili sommando tante trasformazioni infinitesime, e affrontiamo ancora il caso della traslazione. Possiamo immaginare di applicare l'operatore di trasformazione tante volte:

$$T_\varepsilon^{+N} X T_\varepsilon^N = X + aI$$

Dove a è una grandezza finita non più infinitesima, e ε è pari a

$$\varepsilon = \frac{a}{N}$$

Dunque l'operatore di trasformazione $T(a)$ tale che:

$$T(a)^\dagger X T(a) = X + aI$$

È semplicemente pari a:

$$T(a) = \left(I - \frac{i}{\hbar} \frac{a}{N} P \right)^N$$

Perché questa traslazione diventi realmente continua occorre far tendere ε a 0 e N all'infinito.

$$T(a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(I - \frac{i}{\hbar} \frac{a}{N} P \right)^N$$

Ricordando il limite notevole

$$e^\alpha = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\alpha}{n} \right)^n$$

Otteniamo che

$$T(a) = e^{-\frac{i}{\hbar} a P} \quad (8.14)$$

La 8.14 è l'operatore di traslazione, si nota subito che dipendendo solo da P commuta con se stesso:

$$T(a)T(b) = T(b)T(a)$$

Infatti se si trasla un oggetto prima di una certa grandezza e poi di un'altra o vice versa si ottiene lo stesso risultato. Nella base delle x l'esponente della $T(a)$ appare come:

$$-\frac{i}{\hbar} a \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) = -\frac{d}{dx}$$

$$e^{-a \frac{d}{dx}} \psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-a)^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \psi(x)$$

Ma questo equivale allo sviluppo di Taylor della funzione $\psi(x)$ centrato in x e con un incremento $-a$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-a)^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \psi(x) = \psi(x - a)$$

$$e^{-a \frac{d}{dx}} \psi(x) = \psi(x - a)$$

Da cui ricaviamo nuovamente $T(a)$ nella base delle x :

$$T(a) = e^{-a \frac{d}{dx}}$$

Come si comporta questo operatore quando ci troviamo di fronte ad un problema a più particelle?

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_n | T_\varepsilon | \psi \rangle = \psi(x_1 - \varepsilon, x_2 - \varepsilon, \dots, x_n - \varepsilon)$$

Troviamo il generatore:

$$\langle x_1, \dots, x_n | \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon G \right) | \psi \rangle = \psi(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^n \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \varepsilon$$

$$\frac{i}{\hbar} \varepsilon \langle x_1, \dots, x_n | G | \psi \rangle = \varepsilon \sum_{i=1}^n \frac{\partial \psi}{\partial x_i}$$

È chiaro che l'operatore G deve tirar fuori la somma delle derivate parziali della ψ più un coefficiente che semplifichi $\frac{i}{\hbar}$, non ci vuole molta fantasia per immaginare che

$$G = \sum_{i=1}^n P_i$$

Quindi la trasformazione finita sarà

$$T(a) = e^{-\frac{i}{\hbar} a \sum_i P_i}$$

Prendiamo ora il semplice caso di due particelle. In questo caso la simmetria traslazionale ci consente da sola di risolvere il problema: Infatti se il potenziale è invariante rispetto a traslazione:

$$V(x_1, x_2) = V(x_1 + a, x_2 + a)$$

Basta scegliere $a = -x_1$ per ridurre tutto ad un singolo grado di libertà:

$$V(x_1, x_2) = V(0, x_2 - x_1)$$

Questo processo è esattamente quello che si fa quando si studia il problema dei due corpi, passando nel sistema di riferimento del centro di massa.

8.3.1 Traiettorie trasformate in meccanica quantistica

Abbiamo mostrato come la simmetria dell'hamiltoniana in meccanica classica ci offra l'informazione che il valor medio dell'osservabile generatore è una costante. Vediamo come ricavare l'analogo risultato ottenuto in meccanica classica che la conoscenza di una soluzione delle equazioni di Hamilton implicasse la conoscenza di un'altra soluzione, quella trasformata.

Notiamo prima che

$$\delta H = 0 \implies [H, G] = 0$$

Da cui segue che

$$[H, T_\varepsilon] = 0$$

E poiché la trasformazione finita è ottenuta come successione di trasformazioni infinitesime

$$[H, T_a] = 0$$

Da qui otteniamo che:

$$[U, H] = 0 \quad [H, T_a] = 0 \implies [U, T_a] = 0$$

Vediamo di studiare come si comporta l'evoluzione temporale di uno stato:

$$|\psi_t\rangle = U(t)|\psi_0\rangle$$

Dimostriamo ora, in analogia alla meccanica classica, che anche il trasformato dello stato al tempo t è l'evoluzione temporale del trasformato dello stato al tempo iniziale.

Per farlo applichiamo T_a da entrambe le parti:

$$|\tilde{\psi}_t\rangle = T_a |\psi_t\rangle = T_a U(t) |\psi_0\rangle = U(t) T_a |\psi_0\rangle = U(t) |\tilde{\psi}_0\rangle$$

Quindi se conosco una soluzione per la dinamica di uno stato ho gratuitamente la dinamica del trasformato!

Vediamo ora un esempio molto interessante, consideriamo la seguente trasformazione infinitesima:

$$T_\varepsilon = I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon H$$

In cui il generatore G è proprio l'hamiltoniana. Se si osserva attentamente questo altro non è che il primo ordine dell'evolutore temporale, quindi rappresenta una vera e propria traslazione nel tempo dello stato! Anche in meccanica quantistica l'evoluzione temporale può essere vista come una trasformazione canonica, e questo ha delle particolari conseguenze: Se H è simmetrica rispetto a traslazioni temporali (in altre parole H non dipende esplicitamente dal tempo) Allora.

$$\delta H = 0$$

Il generatore è una costante:

$$\langle \dot{H} \rangle = 0$$

Questa è la legge di conservazione dell'energia di un sistema in meccanica quantistica. Ma questo è in analogia al caso classico in cui se H non dipende esplicitamente dal tempo:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

Allora la derivata totale di H nel tempo è nulla:

$$\frac{dH}{dt} = 0$$

8.3.2 Trasformazione di parità

Vediamo a questo punto un esempio di trasformazione che non ha una controparte infinitesima. La trasformazione di parità è definibile in meccanica classica nel seguente modo:

$$\begin{cases} x \rightarrow -x \\ p \rightarrow -p \end{cases}$$

In meccanica quantistica occorre lavorare direttamente con l'operatore di parità Π finito. Useremo l'approccio attivo:

$$\Pi |x\rangle = |-x\rangle$$

$$\Pi |\psi\rangle = \int dx \Pi |x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int dx |-x\rangle \psi(x)$$

Applichiamo ad entrambi i membri il bra $\langle x|$

$$\langle x|\Pi|\psi\rangle = \int dx \langle x|-x\rangle \psi(x)$$

Sostituiamo $x' = -x$

$$\psi_{\Pi}(x) = \int dx' \langle x|x'\rangle \psi(-x')$$

$$\psi_{\Pi}(x) = \int dx' \delta(x - x') \psi(-x')$$

$$\psi_{\Pi}(x) = \psi(-x) \tag{8.15}$$

Possiamo ripetere lo stesso conto scrivendo tutto in forma operatoriale:

$$\langle x|\Pi|\psi\rangle = \int dx' \langle x|\Pi|x'\rangle x'|\psi\rangle$$

$$\int dx' \langle x|\Pi|x'\rangle \psi(x') = \psi(-x)$$

$$\langle x|\Pi|x'\rangle = \delta(x + x')$$

Data la definizione di parità si nota subito che applicando due volte l'operatore di parità si ottiene l'identità

$$\Pi^2 = I$$

Poiché Π è un operatore unitario:

$$\Pi^\dagger \Pi = I$$

Questo implica che Π è anche hermitiano:

$$\Pi = \Pi^\dagger$$

Possiamo studiare allora il problema dei suoi autovettori, è facile capire che sono gli stati pari e dispari:

$$\Pi |\psi_+\rangle = |\psi_+\rangle \quad \Pi |\psi_-\rangle = -|\psi_-\rangle$$

Ho due classi di autovettori, con autovalori rispettivamente $+1$ e -1 .

Possiamo rapidamente verificare che con questa scelta di Π è soddisfatta anche l'altra condizione:

$$\Pi |p\rangle = |-p\rangle$$

Questa segue direttamente dalla prima, e non è una nuova condizione che va imposta a priori⁷.

$$\langle x|\Pi|p\rangle = (\langle x|\Pi^\dagger) |p\rangle = \langle -x|p\rangle = \langle x|-p\rangle$$

Se l'hamiltoniana è invariante per trasformazione di Parità

$$\Pi H \Pi = H \quad H(X, P) = H(-X, -P)$$

Moltiplico per Π ambo i membri, ricordando che Π^2 è l'identità

$$H \Pi = \Pi H$$

$$[\Pi, H] = 0$$

Questo mi dice che H e Π hanno una base di autovettori in comune. Poiché gli autovettori di Π sono soltanto le funzioni pari o dispari anche gli autostati dell'hamiltoniana dovranno avere questa caratteristica. Ma questo l'abbiamo già verificato in un caso che abbiamo studiato nel dettaglio: l'oscillatore armonico! L'hamiltoniana dell'oscillatore armonico gode della bella proprietà di essere invariante sotto trasformazioni di parità, e infatti i suoi autostati sono solo funzioni pari o dispari. Quindi poiché

$$[\Pi, U] = 0$$

Una volta che ho l'evoluzione temporale di uno stato, ho anche quella del suo ribaltato.

⁷Anche per la traslazione avevamo fatto così, l'unico caso in cui serve imporre tutte e due le condizioni è quando si lavora con l'approccio passivo, direttamente sugli operatori.

8.3.3 Simmetria Time-Reversal

In meccanica classica spesso si dispone di una simmetria dell'Hamiltoniana di tipo Time-reversal, ossia che invertendo lo scorrere del tempo la forma dell'hamiltoniana non cambia. Questo è ottenibile invertendo l'impulso degli oggetti:

$$\begin{cases} \tilde{x} = x \\ \tilde{p} = -p \end{cases}$$

Capire questo concetto è facile, si immagini che Superman, per ragioni a noi sconosciute, dia un forte pugno sulla terra, in modo da invertire la sua velocità. La terra girerà dall'altro verso attorno al sole ripercorrendo esattamente tutte le posizioni che aveva percorso già a tempi precedenti, un po' come se qualcuno stesse guardando un filmato della terra che gira al contrario. Questo perché l'hamiltoniana in questione è simmetrica rispetto a questa trasformazione.

Quando vediamo in televisione un vetro rotto che magicamente torna ad aggiustarsi sulla finestra, non è detto che vi sia dietro un incantesimo di Harry Potter, basta semplicemente che un diavoletto abbia preso tutti gli atomi della scena e abbia invertito il loro impulso.

Possiamo dimostrare questa cosa in modo molto semplice per la meccanica classica, e poi osservare il parallelo quantistico. La traiettoria time-reversa è descritta da queste equazioni:

$$\begin{cases} x_R(t) = x(-t) \\ p_R(t) = -p(-t) \end{cases}$$

Dimostriamo che la traiettoria time-reversal soddisfa la legge di Newton:

$$F(x_R(t)) = m \frac{d^2 x_R}{dt^2} = m \frac{d^2 x(-t)}{dt^2} = m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = F(x(t))$$

Poiché $x(t)$ soddisfa l'equazione di Newton per ipotesi anche $x_R(t)$ deve soddisfarla.

In meccanica quantistica si può notare che la trasformazione che capovolge l'impulso lasciando invariata la posizione è il complesso coniugato. Questo può essere facilmente mostrato nella base delle x , dove l'operatore X è reale (e non viene modificato dall'operazione del complesso coniugato) mentre P è puramente immaginario, e viene mandato nel suo opposto dall'operazione di coniugazione.

Ora vediamo le condizioni per la simmetria time-reversal, compiamo prima una trasformazione mandando lo stato iniziale nell'evoluto temporale, poi trasformiamo con il complesso coniugato e rispediamo lo stato indietro con una nuova evoluzione temporale. La condizione per cui ritroviamo lo stato iniziale equivale alla condizione di simmetria:

$$\psi_0(x) \xrightarrow{e.v.} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \psi_0(x) \xrightarrow{c.c.} e^{\frac{i}{\hbar} H^* t} \psi_0^*(x)$$

Ora facciamo evolvere di nuovo questo stato:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} e^{\frac{i}{\hbar}H^*t} \psi_0^*(x)$$

Se, e solo se, H è reale

$$\psi_0(x) \rightarrow \psi_0^*(x)$$

La condizione di simmetria si riduce a richiedere che H sia funzione reale. Poiché H è funzione delle X e delle P , le X sono già reali, le P sono immaginarie pure, l'unico modo perché H sia reale corrisponde a richiedere che non siano presenti potenze dispari di P nell'hamiltoniana.

Un esempio in cui ci sono questi termini dispari di P nell'hamiltoniana sono i campi magnetici, la cui forza di Lorentz dipende linearmente dalla velocità.

Questo non vuol dire che l'elettrodinamica non ha l'importantissima caratteristica di essere time-reversal, ma semplicemente che questa simmetria è persa nel momento in cui si vanno a trattare i campi magnetici come campi esterni, non interagenti con le particelle. Ricordiamo ad esempio nel caso di campi magnetici generati da correnti, la condizione di time reversal consiste nel far scorrere la corrente al contrario, e quindi il verso del campo magnetico viene ribaltato ripristinando la simmetria.

Capitolo 9

Momento angolare

Abbiamo parlato nel precedente capitolo di come possono semplificare la risoluzione dei problemi in meccanica quantistica la conoscenza di alcune simmetrie, e studiato nel dettaglio quali conseguenze comportano le simmetrie traslazionali, di parità, e di time-reversal.

In questo capitolo, che potrebbe essere considerato un'appendice del precedente se non fosse per l'estrema importanza che rivestono gli argomenti trattati nella meccanica quantistica, discuteremo di un'altra simmetria molto importante, la simmetria per rotazione.

9.1 Rotazioni in due dimensioni

Abbiamo già visto come si ottengono le rotazioni in meccanica classica:

$$\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Questa matrice forma il gruppo delle rotazioni in due dimensioni. La controparte infinitesima è banalmente data dal sistema:

$$\begin{cases} \tilde{x} = x - \varepsilon y \\ \tilde{y} = \varepsilon x - y \end{cases}$$

Come possiamo scrivere questa trasformazione in meccanica quantistica? Sfruttando i valori medi degli operatori:

$$\langle \psi_R | X | \psi_R \rangle = \cos \theta \langle \psi | X | \psi \rangle - \sin \theta \langle \psi | Y | \psi \rangle$$

$$\langle \psi_R | Y | \psi_R \rangle = \sin \theta \langle \psi | X | \psi \rangle + \cos \theta \langle \psi | Y | \psi \rangle$$

Chiamando con $U_R(\theta)$ l'operatore della rotazione di un angolo θ si ottiene:

$$U_R(\theta) |x, y\rangle = |x \cos \theta - y \sin \theta, x \sin \theta + y \cos \theta\rangle$$

Per caratterizzare questa trasformazione passiamo prima a definire la trasformazione infinitesima:

$$U_R = I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z$$

Dove abbiamo chiamato con L_z il generatore della trasformazione, andremo ora a scoprire che significato ha.

$$U_R |x, y\rangle = |x - \varepsilon y, \varepsilon x + y\rangle$$

Procediamo come abbiamo fatto per l'operatore di traslazione trovare un'espressione a L_z

$$\langle x, y | \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) | \psi \rangle = \iint dx' dy' \langle x, y | \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) | x', y' \rangle \langle x', y' | \psi \rangle$$

$$\langle x, y | \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) | \psi \rangle = \iint dx' dy' \langle x, y | x' - \varepsilon y', \varepsilon x' + y' \rangle \psi(x', y')$$

Facciamo un cambiamento di coordinate

$$x'' = x' - \varepsilon y' \quad y'' = \varepsilon x' + y'$$

Invertiamolo (moltiplico la seconda per ε e la sommo alla prima, troncando al primo ordine):

$$x' = x'' + \varepsilon y''$$

Moltiplico la prima per ε e la sottraggo alla seconda troncando al primo ordine:

$$y' = y'' - \varepsilon x''$$

Sostituisco dentro l'integrale:

$$\langle x, y | U_R | \psi \rangle = \iint dx'' dy'' \langle x, y | x'', y'' \rangle \psi(x'' + \varepsilon y'', y'' - \varepsilon x'')$$

$$\langle x, y | U_R | \psi \rangle = \iint dx'' dy'' \delta(x, x'') \delta(y, y'') \psi(x'' + \varepsilon y'', y'' - \varepsilon x'')$$

$$\langle x, y | U_R | \psi \rangle = \psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x)$$

Ricordando il procedimento già fatto per la traslazione e per la parità il nucleo integrale di U_R nella base delle x è quel funzionale che mi tira fuori dall'integrale doppio la funzione $\psi(x, y)$ ruotata di angolo $-\varepsilon$. Per trovarla sviluppiamo la ψ in serie di Taylor, troncando al primo ordine:

$$\psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x) = \psi(x, y) + \varepsilon y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \varepsilon x \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

$$\langle x, y | \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) | \psi \rangle = \psi(x, y) + \varepsilon y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \varepsilon x \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

$$\psi(x, y) - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \langle x, y | L_z | \psi \rangle = \psi(x, y) + \varepsilon y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \varepsilon x \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

Da cui ricaviamo l'espressione di L_z :

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Che possiamo scrivere in forma operatoriale:

$$L_z = XP_y - YP_x$$

Questo è proprio l'operatore di **momento angolare** che avevamo incontrato anche in meccanica classica, quando avevamo brevemente accennato alle rotazioni (nell'equazione 8.4).

Abbiamo ricavato questo operatore mettendo in atto l'approccio attivo, vediamo per esercizio cosa sarebbe venuto fuori usando invece l'approccio passivo.

$$\begin{cases} U_R^+ X U_R = X - \varepsilon Y \\ U_R^+ Y U_R = \varepsilon X + Y \end{cases}$$

Lavoriamo sulla prima equazione:

$$\left(I + \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) X \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) = X - \varepsilon Y$$

$$X + \frac{i}{\hbar} \varepsilon (L_z X - X L_z) + o(\varepsilon^2) = X - \varepsilon Y$$

$$[L_z, X] = i\hbar Y$$

$$[X, L_z] = -i\hbar Y$$

Adoperando sull'altra equazione si ottiene

$$[Y, L_z] = i\hbar X$$

Per trovare le altre dipendenze occorre sapere che anche i due impulsi subiscono la stessa rotazione:

$$\begin{cases} U_R^+ P_x U_R = P_x - \varepsilon P_y \\ U_R^+ P_y U_R = \varepsilon P_x + P_y \end{cases}$$

Che portano in modo del tutto analogo alle altre equazioni:

$$[P_x, L_z] = -i\hbar P_y$$

$$[P_y, L_z] = i\hbar P_x$$

Con queste quattro equazioni sui commutatori è facile convincerci che quanto trovato per L_z nel caso attivo è valido anche nell'approccio passivo.

Questo ci dice che anche in meccanica quantistica, l'invarianza per rotazioni dell'hamiltoniana implica la conservazione del momento angolare!

Una volta determinato U_R per rotazioni infinitesime possiamo far lo stesso discorso fatto per le traslazioni, e ottenere l'espressione per $U_R(\theta)$ per un angolo di dimensioni finite.

$$U_R(\theta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(I - \frac{i}{\hbar} \frac{\theta}{N} L_z \right)^N = e^{-\frac{i}{\hbar} L_z \theta}$$

Possiamo verificare che questo corrisponde realmente ad una rotazione passando in coordinate polari:

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\begin{cases} x = \rho \cos \theta & \rho = \sqrt{x^2 + y^2} \\ y = \rho \sin \theta & \theta = \arctan \frac{y}{x} \end{cases}$$

Per capire come si trasformano le derivate facciamo le derivate delle funzioni composte:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial y}$$

Le derivate che compaiono sono molto facili:

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} = -\rho \sin \theta \quad \frac{\partial y}{\partial \theta} = \rho \cos \theta$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = -\rho \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} + \rho \cos \theta \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y}$$

Sostituendo dentro L_z otteniamo l'espressione di L_z in coordinate polari:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$$

E quindi l'espressione della rotazione in coordinate polari diventa:

$$U_R(\theta_0) = e^{-\theta_0 \frac{\partial}{\partial \theta}}$$

Che è proprio come quella della traslazione! La rotazione corrisponde in fatti ad una traslazione sull'angolo θ in coordinate polari.

9.2 Simmetria rotazionale

Se l'hamiltoniana è simmetrica rispetto alla rotazione, questo implica che H commuta con il generatore della simmetria, e che quindi hanno una base in comune di autovettori. Posso provare a cercare le caratteristiche degli autovalori dell'hamiltoniana studiando set di indici che mi da la simmetria.

Questo può essere fatto risolvendo il problema agli autovalori di L_z

$$L_z |\Theta\rangle = l_z |\Theta\rangle$$

Per trovare gli autostati è più facile farlo in coordinate polari, dove L_z ha un espressione molto semplice:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \tilde{\psi}_\Theta(\rho, \theta) = l_z \tilde{\psi}_\Theta(\rho, \theta)$$

Questa è un equazione differenziale nella sola variabile θ . È chiaro quindi che qualsiasi dipendenza da ρ della soluzione sarà inclusa nella costante moltiplicativa, e la soluzione sarà un semplice esponenziale:

$$\tilde{\psi}_\Theta(\rho, \theta) = R(\rho)e^{\alpha\theta}$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione differenziale otteniamo:

$$-i\hbar\alpha e^{\alpha\theta} = l_z e^{\alpha\theta}$$

Da cui otteniamo il valore di α

$$\alpha = \frac{i}{\hbar} l_z$$

$$\tilde{\psi}_\Theta(\rho, \theta) = R(\rho)e^{\frac{i}{\hbar} l_z \theta}$$

La funzione $R(\rho)$ deve ovviamente rispettare la condizione di normalizzazione:

$$\int_0^\infty d\rho \rho |R(\rho)|^2 < \infty$$

E inoltre il coefficiente l_z deve essere un numero reale, poiché è autovettore di L_z , che essendo generatore di una trasformazione canonica, è hermitiano.

Imponiamo su L_z la condizione di hermitianità

$$\langle \psi_1 | L_z | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | L_z | \psi_1 \rangle^*$$

Sviluppando le due funzioni in coordinate polari otteniamo:

$$\int_0^\infty d\rho \rho \int_0^{2\pi} d\theta \psi_1^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_2 \right) = \left[\int_0^\infty d\rho \rho \int_0^{2\pi} d\theta \psi_2^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_1 \right) \right]^*$$

Sviluppiamo la seconda parte, applichiamo il complesso coniugato:

$$\int_0^\infty d\rho \rho \int_0^{2\pi} d\theta \psi_2 i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_1^*$$

Integro per parti

$$i\hbar \int d\rho \rho \left[\psi_1^* \psi_2 /_0^{2\pi} - \int d\theta \psi_1^* \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_2 \right]$$

Mettendo assieme:

$$-i\hbar \int_0^\infty d\rho \rho \int_0^{2\pi} d\theta \psi_1^* \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_2 = i\hbar \int_0^\infty d\rho \rho \left[\psi_1^* \psi_2 /_0^{2\pi} - \int_0^{2\pi} d\theta \psi_1^* \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_2 \right]$$

Da cui resta solo:

$$i\hbar \int_0^\infty d\rho \rho [\psi_1^*(\rho, 2\pi) \psi_2(\rho, 2\pi) - \psi_1^*(\rho, 0) \psi_2(\rho, 0)] = 0$$

Questo implica che:

$$[\psi_1^*(\rho, 2\pi) \psi_2(\rho, 2\pi) - \psi_1^*(\rho, 0) \psi_2(\rho, 0)] = 0$$

Questa condizione deve essere soddisfatta indipendentemente dalle funzioni d'onda ψ_1 e ψ_2 poiché è la condizione di hermitianità di L_z (che è del tutto generale). Questa condizione è verificata se le funzioni d'onda rispettano la condizione al contorno:

$$\psi(\rho, 0) = \psi(\rho, 2\pi)$$

Se adesso imponiamo questa condizione agli autostati di L_z troviamo la condizione che deve essere soddisfatta dagli autovalori:

$$\begin{aligned} \psi(\rho, 0) = R(\rho) e^{\frac{i}{\hbar} l_z \cdot 0} = \psi(\rho, 2\pi) = R(\rho) e^{\frac{i}{\hbar} l_z \cdot 2\pi} \\ e^{\frac{i}{\hbar} l_z 2\pi} = 1 \end{aligned}$$

Ciò la grandezza

$$\frac{l_z}{\hbar} = m \in \mathbb{Z} \tag{9.1}$$

deve essere per forza un numero intero! Da cui otteniamo una condizione di discretizzazione del momento angolare!

$$l_z = m\hbar$$

Con questo nuovo numero quantico m (chiamato numero quantico **magnetico**) posso riscrivere gli autostati di L_z

$$\psi_m(\rho, \theta) = R(\rho) e^{im\theta}$$

Come si vede il problema di risolvere l'hamiltoniana si è ridotto, dal cercare una soluzione in due dimensioni, a cercare la sola soluzione in ρ poiché la dipendenza da θ della soluzione ci viene data dalla simmetria rotazionale del problema. Per questioni di praticità legate alla normalizzazione delle autofunzioni di L_z si sceglie di esplicitare un fattore costante:

$$\psi_m(\rho, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R(\rho) e^{im\theta} \quad (9.2)$$

In particolare possiamo definire le funzioni ortonormalizzate:

$$\Phi_m(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta}$$

Che consentono facilmente di scoprire quali sono le probabilità che una misura di L_z diano un certo risultato di l_z infatti dato uno stato $\psi(\rho, \theta)$ possiamo ignorare la dipendenza da ρ (che è degenera per L_z), e studiare solo in che modo la dipendenza da θ di ψ può essere scritta in termini delle funzioni $\Phi_m(\theta)$. Il modulo quadro dei coefficienti davanti alla m -esima funzione Φ_m ci danno le probabilità che una misura di l_z restituisca un valore pari a $m\hbar$.

9.2.1 Soluzione radiale

Abbiamo trovato la soluzione ai problemi per quel che riguarda una dipendenza dall'angolo θ , rimane da studiare la degenerazione che abbiamo sulla parte radiale. Per farlo dobbiamo passare a studiare un operatore che commuta con L_z che ci offre una base non degenera in ρ . Questo operatore è l'hamiltoniana stessa, dal momento che

$$[H, L_z] = 0$$

Scriviamo l'hamiltoniana in coordinate polari, per far questo bisogna capire come trasformare la parte cinetica in coordinate polari¹:

$$\frac{P^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

Per passare in coordinate polari sono necessari un po' di macchinosi calcoli, che alla fine portano alla seguente espressione²:

$$\frac{P^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (9.3)$$

¹Con μ abbiamo indicato la massa, poiché m è stato già usato per il momento magnetico.

²Nella sezione che incontrerete tra poco, nominata **I calcoli tediosi**, troverete l'intero svolgimento e spiegazione di questo passaggio.

Avendo scritto in questa forma l'energia cinetica possiamo scrivere il problema agli autovettori per H :

$$H |\psi_m\rangle = E |\psi_m\rangle$$

Dove le funzioni ψ_m sono scelte tra le soluzioni degli autovettori di L_z

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi_{E,m} + V(\rho) \psi_{E,m} = E \psi_{E,m}$$

Sostituiamo a $\psi_{E,m}$ l'espressione 9.2.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m^2}{\rho^2} \right) + V(\rho) \right] R_E(\rho) = E R_E(\rho)$$

E la soluzione finale degli autostati è data dal prodotto tra le funzioni:

$$\psi_{E,m}(\rho, \theta) = R_E(\rho) \Phi_m(\theta)$$

I calcoli tediosi

Apriamo una piccola parentesi per i più curiosi e ricaviamo esplicitamente l'equazione di Schroedinger scritta in coordinate polari (9.3).

Per farlo dobbiamo scrivere le espressioni in coordinate polari delle derivate seconde delle coordinate cartesiane, in particolare il termine:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

Per raggiungere questo obiettivo scriviamo il cambiamento di coordinate:

$$\begin{cases} x = \rho \cos \theta \\ y = \rho \sin \theta \end{cases}$$

E scriviamo le derivate di ρ e θ :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} = \frac{\partial x}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial y}$$

Che eseguendo le corrette derivate diventano:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial \rho} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} = -\rho \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} + \rho \cos \theta \frac{\partial}{\partial y} \end{cases}$$

A questo punto basta invertire il sistema per ottenere le espressioni delle derivate parziali di x e y :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\sin \theta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\cos \theta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \rho} \end{cases}$$

Per trovare le derivate seconde basta applicare due volte la stessa derivata:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} = \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\sin \theta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\sin \theta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \cos \theta \sin \theta \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\sin \theta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\sin \theta}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Sviluppando tutte le derivate di prodotti si arriva al risultato:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\sin 2\theta}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin 2\theta}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial \theta} + \frac{\sin^2 \theta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\sin^2 \theta}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Lo stesso calcolo può essere ripetuto nello stesso noioso modo per $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$, e conduce al risultato:

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \sin^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{\sin 2\theta}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin 2\theta}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\sin^2 \theta}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Sommando questi due termini per fortuna arriva la partie più simpatica del conto, quando tutto si semplifica!

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Che è proprio il risultato che volevamo dimostrare.

9.3 Momento angolare in tre dimensioni

Abbiamo analizzato fino ad ora le rotazioni attorno ad un singolo asse. È chiaro che questo non è il caso più generico possibile, ma che esistono anche le rotazioni attorno agli altri assi. Introduciamo quindi i generatori delle rotazioni attorno agli assi x e y :

$$L_x = YP_z - ZP_y$$

$$L_y = ZP_x - XP_z$$

$$L_z = XP_y - YP_x$$

Ricordando come commutano tra loro gli operatori di posizione e impulso possiamo ricavare le commutazioni tra gli operatori di momento angolare:

$$[L_x, L_y] = [Y P_z - Z P_y, Z P_x - X P_z] = [Y P_z, Z P_x] - [Y P_z, X P_z] - [Z P_y, Z P_x] + [Z P_y, X P_z]$$

Ora semplifichiamo tutti i commutatori in cui non compaiono le variabili coniugate (le uniche che non commutano):

$$[L_x, L_y] = [Y P_z, Z P_x] + [Z P_y, X P_z]$$

Sviluppiamo queste parentesi:

$$[L_x, L_y] = Y [P_z, Z P_x] + [Y, Z P_x] P_z + Z [P_y, X P_z] + [Z, X P_z] P_y$$

Ripetiamo la stessa semplificazione di prima, togliendo i termini in cui P_z e Z non sono entrambi all'interno del commutatore

$$[L_x, L_y] = Y [P_z, Z P_x] + [Z, X P_z] P_y$$

$$[L_x, L_y] = Y Z [P_z, P_x] + Y [P_z, Z] P_x + X [Z, P_z] P_y + [Z, X] P_z P_y$$

$$[L_x, L_y] = -Y [Z, P_z] P_x + X [Z, P_z] P_y$$

$$[L_x, L_y] = i\hbar (X P_y - Y P_x)$$

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

Questa noiosa dimostrazione può essere ripetuta anche per tutti gli altri commutatori, e conduce al risultato:

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

Queste tre relazioni possono essere scritte nella compatta forma:

$$\left(\vec{L} \wedge \vec{L} \right)_i = i\hbar \vec{L}_i$$

Dove con \vec{L} abbiamo inteso un *vettore* che ha per componenti gli operatori L_x , L_y e L_z , è immediato verificare che la componente i -esima del prodotto vettoriale altro non è che l'espressione di un commutatore. Notiamo subito come, a differenza dei vettori che siamo abituati a studiare in geometria, non è detto che $\vec{v} \wedge \vec{v} = 0 \forall v$. In questo caso infatti il prodotto vettoriale di \vec{L} con se stesso è non nullo. Questa caratteristica viene dal fatto che le componenti di \vec{L} non commutano tra loro.

È possibile scrivere queste relazioni anche in un altro modo:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} L_k \quad (9.4)$$

Dove ε_{ijk} è un tensore a tre indici che ha le seguenti proprietà:

Definizione 9.1 (Tensore ε) Definiamo il tensore a tre indici $\varepsilon_{i,j,k}$ in modo che soddisfi le seguenti proprietà:

- Il segno del tensore cambia quando vengono scambiati due indici.
- (Tutti i termini che hanno indici uguali sono nulli³)
- $\varepsilon_{123} = 1$

Bastano queste tre semplici regole per ricavare tutte le componenti del nostro tensore. Con questo utile oggetto si può anche scrivere facilmente il prodotto vettoriale:

$$\left(\vec{a} \wedge \vec{b}\right)_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} a_j b_k$$

Avendo definito il vettore del momento angolare, come il vettore di operatori, possiamo pensare di definire il suo modulo, che sarà un vero e proprio osservabile:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

Si può dimostrare che L^2 commuta con tutti e tre i suoi operatori:

$$[L^2, L_i] = 0 \quad i = 1, 2, 3$$

Dimostriamo questa relazione, usando la convenzione che i sia ripetuto (Se scrivo $i = 4$, $L_4 = L_1$)

$$[L^2, L_i] = [L_i^2, L_i] + [L_{i+1}^2, L_i] + [L_{i+2}^2, L_i]$$

$$[L^2, L_i] = L_{i+1}[L_{i+1}, L_i] + [L_{i+1}, L_i]L_{i+1} + L_{i+2}[L_{i+2}, L_i] + [L_{i+2}, L_i]L_{i+2}$$

Sfruttiamo la relazione 9.4 per sviluppare i commutatori:

$$[L^2, L_i] = L_{i+1}\varepsilon_{i+1,i,i+2}L_{i+2} + \varepsilon_{i+1,i,i+2}L_{i+2}L_{i+1} + L_{i+2}\varepsilon_{i+2,i,i+1}L_{i+1} + \varepsilon_{i+2,i,i+1}L_{i+1}L_{i+2}$$

$$[L^2, L_i] = L_{i+1}L_{i+2}(\varepsilon_{i+1,i,i+2} + \varepsilon_{i+2,i,i+1}) + L_{i+2}L_{i+1}(\varepsilon_{i+2,i,i+1} + \varepsilon_{i+1,i,i+2})$$

Ma i termini tra parentesi sono entrambi nulli, poiché i due ε differiscono per una singola permutazione degli indici, e hanno quindi segno opposto!

$$[L^2, L_i] = 0$$

Possiamo scrivere l'operatore di rotazione attorno ad un singolo asse, ad esempio la rotazione attorno all'asse delle x sarà:

$$U_R(\theta_x) = e^{-\frac{i}{\hbar}\theta_x L_x}$$

³È una diretta conseguenza della prima proprietà, poiché se scambiamo due indici uguali otteniamo la stessa componente del tensore, che se cambiato di segno deve essere uguale a se stesso, e l'unico numero che soddisfa questa proprietà è 0.

Ma come si scriverà la rotazione attorno ad un asse generico? Possiamo definire il vettore dell'asse di rotazione:

$$\vec{\theta} = \theta \hat{\theta}$$

Dove $\hat{\theta}$ è il versore dell'asse, θ è l'ampiezza della rotazione che vogliamo compiere attorno a $\hat{\theta}$. Possiamo scrivere questo vettore anche in funzione delle rotazioni attorno agli assi delle x , y e z :

$$\vec{\theta} = \theta_x \hat{i} + \theta_y \hat{j} + \theta_z \hat{k}$$

Posso rappresentare il generatore delle rotazioni, L_θ , come la proiezione del vettore \vec{L} sull'asse di rotazione:

$$L_\theta = \hat{\theta} \cdot \vec{L}$$

Con questa definizione possiamo scrivere la rotazione attorno al generico asse in questo modo:

$$U_R(\vec{\theta}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{L}}$$

Questo operatore tuttavia non è affatto banale, come poteva esserlo quello sul singolo asse, infatti purtroppo le componenti di \vec{L} non commutano tra loro:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\theta_x L_x + \theta_y L_y + \theta_z L_z)} \neq \prod_{\alpha=1}^3 e^{-\frac{i}{\hbar} \theta_\alpha L_\alpha}$$

9.4 Simmetria sferica

Ci avviciniamo sempre di più al cuore del problema, la trattazione delle simmetrie sferiche. La loro importanza sarà chiara al lettore, tutti i sistemi più semplici, e anche più interessanti, sono dotati di simmetria sferica, compreso l'atomo di Idrogeno. Questa ultima trattazione è ciò che ci separa dal poter finalmente mettere le mani su un esempio concreto nella meccanica quantistica. E allora armiamoci di coraggio e iniziamo la nostra galoppata sulla simmetria sferica!

La simmetria sferica implica che l'hamiltoniana è simmetrica rispetto alla rotazione di un qualunque asse del riferimento. Ovvero il commutatore tra l'hamiltoniana e il generatore di tale rotazione è nullo. Poiché questo vale per tutte le rotazioni:

$$[H, L_i] = 0 \quad i = 1, 2, 3$$

In altre parole, hamiltoniana non può essere funzione di θ e φ , ma solo del raggio. Ci troviamo in presenza di un potenziale radiale.

$$V(r, \theta, \varphi) = V(r)$$

Poiché abbiamo mostrato che anche $[L^2, L_i] = 0$ gli operatori H , L^2 e uno degli L_i formano un set completo di indici. Notate bene che possiamo usare solo uno degli L_i , poiché loro, purtroppo, non commutano. Scegliamo per convenzione L_z . Concentriamoci per ora solo sulla parte angolare della soluzione:

$$L_z \quad L^2$$

E cerchiamo una base di autostati comune ad entrambi. Usiamo per gli autovettori il seguente simbolismo:

$$|\alpha, \beta\rangle$$

E scriviamo il problema degli autovettori:

$$L^2 |\alpha, \beta\rangle = \alpha |\alpha, \beta\rangle$$

$$L_z |\alpha, \beta\rangle = \beta |\alpha, \beta\rangle$$

Per risolvere il problema useremo un approccio molto simile a quello usato per l'oscillatore armonico. Non ci metteremo in una base, dove i conti potrebbero diventare troppo complicati, opteremo invece per un approccio algebrico.

Definiamo gli operatori

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y$$

Che svolgeranno un ruolo simile agli operatori a_{\pm} di creazione e distruzione dell'oscillatore armonico. Essi banalmente commutano con L^2 (poiché sia L_x che L_y commutano con L^2):

$$[L^2, L_{\pm}] = 0$$

Calcoliamo il loro commutatore con L_z

$$[L_z, L_{\pm}] = [L_z, L_x \pm iL_y] = [L_z, L_x] \pm i[L_z, L_y]$$

$$[L_z, L_{\pm}] = i\hbar L_y \pm i(-i\hbar L_x)$$

$$[L_z, L_{\pm}] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm\hbar(L_x i \pm L_y)$$

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm\hbar L_{\pm}$$

Con questa algebra vediamo che succede se applichiamo L_{\pm} ad un autostato:

$$L_z [L_+ |\alpha, \beta\rangle] = L_+ [L_z |\alpha, \beta\rangle] + \hbar L_+ |\alpha, \beta\rangle$$

$$L_z [L_+ |\alpha, \beta\rangle] = L_+ [\beta |\alpha, \beta\rangle] + \hbar L_+ |\alpha, \beta\rangle$$

$$L_z [L_+ |\alpha, \beta\rangle] = (\beta + \hbar) L_+ |\alpha, \beta\rangle$$

Quindi anche $L_+ |\alpha, \beta\rangle$ è autovettore di L_z con autovalore pari a $\beta + \hbar$.

$$L_+ |\alpha, \beta\rangle = C_+(\alpha, \beta) |\alpha, \beta + \hbar\rangle$$

Non sarete sorpresi di leggere che anche L_- ha la stessa proprietà di L_+ con la piccola differenza che:

$$L_- |\alpha, \beta\rangle = C_-(\alpha, \beta) |\alpha, \beta - \hbar\rangle$$

Verifichiamo anche esplicitamente che L_\pm non modifica gli autovettori di L^2 (anche se è banale conseguenza del fatto che commutano, e quindi hanno una base di autovettori in comune):

$$L^2 L_\pm |\alpha, \beta\rangle = L_\pm L^2 |\alpha, \beta\rangle = \alpha L_\pm |\alpha, \beta\rangle$$

Gli autovettori del sistema sono dunque della forma

$$|\alpha, \beta + k\hbar\rangle \quad \text{con } k \in \mathbb{Z}$$

Quali sono i massimi e minimi valori che k può assumere? Ricordiamo che per l'oscillatore armonico avevamo trovato un minimo autovalore possibile, dettato dal fatto che l'operatore a^+a era definito positivo. Possiamo anche qui fare una scelta simile, definiamo un nuovo operatore:

$$L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$$

Che è banalmente definito positivo, infatti L_x e L_y sono hermitiani, hanno solo autovalori reali, L_x^2 e L_y^2 hanno per autovalori dei quadrati, e quindi tutti autovalori positivi.

$$(L^2 - L_z^2) |\alpha, \beta\rangle = (\alpha - \beta^2) |\alpha, \beta\rangle$$

Poiché il nostro operatore è definito positivo, anche il suo autovalore dovrà esserlo:

$$\alpha - \beta^2 \geq 0$$

Esiste quindi un massimo e un minimo valore per l'autovalore di L_z . Per questo scriviamo questi autovalori nella forma:

$$\beta_{max} - k\hbar \quad k = 0, 1, 2, \dots, k_{max}$$

Quando abbiamo raggiunto il minimo autovalore, un successivo abbassamento dato dall'applicazione di L_- deve per forza originare il vettore nullo, allo stesso modo se applico L_+ all'autovettore con autovalore maggiore.

$$L_+ |\alpha, \beta_{max}\rangle = |0\rangle$$

$$L_- L_+ |\alpha, \beta_{max}\rangle = |0\rangle \tag{9.5}$$

Ma vediamo cosa è L_-L_+

$$\begin{aligned}L_- &= L_x - iL_y & L_+ &= L_x + iL_y \\L_-L_+ &= L_x^2 + L_y^2 + i[L_x, L_y] \\L_-L_+ &= L^2 - L_z^2 - \hbar L_z\end{aligned}$$

Sfruttiamo ora la 9.5:

$$\begin{aligned}\langle \alpha, \beta_{max} | L_+ L_- | \alpha, \beta_{max} \rangle &= 0 \\ \langle \alpha, \beta_{max} | L^2 - L_z^2 - \hbar L_z | \alpha, \beta_{max} \rangle &= 0\end{aligned}$$

Poiché tutti gli operatori che compaiono commutano tra loro e lo stato $|\alpha, \beta_{max}\rangle$ è un loro autostato questa espressione si traduce semplicemente in:

$$\begin{aligned}\alpha - \beta_{max}^2 - \hbar \beta_{max} &= 0 \\ \alpha &= \beta_{max} (\beta_{max} + \hbar)\end{aligned}$$

Ma questo ci sta dicendo che il modulo quadro del momento angolare (α) non può mai essere pari al quadrato della componente in z (β^2), ma sempre leggermente maggiore! In pratica questo risultato ci sta dicendo che il momento angolare non può mai essere completamente diretto lungo uno degli assi principali, ma deve per forza esserci almeno una piccola componente di rotazione negli altri assi. Questa condizione è diretta conseguenza del principio di indeterminazione di Heisenberg, poiché se non fosse così con una misura di L_z e L^2 (che sono compatibili) potrei conoscere direttamente anche L_x e L_y con indeterminazione nulla.

Ripetiamo lo stesso ragionamento scambiando L_- e L_+ :

$$\begin{aligned}L_- | \alpha, \beta_{min} \rangle &= |0\rangle \\ L_+ L_- | \alpha, \beta_{min} \rangle &= |0\rangle \\ L_- L_+ &= L^2 - L_z^2 + \hbar L_z \\ \langle \alpha, \beta_{min} | L^2 - L_z^2 + \hbar L_z | \alpha, \beta_{min} \rangle &= 0 \\ \alpha - \beta_{min}^2 + \hbar \beta_{min} &= 0 \\ \alpha &= \beta_{min} (\beta_{min} - \hbar)\end{aligned}$$

Uguagliamo le due espressioni trovate:

$$\beta_{max} (\beta_{max} + \hbar) = \beta_{min} (\beta_{min} - \hbar)$$

Da cui otteniamo che

$$\beta_{min} = -\beta_{max}$$

Questa condizione di simmetria impone quindi che

$$\beta_{max} - \beta_{min} = 2\beta_{max} = k_{max}\hbar$$

Da cui otteniamo che:

$$\beta_{max} = \frac{k_{max}}{2}\hbar$$

analogamente

$$\alpha = \frac{k}{2} \left(\frac{k}{2} + 1 \right) \hbar^2$$

Da questa relazione si deduce che i valori del momento angolare possono anche essere decimali.

Attenzione, nella vostra testa dovrebbe essere suonato un campanellino di allarme, abbiamo dimostrato giusto nella sezione precedente, all'equazione 9.1, che i valori del momento magnetico devono essere interi! C'è un'apparente contraddizione con quanto abbiamo ricavato in questo caso.

In questa analisi in realtà abbiamo fatto molte meno ipotesi rispetto alla precedente, infatti non abbiamo scritto esplicitamente le espressioni analitiche di L_z e L^2 , ma lavorato con grandezze algebriche. Il risultato trovato è quindi molto più generale rispetto a quello trovato nell'equazione 9.1. In particolare la possibilità di avere dei momenti angolari totali non interi si ha quando lo stato del sistema non è una semplice funzione d'onda scalare, ma ha una forma più complessa.

Possiamo immaginare di avere stati che sono dei veri e propri *vettori* di funzioni d'onda.

$$\vec{\psi}(x, y) = \begin{pmatrix} \psi_x(x, y) \\ \psi_y(x, y) \end{pmatrix}$$

Se dobbiamo ruotare uno stato di questo genere non bisogna soltanto ruotare l'argomento, ma anche la stessa funzione:

$$\vec{\psi}(x, y) \rightarrow \vec{\psi}'(x, y) = \begin{pmatrix} \psi'_x(x, y) \\ \psi'_y(x, y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_x(x + \varepsilon y, -\varepsilon x + y) - \varepsilon \psi_y(x + \varepsilon y, -\varepsilon x + y) \\ \varepsilon \psi_x(x + \varepsilon y, -\varepsilon x + y) + \psi_y(x + \varepsilon y, -\varepsilon x + y) \end{pmatrix} \quad (9.6)$$

Come si vede lo stato riceve una doppia rotazione, una sugli argomenti, che è quella generata dal nostro L_z , e un'altra rotazione sugli stati. Possiamo mostrare graficamente questo risultato in Figura 9.1.

Si può ricavare esplicitamente questa trasformazione:

$$\begin{pmatrix} \psi'_x \\ \psi'_y \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \begin{pmatrix} L_z & 0 \\ 0 & L_z \end{pmatrix} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar \\ i\hbar & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_x \\ \psi_y \end{pmatrix} \quad (9.7)$$

Quindi è come se la rotazione completa fosse composta da due trasformazioni infinitesime. La prima è palesemente L_z applicato alle due componenti dei vettori, la seconda è qualcosa di nuovo, che mescola tra loro le componenti dei vettori. Chiamiamo questo generatore S_z , lo **spin**. Così il

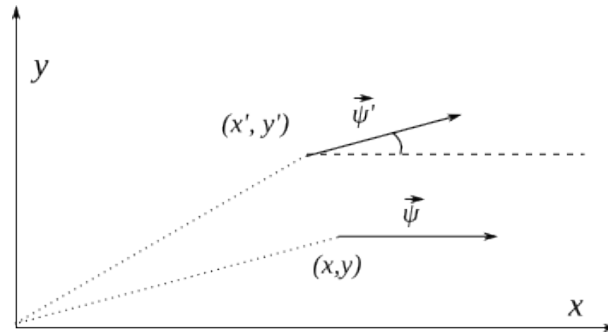


Figura 9.1: Esempio della rotazione di un vettore, come si nota non basta ruotare solo la direzione del vettore, ma anche il punto di applicazione.

nuovo generatore delle rotazioni è un altro vettore, che chiamiamo J , detto **momento angolare totale**.

$$J_z = L_z + S_z$$

L_z lo ridefiniamo come **momento angolare orbitale**.

A questo punto appare chiaro che gli autovalori del momento angolare totale, $\frac{\hbar k}{2}$, non sono per forza gli stessi di L_z , che deve avere autovalori interi, ma può essere presente uno *spin* (che può avere valori decimali) che rende decimali gli autovalori di J_z .

L'equazione 9.7 può naturalmente essere dimostrata, apriamo una piccola parentesi per farlo.

Ancora tediosi calcoli

Mostriamo che effettivamente l'equazione 9.7 rappresenta davvero una rotazione per uno stato vettoriale. Teniamo presente che il nostro obiettivo è garantire che applicare questo operatore ad uno stato $|\psi\rangle$ generi la trasformazione descritta dall'equazione 9.6.

Partiamo con la prima componente:

$$U_R \psi_1(x, y) = \psi_1(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x) - \varepsilon \psi_2(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x)$$

Sviluppiamo le espressioni con le serie di Taylor

$$U_R \psi_1(x, y) = \psi_1(x, y) + \varepsilon y \frac{\partial \psi_1(x, y)}{\partial x} - \varepsilon x \frac{\partial \psi_1(x, y)}{\partial y} - \varepsilon \psi_2(x, y) - \varepsilon^2 y \frac{\partial \psi_2(x, y)}{\partial x} + \varepsilon^2 x \frac{\partial \psi_2(x, y)}{\partial y}$$

Come al solito si possono trascurare i termini di ordine superiori al primo.

$$U_R \psi_1(x, y) = \underbrace{\psi_1(x, y) + \varepsilon y \frac{\partial \psi_1(x, y)}{\partial x} - \varepsilon x \frac{\partial \psi_1(x, y)}{\partial y}}_{(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z) \psi_1(x, y)} - \varepsilon \psi_2(x, y) + o(\varepsilon^2)$$

Riconosciamo nel primo pezzo la semplice rotazione dell'argomento:

$$U_R \psi_1(x, y) = \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) \psi_1(x, y) - \varepsilon \psi_2(x, y)$$

Con lo stesso ragionamento possiamo cercare cosa succede alla seconda componente:

$$U_R \psi_2(x, y) = \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) \psi_2(x, y) + \varepsilon \psi_1(x, y)$$

$$\begin{cases} U_R \psi_1(x, y) = \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) \psi_1(x, y) + \frac{i}{\hbar} \varepsilon (-i\hbar) \psi_2(x, y) \\ U_R \psi_2(x, y) = \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon L_z \right) \psi_2(x, y) + \frac{i}{\hbar} \varepsilon (i\hbar) \psi_1(x, y) \end{cases}$$

Che possono essere scritti banalmente in forma matriciale secondo la 9.7.

- Torniamo alla soluzione degli autovettori del momento angolare

Abbiamo quindi visto come potrebbero esistere stati del sistema descritti da vettori di funzioni d'onda. Se è presente questo grado di libertà in più, e il sistema è descritto quindi da stati sotto la forma:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$$

Questo tipo di stati sono detti **spinori**, si risolve sperimentalmente che lo spin di un elettrone ha sempre solo due valori possibili, opposti in segno, ecco perché abbiamo fatto solo esempi bidimensionali fino ad ora.

Buttiamo via la notazione usata fino ad ora e riprendiamo in mano i nuovi operatori di momento angolare totale: J^2 e J_z , e rinominiamo:

$$j = \frac{k}{2} \quad \alpha = j(j+1)\hbar^2 \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

Ricordiamo che k era un intero positivo, da cui j può assumere i valori riportati.

$$J^2 |j, m\rangle = \alpha |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle$$

Analogamente m è il momento magnetico, e il corrispondente momento angolare totale J_z è pari a $\hbar m$.

$$J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle \quad m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j$$

Ricordiamo che $\beta \in [-\beta_{max}, \beta_{max}]$ e tra un valore e l'altro di β c'è un salto di \hbar (β era la misura del momento angolare lungo l'asse delle z).

Richiamiamo J_{\pm} gli operatori che creano e distruggono il momento angolare lungo z (quelli che avevamo chiamato L_z).

$$J_{\pm} |j, m\rangle = C_{\pm}(j, m) |j, m \pm 1\rangle$$

Ora determiniamo i coefficienti C_{\pm} :

$$J_- = J_x - iJ_y \quad J_+ = J_x + iJ_y$$

$$(J_-)^+ = J_+ \quad J_+ J_- = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$$

$$\langle j, m | J_- J_+ |j, m\rangle = \langle j, m | (J_+)^+ J_+ |j, m\rangle = C_+^* C_+ \langle j, m+1 |j, m+1\rangle = |C_+|^2$$

$$\langle j, m | J_- J_+ |j, m\rangle = \langle j, m | J^2 - J_z^2 - \hbar J_z |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2$$

Da cui otteniamo il modulo quadro di C_+

$$|C_+|^2 = \hbar^2 [j^2 + j - m^2 - m] = \hbar^2 (j-m)(1+j+m)$$

Con lo stesso ragionamento (invertendo J_+ e J_-) si ottiene $|C_-|^2$:

$$|C_-|^2 = \hbar^2 (j+m)(j-m+1)$$

Da cui possiamo scrivere i coefficienti:

$$C_{\pm} = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \hbar$$

$$J_+ |j, j\rangle = |0\rangle \quad J_- |j, -j\rangle = |0\rangle$$

Quando il momento angolare totale è individuato da j , sono possibili solo $2j+1$ possibili valori per m . Le matrici per J_x e J_y possono essere ottenute direttamente da J_+ e J_-

$$J_x = \frac{J_+ + J_-}{2}$$

E analogamente

$$J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i}$$

Si trovano i coefficienti di queste matrici:

$$\langle j', m' | J_x |j, m\rangle = \frac{1}{2} \langle j', m' | J_+ |j, m\rangle + \frac{1}{2} \langle j', m' | J_- |j, m\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle j', m' | J_x |j, m\rangle &= \frac{1}{2} \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \langle j', m' |j, m+1\rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \langle j', m' |j', m-1\rangle \end{aligned}$$

$$\langle j', m' | J_x |j, m\rangle = \frac{1}{2} \hbar \left(\sqrt{(j-m)(j+m+1)} \delta_{j',j} \delta_{m',m+1} + \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \delta_{j,j'} \delta_{m',m-1} \right)$$

Analogamente

$$\langle j', m' | J_y |j, m\rangle = \frac{1}{2i} \hbar \left(\sqrt{(j-m)(j+m+1)} \delta_{j',j} \delta_{m',m+1} - \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \delta_{j,j'} \delta_{m',m-1} \right)$$

Se queste matrici vengono rappresentati facendo crescere j e poi variando m a parità di j si ottengono matrici diagonali a blocchi, infatti ogni blocco con $j' \neq j$ è completamente indipendente l'uno dall'altro.

9.5 Armoniche sferiche

Se il problema ha una simmetria di tipo sferico il sistema di coordinate più conveniente rimane quello sferico, poiché il potenziale sarà funzione solo del raggio.

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (9.8)$$

Scriviamo gli operatori L_x , L_y e L_z in questo sistema di riferimento:

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Per ottenere le espressioni delle derivate parziali, invertiamo la 9.8 e differenziamo, poi calcoliamo le derivate:

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

E così via.

Al termine dei noiosi conti otteniamo:

$$L_x = -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Possiamo da queste espressioni ottenere gli operatori L_{\pm} :

$$L_{\pm} = \pm \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Possiamo risolvere analiticamente il problema degli autovalori di L^2 , scrivendolo nella sua espressione in coordinate sferiche⁴

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (9.9)$$

Abbiamo ricavato che esiste un autovalore massimo e minimo per L_z :

$$L_+ |j, j\rangle = |0\rangle$$

⁴Anche qui il calcolo esplicito è noioso e ricalca il metodo già fatto per il caso delle coordinate polari.

Siccome stiamo cercando gli autostati di L_z e L^2 scriviamo i loro autovalori con l :

$$L_+ |l, l\rangle = |0\rangle$$

Scritta nel riferimento polare diventa:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi_u(r, \theta, \varphi) = 0$$

Poiché ψ_u è autofunzione anche di L_z sarà della forma:

$$\psi_u = U_l(r, \theta) e^{il\varphi}$$

Questo poiché l'operatore L_z è identico al caso bidimensionale già discusso nella sezione precedente, di cui abbiamo calcolato esplicitamente l'autofunzione (equazione 9.2).

Sostituiamo questa soluzione dentro l'equazione differenziale per ottenere l'espressione esplicita di U_l

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l e^{il\varphi} \cot \theta \right) U_l(r, \theta) = 0$$

Anche in questo caso la dipendenza radiale di U_l gioca da spettatore (non è mai differenziata) per cui siamo interessati alla sola componente in θ .

$$\frac{\partial U_l}{\partial \theta} - l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} U_l(\theta) = 0$$

$$\frac{dU_l}{U_l} = l \frac{d \sin \theta}{\sin \theta}$$

$$U_l(r, \theta) = R(r) \sin^l \theta$$

Da cui riscriviamo la funzione ψ_u :

$$\psi_u = R(r) \sin^l \theta e^{il\varphi}$$

Questa funzione deve essere normalizzata, per prima cosa accertiamoci della convergenza di $R(r)$:

$$\int dr r^2 |R(r)|^2 < \infty$$

Introduciamo ora il concetto di **Armoniche sferiche**, un armonica sferica è la dipendenza da θ e φ degli autostati di L^2 e L_z .

$$Y_{ul} = N (\sin \theta)^l e^{il\varphi}$$

Dove N è il coefficiente di normalizzazione, che si ricava essere:

$$Y_{ul}(\theta, \varphi) = (-1)^l \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^l (l!)} (\sin \theta)^l e^{il\varphi} \quad (9.10)$$

Trovata la prima armonica sferica è possibile ricavare tutte le altre utilizzando l'operatore di distruzione L_- :

$$\hbar\sqrt{(l+l_z)(l-l_z+1)}|l, l-1\rangle = L_-|l, l\rangle$$

$$L_-|l, l\rangle = \hbar\sqrt{2l}|l, l-1\rangle$$

Con questo metodo è possibile calcolare tutte le armoniche sferiche. Ne scriviamo qui le prime a titolo illustrativo:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (9.11)$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos\theta e^{\pm i\varphi} \quad (9.12)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad (9.13)$$

$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (9.14)$$

⋮

Può essere notato che:

$$Y_l^{-m} = (-1)^m (Y_l^m)^*$$

9.6 Soluzione di problemi a simmetria rotazionale

A questo punto possiamo vedere come si risolvono problemi che hanno la simmetria rotazionale nel potenziale (qualunque sistema a potenziale centrale). Capite bene l'importanza di questa trattazione, l'atomo di Idrogeno, ad esempio, può essere ricondotto ad un problema che ha questa simmetria.

Questo perché K commuta con tutti gli operatori L_i :

$$\begin{aligned} [K, L_z] &= [P_x^2 + P_y^2 + P_z^2, XP_y - YP_x] = [P_x^2, XP_y] - [P_y^2, YP_x] \\ &= P_x[P_x, XP_y] + [P_x, XP_y]P_x - P_y[P_y, YP_x] - [P_y, YP_x]P_y = \\ &= P_x[P_x, X]P_y + [P_x, X]P_yP_x - P_y[P_y, Y]P_x - [P_y, Y]P_xP_y = 0 \end{aligned}$$

Analogamente con tutti gli altri L_i

Questo ci dice che

$$[H, L_i] = 0 \quad \implies \quad [K + V, L_i] = 0 \quad \implies \quad [V, L_i] = 0$$

Ossia che V è funzione solo del raggio.

L'hamiltoniana ha quindi la forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_x^2 + \nabla_y^2 + \nabla_z^2) + V(r)$$

Passando in coordinate sferiche (e ripetendo i conti noiosi per ricavare ∇_i^2 in quest'altro sistema di coordinate) si ottiene l'equazione:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \underbrace{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}}_{-\frac{L^2}{\hbar^2}} \right] + V(r)$$

Con questa formula si può risolvere il problema del nucleo delle armoniche sferiche, per determinare anche la soluzione radiale del problema.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{E,l}(r)Y(\theta, \varphi)$$

Poiché Y è autofunzione dell'hamiltoniana⁵

Se notiamo che la parte angolare dell'Hamiltoniana altro non è che l'operatore L^2 che abbiamo ricavato esplicitamente nell'equazione 9.9. Notiamo che Y_l^m è autofunzione di L^2 con autovalore $\hbar^2 l(l+1)$ otteniamo

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_{E,l} = E R_{E,l} \quad (9.15)$$

Posso inglobare l'ultimo pezzo della parte cinetica, che non dipende da derivate del raggio, nel potenziale, introducendo il potenziale efficace:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

Per risolvere l'equazione agli auto valori posso ad esempio immaginare di cercare la soluzione nelle funzioni di tipo:

$$R_{E,l} = \frac{u(r)}{r}$$

Applichiamo l'operatore differenziale:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) &= \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \\ \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \frac{u(r)}{r} &= \frac{d}{dr} \left(\frac{ru' - u}{r^2} \right) + \frac{2}{r} \frac{ru' - u}{r^2} = \\ &= \frac{(ru'' + u' - u')r^2 - 2r(ru' - u)}{r^4} + \frac{2ru' - 2u}{r^3} = \\ &= \frac{r^2 u'' - 2ru' + 2u + 2ru' - 2u}{r^3} = \\ &= \frac{u''}{r} \end{aligned}$$

⁵È stata ricavata come autofunzione di L^2 e L_z che formano con l'hamiltoniana un set completo di indici, quindi hanno una base di autofunzioni in comune.

Per cui riscrivendo l'equazione:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) \right] u(r) = E u(r)$$

Questa equazione da origine effettivamente anche alla parte radiale della nostra soluzione.

Con questa equazione abbiamo tutti i mezzi per passare alla descrizione dell'atomo di Idrogeno. È banale ricavare in che modo ricondurre questo modello ad un problema a potenziale centrale, basta mettersi nel sistema del centro di massa.

Capitolo 10

L'atomo di Idrogeno

Finalmente abbiamo a disposizione tutti gli strumenti formali per poter descrivere l'atomo di Idrogeno completamente.

10.1 Spezzare l'hamiltoniana

L'hamiltoniana di questo sistema, formato da un protone e un elettrone, presenta un termine di interazione tra le due particelle, che ci disturberebbe molto.

Per fortuna i corpi che dobbiamo studiare sono solo due, e quindi esiste un trucco matematico per separare le Hamiltoniane delle due particelle.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{r_p}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_e}^2 + V(|\vec{r}_p - \vec{r}_e|)$$

Mettiamoci nel sistema del centro di massa:

$$\begin{cases} \vec{R} = \frac{m_p \vec{r}_p + m_e \vec{r}_e}{M} \\ \vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_e \end{cases}$$

Invertiamo il sistema

$$\begin{cases} \vec{r}_p = \vec{R} + \frac{m_e}{M} \vec{r} \\ \vec{r}_e = \vec{R} - \frac{m_p}{M} \vec{r} \end{cases}$$

Cerchiamo le derivate che ci interessano, poiché \vec{r}_p e \vec{r}_e sono vettori, dobbiamo per ciascuno di loro trovare le derivate rispetto a tutte le componenti. Usiamo il pedice α per indicare le differenti componenti dei vettori:

$$\frac{\partial^2}{\partial r_{p\alpha}^2} = \frac{\partial}{\partial r_{p\alpha}} \frac{\partial}{\partial r_{p\alpha}}$$

$$\frac{\partial}{\partial r_{p\alpha}} \frac{\partial}{\partial r_{p\alpha}} = \frac{\partial}{\partial r_{p\alpha}} \sum_{\beta} \left[\frac{\partial R_{\beta}}{\partial r_{p\alpha}} \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} + \frac{\partial r_{\beta}}{\partial r_{p\alpha}} \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \right]$$

Poiché i vettori \vec{R} e \vec{r}_p non hanno componenti mischiate¹, quindi la derivata è non nulla solo se α e β sono uguali.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_{p\alpha}^2} &= \frac{\partial}{\partial r_{p\alpha}} \left[\frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \right] \\ \frac{\partial^2}{\partial r_{p\alpha}^2} &= \sum_{\gamma} \left[\frac{\partial R_{\gamma}}{\partial r_{p\alpha}} \frac{\partial}{\partial R_{\gamma}} + \frac{\partial r_{\gamma}}{\partial r_{p\alpha}} \frac{\partial}{\partial r_{\gamma}} \right] \left[\frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \right] \\ \frac{\partial^2}{\partial r_{p\alpha}^2} &= \left[\frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \right] \left[\frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \right] \\ \frac{\partial^2}{\partial r_{p\alpha}^2} &= \frac{m_p^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha}^2} + 2 \frac{m_p}{M} \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial R_{\alpha}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha}^2} \end{aligned}$$

In modo del tutto analogo riesco a ottenere l'espressione delle derivate per l'elettrone:

$$\frac{\partial^2}{\partial r_{e\alpha}^2} = \frac{m_e^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha}^2} - 2 \frac{m_e}{M} \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial R_{\alpha}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha}^2}$$

Sostituendo tutto ciò nell'hamiltoniana e sommando sugli indici α otteniamo la separazione:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(|\vec{r}|)$$

Dove definiamo con μ la massa ridotta del sistema:

$$\mu = \frac{m_p m_e}{M}$$

Possiamo spezzare l'hamiltoniana

$$H = H_R + H_r$$

Dove H_R è puramente cinetica. Possiamo quindi considerare il sistema descritto da H_r come isolato, e limitarci a studiare le sue soluzioni, poiché gli stati finali saranno nella forma:

$$|\psi_E\rangle = |\psi_R\rangle |\psi_r\rangle$$

$$E_{tot} = \frac{P^2}{2m} + E_n$$

Risolvere E_n rappresenta il problema intrinseco dell'atomo di Idrogeno.

¹ R_{α} contiene solo termini $r_{p\alpha}$.

10.2 Soluzione dell'hamiltoniana relativa

Passare in coordinate polari ci aiuta a eliminare tutti quei vettori

$$H_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r)$$

Questa hamiltoniana è invariante per rotazioni, e possiamo sfruttare tutta la potenza formale del calcolo affrontato in sezione 9.2. Lo stato del sistema è del tipo:

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

Possiamo usare la 9.15 per trovare $R(r)$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{ze^2}{r} \right\} R_{n,l,m} = E R_{n,l,m} \quad (10.1)$$

Per risolvere questo problema facciamo i seguenti cambiamenti di variabili (introduciamo variabili adimensionali²)

$$\rho = \frac{\sqrt{8\mu|E_n|}}{\hbar} r \quad (10.2)$$

$$\lambda = \frac{ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E_n|}} \quad (10.3)$$

$$ze^2 = \frac{\lambda \hbar \sqrt{2|E_n|}}{\sqrt{\mu}}$$

Chiamiamo ora la nostra soluzione $F(\rho)$:

$$F(\rho) = R(r(\rho))$$

Sostituendo queste nella 10.1 otteniamo:

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dF}{d\rho} + \left[\lambda - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] F = 0 \quad (10.4)$$

² ρ è adimensionale, energia per massa è momento al quadrato, sotto radice è un momento, \hbar è un azione (momento per posizione), quindi la frazione è un inverso di una posizione, per r che è una posizione è adimensionale. Per le altre variabili ricordatevi che e non ha le dimensioni di una carica (ci siamo messi in un sistema di riferimento in cui ε_0 è adimensionale).

10.2.1 Soluzioni per ρ piccoli

Per risolvere questa equazione usiamo il metodo della sovrapposizione. Cerchiamo ora una soluzione per $\rho \rightarrow 0$. In questa ipotesi tra le parentesi sopravvive solo il termine con la minor potenza di ρ , lasciando dall'equazione 10.4 solo:

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dF}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} F = 0$$

Si nota che ogni termine con derivate maggiori è diviso per ρ meno volte, questo ci fa pensare che in qualche modo la derivata della nostra funzione F ne abbassi la potenza in ρ . Funzioni che si comportano in questo modo sono ad esempio:

$$F \sim \rho^k$$

$$\frac{dF}{d\rho} = k\rho^{k-1} \quad \frac{d^2 F}{d\rho^2} = k(k-1)\rho^{k-2}$$

Proviamo a vedere che succede se la provo a usare come soluzione?

$$k(k-1)\rho^{k-2} + \frac{2}{\rho} k\rho^{k-1} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \rho^k = 0$$

$$\rho^{k-2} [k(k+1) + 2k - l(l+1)] = 0$$

Abbiamo due possibili soluzioni per k :

$$k(k-1) + 2k = l(l+1)$$

$$k(k+1) = l(l+1)$$

$$k^2 + k - l(l+1) = 0 \quad k = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4l^2 + 4l}}{2} = \frac{-1 \pm (2l+1)}{2}$$

Questa equazione di secondo grado in k ammette due soluzioni distinte:

$$k = \begin{cases} l \\ -l-1 \end{cases}$$

Poiché l è un numero sempre positivo, Se k fosse negativo minore di -1 , la soluzione $F = \rho^k$ avrebbe una singolarità nell'origine. Quindi solo una delle due soluzioni dell'equazione ha senso fisico.

$$F \propto \rho^l$$

10.2.2 Soluzioni per ρ grandi

Abbiamo trovato un candidato alla soluzione per ρ piccoli, vediamo che succede se studiamo ρ molto grandi: $\rho \rightarrow \infty$. In questo caso cancelliamo tutti i termini in cui ρ appare al denominatore.

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - \frac{1}{4}F = 0$$

Questa equazione è banale da risolvere:

$$F \propto e^{\pm \frac{\rho}{2}}$$

Anche in questo caso la soluzione con l'esponenziale positivo non è accettabile, poiché la funzione deve essere modulo quadro sommabile.

10.2.3 Soluzione generale

Una soluzione della forma

$$F \propto \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}$$

Soddisfa sia la condizione per ρ piccoli (infatti derivando sopravvivono solo i termini in cui ho derivato ρ^l lasciando invariato l'esponenziale, perché sono i termini di ordine minore in ρ che dominano), che per ρ grandi (dove invece dominano i termini che hanno ρ^l maggiore, e quindi derivando sopravvivono solo i termini in cui derivo l'esponenziale lasciando invariato ρ^l).

In generale la soluzione avrà quindi una formula simile a questa. Purtroppo se buttiamo questa espressione nell'equazione 10.4 ci accorgiamo che questa non è ancora la soluzione generale.

Dobbiamo modificarla ulteriormente. Per dargli un grado di libertà su cui poi lavorare con l'equazione 10.4 moltiplichiamo la F che abbiamo trovato per un generico polinomio in ρ .

$$F = \mathcal{P}(\rho)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}$$

Dove

$$\mathcal{P}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

Sostituiamo questa formula nella 10.4 per trovare un'equazione che ci identifichi i coefficienti a_k di $\mathcal{P}(\rho)$. Per fare questa sostituzione calcoliamo le rispettive derivate:

$$\frac{d}{d\rho} \left[\mathcal{P}(\rho)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} \right] = \frac{d\mathcal{P}(\rho)}{d\rho} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} + l\mathcal{P}(\rho)\rho^{l-1} e^{-\frac{\rho}{2}} - \frac{1}{2}\mathcal{P}(\rho)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}$$

Facciamo anche la derivata seconda, e il risultato viene:

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} e^{\frac{\rho}{2}} = \frac{d^2 \mathcal{P}(\rho)}{d\rho^2} \rho^l + \frac{d\mathcal{P}(\rho)}{d\rho} \left(2l\rho^{l-1} - \rho^l \right) + \mathcal{P}(\rho) \left[l(l-1)\rho^{l-2} - l\rho^{l-1} + \frac{1}{4}\rho^l \right]$$

A questo punto possiamo sostituire nella 10.4, semplificando da subito gli esponenziali:

$$\begin{aligned} & \rho^2 \frac{d^2 \mathcal{P}}{d\rho^2} + \frac{d\mathcal{P}}{d\rho} \left(2l\rho^{l-1} - \rho^l \right) + \mathcal{P} \left[l(l-1)\rho^{l-2} - l\rho^{l-1} + \frac{1}{4}\rho^l \right] + \\ & + \frac{2}{\rho} \left[\frac{d\mathcal{P}}{d\rho} \rho^l + \mathcal{P} \left(l\rho^{l-1} - \frac{1}{2}\rho^l \right) \right] + \mathcal{P} \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] = 0 \end{aligned}$$

Raccogliendo i termini con ugual derivata in \mathcal{P} :

$$\begin{aligned} & \rho^2 \frac{d^2 \mathcal{P}}{d\rho^2} + \left[2(l+1)\rho^{l-1} - \rho^l \right] \frac{d\mathcal{P}}{d\rho} + \\ & \left[l(l-1)\rho^{l-2} - l\rho^{l-1} + \frac{1}{4}\rho^l + 2l\rho^{l-2} - \rho^{l-1} + \lambda\rho^{l-1} - \frac{1}{4}\rho^l - l(l+1)\rho^{l-2} \right] = 0 \end{aligned}$$

Che semplificando tutti i termini e dividendo per ρ^{l-1} diventa:

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{d}{d\rho} + (\lambda-l-1) \right] \mathcal{P}(\rho) = 0 \quad (10.5)$$

È possibile risolvere l'equazione 10.5 per serie. Questo metodo di risoluzione sfrutta il fatto che basta conoscere gli ultimi tre coefficienti per sapere automaticamente tutti gli altri. Vediamo come:

$$\mathcal{P}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

$$\mathcal{P}'(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} k a_k \rho^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) a_{k+1} \rho^k$$

(ho sostituito k con $k+1$, notando che il primo termine è nullo posso far partire la sommatoria sempre da zero)

$$\mathcal{P}''(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k \rho^{k-2}$$

Possiamo sostituire queste espressioni nella 10.5 per trovare le espressioni dei coefficienti, la derivata seconda è moltiplicata per ρ :

$$\rho \mathcal{P}''(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k \rho^{k-1}$$

Ora facciamo un cambiamento sostituendo k con $k' = k-1$ (nota che per $k=0$ il termine della somma è nullo, posso quindi far partire ugualmente la sommatoria da 0)

$$\rho \mathcal{P}''(\rho) = \sum_{k'=0}^{\infty} k'(k'+1) a_{k'+1} \rho^{k'}$$

Poiché k' è un indice muto posso richiamarlo semplicemente k :

$$\rho \mathcal{P}''(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} k(k+1)a_{k+1}\rho^k$$

Ora ho tutte le serie espresse nella stessa potenza in ρ ed è più semplice fare i conti. Sostituiamo nella 10.5

$$\sum_{k=0}^{\infty} [k(k+1)a_{k+1} + (k+1)(2l+2)a_{k+1} - ka_k + (\lambda - l - 1)a_k] \rho^k = 0$$

$$a_{k+1} = \frac{-\lambda + l + 1 + k}{(k+1)(k+2l+2)} a_k \quad (10.6)$$

Questa è un'equazione ricorsiva, noto a_k posso trovare a_{k+1} . Per trovare il primo termine (a_0) ci basta la condizione di normalizzazione!

Vediamo che succede agli ultimi termini della serie:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} a_{k+1} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{-\lambda + l + 1 + k}{(k+1)(k+2l+2)} a_k \rightarrow \frac{k}{k^2} a_k = \frac{1}{k} a_k$$

$$a_{k+1} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} a_k$$

Scriviamo $\mathcal{P}(\rho)$ usando questa approssimazione:

$$\mathcal{P}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_1 \left(\frac{1}{k} \frac{1}{(k-1)} \frac{1}{(k-2)} \cdots \frac{1}{2} 1 \right) \rho^k$$

$$\mathcal{P}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_1 \rho^k}{k!} = a_1 e^\rho$$

Da cui F va come:

$$F(\rho) = \rho^l e^\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$$

Ma questo è impossibile, poiché implicherebbe che F per ρ grandi esploderebbe! Questa condizione ci dice che non è possibile fare il limite per $k \rightarrow \infty$ nella serie. Esiste quindi un massimo valore per k oltre il quale tutti i termini della serie sono nulli. La nostra $\mathcal{P}(\rho)$ è quindi un polinomio finito!

Dobbiamo imporre che il numeratore della 10.6 sia nullo per $k > k_{max}$

$$-\lambda + l + 1 + k = 0$$

$$l + 1 + k = \lambda$$

Poiché l e k sono interi, anche λ deve essere intero, chiamiamolo $n \in \mathbb{N}$. I valori consentiti per l sono:

$$l \in (0, n - 1)$$

Poiché k non può mai essere negativo, $l + 1$ non può superare n

Questo impone automaticamente anche il limite a k , perché, fissato l , k deve rispettare la condizione:

$$k \in (0, n - 1 - l)$$

Fissato l abbiamo trovato il massimo valore di k .

Abbiamo chiamato λ con il numero n (per mostrare che è un numero naturale). Torniamo alla equazione 10.3.

$$\lambda = \frac{ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E_n|}}$$

Sostituiamo n :

$$n = \frac{ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E_n|}}$$

$$n^2 = \frac{z^2 e^4}{\hbar^2} \frac{\mu}{2|E_n|}$$

Troviamo quindi l'espressione per gli autovalori dell'energia!

$$|E_n| = \frac{\mu z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

Ragioniamo un attimo sul segno di E_n . Questa è l'energia del sistema quando l'elettrone è nello stato legato attorno al nucleo. Infatti l'energia 0 è quella che ha il sistema quando l'elettrone si trova a distanza infinita dal nucleo. Quindi il segno di E_n è negativo:

$$E_n = -\frac{\mu z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (10.7)$$

Come si vede questi stati energetici hanno una degenerazione in l . Riportiamo in Figura 10.1 la tabella spettrale dei livelli energetici dell'atomo di Idrogeno, al variare di n e l .

Questi livelli sono proprio quelli definiti dagli orbitali atomici. L'orbitale sferico indicato con $1s$ è quello che corrisponde agli stati $n = 1$ $l = 0$, il valore $l = 1$ corrisponde agli orbitali di tipo p (con le tre possibili degenerazioni di m), con $l = 2$ sono indicati gli orbitali di tipo d , ecc.

Possiamo ora scrivere gli autostati del sistema.

$$\tilde{\psi}_{n,l,m}(\rho, \theta, \varphi) = N \mathcal{P}_{n-1,l}(\rho) \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (10.8)$$

Dove N è la costante di normalizzazione. Ai polinomi trovati è stato dato un nome particolare, questi sono detti Polinomi associati di *Laguerre*:

$$\mathcal{L}_p^q(\rho) = \frac{e^\rho}{\rho^q} \frac{d^p}{d\rho^p} (\rho^{p+q} e^{-\rho})$$

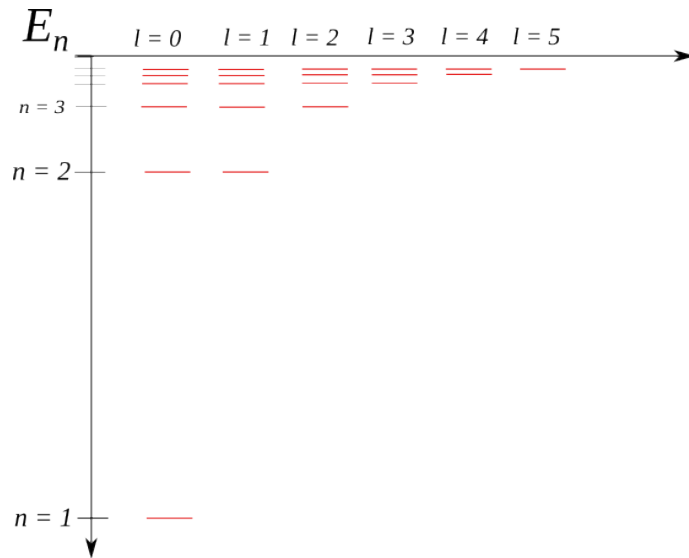


Figura 10.1: Schema spettrale dei livelli energetici dell'atomo di Idrogeno, sono raffigurati al variare di n i diversi valori dell'energia, ed è riportata nello schema anche la rispettiva degenerazione in l .

A noi occorre il polinomio

$$\mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = \frac{e^\rho}{\rho^{2l+1}} \frac{d^{n-l-1}}{d\rho^{n-l-1}} \left(\rho^{n+l} e^{-\rho} \right)$$

Perché vale la relazione:

$$\mathcal{P}_{n,l}(\rho) = \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

10.3 Raggio dell'atomo di idrogeno e orbitale sferico

Abbiamo praticamente risolto il problema dell'atomo di idrogeno, nella sezione precedente abbiamo fornito una forma esplicita per gli autovalori dell'energia (10.7) e per le rispettive autofunzioni (10.8).

Affrontiamo ora, a titolo illustrativo, il calcolo esplicito del primo orbitale, l'orbitale sferico. Sostituendo nella 10.8 i valori:

$$l = 0 \quad m = 0 \quad n = 1$$

E andando a rivedere come sono definiti gli armonici sferici (9.10), otteniamo:

$$\tilde{\psi}_{1,0,0}(\rho, \theta, \varphi) = \frac{e^{-\frac{\rho}{2}}}{\sqrt{4\pi}}$$

Riportiamoci nella variabile r (10.2), e riscriviamo lo stato:

$$\rho = \frac{\sqrt{8\mu|E_n|}}{\hbar} r \quad |E_n| = \frac{\mu z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu^2 z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}} \frac{r}{\hbar}$$

Ricordando che abbiamo scelto $n = 1$:

$$\rho = \frac{2\mu z e^2}{\hbar^2} r$$

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) \sim e^{-\frac{\mu z e^2 r}{\hbar^2}}$$

Introduciamo la variabile a_0

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

E riscriviamo lo stato

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) \sim e^{-\frac{zr}{a_0}}$$

Avendo cambiato variabili, occorre rinormalizzare lo stato, può essere fatto semplicemente:

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{zr}{a_0}}$$

Il fattore a_0 introdotto, che è ovvio avere le dimensioni di una distanza, è molto importante per la meccanica quantistica. È detto **raggio di Bhor**, ed è considerato la distanza dal nucleo alla quale c'è un picco di probabilità per trovare l'elettrone.

Dimostriamolo, per prima cosa scriviamo la probabilità di trovare l'elettrone in una corona sferica a distanza r dal centro.

$$P(r)dr = r^2 dr |\psi_{1,0,0}|^2 \propto dr r^2 e^{-\frac{2zr}{a_0}}$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 e^{-\frac{2zr}{a_0}} \right) = 2r e^{-\frac{2zr}{a_0}} - \frac{2z}{a_0} r^2 e^{-\frac{2zr}{a_0}} = 0$$

$$1 - \frac{zr}{a_0} = 0$$

$$a_0 = zr$$

Poiché per l'atomo di Idrogeno $z = 1$ il a_0 è proprio il raggio in cui r ha la massima probabilità.

10.4 Degenerazione inaspettata

L'atomo di Hidrogeno ha una degenerazione inaspettata, infatti l'energia non dipende dal numero quantico l . C'è una degenerazione di troppo apparentemente. La simmetria sferica ci aveva assicurato che non ci fosse una dipendenza da m , e che il sistema avesse $2(l - 1)$ degenerazioni. Invece il sistema ha una degenerazione in più, vuol dire che nasconde una nuova simmetria, oltre a quella sferica.

Questa particolare simmetria è presente anche in meccanica classica, dove si esprime come la conservazione del vettore di *Runge-Lenz*:

$$\vec{m} = \frac{\vec{p} \wedge l}{\mu} - \frac{e^2}{r} \vec{r}$$

La conservazione di questo vettore è una caratteristica unica del potenziale Coulombiano, non è comune a tutti i problemi a simmetria sferica. In meccanica classica questa legge di conservazione ci assicura che le traiettorie sono chiuse.

In meccanica quantistica questo operatore si scrive in modo simile:

$$\vec{M} = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{P} \wedge \vec{L} - \vec{L} \wedge \vec{P} \right) - \frac{e^2}{r} \vec{r}$$

Ogni componente di questo vettore commuta con l'hamiltoniana.

Capitolo 11

Spin

In questo capitolo tratteremo nel dettaglio lo *spin*. Abbiamo già introdotto lo spin quando abbiamo parlato della risoluzione del problema agli autovalori per gli operatori L^2 e L_z . Ci siamo accorti infatti che il momento angolare totale J_z ammette autovalori decimali, mentre L_z (momento angolare orbitale) no. Deve esserci quindi un altro contributo al momento angolare totale che può avere autovalori decimali. Abbiamo chiamato questo vettore il **momento angolare di Spin**.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Abbiamo visto anche che la presenza dello spin è possibile solo se il sistema possiede altri gradi di libertà (9.7). Definiamo quindi i due vettori che distinguono il nostro spazio con:

$$|+\rangle \quad |-\rangle$$

Possiamo per semplicità rappresentare questi vettori come i vettori canonici:

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

E immaginare di scrivere la funzione d'onda dell'elettrone come combinazione lineare di questi vettori:

$$|\psi\rangle_{ele} = \psi_+(r) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_-(r) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(r) \\ \psi_-(r) \end{pmatrix}$$

Se il lettore ha buona memoria (altrimenti può riprendere la sezione 9.4) ricorderà che lo spin appariva quando lo stato $|\psi\rangle$ ha una forma vettoriale di arbitraria dimensione (purché maggiore di uno). Noi abbiamo scelto questa dimensione pari a due. Perché? Semplicemente perché sperimentalmente gli unici possibili risultati per una misura di **spin** su un elettrone sono $\pm \frac{\hbar}{2}$, e quindi lo spazio degli spin ha due sole dimensioni.

La presenza dello spin influisce nella dinamica del sistema, in quanto allo spin è associato un momento magnetico dell'elettrone, che quindi risente della presenza dei campi magnetici. Questo fenomeno è comprensibile anche in meccanica classica, lo spin infatti rappresenta un momento angolare intrinseco nella particella, per fare un paragone classico è come se *ruotasse* su se stessa¹, e in meccanica classica una distribuzione di carica (quale l'elettrone) che ruota su se stessa possiede un momento magnetico.

Dobbiamo quindi trovare un modo di modificare l'equazione di Schroedinger per inserire l'effetto dello spin. Questa generalizzazione viene chiamata equazione di Pauli.

11.1 Matrici di Pauli

Cerchiamo ora di definire completamente gli osservabili di spin:

$$S_x \quad S_y \quad S_z$$

Questi operatori godono esattamente delle stesse proprietà di J_i , in quanto se prepariamo un sistema con L^2 nullo, il momento angolare totale è pari al solo spin. Deve perciò valere la seguente relazione:

$$[S^2, S_i] = 0$$

Possiamo quindi trovare una base comune tra S^2 e S_z (scegliamo $i = z$ come al solito).

Sappiamo anche che la misura dello spin di un elettrone è sempre pari a $\pm \frac{\hbar}{2}$. Sia s l'equivalente di j per lo spin:

$$S^2 |s, s_z\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, s_z\rangle$$

Poiché per l'elettrone $s = \frac{1}{2}$ (s è il modulo della misura di spin), S^2 ha un solo autovalore:

$$\frac{3}{4}\hbar^2$$

Essendo una matrice 2x2, con due autovalori uguali che conosciamo, è banale scrivere la sua espressione nella base che diagonalizza S^2 e S_z :

$$\langle s', s'_z | S^2 |s, s_z\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Analogamente vale lo stesso discorso per S_z :

$$S_z |s, s_z\rangle = \hbar s_z |s, s_z\rangle$$

¹Questo paragone può essere fuorviante, poiché naturalmente lo **spin** è un osservabile quantistico, e noi possiamo preparare stati con combinazioni lineari dei due spin, in questa situazione il significato classico di rotazione su se stessi perde completamente valore.

Poiché s_z può assumere i due valori $\pm\frac{1}{2}$ è banale scrivere anche la sua matrice diagonale

$$\langle s', s'_z | S_z | s, s_z \rangle = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Anche in questo caso posso definire gli operatori di distruzione e costruzione²:

$$S_{\pm} |s, s_z\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - s_z(s_z \pm 1)} |s, s_z \pm 1\rangle$$

E usarli proprio come abbiamo fatto con J_{\pm} per costruire le matrici J_x e J_y , infatti:

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}$$

Facendo un po' di conti si arriva all'espressione finale di queste matrici:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Il lettore più attento potrebbe aver notato che in questo modo la matrice S_z che abbiamo scritto qui, e quella ritrovata nell'equazione 9.7 sono differenti. Con un po' di attenzione in più vi potrete accorgere che quella matrice è proprio S_y qui. Perché? Semplicemente perché abbiamo imposto di cercare queste matrici in una base in cui S^2 e S_z fossero *diagonali*, mentre per l'altra avevamo imposto che J^2 , J_z lo fossero. Questo già ci dice che non è possibile trovare una base in cui tutte le matrici J^2 , J_z , S^2 e S_z siano contemporaneamente diagonali. affronteremo quindi più avanti il problema di come passare da una base all'altra.

Intanto osserviamo il bel risultato trovato. Queste quattro matrici prendono il nome di **matrici di Pauli**, e sono in genere indicate con il simbolo σ_i e σ^2 .

Le matrici di Pauli hanno alcune proprietà algebriche molto importanti, che possono essere verificate a colpo d'occhio:

$$[\sigma_k, \sigma_l] = 2i\varepsilon_{k,l,m}\sigma_m$$

Dove con $\varepsilon_{k,l,m}$ abbiamo indicato il tensore della definizione 9.1.

Un'altra proprietà riguarda il fatto che qualunque matrice di Pauli elevata al quadrato è proporzionale all'identità

$$\sigma_l^2 \propto 1$$

Un'altra caratteristica importante il fatto che sono matrici che anticommutano tra loro:

$$\sigma_l \sigma_k = -\sigma_k \sigma_l$$

Infine, la traccia di queste matrici è sempre nulla:

$$\text{Tr}(\sigma_i) = 0$$

²Sono identici a J_{\pm} il coefficiente davanti può sembrare diverso a colpo d'occhio, ma con due passaggi di algebra potete notare che sono identici :P

11.2 Equazione di Pauli

Passiamo alla descrizione della dinamica dello spin.

In presenza di un campo magnetico \vec{B} esterno al sistema sulle particelle si esercita la forza di Lorentz:

$$\vec{F}_L \propto \rho \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \wedge \vec{B} \right)$$

Oltre a questa forza gli elettroni risentono anche di una forza dovuta al loro momento magnetico intrinseco:

$$\vec{F}_\mu \propto -\vec{\nabla}_x (\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

Dobbiamo calcolare il momento magnetico dell'elettrone, questo è stato fatto empiricamente, e si è visto che è proporzionale allo spin, con coefficiente di proporsionalità:

$$\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \quad \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}$$

Per scrivere l'equazione della dinamica di questo sistema dobbiamo sfruttare il potenziale vettore:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

Scriviamo l'hamiltoniana del nostro sistema:

$$H_{Pauli} = \frac{1}{2m_e} \left(\vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi - \vec{\mu} \cdot (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})$$

Dove P è l'impulso del sistema (come si nota compaiono anche termini dispari dell'impulso). Questa hamiltoniana è la stessa per l'elettrodinamica classica, dove ovviamente le grandezze che compaiono vanno intese come osservabili quantistici. Con questa hamiltoniana possiamo riscrivere l'equazione di Schroedinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = H_{Pauli} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (11.1)$$

L'equazione 11.1 è nota come **equazione di Pauli**. Notiamo che se è presente un campo magnetico la matrice $\vec{\sigma} \cdot \vec{B}$ presente nell'hamiltoniana di Pauli **non** è diagonale. La presenza di un campo magnetico fa quindi sì che nella dinamica degli elettroni le equazioni in ψ_+ e ψ_- siano tra loro accoppiate.

Viceversa se non c'è campo magnetico l'hamiltoniana è diagonale, e le due equazioni possono essere risolte indipendentemente. Questo è il motivo per cui fino ad ora (e anche nella risoluzione dell'atomo di Idrogeno) abbiamo trascurato lo spin, fin quando non c'è la presenza di un campo magnetico, questo non influisce sulla dinamica. Questo equivale a dire che *in assenza di campi magnetici l'equazione di Pauli si riduce all'equazione di Schroedinger*.

11.2.1 Momento magnetico intrinseco dell'elettrone

Ora sfruttiamo l'equazione di Pauli per mostrare che l'elettrone ha un momento magnetico intrinseco diverso da zero.

Per farlo trattiamo un problema semplice, in cui \vec{B} è uniforme.

Con \vec{B} uniforme il potenziale vettore ha un'espressione del tipo:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}$$

Questo può facilmente essere mostrato, infatti scriviamo \vec{B} (sfruttando la forma con il tensore ε_{ijk} definito nella definizione 9.1):

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})_i &= \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} \nabla_j \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r} \right)_k = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} \nabla_j \cdot \left(\frac{1}{2} \sum_{l,m} \varepsilon_{klm} B_l r_m \right) = \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klj} B_l + \frac{1}{2} \varepsilon_{ikj} \varepsilon_{jlk} B_k = \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk}^2 B_i + \frac{1}{2} \varepsilon_{ikj}^2 B_i = \\ &= B_i \end{aligned}$$

Dove abbiamo sfruttato il fatto che:

$$\vec{r} = (x_1, x_2, x_3) \quad \nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i} \quad \nabla_j r_m = \delta_{jm}$$

E nell'ultimo passaggio le regole di permutazione degli indici di ε_{ijk} (rinominando l'indice l con l'indice i).

Scriviamo l'hamiltoniana di Pauli. Per farlo dobbiamo prima trovare un'espressione esplicita per l'osservabile

$$\left(P - \frac{e}{c} A \right)^2$$

Se il campo del potenziale vettore è piccolo possiamo scrivere questo oggetto come:

$$\left(P - \frac{e}{c} A \right)^2 = P^2 - \frac{e}{c} (PA + AP) + o(A^2)$$

Esplicitando A come

$$A_i = \sum_{j,k} \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} B_j r_k$$

Otteniamo:

$$\left(P - \frac{e}{c} A \right)^2 = P^2 - \sum_{i,j,k} \frac{e}{2c} (\varepsilon_{ijk} p_i B_j r_k + \varepsilon_{ijk} B_i r_j p_k)$$

Siccome ci piace fare i masochisti con gli indici, cambiamo gli indici al primo tensore ε in questo modo:

$$i \rightarrow k \quad j \rightarrow i \quad k \rightarrow j$$

E riscriviamo:

$$\left(P - \frac{e}{c}A\right)^2 = P^2 - \sum_{i,j,k} \frac{e}{2c} (\varepsilon_{kij} p_k B_i r_j + \varepsilon_{ijk} B_i r_j p_k)$$

In realtà questo apparentemente inutile cambio di indice, ci permette di mettere in evidenza $p_k B_i r_j$!

$$\left(P - \frac{e}{c}A\right)^2 = P^2 - \sum_{i,j,k} \frac{e}{2c} (\varepsilon_{kij} + \varepsilon_{ijk}) p_k B_i r_j$$

Ricordiamo le regole auree del tensore ε_{ijk} ? Se la risposta è no, andatele a controllare nella definizione 9.1.

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{kij}$$

Questo ci assicura che P^2 commuta con A !

$$\left(P^2 - \frac{e}{c}A\right)^2 \approx P^2 - \sum_j \frac{e}{c} B_j \underbrace{\sum_{i,k} \varepsilon_{ijk} p_i r_k}_{(\vec{r} \wedge \vec{p})_j = \vec{L}_j}$$

$$\left(P^2 - \frac{e}{c}A\right)^2 \approx P^2 - \frac{e}{c} \vec{B} \cdot \vec{L}$$

E quindi l'espressione dell'hamiltoniana, trascurando lo Spin e in assenza di campi elettrici diventa:

$$H_{Pauli} = \frac{1}{2m_e} \left(P - \frac{e}{c}A\right)^2 = \frac{P^2}{2m_e} - \frac{e}{2m_e c} \vec{B} \cdot \vec{L}$$

L'elettrone in questa configurazione reagisce alla presenza di un campo magnetico proprio come nel caso classico, come se fosse dotato di momento magnetico pari a:

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_e c} \vec{L}$$

Le misure possibili di questa grandezza sono:

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_e c} (0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots)$$

In base al valore del momento angolare orbitale dell'elettrone. Questa grandezza, che ha molto in comune con la fisica classica, è detta **magnitone di Bhor**, e rappresenta la componente orbitale del momento magnetico dell'elettrone che gira attorno al nucleo.

Tuttavia abbiamo visto che questo non è l'unico momento magnetico presente nell'elettrone, ne esiste un altro, che non ha alcuna controparte

classica, che viene detto quindi **momento magnetico intrinseco** dell'elettrone (è anche definito momento magnetico *anomalo* o di *spin*). Questo è stato misurato sperimentalmente essere:

$$\mu_{spin} = \frac{e}{m_e c} S$$

È possibile attraverso la meccanica quantistica relativistica predire teoricamente questo risultato, l'accordo tra teoria e esperimenti è perfetta fino a 10 cifre significative, un po' come predire teoricamente la distanza tra Los Angeles e New York con la precisione di un capello umano e scoprire di averci azzeccato³. Questo ci da un'idea di quanto potente siano i mezzi teorici della meccanica quantistica.

11.3 Composizione dei momenti angolari

Abbiamo visto come il momento angolare totale di una particella sia in realtà formato dalla somma di due momenti di natura diversa:

$$J = L + S$$

(Dove ovviamente L e S agiscono su spazi differenti, sono da intendersi come $L \otimes I_S + I_L \otimes S$).

Abbiamo in questa descrizione quattro operatori che formano un set completo di indici:

$$L^2 L_z S^2 S_z$$

Abbiamo anche affrontato il problema di trovare autovettori e autovalori di questa base:

$$|l, l_z\rangle |s, s_z\rangle$$

Di dimensione

$$d = (2l + 1)(2s + 1)$$

Abbiamo però anche gli operatori J^2 e J_z , che non hanno la fortuna di commutare con tutti gli altri. Scopriamo quali commutano tra loro:

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2LS$$

Da questa espressione si vede ad occhio che

$$[J^2, L^2] = 0 \quad [J^2, S^2] = 0$$

Abbiamo tre operatori che commutano tra loro, dobbiamo trovare il quarto per formare il set completo di indici:

$$[J^2, L_z] = [L^2 + S^2 + 2LS, L_z] = 2[LS, L_z] = 2[L, L_z] \neq 0$$

³Questo paragone lo dobbiamo al grande Feynmann.

L_z dobbiamo escluderlo, non commuta con J^2 . Vediamo se commuta S_z :

$$[J^2, S_z] = 2[LS, S_z] = 2[S, S_z] \neq 0$$

Neanche S_z ci fa il piacere di commutare con J^2 , rimane solo J_z . Ma J_z commuta con J^2 proprio per lo stesso motivo per cui L^2 commuta con L_z .

L'altro set completo di indici è:

$$L^2 S^2 J^2 J_z$$

E da questo otteniamo un'altra base in cui possiamo descrivere i momenti angolari:

$$|ls\rangle |j, j_z\rangle$$

Anche questa base, proprio come l'altra, deve avere una dimensione pari a

$$d = (2l + 1)(2s + 1) \quad (11.2)$$

Questo è possibile solo se j può ricevere valori compresi tra:

$$|l - s| \leq j \leq l + s \quad (11.3)$$

Mostriamo che la 11.3 implica la 11.2. Per ogni valore di j sono consentite $(2j + 1)$ degenerazioni di j_z :

$$\sum_{j=|l-s|}^{l+s} (2j + 1) = \sum_{j=0}^{l+s} (2j + 1) - \sum_{j=0}^{|l-s|-1} (2j + 1)$$

Ricordiamo che:

$$\sum_{k=0}^n k = \frac{k(k+1)}{2}$$

Da cui ricaviamo che:

$$\sum_{j=|l-s|}^{l+s} (2j + 1) = (l + s)(l + s + 1) + (l + s) - |l - s|(|l - s| - 1) - |l - s| + 1$$

Supponiamo per semplicità che $l > s$ in modo da toglierci via quel modulo dalle scatole:

$$\sum_{j=|l-s|}^{l+s} (2j + 1) = l^2 + s^2 + 2ls + 2l + 2s - l^2 - s^2 + 2sl + l + s - l - s + 1$$

$$\sum_{j=|l-s|}^{l+s} (2j + 1) = 4sl + 2l + 2s + 1 = (2l + 1)(2s + 1)$$

Abbiamo quindi dimostrato che la condizione 11.3 soddisfa la dimensione del nostro spazio.

11.3.1 Coefficienti di Clebsch-Gordan

Scriviamo ora il cambio base:

$$|l, l_z\rangle |s, s_z\rangle \longrightarrow |l, s, j, j_z\rangle$$

Per scrivere questa matrice partiamo dal caso più semplice. Scegliamo ora il massimo valore di j con:

$$l = \frac{1}{2} \quad s = \frac{1}{2}$$

Notiamo che abbiamo sottolineato prima come il momento angolare orbitale potesse avere solo numeri interi, tuttavia questo ragionamento vale per combinare qualunque copia di vettori di momento angolare, non solo per spin e momento angolare orbitale della stessa particella.

I vettori nella base $|l, l_z\rangle |s, s_z\rangle$ con questi valori sono:

$$\begin{aligned} |l = \frac{1}{2}, l_z = \frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}\rangle & \quad |l = \frac{1}{2}, l_z = \frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = -\frac{1}{2}\rangle \\ |l = \frac{1}{2}, l_z = -\frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}\rangle & \quad |l = \frac{1}{2}, l_z = -\frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

Con questi valori per l e s , j può assumere solo valori 0 e 1. Scriviamo i possibili stati della base $|l, s, j, j_z\rangle$:

$$\begin{aligned} |l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 0, j_z = 0\rangle & \quad |l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 1, j_z = 0\rangle \\ |l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 1, j_z = 1\rangle & \quad |l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 1, j_z = -1\rangle \end{aligned}$$

Dobbiamo trovare la matrice di cambiamento di base tra una rappresentazione e l'altra. Notiamo anzitutto che:

$$j_z = l_z + s_z$$

Per cui se $j_z = 1$ esistono un solo *ket* nella base $|l, l_z\rangle |s, s_z\rangle$ che può descrivere quel vettore:

$$|l = \frac{1}{2}, l_z = \frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}\rangle \propto |l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 1, j_z = 1\rangle$$

Poiché entrambi i *ket* devono essere normalizzati questi sono uguali a meno di un fattore di fase. Possiamo scegliere arbitrariamente questo fattore di fase a 1 (questa scelta è detta convenzione di *Condon-Shortley*). Abbiamo trovato quindi un primo termine della matrice di cambiamento di base:

$$|l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 1, j_z = 1\rangle = |l = \frac{1}{2}, l_z = \frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}\rangle$$

Per trovare gli altri posso applicare l'operatore J_- e far scendere j_z :

$$J_- |l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 1, j_z = 1\rangle = J_- |l = \frac{1}{2}, l_z = \frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}\rangle$$

$$\hbar\sqrt{2} |l = \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2}, j = 1, j_z = 0\rangle = J_- \left(|l = \frac{1}{2}, l_z = \frac{1}{2}\rangle |s = \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}\rangle \right)$$

Ma J_- è definito come:

$$J_- = L_- + S_-$$

Da ora in avanti si sottintenderanno l, s, j , ecc. nelle espressioni dei *ket*, le basi potranno essere distinte dalla presenza del doppio simbolo di $|l, l_z\rangle |s, s_z\rangle$ o quello singolo: $|l, s, j, j_z\rangle$:

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} \left(L_- |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + S_- |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \right)$$

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} \left(\hbar |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \hbar |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right)$$

Abbiamo trovato il secondo coefficiente della matrice di cambiamento base:

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right)$$

Applicando un'altra volta l'operatore J_- otteniamo un'altra uguaglianza:

$$J_- |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0\rangle = J_- \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right) \right]$$

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

Abbiamo trovato un'altra uguaglianza. Manca solo da trovare l'espressione di

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0\rangle$$

Per aver completato la scrittura della matrice. Ma per fortuna essendo l'ultimo vettore della base posso sempre trovarlo per ortogonalità con tutti gli altri! Infatti deve essere ortogonale a tutti e tre gli altri vettori della base, poiché lo spazio è a 4 dimensioni, tre condizioni di ortogonalità sono sufficienti a determinare l'ultimo vettore!

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right)$$

Ho determinato tutti e quattro i coefficienti della matrice di cambiamento di base! Questi coefficienti prendono il nome di **coefficienti di Clebsh-Gordan**. Nel caso che abbiamo appena affrontato ci è andata molto bene,

siamo riusciti a determinare tutti i coefficienti in modo molto semplice, tuttavia questo non è il caso più generale, quando ci si trova a dimensioni maggiori di due si deve talvolta ricorrere ad un trucchetto.

Supponiamo ora che $l = 1$ e $s = \frac{1}{2}$. In questa situazione la base $|l, l_z\rangle |s, s_z\rangle$ ha sei vettori:

$$\begin{array}{ll} |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{array}$$

Mentre i vettori della base $|l, s, j, j_z\rangle$ sono:

$$\begin{array}{ll} |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle & |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle & |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle & |1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \end{array}$$

Anche questa base per costruirla possiamo partire dalla coppia più alta di valori:

$$l_z = 1 \quad s_z = \frac{1}{2} \quad \implies \quad j = \frac{3}{2} \quad j_z = \frac{3}{2}$$

Anche qui scegliamo il fattore di fase pari a 1:

$$|1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

A questo punto possiamo applicare J_- e trovare altri tre vettori fino a

$$|1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$$

A questo punto non possiamo più usare il trucchetto di prima per trovare il quinto vettore, poiché non è l'ultimo e la condizione di ortogonalità ci darà solo l'appartenenza ad un piano bidimensionale. Tuttavia se siamo furbi notiamo che per $j = \frac{1}{2}$, j_z è al massimo $\frac{1}{2}$. Questo implica che i vettori con:

$$j = \frac{1}{2}$$

Possono essere ottenuti solo da quelli con $l = 0$, quindi dovrà essere combinazione lineare tra:

$$|0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \alpha |0, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \beta |0, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Che è l'equazione di un piano. Mettendo questa equazione a sistema con il fatto che $|0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ deve essere ortogonale a tutti i vettori trovati fino ad ora otteniamo un sistema di equazioni per i coefficienti α e β .

Trovato questo termine possiamo continuare a lavorare con l'operatore J_- per trovare i rimanenti (in questo caso uno solo).

Questo ragionamento può essere iterato anche per dimensioni maggiori, e permette di determinare univocamente i coefficienti di **Clebsch-Gordan**.

Capitolo 12

Metodi approssimati

Finora ci siamo occupati di problemi risolvibili esattamente, ma come più volte sottolineato casi come il pozzo infinito o l'oscillatore armonico rappresentano casi limite, utilissimi per capire come vanno le cose, ma neanche lontanamente sufficienti a coprire la vasta gamma di possibili problemi fisici. Occorre quindi introdurre delle tecniche per risolvere in maniera non esatta ma approssimata ad ordini di grandezza opportuni, problemi generali. Cominciamo quindi ad avventurarci nell'ultima parte del corso, quella riguardante i metodi approssimati.

Iniziamo con un po' di definizioni; data la solita equazione agli autovalori $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$, definiamo il funzionale energia:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

oppure con la condizione che $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$:

$$\tilde{E}[\Phi] = \langle \Phi | H \Phi \rangle = \frac{\int dr^n \Phi^*(r^n) H \Phi(r^n)}{\int dr^n \Phi^*(r^n) \Phi(r^n)}$$

Il funzionale energia così definito ha due proprietà importanti:

1. Se $\Phi = \psi_n$ allora

$$E[\psi_n] = \frac{E_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} = E_n$$

2. $E[\Phi]$ è stazionario se e solo se la sua variazione prima è nulla;

$$\delta E[\Phi] = 0 \Leftrightarrow H\Phi = E_n\Phi$$

¹Se avessi anche lo spin dovrei aggiungere semplicemente una somma sui possibili valori di spin

Calcoliamo ora esplicitamente δE ; ponendo $N = \langle \psi_n | \psi_n \rangle$ abbiamo:

$$\begin{aligned} \delta(N[\Phi]E[\Phi]) &= \delta(\langle \Phi_n | H \Phi_n \rangle) = \delta\left(\int dr^n \Psi^* H \Phi\right) \\ &= N\delta E + \delta N \dot{E} = \delta(\langle \Phi_n | H \Phi_n \rangle) \end{aligned}$$

Da cui segue esplicitando i termini:

$$N\delta E + E \left[\int dr^n \delta\Phi^* \Phi + \int dr^n \Phi^* \delta\Phi \right] = \delta(\langle \Phi_n | H \Phi_n \rangle) = \int dr^n \delta\Phi^* H \Phi + \int dr^n \Phi^* H \delta\Phi$$

Dividendo per N e mettendo insieme i termini simili abbiamo

$$\delta E = \frac{[\int dr^n \delta\Phi^* (H - E)\Phi + \Phi^* (H - E)\delta\Phi]}{N} \quad \underbrace{=}_0$$

per la stazionarietà

che è verificata se e solo se $\Phi = \psi_n$, infatti $\delta\Phi^*$ e $\delta\Phi$ sono indipendenti e quindi $\delta E = 0$ implica

$$(H - E)\Phi = 0 \quad \Phi^*(H - E) = 0$$

ma H è hermitiana quindi le due equazioni sono la stessa cosa e Φ è autostato.

Dobbiamo anche aggiungere che il funzionale energia, rappresentando il valore medio dell'energia del sistema in funzione dello stato in cui si trova, non potrà mai assumere un valore minore dell'energia dello stato fondamentale, cosa garantita oltre che dal buon senso anche dal teorema di Ritz:

Teorema 12.1 (di Ritz)

$$E[\Phi] \geq E_0 \quad \forall \Phi$$

Dim: La dimostrazione è banale, infatti notiamo che se espandiamo Φ negli autovettori di H otteniamo:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum E_n \langle \Phi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \Phi \rangle}{\sum \langle \Phi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \Phi \rangle} \geq \frac{E_0 \sum \langle \Phi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \Phi \rangle}{\sum \langle \Phi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \Phi \rangle} = E_0$$

che è proprio la disuguaglianza di Ritz.

Allora balza subito agli occhi un modo per trovare lo stato fondamentale e la sua corrispondente energia: prendiamo tutti i kets dello spazio di Hilbert calcoliamo $E[\Phi]$ e ne prendiamo il minimo! Facile a dirsi impossibile a farsi! Cosa ci rimane da fare allora? Possiamo prendere un sottoinsieme, non necessariamente un sottospazio di kets con delle caratteristiche che ci sembrano opportune e trovare il minimo in questo insieme. Se la scelta è una

buona scelta troveremo un risultato di poco superiore o al meglio uguale ad E_0 . Il tutto si riconduce quindi a trovare il minimo di una funzione dipendente da dei parametri², con vincolo³. Questo si può fare in vari modi, uno a nostro parere ingegnoso è quello che sfrutta i moltiplicatori di Lagrange; quindi apriremo ora una piccola parentesi per rinfrescare la memoria di chi li conosce e per cercare di spiegarli a chi non ne ha mai sentito parlare.

12.1 Moltiplicatori di Lagrange

Consideriamo una superficie nello spazio tridimensionale (per semplicità, il metodo vale in generale!) $z = f(x, y)$, e un vincolo $g(x, y) = 0$. Definiamo una funzione

$$\tilde{f} = f + \lambda g$$

e ricerchiamo i punti di stazionarietà di questa nuova funzione con λ parametro, imponiamo cioè:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial \tilde{f}}{\partial y} = 0 \end{cases} \rightarrow \bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda) \quad \forall \lambda$$

Ora cerchiamo un $\tilde{\lambda}$, tale che $g(\bar{x}(\tilde{\lambda}), \bar{y}(\tilde{\lambda})) = 0$. Finito! Il minimo vincolato è proprio $P = (\bar{x}(\tilde{\lambda}), \bar{y}(\tilde{\lambda}))$. La forza di questo approccio sta nel ricondurre il problema ad una equazione di una incognita in generale più semplice da risolvere.

- Esempio:

$$f(x, y) = x^2 + y^2 \quad g(x, y) = x + y + c = 0$$

$$\tilde{f} = x^2 + y^2 + \lambda(x + y + c)$$

Impostiamo il sistema

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x} = 2x + \lambda = 0 & x = -\frac{\lambda}{2} \\ \frac{\partial \tilde{f}}{\partial y} = 2y + \lambda = 0 & y = -\frac{\lambda}{2} \end{cases}$$

Ora sostituiamo x e y dipendenti dal parametro in g=0

$$g(\bar{x}(\tilde{\lambda}), \bar{y}(\tilde{\lambda})) = -\lambda - c = 0 \quad \lambda = -c$$

quindi il punto di minimo di f sul vincolo g è $P = (\frac{c}{2}, \frac{c}{2})$.

²Quei parametri che identificano il sottoinsieme di kets da noi selezionato

³Il ket selezionato deve essere normalizzato $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$

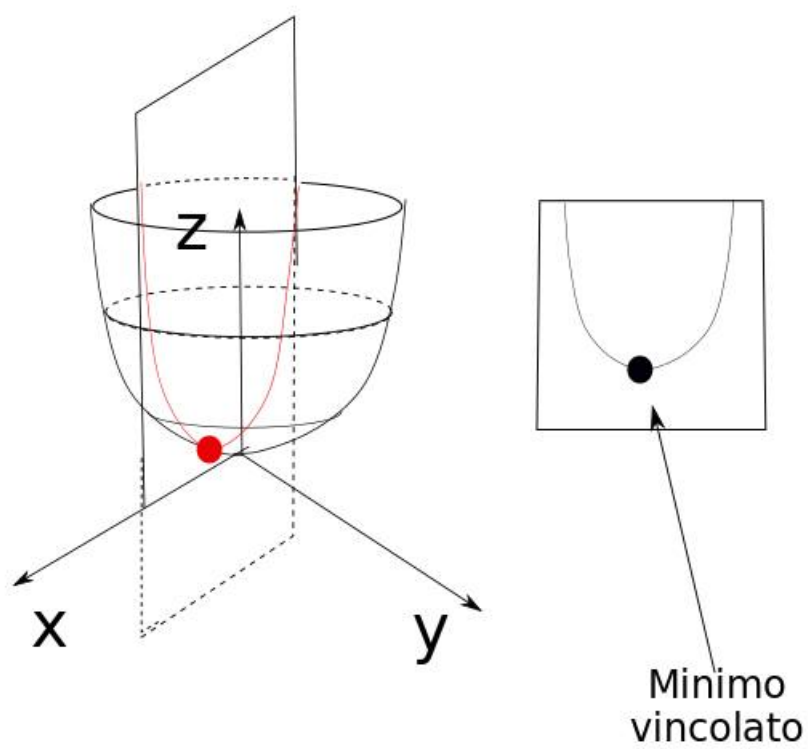


Figura 12.1: Esempio di applicazione del metodo dei moltiplicatori di Lagrange

Compreso il funzionamento procediamo ora ad applicarlo per trovare l'approssimazione all'energia dello stato fondamentale.

Nel nostro caso la f è proprio $\tilde{E}[\Phi]$ mentre g è, come già detto, $g = N[\Phi] - 1 = 0$. Definiamo allora:

$$\tilde{F}[\Phi] = \tilde{E}[\Phi] - \mu(N[\Phi] - 1)$$

calcolando $\delta\tilde{F} = 0$, ottengo la famiglia di Φ_μ che soddisfano la stazionarietà e infine imponendo $N[\Phi_\mu] = 1$ e risolvendo l'equazione in μ che ne deriva si trova $\tilde{\mu}$. La mia approssimazione dello stato fondamentale sarà proprio $\Phi_{\tilde{\mu}}$. Per finire indaghiamo il significato fisico del moltiplicatore di Lagrange in questo caso.

$$\begin{aligned} \delta\tilde{F} &= \int dr^n (\delta\Phi^* H\Phi + \Phi^* H\delta\Phi) - \mu \int dr^n (\delta\Phi^* \Phi + \Phi^* \delta\Phi) = 0 \\ & \left[\int dr^n \delta\Phi^* (H - \mu)\Phi + \Phi^* (H - \mu)\delta\Phi \right] = 0 \end{aligned}$$

Il risultato è identico a quello trovato cercando la stazionarietà di E a patto che $\mu = E$, quindi il moltiplicatore si identifica nell'energia, ossia in un autovalore.

12.2 Metodo di Raylight-Ritz

Se siamo interessati a trovare soluzioni più esatte, possiamo selezionare una famiglia di funzioni di prova con più parametri; allora avremo in generale:

$$E[\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)] = F(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \quad \delta E = \frac{\partial F}{\partial \alpha_i} = 0 \quad i = 1..n$$

dove in linea di principio α potrebbero essere anche funzioni! Definiamo una funzione di prova $\Phi_{Trial} = \sum C_i \chi_i$, con $\Phi, \chi \in \mathbb{H}$ (spazio di Hilbert). In pratica sto cercando di minimizzare la funzione in un sottospazio dello spazio \mathbb{H} di partenza spannato dai vettori $|\chi_i\rangle$. Questi vettori non devono necessariamente essere ortonormali, per cui può essere utile definire i loro prodotti scalari: $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \Delta_{i,j}$. Ovviamente in questo caso $\Delta_{i,j}$ non è la delta di Kronecker se i vettori non sono ortonormali. Usando queste quantità avrò:

$$E[\Phi_T] = F(C_1 \dots C_n) = \sum_{n,n'} \frac{C_n^* C_{n'} \langle \chi_n | H | \chi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'} C_n^* C_{n'} \Delta_{n,n'}}$$

ora devo differenziare rispetto ai parametri,

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial C_i} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial C_i^*} = 0 \end{cases}$$

ma un set è il duale dell'altro quindi scelgo per esempio le C_i^* e proseguo i conti con queste. Ora ponendo $N = \sum_{n,n'} C_n^* C_{n'} \Delta_{n,n'}$, e sapendo che ci interessa la situazione per cui F è stazionaria ($\delta F = 0$), calcolo la quantità $\delta(NF)$:

$$N\delta F + F\delta N = \delta\left(\sum_{n,n'} C_n^* C_{n'} \langle n|H|n'\rangle\right)$$

$$N\delta F + F\left[\sum_{n,n'} \Delta C_n^* C_{n'} \delta_{n,n'} + cc^4\right] = \sum_{n,n'} \delta C_n^* (H_{n,n'} C_{n'}) + cc$$

Ora richiediamo che $\delta F = 0$ quindi il primo elemento del membro a sinistra scompare e rimane:

$$\sum_{n,n'} \delta C_n^* [H_{n,n'} - F\Delta_{n,n'}] C_{n'} + cc = 0$$

ma $F=E$ quindi:

$$\sum_{n,n'} \delta C_n^* [H_{n,n'} - E\Delta_{n,n'}] C_{n'} + cc = 0$$

e questo deve essere vero per ogni δC_n^* ,

$$\sum_{n'} [H_{n,n'} - E\Delta_{n,n'}] C_{n'} = 0 \quad \forall n$$

per verificare questo si deve avere $\det(H_{n,n'} - E\Delta_{n,n'}) = 0$, da qui ricavo sia le energie che i coefficienti C_n^i e

$$\Phi_0^T = \sum_n C_n^0 \chi_n$$

è la migliore approssimazione per l'autostato fondamentale con energia E_0^T .⁵

12.3 Il metodo di Hartree

Supponiamo ora di avere una hamiltoniana della forma:

$$H = H_1(x) + H_2(y) + W(x, y) \quad \text{con} \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(x_i), \quad x_1 = x, x_2 = y$$

Prendiamo una funzione di prova, appartenente allo spazio $\mathfrak{H}^{(2)}$ ⁶ del tipo:

$$\Phi^T = \phi(x)\chi(y)$$

⁴dove cc stà per complesso coniugato

⁵Il teorema di Hylleraas dimostra che fra le energie trovate con questo procedimento vale la relazione $E_o^{T(n)} \geq E_0^{T(n+1)}$.

⁶Non è uno spazio vettoriale di Hilbert, ma ne è un sottoinsieme

e calcoliamo $E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ e $N[\Phi] = \langle \Phi | \Phi \rangle = 1$

$$E[\Phi^T] = \int dx dy \underbrace{\phi(x)^* \chi(y)^*}_{\Phi^T(x,y)^*} H \underbrace{\phi(x) \chi(y)}_{\Phi^T(x,y)} = \tilde{E}[\phi^*, \chi^*, \phi, \chi]$$

e

$$N_1[\Phi^T] = \left[\int dx \phi(x)^* \phi(x) \right] \quad N_2[\Phi^T] = \left[\int dy \chi(y)^* \chi(y) \right]$$

Se adesso applichiamo i moltiplicatori di Lagrange con

$$F[\phi^*, \chi^*, \phi, \chi] = E - \lambda_1 \tilde{N}_1 - \lambda_2 \tilde{N}_2$$

7

otteniamo un set di equazioni integro-differenziali, che sono l'analogo di un sistema infinitodi equazioni algebriche

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial \phi^*(z)} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \chi^*(z)} = 0 \end{cases} \quad \forall z$$

infine richiederò che i moltiplicatori di Lagrange soddisfino i vincoli, ossia le condizioni di normalizzazione di ϕ e χ ⁸. Facciamo quindi un po di conti (li faremo su un N e per l'altro i passaggi saranno del tutto analoghi);

$$N_1 = \int dx \phi^*(x) \phi \implies \delta N_1 = \int dx (\phi^* + \delta \phi^*) (\phi + \delta \phi) - \int dx \phi^*(x) \phi$$

sviluppando il prodotto ottengo un termine che si annulla con il suo analogo negativo e un termine di ordine superiore che trascuro, quindi rimane

$$\delta N_1 = \int dx \phi(x) \delta \phi^* + \int dx \phi^*(x) \delta \phi + O(\delta \phi^2)$$

allora otteniamo $\frac{\delta N_1}{\delta \phi^*(z)} = \phi(z)$ e $\frac{\delta N_1}{\delta \chi^*(z)} = 0$; mentre per E, abbiamo:

$$\begin{aligned} \langle \phi \chi | H_1 | \phi \chi \rangle &= \int dx dy \phi^*(x) \chi^*(y) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \phi(x) \chi(y) \\ &= \int dx \phi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \phi(x) \underbrace{\int dy \chi^*(y) \chi(y)}_{\text{cost. rispetto a } \phi} \end{aligned}$$

⁷ $\tilde{N}[\phi^*, \phi] = (N_1 - 1)$ e $\tilde{N}[\chi^*, \chi] = (N_2 - 1)$ sono i vincoli su cui calcolare il minimo di E

⁸ Di nuovo derivo solo rispetto ai complessi coniugati per scelta, in quanto le quattro equazioni sarebbero complesse coniugate a coppie

e quindi differenziando come si è fatto per N_1 si arriva a

$$\frac{\delta \langle \phi\chi | H_i | \phi\chi \rangle}{\delta \phi^*(z)} = \left(\int dy \chi^*(y) \chi(y) \right) H_i \phi(z)$$

Sempre in modo simile si tratta la parte di interazione W

$$\frac{\delta \langle \phi\chi | W(x, y) | \phi\chi \rangle}{\delta \phi^*(z)} = \left[\int dy \chi^*(y) W(z, y) \chi(y) \right] \phi(z)$$

Mettendo insieme i vari pezzi otteniamo:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \phi^*(z)} = & \underbrace{\left(\int dy \chi^*(y) \chi(y) \right) H_1 \phi(z)}_{H_1} + \underbrace{\left(\int dy \chi^*(y) H_2 \chi(y) \right) \phi(z)}_{H_2} + \\ & + \underbrace{\left(\int dy \chi^*(y) W(z, y) \chi(y) \right) \phi(z)}_W + \underbrace{\lambda_1 \phi(z)}_{N_1} = 0 \end{aligned}$$

Che possiamo riscrivere in forma più compatta come:

$$[G[\chi]H_1 + \bar{W}_\chi] \phi(z) + \bar{\lambda}_1 \phi(z) = 0$$

in cui si è posto:

- $G[\chi] = \left(\int dy \chi^*(y) \chi(y) \right)$
- $\bar{\lambda} = \left(\int dy \chi^*(y) H_2 \chi(y) \right)$
- $\bar{W}_\chi = \left(\int dy \chi^*(y) W(, y) \chi(y) \right)$
- $\bar{\lambda} = \lambda_1 + \bar{\lambda}$

L'equazione ottenuta e la sua gemella, ricavabile, ripedendo gli stessi passaggi differendo per $\delta \chi^*(z)$, sono formalmente uguali all'equazione di Schrodinger, cosa che si vede ancor meglio se scritte:

$$\begin{cases} [G[\chi]H_1 + \bar{W}_\chi] \phi(z) = -\bar{\lambda}_1 \phi(z) \\ [\tilde{G}[\phi]H_2 + \bar{W}_\phi] \chi(z) = -\bar{\lambda}_2 \chi(z) \end{cases}$$

Per risolvere questo sistema uso il la tecnica iterativa autoconsistente. Ovvero parto con ϕ^0 e χ^0 a piacere, sostituisco nelle equazioni e il sistema mi diviene un sistema differenziale con la forma dell'equazione di Schrodinger, lo risolvo e trovo ϕ^1, χ^1 ; pongo queste nell'equazione e reitero la procedura. Più vado avanti e più mi avvicinerò alla soluzione vera! Da una variante di questo metodo, il metodo di Hartree-Fock si originano gli orbitali atomici, che quindi non sono una realtà fisica, soluzione dell'equazione di Schrodinger, ma una approssimazione che non può essere usata per studiare l'evoluzione del sistema.

12.4 Metodo WKB

Per introdurre il metodo WKB(dalle iniziali dei suoi ideatori, Wentzel, Kramers, Brillouin) ricordiamo che data un'hamiltoniana con potenziale costante

$$H = \frac{P^2}{2m} + V_o = E$$

la soluzione dell'equazione differenziale $H\psi(x) = E\psi(x)$, è del tipo

$$\psi(x) = Ae^{\pm ikx}$$

con $k = \frac{\sqrt{2m(E-V_o)}}{\hbar}$. In questa equazione il segno dell'esponente indica la direzione di propagazione dell'onda, destra o sinistra anche se in generale la vera soluzione è una combinazione lineare delle due. Ora immaginiamo di avere un potenziale $V(x)$, che varia molto lentamente con x (quasi costante); essendo l'equazione di Schroedinger una equazione locale possiamo metterci in un intervallo piccolo in cui V è praticamente costante. Allora avremo una $\phi(x)$ per un intervallo con V lentamente variabile (sfruttando il teorema della media integrale):

$$\psi(x) = Ae^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_0^x dx \sqrt{2m(E-V(x))}}$$

con una lunghezza d'onda

$$\lambda(x) = \frac{2\pi}{k(x)}$$

Per poter usare questo metodo approssimato, e quindi sostenere che la funzione d'onda rimanga una funzione sinusoidale, devo avere, come già detto, un potenziale lentamente variabile, quanto lento? tanto da avere una variazione soltanto dopo un certo numero di lunghezze d'onda!

$$1 \gg \left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{\frac{d\lambda}{dx} \lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{d\lambda}{dx} \right|$$

ovvero richiedo che la variazione di λ sia infinitesima.

12.5 Teoria perturbativa

12.5.1 Caso non degenere

Immaginiamo ora di avere una Hamiltoniana del tipo

$$H = H^0 + \lambda H^1$$

e supponiamo di saper risolvere $H^0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle$, con autovalori non degeneri; allora se $\lambda \rightarrow 0$, $|n\rangle \rightarrow |n^0\rangle$. Quindi posso dire che E_n sarà uguale a E_n^0 più correzioni di ordine dia via più trascurabile

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + O(\lambda^3)$$

e quindi,

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + O(\lambda^3)$$

Ora prendiamo l'equazione che siamo interessati a risolvere, $H |n\rangle = E_n |n\rangle$ e riscriviamola con le quantità approssimate:

$$(H^0 + \lambda H^1)(|n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + O(\lambda^3)) = \\ (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + O(\lambda^3))(|n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + O(\lambda^3))$$

che riscritta raccogliendo λ diventa:

$$H^0 |n^0\rangle + \lambda(H^1 |n^0\rangle + H^0 |n^1\rangle) + \lambda^2(H^1 |n^1\rangle + H^0 |n^2\rangle) + O(\lambda^3) = \\ E_n^0 |n^0\rangle + \lambda(E_n^1 |n^0\rangle + E_n^0 |n^1\rangle) + \lambda^2(E_n^0 |n^2\rangle + E_n^1 |n^1\rangle + E_n^2 |n^2\rangle) + O(\lambda^3)$$

Se ci fermiamo al primo ordine confrontando i due membri otteniamo due equazioni:

$$H^0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle$$

e

$$H^1 |n^0\rangle + H^0 |n^1\rangle = E_n^1 |n^0\rangle + E_n^0 |n^1\rangle$$

La prima equazione la so risolvere per ipotesi e quindi non mi da nulla di nuovo, invece dalla seconda posso ricavare E_n^1 . Proiettiamo l'equazione su $\langle n^0|$:

$$\underbrace{\langle n^0| H^0 |n^1\rangle}_{E_n^0 \langle n^0|n^1\rangle} + \langle n^0| H^1 |n^0\rangle = E_n^1 \langle n^0|n^0\rangle + E_n^0 \langle n^0|n^1\rangle$$

da cui otteniamo

$$E_n^1 = \langle n^0| H^1 |n^0\rangle$$

Per trovare $|n^1\rangle$ devo proiettare su un autovettore di H^0 diverso da $|n^0\rangle$:

$$\underbrace{\langle m^0| H^0 |n^1\rangle}_{E_m^0 \langle m^0|n^1\rangle} + \langle m^0| H^1 |n^0\rangle = E_n^1 \langle m^0|n^0\rangle + E_n^0 \langle m^0|n^1\rangle$$

da cui si ottiene $\langle m^0|n^1\rangle = \frac{\langle m^0 H^1 n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}$; conoscendo questi coefficienti è possibile esprimere $|n^1\rangle$ come combinazione lineare degli autovettori di H^0 (che formano una base):

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \langle m^0|n^1\rangle |m^0\rangle$$

Abbiamo quindi risolto al primo ordine il problema con:

- Autostati: $|n^{(1)}\rangle = |n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle$

- Energie ⁹: $E_n^{(1)} = E_n^0 + \lambda E_n^1$

Ora $|n\rangle$ è normalizzato quindi $\langle n|n\rangle = 1$, sostituendo otteniamo:

$$\mathcal{A} = \langle n|n\rangle \doteq \langle n^{(1)}|n^{(1)}\rangle = (\langle n^0| + \lambda \langle n^1|)(|n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle) = \underbrace{\langle n^0|n^0\rangle}_{\neq 1} + \lambda(\langle n^1|n^0\rangle + \langle n^0|n^1\rangle)$$

$$\langle n^1|n^0\rangle = -\langle n^0|n^1\rangle$$

Questo vuol dire che il prodotto scalare è immaginario puro, indichiamolo con $i\alpha$; riscriviamo quindi $|n^{(1)}\rangle$ mettendo in evidenza dalla somma il termine con $i\alpha$:

$$|n^{(1)}\rangle = |n^0\rangle + i \underbrace{\lambda\alpha}_{\epsilon} |n^0\rangle + \sum_{m \neq n} c_m |m^0\rangle \doteq |n^0\rangle e^{i\epsilon} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 \lambda H^1 n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle$$

L'esponenziale è un fattore di fase che può essere inglobato nella base. Così facendo in linea di principio rispunterebbe sul termine correttivo al primo ordine, poiché l'esponenziale è però approssimabile al primo ordine $e^{i\epsilon} \approx 1 + i\epsilon$, moltiplicato per un'altra quantità al primo ordine porta una correzione al second'ordine, che deve essere trascurata. Poiché voglio che le correzioni siano piccole dovrò avere

$$\left| \frac{\langle m^0 H^1 n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1 \quad \forall m, n$$

In generale la precisione al primo ordine è sufficiente, ma può accadere che $\langle m^0 H^1 n^0 \rangle$ sia nullo; conviene quindi cercare la correzione al secondo ordine.

Rifacendo gli stessi passaggi di prima, ovvero uguagliando i termini con λ^2 e proiettandoli su $|n^0\rangle$ otteniamo:

$$\langle n^0 H^1 n^1 \rangle = E_n^1 \overbrace{\langle n^0 | n^1 \rangle}^{=0} + E_n^2 \underbrace{\langle n^0 | n^0 \rangle}_{=1}$$

da cui si ricava

$$E_n^2 = \langle n^0 H^1 n^1 \rangle = \sum_m \langle n^0 H^1 m^0 \rangle \frac{\langle n^0 H^1 m^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

La correzione al secondo ordine è quindi molto più costosa, in quanto mi occorre conoscere tutto lo spettro!

⁹dove il ⁽¹⁾ indica una precisione del primo ordine

12.5.2 Caso degenere

Fin qui abbiamo supposto che H avesse autovalori non degeneri, infatti la teoria perturbativa che abbiamo sviluppato è valida se

$$\left| \frac{\langle m^0 | H^1 | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1 \quad \forall m, n \quad (12.1)$$

e autovalori degeneri portano inevitabilmente questa quantità ad esplodere! Vediamo ora brevemente come comportarsi nel caso in cui vi sia una degenerazione. Avremo

$$H^0 |n^0, r\rangle = E_n^0 |n^0, r\rangle$$

quindi all'autovalore E_n^0 corrispondono gli autoket $|n^0, r\rangle$ con degenerazione $r = 1, 2, \dots, \alpha$. Accesa la perturbazione e quindi la dipendenza dal tempo, possiamo sempre sviluppare l'energia in serie

$$E_{n,r} = E_n^0 + \lambda E_{n,r}^{(1)} + \lambda^2 E_{n,r}^{(2)} \dots$$

Definiamo i vettori $|\chi^0, r\rangle$ e $|n^1, r\rangle$ come

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\chi^0, r\rangle = \sum_s c_{rs} |n^0, s\rangle \quad |n^1, r\rangle = \sum_k \sum_s c_{nr,ks} |k^0, s\rangle$$

Siccome i vettori $|n^0, r\rangle$ sono degeneri, non esiste una base univoca, ma questi vettori possono essere scelti arbitrariamente dal sottospazio che contiene la degenerazione. Tuttavia se si accende una perturbazione λH_1 questa perturbazione potrebbe far sparire la degenerazione. Quindi esiste una sola base tra tutte le possibili $|n^0, r\rangle$ che soddisfa il fatto di essere continua nell'applicazione di H_1 . Questa base è l'unica che diagonalizza H_1 . Questo è logico se si guarda la forma dell'equazione 12.1: per far sparire la singolarità data dalla degenerazione dei livelli energetici occorre che la matrice H_1 sia diagonale (e che quindi il denominatore della 12.1 sia nullo). Si immagini ora di far tendere λ a zero, la nostra base che diagonalizza H_1 (che abbiamo indicato con $|\chi^0, r\rangle$) deve tendere ad una specifica base tra le tante possibili di $|n^0, s\rangle$. Quindi essere una combinazione lineare dei vettori che fanno parte della degenerazione.

Ora sulla falsariga del caso non degenere, proiettiamo l'equazione agli autovalori sul bra $\langle n^0, r|$:

$$\langle n^0, r | \{ H_0 |n^1, r\rangle + H_1 |\chi^0, r\rangle \} = E_n^0 \langle n^0, r | n^1, r\rangle + E^{(1)} \langle n^0, r | \chi^0, r\rangle$$

in cui il primo termine a destra e a sinistra sono identici, quindi rimane:

$$\langle n^0, r | H_1 |\chi^0, r\rangle = E^{(1)} \langle n^0, r | \chi^0, r\rangle$$

che, esplicitando $|\chi^0, r\rangle$, diventa un sistema omogeneo:

$$\sum_s c_{r,s} \langle t^0, r | H_1 |n^0, s\rangle = \sum_s E^{(1)} c_{r,s} \langle t^0, r | n^0, s\rangle$$

$$\sum_s [(H_1)_{n,t,s} - E_n^{(1)} \delta_s^t] c_{r,s} = 0$$

Essendo omogeneo la soluzione è interessante, ossia non nulla, solo se il determinante del sistema è nullo; risolvendo l'equazione che ne deriva si ricavano le correzioni sull'energia al primo ordine:

$$\det[(H_1)_{n,t,s} - E_n^{(1)} \delta_s^t] = 0 \rightarrow E_{n,1}^{(1)}, \quad i = 1, 2, \dots, \alpha$$

12.6 Perturbazioni per hamiltoniana dipendente dal tempo

Supponiamo ora di avere una hamiltoniana dipendente dal tempo, in cui però la dipendenza è isolabile in un termine perturbativo, ossia

$$H = H_0 + \lambda H_1(t)$$

e facciamo anche l'ipotesi H_1 sia della forma

$$H_1(t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < 0 \\ f(t) & \text{se } t > 0 \end{cases}$$

Affrontiamo il problema con il metodo della variazione delle costanti di Dirac. Allora poichè il nostro problema è sempre quello di risolvere l'equazione di Schrodinger,

$$i\hbar |\dot{\psi}(t)\rangle = [H_0 + \lambda H_1(t)] |\psi(t)\rangle$$

¹⁰ possiamo scrivere ψ come combinazione dei $|n\rangle$ di H_0 con dei coefficienti dipendenti dal tempo che tengono conto del contributo di H_1

$$|\psi_0(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} |n\rangle \longrightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} |n\rangle$$

allora sostituiamo la nostra soluzione nell'equazione di Schrodinger

$$i\hbar \left\{ \sum_n (\dot{c}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} + c_n(t) \left(-\frac{i}{\hbar} E_n^0\right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t}) |n\rangle \right\} = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} (H_0 + \lambda H_1(t)) |n\rangle$$

se ora proiettiamo su un bra, $\langle b|$, il duale di uno degli autoket, la sommatoria a sinistra scompare in quanto sopravvive solo il termine con $|b\rangle$, gli altri braket sono nulli in quanto gli autoket sono tutti ortonormali;

$$i\hbar \dot{c}_b(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_b^0 t} + c_b(t) E_b^0 e^{-\frac{i}{\hbar} E_b^0 t} = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} (\delta_n^b E_n + \lambda \langle b|H_1|n\rangle)$$

¹⁰ Anche se non in modo esatto, ma nel nostro caso al primo ordine

essendoci nel secondo membro una delta di Kronecker, possiamo spezzare la sommatoria in due e eliminare quella con la delta:

$$i\hbar\dot{c}_b(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_b^0t} + c_b(t)E_b^0e^{-\frac{i}{\hbar}E_b^0t} = c_b(t)E_b^0e^{-\frac{i}{\hbar}E_b^0t} + \sum_n c_n\lambda \langle b|H_1|n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^0t}$$

da cui possiamo ricavare $\dot{c}_b(t)$

$$\dot{c}_b(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum_n c_n(t) \langle b|H_1|n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n^0 - E_b^0)t}$$

Definendo la frequenza angolare di Bohr:

$$w_{b,n} = -\frac{E_n^0 - E_b^0}{\hbar}$$

possiamo riscrivere questo sistema infinito accoppiato come:

$$\dot{c}_b(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum_k c_k(t) H_{b,k}^1 e^{iw_{b,k}t}$$

Ora, per risolvere quest'equazione (che è formalmente uguale all'equazione di Schrödinger) supponiamo che $c_n(t)$ sia sviluppabile in serie di potenze di λ :

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \lambda c_n^{(1)}(t) + \lambda^2 c_n^{(2)}(t) + ..$$

e risolviamo 'iterativamente' ossia troviamo $c_k^{(0)}(t)$ con l'approssimazione che all'ordine zero si comportino come prima di accendere la perturbazione ¹¹:

$$H^1(t) = 0, \quad c_k^0(0) = \delta_k^n \quad \forall k \quad \text{quando } t < 0$$

Quindi $\dot{c}_b(t) = 0$, all'ordine zero; cosa che ci va bene in quanto senza la perturbazione dipendente dal tempo gli stati sono stazionari e quindi i coefficienti della combinazione lineare sono costanti. Per il primo ordine ora usiamo i risultati dell'ordine zero. Sostituiamo cioè $c_k(t) = \delta_k^n$. Con questa approssimazione scompaiono tutti i termini della serie tranne uno e l'equazione diventa:

$$\dot{c}_b(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} H_{b,n}^1 e^{iw_{b,n}t}$$

Ora integrando nell'intervallo di tempo in cui dura la perturbazione abbiamo:

$$c_b^{(1)}(t) = \underbrace{\delta_{bn}}_{c_b(0)} + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t dt' H_{b,n}^1(t') e^{iw_{b,n}t'}$$

E' possibile seguendo questa procedura arrivare all'ordine di precisione desiderato, noi qui ci fermiamo al primo.

¹¹Il termine $c_k^0(0) = \delta_k^n$ è tale perché scelgo uno stato iniziale tra gli autostati di H_0 , altrimenti quel termine sarebbe semplicemente l' n -esimo coefficiente dello stato iniziale.

Bene ora che abbiamo capito come calcolare i coefficienti, torniamo al nostro stato, che come abbiamo detto, si può scrivere

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

Poichè in questo caso la derivata parziale di H (nell'equazione di Schroedinger) rispetto al tempo è non nulla, il valore medio dell'energia $\langle H \rangle$ non è conservata e l'azione di $H_1(t)$ può indurre transizioni tra due autostati $|a\rangle$ e $|b\rangle$ di H_0 , corrispondenti ad autovalori diversi dell'energia. Il nostro obiettivo è quindi di calcolare, in generale in modo approssimato, la probabilità che il sistema, preparato all'istante $t=0$ nello stato $|a\rangle$, si trovi all'istante generico t nell'autostato $|b\rangle$, cioè vogliamo calcolare l'ampiezza di probabilità:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |\langle b | \psi(t) \rangle|^2$$

con $\psi(t)$ ottenuto dallo stato iniziale, $\psi(t=0) = |a\rangle$, per azione dell'operatore evoluzione temporale che adesso, per la dipendenza esplicita dal tempo di H_1 non è, in generale, calcolabile in modo esatto. Allora proiettando lo stato sul ket a e facendone il modulo quadro si ottiene che la probabilità di transizione è data dal modulo quadro del coefficiente $c_b^{(1)}$:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |\langle a | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \langle a | \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} |n\rangle \right|^2 = |c_{b,a}^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' H'_{ba} e^{i w_{b,a} t'} \right|^2$$

12.6.1 Casi particolari

Vediamo adesso, in due casi semplici ma istruttivi, come si applicano i risultati fin qui ottenuti.

1. Perturbazione costante

Supponiamo di avere una perturbazione del tipo:

$$H'(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ cost & t \geq 0 \end{cases}$$

Allora avremo

$$c_b^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} H'_{ba} \int_0^t dt' e^{i w_{b,a} t'} = \frac{1}{\hbar} H'_{ba} \frac{1 - e^{i w_{b,a} t}}{w_{b,a}}$$

e quindi una probabilità di transizione

$$P_{a \rightarrow b}^{(1)} = \frac{2}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 \frac{1 - \cos w_{b,a} t}{w_{b,a}^2} = \frac{2}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 \frac{2 \sin^2 \frac{w_{b,a} t}{2}}{w_{b,a}^2}$$

Ora definiamo una funzione $F(t, w)$ come:

$$F(t, w) = \frac{\sin^2 \frac{wt}{2}}{\left(\frac{w}{2}\right)^2}$$

La F , così definita, rivestirà un ruolo importante in seguito, quindi vediamo qualche proprietà:

- Per $w \rightarrow 0$, $F(t, w) \rightarrow \frac{t^2}{2}$
- Per $t \rightarrow \infty$, $F(t, w) \rightarrow \pi + \delta(w)$
- È una funzione periodica che si annulla quando $\frac{wt}{2} = n\pi$, da cui $w = \frac{2n\pi}{t}$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} dw F(t, w) = 2\pi t$
- La media su un intervallo T vale un mezzo, $\frac{1}{T} \int_0^T \sin^2 \frac{wt}{2} dt = \frac{1}{2}$

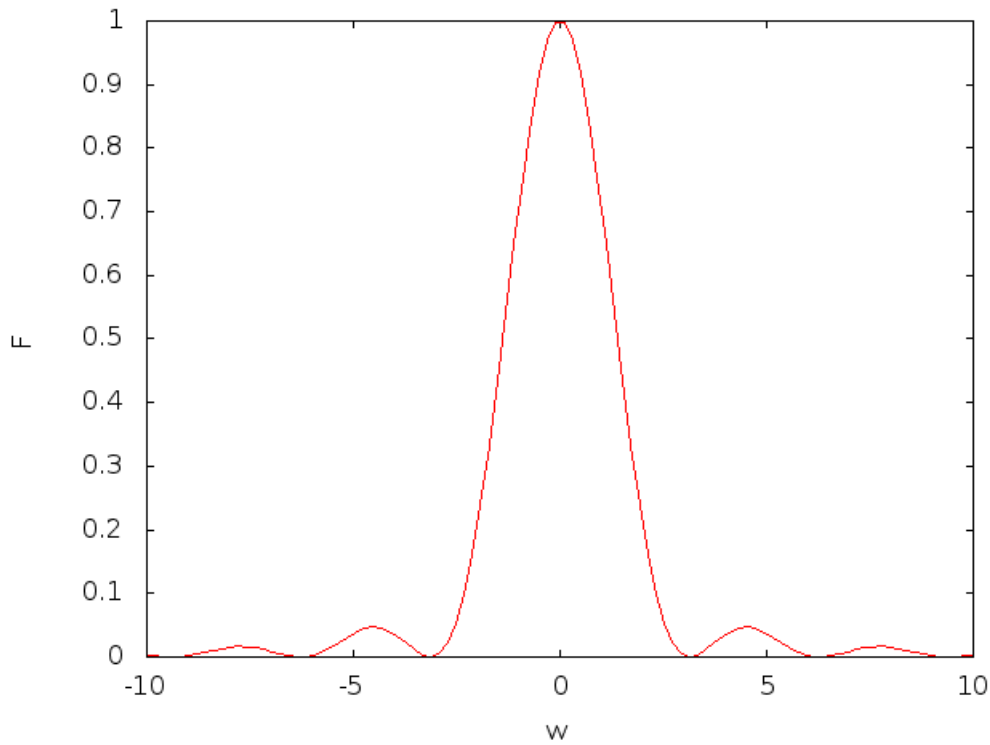


Figura 12.2: Grafico della $F(t, w)$ per un t fissato

Quindi ritornando alla probabilità di transizione, integrando in un intervallo T , avremo:

$$P_{ba} = \frac{2T}{\hbar^2 w_{ba}^2} |H'_{ba}|^2$$

e poichè la probabilità totale di transizione in un autostato $|b\rangle$ diverso da $|a\rangle$ è minore o uguale ad uno, $\sum_b P_{ab} \leq 1$, si dovrà necessariamente avere $H'_{ba} \ll 1$, altrimenti non si può applicare la teoria perturbativa sviluppata.

2. Perturbazione periodica

Ora vediamo che succede se $H'(t)$ è della forma $H'(t) = H' \sin \omega t = A e^{i\omega t} + A^+ e^{-i\omega t}$ per questa perturbazione abbiamo $c_b(t)$:

$$c_b(t)^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \left\{ A_{ba} \int_0^t dt' e^{i(w_{ba} + \omega)t'} + A_{ba}^+ \int_0^t dt' e^{i(w_{ba} - \omega)t'} \right\}$$

12

$$= \frac{1}{\hbar} \left\{ A_{ba} \frac{1 - e^{i(w_{ba} + \omega)t}}{w_{ba} + \omega} + A_{ba}^+ \frac{1 - e^{i(w_{ba} - \omega)t}}{w_{ba} - \omega} \right\}$$

Come prima calcoliamo la probabilità di transizione come il modulo quadro del coefficiente¹³

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |c_{ba}^{(1)}|^2 \doteq \frac{2}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 F(t, w_{ba} \pm \omega)$$

Ora se definiamo la probabilità per unità di tempo (come avevamo fatto prima con T) abbiamo:

$$= P_{a \rightarrow b} = \frac{P_{a \rightarrow b}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 \frac{F(t, w_{ba} \pm \omega)}{2\pi t}$$

Se ora guardiamo alla forma di F (vedi fig. 12.2), vediamo che per $t \rightarrow \infty$ la funzione tende alla delta di Dirac:

$$\frac{F(t', w_{ba} \pm \omega)}{2\pi t'} = \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 \pi t} \rightarrow \delta(\alpha) \quad \text{con} \quad \alpha = (w_{ba} \pm \omega)/2, \quad \frac{t'}{2} = t$$

Quindi la probabilità di transizione per unità di tempo si può riscrivere come

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 \delta(w_{ba} \pm \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a \pm \omega)$$

14

¹²Dove $A_{ba} = \langle b|A|a\rangle$

¹³trascurando il termine di interferenza nello sviluppo del quadrato

¹⁴Dove si è usata la proprietà della delta $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$

12.7 La regola d'oro di Fermi

L'equazione scritta nelle righe precedenti per $T \rightarrow \infty$, a causa dell'apparire della delta di Dirac, hanno senso fisico, opportunamente interpretate, solo nel caso di transizioni a stati dello spettro continuo. In questo caso, supponiamo che gli elementi di matrice H'_{ba} siano gli stessi per tutti gli stati finali $|b\rangle$ ed introduciamo la densità di stati finali $\rho(E_b)$, quindi $\rho(E_b)dE_b$ è il numero di stati nell'intervallo dE_b intorno a E_b . La probabilità di transizione tra lo stato iniziale di energia E_a ed uno stato finale compreso nell'intervallo di energia sopra descritto sarà

$$W_b = \sum_b P_{a \rightarrow b} = \int_{a \rightarrow b} \rho(E_b) dE_b = \rho(E_b) \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2$$

L'equazione è detta la regola aurea di Fermi.