

Appunti di Meccanica Quantistica

del corso del Prof. Nicodemi

Versione preliminare

N.B. Questi appunti servono solo per illustrare alcuni punti del corso e non vanno assolutamente considerati esaustivi.

1. Campo e.m. e sistemi continui

Nel secolo 19° la fisica aveva avuto enormi successi, tanto che nel 1894 Michelson affermava "Le più importanti leggi fondamentali e i principali fatti della scienza fisica sono stati tutti scoperti e sono adesso così saldamente accertati che la possibilità che essi possano mai essere soppiantati è straordinariamente remota. Le nostre future scoperte saranno da cercare al livello della 6^a cifra decimale."

Come è noto questa previsione catastrofica sulla "fine della scienza" è risultata ampiamente smentita, e nell'iniziare a discutere di questi sviluppi ricordiamo che, molto schematicamente, la situazione concettuale della fisica a fine '800 era dominata da un dualismo tra

programma di "Newton": $\left\{ \begin{array}{l} \text{modello "corpuscolare":} \\ \text{meccanica delle particelle, azione a distanza;} \end{array} \right.$

e

programma di "Maxwell": $\left\{ \begin{array}{l} \text{modello di "campo":} \\ \text{sistemi continui, azione a contatto,} \\ \text{particelle come singolarità del campo;} \end{array} \right.$

In altri termini, vi era un dualismo tra "particelle" e "campi" (forze).

Il mondo fisico era concepito come costituito da questi due tipi di componenti, ciascuno con proprietà ben definite e (in parte) antitetiche tra loro.

Ad es. l'energia di un campo va considerata come una funzione del punto che si distribuisce con continuità nello spazio (come nei fenomeni e.m.), e che in un dato volume può avere un valore arbitrariamente piccolo, mentre l'energia di un corpo materiale è "concentrata" dove sta la particella.

Secondo quella che potremmo definire la "concezione di Newton", la realtà fisica è caratterizzata dai concetti di spazio, di tempo, di punto materiale e di forza (equivalente all'azione reciproca a distanza tra i punti materiali).

In questo schema i fenomeni fisici vanno intesi come movimenti di punti materiali nello spazio, retti da opportune leggi. I corpi percettibili, che sono alla base dell'astrazione di "punto materiale", vanno a loro volta considerati come sistemi di punti materiali. L'espressione matematica delle leggi del moto è ottenuta tramite equazioni differenziali alle derivate totali (nel tempo) che descrivono il moto di ciascun punto.

Uno dei punti meno soddisfacenti del “programma di Newton” era la teoria della luce che Newton, coerentemente con sé stesso, concepiva altresì costituita da corpuscoli materiali. Anche quando fu chiaro (inizi dell’800) che la luce si comportava piuttosto come un fenomeno ondulatorio, rimaneva del resto la domanda: “*onde di che mezzo*”?

La descrizione dei fenomeni ondulatori avviene tramite equazioni alle derivate parziali, ma queste non sembravano necessarie per descrivere i fenomeni di base della realtà fisica, e furono introdotte per formulare la meccanica dei corpi deformabili, nel limite in cui la composizione corpuscolare di tali corpi non svolge alcuna funzione. Invece la descrizione di Maxwell del campo e.m. portava a considerare i campi continui come essenziali e a concepire la realtà fisica costituita da campi regolati da equazioni alle derivate parziali e non meccanicamente spiegabili. Si è anche tentato di spiegare tramite i campi i punti materiali e le loro proprietà quali la massa inerziale. Tali sforzi, però, non sono stati coronati da successo e, agli inizi del Novecento, la situazione era piuttosto un compromesso tra i due programmi: i sistemi fisici erano visti come insiemi di particelle “materiali” interagenti tra di loro tramite campi di forza.

In queste note vogliamo brevemente richiamare le differenze tra sistemi di punti materiali e sistemi continui¹, riferendoci al più noto tra questi, cioè al campo e.m.

La forza risentita da una carica q puntiforme (cioè senza struttura interna) in movimento con velocità \vec{v} può essere descritta in ogni punto P per mezzo di due vettori \vec{E} e \vec{B} tramite la relazione

$$\vec{F} = q(\vec{E}(P) + \vec{v} \wedge \vec{B}(P)) \quad (1.1)$$

L’interesse di tale relazione, e quindi dell’introduzione dei vettori \vec{E} e \vec{B} , consiste nella indipendenza di tali vettori dalla carica q e dalle sue proprietà (massa, velocità, accelerazione, ecc. . . .). Un’altra carica q' avente velocità \vec{v}' , che passi per lo stesso punto P , risentirà cioè una forza:

$$\vec{F}' = q'(\vec{E}(P) + \vec{v}' \wedge \vec{B}(P))$$

(se q e q' non sono troppo grandi).

¹Notiamo che i sistemi continui sono descritti da un numero *infinito* di gradi di libertà per unità di volume.

I vettori \vec{E} e \vec{B} dipendono quindi unicamente dal punto considerato e dal tempo, e costituiscono dunque due **campi vettoriali**, $\vec{E}(x, y, z, t)$ e $\vec{B}(x, y, z, t)$, detti rispettivamente campo elettrico e campo magnetico.

Tuttavia, finché si considerano fenomeni statici, i campi \vec{E} e \vec{B} si presentano solo come concetti ausiliari, nel senso che in questi casi si potrebbe parlare semplicemente delle forze che agiscono tra le cariche, tra le correnti, ecc. . . . , senza attribuire alcuna “realtà” ai campi.

Quando però si considerano casi non stazionari, come ad esempio l’interazione tra due cariche in moto relativo, si incontrano fenomeni, quali il tempo finito di “trasmissione” della forza e la non-conservazione della quantità di moto per il sistema costituito dalle due sole cariche (soggetto a sole forze interne!), che ci spingono a considerare i campi \vec{E} e \vec{B} come un vero e proprio sistema fisico (anche se non fatto di “materia”), capace di avere e trasportare energia e quantità di moto². Tale sistema è caratterizzato dai suoi effetti, cioè dalla sua azione su altri sistemi. Siccome i campi \vec{E} e \vec{B} sono definiti in tutti i punti dello spazio, lo studio delle loro proprietà sarà analogo a quello di altri **sistemi continui**, quali ad esempio i fluidi (idrodinamica) e i corpi estesi deformabili (elasticità), quando naturalmente questi sistemi siano considerati continui, cioè si trascuri la loro costituzione atomica.

Cosa è importante conoscere per descrivere un sistema continuo?

Consideriamo ad esempio un pezzo di materiale elastico sottoposto a sforzi esterni. Da cosa è descritta la situazione del materiale?

Evidentemente non dalla posizione di ciascun punto, ma dallo spostamento di ciascun punto dalla sua posizione (di equilibrio) in assenza di sforzi; cioè in che punto P' è andato a finire ciascun punto P del corpo considerato, per effetto degli sforzi applicati. Nell’approssimazione in cui il nostro corpo è continuo, ci interessa cioè il **campo vettoriale** $\vec{\eta}(P) \equiv P' - P$.

Ora, nello studio dei mezzi continui si fa l’ipotesi fondamentale che lo spostamento di un punto $\vec{\eta}(x, y, z)$ (o meglio di un elemento di volume), è determinato unicamente dagli spostamenti dei punti circostanti. Ciò significa che ogni elemento di volume risente solo l’azione degli elementi di volume ad esso adiacenti e non vi è alcuna “azione a distanza”, cioè un effetto “diretto” sull’elemento di volume considerato degli sforzi applicati al contorno. In altre parole gli sforzi applicati al contorno producono un effetto solo trasmettendosi

²Siccome la divisione in campo elettrico e in campo magnetico dipende dal sistema di riferimento, \vec{E} e \vec{B} vanno considerati come componenti di un unico sistema, il campo elettromagnetico.

attraverso il mezzo. Scrivere delle equazioni per il nostro mezzo elastico significa quindi trovare delle relazioni tra lo spostamento in un punto e lo spostamento nei punti circostanti.

Tali relazioni coinvolgeranno quindi non tanto $\vec{\eta}(x, y, z)$ ma le sue **derivate parziali** $\left(\frac{\partial \vec{\eta}}{\partial x}, \dots, \frac{\partial^2 \vec{\eta}}{\partial x^2}, \dots, \frac{\partial^2 \vec{\eta}}{\partial x \partial y}, \dots, \text{ecc.}\right)$ in quanto è il confronto tra $\vec{\eta}(P)$ ed $\vec{\eta}(P + \Delta P)$ che caratterizza la deformazione del mezzo.

La presenza delle derivate parziali è chiara, in quanto l'effetto può essere differente nelle tre direzioni. Così, se consideriamo una trave bloccata a un estremo e diretta lungo y che si flette per effetto di un peso all'altro estremo, $\vec{\eta}(x, y, z)$ varierà al variare di y (cioè lungo la trave), e quindi $\frac{\partial \vec{\eta}}{\partial y} \neq 0$, mentre resterà lo stesso al variare di x (cioè per il "largo" della trave) per cui $\frac{\partial \vec{\eta}}{\partial x} = 0$ (naturalmente se la natura del materiale non cambia lungo x !).

Un fenomeno elastico in un sistema continuo sarà quindi descritto da equazioni alle derivate parziali. Se si considera un problema di equilibrio, tali equazioni determineranno lo spostamento di tutti i punti del sistema, una volta assegnate le "condizioni al contorno", cioè gli sforzi che agiscono al contorno del sistema, ovvero l'effetto del mondo esterno. Se invece si tratta di un fenomeno non stazionario, le equazioni determineranno l'andamento di $\vec{\eta}(x, y, z, t)$ col tempo.

Come è noto, la dinamica del campo elettromagnetico è in effetti descritta da equazioni differenziali alle derivate parziali (eq. di Maxwell):

$$\begin{aligned} 2a) \nabla \cdot \vec{E} &= \rho / \varepsilon_0 & 2c) \nabla \wedge \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ 2b) \nabla \cdot \vec{B} &= 0 & 2d) \nabla \wedge \vec{B} &= \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned}$$

Del resto, all'inizio i campi \vec{E} e \vec{B} erano considerati connessi alle "proprietà elastiche" di un ipotetico mezzo, detto etere, e Maxwell ottenne le sue equazioni proprio analizzando le proprietà elastiche di un particolare modello di etere.

Notiamo che \vec{E} e \vec{B} verificano eq. del moto del 1° ordine in t . Dunque assegnare $\vec{E}(\vec{x}, t_0)$ e $\vec{B}(\vec{x}, t_0)$ basta (nel caso libero) a specificare non solo la configurazione del sistema ma anche la sua evoluzione dinamica. Pertanto \vec{E} e \vec{B} non rappresentano i "gradi di libertà" del sistema ma corrispondono

tanto alle coordinate canoniche che ai momenti coniugati. In effetti le eq. di Maxwell possono ottenersi da una formulazione hamiltoniana del campo e.m..

Considerare **separatamente** per \vec{E} e \vec{B} le eq. del 2° ordine che si ottengono dalle eq. di Maxwell è errato come lo sarebbe per un O.A. (che verifica $\dot{q} = p/m$, $\dot{p} = -kq$) considerare separatamente le soluzioni di $\ddot{q} = -\omega^2 q$ e $\ddot{p} = -\omega^2 p$.

Una descrizione mediante eq. del 2° ordine, in termini di sole “coordinate canoniche” (o “gradi di libertà”), si può ottenere introducendo i potenziali scalare $V(\vec{x}, t)$, e vettore $\vec{A}(\vec{x}, t)$. Ciò sembra portare a 4 g. di l. per punto per il campo elettromagnetico, cioè a ∞^4 g. di l. in ogni volume finito. Tuttavia occorre ricordare che i potenziali sono definiti a meno di una trasformazione di gauge. Ad es. si può scegliere la gauge $V = 0$, in cui \vec{A} sembra corrispondere a ∞^3 “gradi di libertà”. Notiamo però che le tre componenti di \vec{A} non sono indipendenti, in quanto si può ancora imporre (nel caso libero) la condizione di “trasversalità” $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Dunque il campo e.m. ha ∞^2 g. di l. per unità di volume.

In questo schema $\vec{E} = -\partial_t \vec{A}$, corrisponde alle velocità (momenti coniugati). Assegnare solo $\vec{A}(\vec{x}, t_0)$ **non basta** per specificare lo “stato dinamico” del sistema, cioè a determinare sia \vec{E} che \vec{B} , come è chiaro perchè \vec{A} verifica un’eq. del moto del 2° ordine: $\square \vec{A} = 0$.

Una delle conseguenze più rilevanti delle eq. di Maxwell fu la previsione dell’esistenza di onde e.m., rivelate per la prima volta da Hertz alcuni anni dopo la loro previsione. Inoltre, il fatto che il valore numerico di $1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ coincidesse con la velocità della luce nel vuoto, spinse ad interpretare anche la luce come fenomeno elettromagnetico. La teoria di Maxwell permise così una descrizione unificata per un vastissimo numero di fenomeni considerati indipendenti fino a pochi anni prima. Questi grandi successi furono naturalmente considerati come dei successi dell’ipotesi dell’etere usata da Maxwell e della meccanica newtoniana, mediante la quale le proprietà elastiche dell’etere venivano descritte.

Del resto in un’epoca in cui tutti i fenomeni ondulatori noti erano “onde” nei mezzi (così come il suono è un’onda nell’aria), l’etere sembrava più che mai necessario quale “sostegno” per le onde e.m.

Tuttavia, come è noto, proprio i successi della teoria di Maxwell sono stati alla base dell’abbandono dell’ipotesi dell’etere e della stessa meccanica newtoniana.

In effetti questo etere doveva avere strane proprietà, che gli consentivano di riempire tutto lo spazio, così da permettere la propagazione delle onde e.m., ma di non opporre resistenza al moto dei corpi attraverso lo spazio.

Inoltre, siccome in un sistema di riferimento in cui valgono le equazioni di Maxwell la velocità di propagazione delle onde e.m. è $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$, in un sistema in moto uniforme rispetto al primo, se è vera la composizione galileiana delle velocità, le equazioni di Maxwell non potranno essere valide. Dunque la forma delle equazioni dei fenomeni elettromagnetici viene a dipendere dal sistema (inerziale) di riferimento. Il sistema solidale all'etere si presenta come un riferimento privilegiato (assoluto). In particolare la velocità della luce in ciascun sistema dipende dal suo moto rispetto all'etere (proprio come la velocità del suono dipende dal moto dell'osservatore rispetto all'aria).

È però risultato sempre impossibile (vedi ad esempio l'esperimento di Michelson e Morley) mettere in evidenza il moto della terra rispetto all'etere, misurando la velocità della luce rispetto alla terra (che è risultata sempre uguale a c), e più in generale osservare una dipendenza della velocità della luce (nel vuoto) dallo stato di moto (uniforme) dell'osservatore.

Senza parlare di tutti i tentativi fatti per salvare l'ipotesi dell'etere, cioè per non abbandonare uno schema teorico che si era dimostrato così fruttuoso, ricordiamo che si giunse a un radicale cambiamento di punto di vista quando Einstein propose una nuova teoria basata su due ipotesi fondamentali:

- a) il principio di relatività (ristretta), cioè l'equivalenza di **tutte** le leggi fisiche (quindi sia della meccanica che dell'elettromagnetismo) per tutti gli osservatori inerziali;
- b) il principio della indipendenza della velocità della luce (nel vuoto) dallo stato di moto dell'osservatore e della sorgente.

Ma non è di questo sviluppo di cui qui ci occuperemo, bensì di un altro cambiamento, anche più radicale, che pure ha avuto origine dallo studio del comportamento del campo e.m. e più precisamente da quello delle sue proprietà termodinamiche.

*La verità nasce piuttosto
dall'errore che dalla confusione.*

2. Sviluppo della teoria e.m. e sorgere delle contraddizioni.

- Applicazione di concetti termodinamici alla radiazione (entropia della rad.)
- Radiazione di corpo nero
- Legge di Rayleigh - Jeans
- Necessità di una costante universale
- Ipotesi dei quanti e formula di Planck

*Le idee provengono dall'esperienza dei sensi
ma non possono mai derivarne logicamente. (Einstein)*

È ben noto il fenomeno dell'emissione di **radiazione termica**¹ da parte dei corpi materiali e in particolare il fatto che al variare della temperatura si verifica un

cambiamento del "colore" di un oggetto:
infrarosso → rosso → bianco

Dunque la radiazione termica emessa da un corpo dipende dalla temperatura e si pone il problema di determinare la distribuzione in frequenze di tale radiazione.

Se si considera un corpo cavo, le sue pareti, oltre che verso l'esterno, emettono anche verso l'interno della cavità, che si riempie di radiazione e.m. fino al raggiungimento dell'equilibrio termico.

¹Una radiazione si dice **puramente termica** se lo stato del corpo che emette può essere "reintegrato" mediante la sola cessione di calore (per cui la radiazione resta la stessa mantenendo invariati i parametri termodinamici del corpo, in particolare la temperatura)

Una cavità le cui pareti sono a temperatura T è dunque (anche se vuota di “materia”) *piena* di radiazione elettromagnetica, anch’essa a temperatura T . Cioè un “termometro” posto in un punto qualunque della cavità indica T come valore della temperatura, perché scambiando energia col campo e.m. che riempie la cavità si porta all’equilibrio termico con esso, esattamente come farebbe se fosse in contatto termico con un gas o con un solido.

Basandosi sul secondo principio della termodinamica, nel 1860 Kirchhoff stabilì che:

la distribuzione spettrale della radiazione termica contenuta in una **cavità isoterma** (cioè del campo e.m. a temperatura T) è **universale**,

cioè la distribuzione dell’energia e.m.² in funzione della frequenza è **indipendente** dalla natura delle pareti della cavità (purché queste siano “opache”, cioè tali da assorbire ed emettere radiazione e.m. portandosi all’equilibrio termico con essa).

In effetti, per altri sistemi, quali un pezzo di ferro o un gas racchiuso in una cavità, è “ovvio” che, in condizioni di equilibrio termico, la distribuzione dell’energia molecolare *non dipende* dai corpi con cui sono a contatto. Ma, nel 1860 il campo e.m. non era ancora considerato quale sistema fisico “autonomo”, come un gas o un solido, anche se non fatto di “materia”.

Così come lo stato termico di un gas è descritto dal numero di molecole per unità di volume e dalla distribuzione delle loro velocità, lo stato termico del campo e.m. è descritto dalla distribuzione in frequenze della sua densità di energia, cioè dalla funzione $u(\nu, T)d\nu$, che rappresenta:

²Ricordiamo che la densità di energia del campo e.m. è data da $dU/dV = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2(\vec{x}, t) + \frac{1}{2\mu_0} B^2(\vec{x}, t)$. Dunque la sua media temporale è diversa da zero anche per campi oscillanti.

l'energia e.m. per unità di volume e per intervallo $d\nu$ in frequenza

All'equilibrio termico questa grandezza è proporzionale alla energia e.m. emessa per unità di tempo e per unità di superficie da un “**corpo nero**”. Con tale nome si intende un corpo che assorbe tutta la radiazione e.m. incidente su di esso nel senso che è nullo il suo *fattore di riflessione*, cioè il rapporto tra l'intensità della radiazione che incide su di esso e quella della radiazione riflessa. Pertanto a bassa temperatura tale oggetto appare **nero** in quanto *non emette nel visibile*.

In altre parole, la radiazione irraggiata da un “corpo nero” consiste interamente in radiazione **emessa** da esso, per cui (lo spettro del)la radiazione emessa da una superficie “nera” isoterma **coincide** con (lo spettro del)la radiazione nella cavità. Quest'ultima è perciò detta **radiazione di corpo nero**. Osservare la radiazione in una cavità isoterma o quella emessa da un corpo nero è, dunque, la stessa cosa.

Del resto, se si vuole misurare la distribuzione della velocità delle molecole di ossigeno in una cavità osservando quelle che escono da un foro in essa praticato, si evita ovviamente di fare le misure in un ambiente contenente gas, non solo perché le molecole che fuoriescono dalla cavità ne sarebbero frenate, ma anche perché nel rivelatore arriverebbero molecole di gas riflesse sulle pareti della cavità, che non c'entrano niente con quelle interne, falsando la forma della distribuzione.

È difficile realizzare un corpo perfettamente nero, però si può ritenere di essere vicini al caso ideale tutte le volte che la radiazione termica emessa è molto maggiore di quella riflessa.

La radiazione di **corpo nero** costituisce un sistema a **temperatura uniforme**, mentre la radiazione non di corpo nero costituisce un sistema le cui varie componenti (frequenze) sono a temperature diverse, o meglio non sono all'equilibrio termico.

La radiazione delle stelle (a parte lo spettro di righe!) può essere consid-

erata di “corpo nero” (cioè puramente termica) perché dovuta all’emissione degli strati esterni della stella che “convertono” in radiazione termica l’energia proveniente dall’interno.

Il “*problema del corpo nero*” è dunque il seguente: quale colore avrà la luce emessa da un oggetto tenuto a temperatura T ?

Come dice M.Planck³: “La scoperta di Kirchhoff che la natura della radiazione termica presente in uno spazio vuoto delimitato da corpi qualunque emittenti e assorbenti a *temperatura uniforme* è completamente indipendente dalla natura dei corpi, fornì la prova dell’esistenza di una *funzione universale* [in quanto caratteristica del campo e.m.! (n.d.t.)] dipendente solo dalla temperatura e dalla lunghezza d’onda, ma non dalle speciali proprietà di qualche sostanza”.

Come calcolare questa funzione?

Il calcolo di questa distribuzione spettrale è stato effettuato più volte, verso la fine dell’Ottocento, seguendo strade più o meno complicate e pervenendo sempre allo stesso risultato, noto come *legge di Rayleigh- Jeans*, che è in tragico disaccordo con i dati sperimentali. In effetti, nell’ambito della fisica classica, tale funzione è completamente determinata (a meno di una costante) da considerazioni dimensionali, e ciò spiega perché tutte le strade “classiche” abbiano portato inevitabilmente allo stesso risultato.

Infatti: da cosa può dipendere la “*energia per unità di volume e per intervallo unitario di frequenze*” della radiazione e.m. in equilibrio termico coi corpi circostanti, se è indipendente dalle proprietà delle pareti? È chiaro che $u(\nu, T)$ può dipendere unicamente dalla temperatura e dalle caratteristiche del campo e.m.

³M.Planck, *La natura del mondo fisico*, pag.75

Ora, DIMENSIONALMENTE:

$$[u(\nu, T)d\nu] = \text{energia per unità di volume} \quad (2.1)$$

cioè

$$[u(\nu, T)] = El^{-3}t \quad (2.2)$$

dove E indica un'energia, l una lunghezza e t un tempo.

Ma, come abbiamo detto, $u(\nu, T)$ risulta indipendente dalla forma della cavità e la sola grandezza che abbia la dimensione di un'energia *indipendente* dalla natura delle pareti, cioè “universale”, è kT (con k costante di Boltzmann). Dunque a disposizione abbiamo:

$$[kT] = E, \quad [\nu] = t^{-1}, \quad [\lambda] = l \quad \text{con } \lambda\nu = c$$

per cui si vede subito che l'unica possibilità è:

$$u(\nu, T) \propto kT\nu^{-1}\lambda^{-3} = \frac{\nu^2 kT}{c^3} \quad \begin{array}{l} \text{RAYLEIGH} \\ \text{JEANS} \end{array} \quad (2.3)$$

relazione ricavata per la prima volta da Rayleigh nel 1900 (seguendo un ragionamento del tutto diverso dal nostro), e ripresa da Jeans nel 1905. Essa, non solo è in ovvio contrasto con l'esperienza, in quanto prevede che a qualsiasi temperatura un corpo nero emetta di più alle alte frequenze (blu) che alle basse frequenze (rosso), ma implica per l'energia totale per unità di volume⁴

$$U(T) = \int_0^\infty u(\nu, T)d\nu \propto \frac{kT}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Catastrofe} \\ \text{ultravioletta} \end{array} \right. \quad (2.4)$$

Pertanto notiamo che ciò è in accordo col principio di equipartizione dell'energia, dato che i *gradi di libertà* del campo e.m. per unità di volume sono *infiniti*

⁴Una situazione quale quella illustrata dalla (4), in cui si ottiene un risultato infinito per una grandezza fisica a causa del contributo delle alte frequenze, viene detta oggi *catastrofe ultravioletta*.

Basandosi su considerazioni puramente termodinamiche nel 1894 Wien stabilì che $u(\nu, T)$ deve essere della forma:

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T) \quad \boxed{1^a \text{ legge di Wien}} \quad (2.5)$$

Osserviamo che la legge di R.-J. è in accordo con questa legge.

Dalla 1^a legge di Wien segue che:

1. se $u(\nu, T)$ ha un massimo (come sperimentalmente si osserva) allora:

$$\boxed{2^a \text{ legge di Wien}} \quad \nu_{\max}/T \text{ è costante al variare di } T,$$

$$\text{o anche:} \quad \lambda_{\max} \cdot T = \text{costante} \quad (2.6)$$

Notiamo che $\lambda_{\max} \neq c/\nu_{\max}$ in quanto λ_{\max} indica il massimo della distribuzione in lunghezze d'onda, legata alla distribuzione in frequenze da $\tilde{u}(\lambda, T)d\lambda = u(\nu, T)d\nu = u(\nu, T) c/\lambda^2 d\lambda$.

I dati sperimentali danno: $\lambda_{\max}T \simeq 0,3 \text{ cm } ^\circ K$

Da questo valore segue ad es. che la radiazione di fondo dell'universo, che ha una distribuzione di corpo nero con $\lambda_{max} \simeq 0,1 \text{ cm}$ (microonde), ha una temperatura di $T \simeq 3^\circ K$.

2. L'energia totale per unità di volume del campo e.m. è \propto alla 4^a potenza della temperatura assoluta. Infatti:

$$\begin{aligned} U(T) &= \int_0^\infty u(\nu, T)d\nu = \int_0^\infty \nu^3 f(\nu/T)d\nu = \\ &= T^4 \int_0^\infty x^3 f(x)dx = aT^4 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Questa espressione fornisce anche la legge con cui si raffredda un corpo nero per irraggiamento. Infatti, indicando con W l'energia emessa per unità

di tempo e per unità di superficie da un corpo nero, si ha $W(T) = cU(T)/4$; dunque:

$$W(T) = \sigma T^4 \quad (\text{STEFAN - BOLTZMANN})$$

con $\sigma = ca/4$, relazione formulata empiricamente da Stefan nel 1879 e ripresa teoricamente da Boltzmann. Sperimentalmente si trova $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ erg s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ }^\circ\text{K}^{-4}$.

Torniamo al problema della determinazione teorica di $u(\nu, T)$. È possibile ottenere per questa grandezza un risultato diverso da R.- J. e in accordo con i dati sperimentali? In che altro modo la si può calcolare?

Essendo il risultato indipendente dalla natura del corpo, Planck (nel 1900) pensò di "sostituire" le pareti reali della cavità con un *insieme di oscillatori armonici* (di tutte le frequenze) per i quali era nota la legge di emissione e di assorbimento.

Considerando una data frequenza si ha:

Potenza media emessa da una carica e di massa m , oscillante con frequenza ν :

$$W_{em} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3mc^3} \langle \varepsilon \rangle \quad (8)$$

dove $\langle \varepsilon \rangle$ è l'energia media (in senso statistico) dell'oscillatore all'*equilibrio termico* a temperatura T .

Potenza assorbita dall'oscillatore su cui incide radiazione con densità di energia $u(\nu, T)$:

$$W_{ass} = \frac{\pi e^2}{3m} u(\nu, T) \quad (9)$$

All'equilibrio: $W_{em} = W_{ass}$, da cui

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle \varepsilon \rangle \quad (2.10)$$

Il problema di determinare $u(\nu, T)$ è dunque ridotto al calcolo di $\langle \varepsilon \rangle$. Il valore classico $\langle \varepsilon \rangle = kT$ (secondo il principio di equipartizione dell'energia) porta inesorabilmente alla legge di R.-J.

Planck avanzò invece l'ipotesi che:

l'oscillatore **scambia energia per quanti** multipli interi di un valore minimo cioè

$$\Delta E = n\varepsilon_0$$

Da questa ipotesi egli ricavò che l'energia media di un oscillatore armonico all'*equilibrio termico* a temperatura T è data da:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} \quad (2.11)$$

Ora la 1^a legge di Wien implica che ε_0 sia proporzionale a ν . Posto $\varepsilon_0 = h\nu$ si ottiene:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \boxed{\text{formula di Planck}} \quad (2.12)$$

Secondo la fisica classica l'energia è continua. Ciò si ottiene per $h \rightarrow 0$ e si trova:

$$\langle \varepsilon \rangle = kT$$

che ci riporta alla legge di R.-J.

Invece, la (12) risulta in eccezionale accordo con i dati sperimentali scegliendo per la costante h (che ha le dimensioni di una **azione** = energia · tempo) il valore non nullo:

$$h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}$$

Dunque Planck ottenne una spiegazione della distribuzione spettrale del corpo nero, ma per far ciò dovette introdurre una nuova *costante universale* e ammettere che

una carica che oscilla con frequenza ν scambia energia col campo e.m. solo per quantità multiple intere di $h\nu$.

Notiamo che nelle varie situazioni limite si ha

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \begin{cases} kT & \text{per } h \rightarrow 0 \quad (\text{lim. classico}) \\ kT & \text{per } \nu \rightarrow 0 \quad (h\nu \ll kT, \text{ R.-J.}) \\ kT & \text{per } T \rightarrow \infty \quad (h\nu \ll kT, \text{ R.-J.}) \\ h\nu e^{-h\nu/kT} & \text{per } \nu \rightarrow \infty \quad (h\nu \gg kT) \end{cases}$$

Dimostriamo la formula di Planck.

Per definizione, il *valore statistico medio* dell'energia di un insieme di N oscillatori di frequenza ν è dato da:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{N} \sum_k \varepsilon_k = \frac{1}{N} \sum_i n_i \varepsilon_i = \sum_i P(\varepsilon_i) \varepsilon_i$$

dove ε_i è l'energia dell' i -mo oscillatore, n_i è il numero di O.A. che hanno energia ε_i e $P(\varepsilon_i)$ è la probabilità che un O.A. abbia energia ε_i quando si trova all'equilibrio termico a temperatura T . Questa probabilità è data dalla distribuzione di Boltzmann:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_n e^{-\varepsilon_n/kT}}$$

Se l'O.A. **scambia energia per quanti** si ha $\varepsilon_n = n\varepsilon_0$.

Posto $1/kT = \beta$ si trova:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\sum \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_n/kT}} = \frac{\varepsilon_0 \sum_n n e^{-n\beta\varepsilon_0}}{\sum_n e^{-n\beta\varepsilon_0}} = -\frac{\frac{d}{d\beta} \sum_n e^{-n\beta\varepsilon_0}}{\sum_n e^{-n\beta\varepsilon_0}} = \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\varepsilon_0} \right) = \frac{d}{d\beta} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_0}) = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1} \quad c.v.d. \end{aligned}$$

essendo la somma nient'altro che una serie geometrica.

Usando la formula di Planck, la densità di energia del campo e.m. all'equilibrio

termico a temperatura T risulta:

$$U(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = 8\pi \frac{(kT)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = aT^4$$

dove si ha:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

per cui $a = 8\pi^5 k^4 / 15 (hc)^3$

Dimostriamo ora la (8).

Ricordiamo anzitutto che la potenza irraggiata da una carica puntiforme in moto non relativistico è data da (in unità gaussiane):

$$W_{em} = \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{c^3}$$

Infatti, dimensionalmente

$$[W_{em}] = Et^{-1} = F l t^{-1}$$

e può dipendere da c (caratteristica del campo e.m.), da e e da a , ma non da v (se $v \ll c$).

$$\text{Ora } [e^2] = F l^2, \quad [a^2] = l^2 t^{-4}$$

per cui, per ottenere una grandezza con le dimensioni di una potenza, l'unica possibilità è:

$$W_{em} \propto \frac{e^2 a^2}{c^3}$$

Per un O.A., considerando la potenza media irraggiata in un periodo, si ha

$$\overline{a^2} = \omega^4 \overline{x^2} = \omega^4 x_0^2 \overline{\sin^2 \omega t} = \omega^4 x_0^2 / 2$$

dove “-” indica la *media temporale*. In termini dell'energia dell'oscillatore

$$\varepsilon = \frac{1}{2} k x_0^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2$$

si ha

$$\overline{a^2} = \frac{\omega^2 \varepsilon}{m} \implies \overline{W}_{em} \propto \frac{e^2 \nu^2 \varepsilon}{m c^3} \quad c.v.d.$$

3. Comportamento “corpuscolare” del campo e.m. (Einstein, 1905)

Studiando il comportamento del campo e.m. nel 1905 Einstein giunse alla conclusione che:

la **radiazione e.m.** di frequenza ν si comporta come un **gas di particelle**, ognuna delle quali ha energia

$$\varepsilon = h\nu$$

dove, h è la costante introdotta da Planck. Notiamo che questo risultato riguarda il comportamento “intrinseco” della radiazione e non va confuso con l’ipotesi di Planck che riguarda l’interazione della radiazione con la materia. Esso predice un **comportamento corpuscolare** della radiazione e.m., e Einstein si accorse che ciò fornisce, tra l’altro, una spiegazione dell’effetto fotoelettrico di cui all’epoca iniziavano le osservazioni.

Effetto fotoelettrico

Questo effetto consiste nell’emissione di elettroni da parte di sostanze (in particolare metalli) irraggiate con radiazione e.m., e fu studiato in particolare da Lenard nel 1902.

Le sue principali caratteristiche sono:

- i) si verifica solo se $\nu > \nu_0$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{frequenza di } \mathbf{soglia} \\ \text{dipendente dal materiale} \end{array} \right.$
- ii) T_{\max} è indipendente dall’intensità I della radiazione incidente.
- iii) il n° di fotoelettroni emessi per unità di tempo è proporzionale a I
- iv) T_{\max} dipende dalla frequenza e si ha $T_{\max} = a\nu - b$
- v) i fotoelettroni sono emessi “istantaneamente”

dove T_{\max} è l'energia cinetica massima degli elettroni emessi.

Per renderci conto di cosa significhino tali dati consideriamo, ad esempio, una sorgente di luce ultravioletta che abbia l'intensità di una "candela unitaria". L'energia e.m. che attraversa 1 cm^2 posto a 3 m è, allora, circa 1 erg/sec, mentre quella dei fotoelettroni emessi risulta $\sim 3 \cdot 10^{-12}$ erg. Ma su un atomo (di sezione $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$) incidono solo 10^{-16} erg/sec! Se anche tutta l'energia che passa fosse assorbita dall'atomo e "concentrata" su un elettrone, ci vorrebbero ~ 10.000 sec per emettere elettroni con l'energia osservata!

Anche l'esistenza di una frequenza di soglia è sorprendente nell'ambito della teoria ondulatoria. Si immagini un molo sotto il quale sono legate tante barchette. Sarebbe davvero sorprendente se una tempesta con onde di grande ampiezza, ma molto lunghe, non provocasse alcuno spostamento apprezzabile delle barche, mentre onde di ampiezza molto inferiore all'altezza del molo, ma di alta frequenza, ne spingessero un gran numero al di sopra del molo (cioè cedessero loro energia cinetica sufficiente a vincere la differenza di potenziale!)

Dunque l'effetto fotoelettrico *non è spiegabile* mediante la teoria ondulatoria. Si supponga, invece, con Einstein che:

la luce è costituita da particelle, dette **fotoni**,
aventi energia $E = h\nu$.

In tal caso, se un fotone cede per urto tale energia a un elettrone (di conduzione) del metallo, questo viene emesso con energia cinetica $T = h\nu - W$, dove W è il lavoro di estrazione (a meno di urti secondari). È chiaro che l'emissione è praticamente istantanea, per cui l'ipotesi di Einstein porta a una spiegazione immediata delle caratteristiche dell'effetto fotoelettrico, in

particolare della proprietà (iv) per la quale prevede che il coefficiente a sia dato dalla costante di Planck: $a = h$.

Peraltro tale relazione fu confermata definitivamente da Millikan solo nel 1916, quando divenne possibile usare frequenze monocromatiche ben distinte.

Si noti peraltro la contraddizione intrinseca nel parlare di “particelle” che hanno una propria “frequenza”. Notare anche l’associazione tra “energia” e “tempo” (frequenza) presente nella relazione di Einstein.

Nella vita quotidiana esistono peraltro molti fenomeni in cui è presente una soglia in frequenza e in cui si rivela la natura corpuscolare della luce, ad es:

- a) reazioni foto-chimiche
- b) pellicole fotografiche
- c) visione
- d) abbronzamento.

A differenza delle particelle usuali i fotoni possono essere assorbiti (distrutti) ed emessi (creati). Pertanto, all’equilibrio termico, il n° di fotoni per unità di volume $N_{ph} = \int n(\nu) d\nu$ dipende da T , mentre per le particelle usuali (di massa $m_0 \neq 0$) la densità può essere tenuta fissa al variare di T (almeno per $kT \ll m_0 c^2$!).

In termini di fotoni la formula di Planck esprime il n° medio di fotoni di frequenza ν presenti per unità di volume a temperatura T :

$$\bar{n}(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Interferenza dei fotoni

Allora aveva ragione Newton, la luce è fatta da corpuscoli?

Ricordiamo però i numerosi fenomeni spiegati in termini del **comporta-**

mento ondulatorio della luce, e in particolare *l'esperimento di Young*:

Sia S una sorgente di luce monocromatica. Si faccia passare questa luce attraverso due fenditure, F_1 ed F_2 , praticate in uno schermo e la si raccolga su un'altro schermo Σ . Si osserva che la distribuzione della luce su Σ quando entrambe le fenditure sono aperte è completamente diversa dalla semplice somma delle distribuzioni ottenute con le fenditure aperte una alla volta.

Ad esempio, supponiamo che quando i fori sono aperti uno alla volta attraverso ciascuno di essi giunga in un rivelatore posto in un punto P di Σ la stessa quantità di luce, pari all'1% di quella emessa dalla sorgente. Verrebbe spontaneo pensare che aprendo contemporaneamente i due fori la quantità di luce che arriva nel rivelatore debba *sempre* aumentare ed essere pari al 2%, ma nella realtà non avviene così. Se i fori sono entrambi aperti la luce che arriva nel rivelatore varia tra zero e il 4% a seconda della separazione tra F_1 ed F_2 . Si ha “interferenza”:

$$I(P) \neq I_1(P) + I_2(P)$$

La spiegazione di questo fenomeno è immediata in termini della descrizione ondulatoria:

parte dell'onda passa per F_1 , parte per F_2 e quando si ricompongono sullo schermo Σ l'intensità (data la modulo quadro dell'ampiezza totale) dipende dalla fase relativa, cioè dai “cammini ottici”.

Viceversa, in una descrizione “corpuscolare” l'apertura o meno di F_2 non dovrebbe avere alcun effetto sulle particelle (classiche) che passano attraverso F_1 e viceversa!

Forse le particelle che passano attraverso F_1 interagiscono con quelle che passano attraverso F_2 dando luogo alla figura d'interferenza?

Ma persino una sorgente così fioca che al più un fotone alla volta si trova

tra S e P dà luogo a interferenza!¹ (inoltre fotoni diversi hanno fasi casuali, per cui non potrebbero provocare una figura d'interferenza stabile). Dunque

Ogni fotone interferisce con sé stesso!

Poiché la probabilità che un fotone (la luce) vada da S a P dipende dalla distanza tra i fori, il fotone dovrebbe dividersi furtivamente in due per poi ricomporsi di nuovo. Secondo questa ipotesi (che corrisponde alla descrizione ondulatoria), dei rivelatori posti in F_1 ed F_2 dovrebbero sempre scattare insieme, magari rivelando ciascuno solo metà della luce.

Però, se mettiamo dei rivelatori in F_1 ed F_2 , si osserva che la luce passa sempre o attraverso l'uno o attraverso l'altro, cioè ciascuno di essi rivela un "fotone" intero (di energia pari ad $h\nu$) oppure nulla.

I rivelatori in F_1 ed F_2 non scattano **mai** insieme: o scatta l'uno, o scatta l'altro. Il fotone **non** si divide in due: o segue un percorso o segue l'altro. Ma quando sono presenti i rivelatori l'interferenza **scompare**: anche se i fotoni non vengono assorbiti dai rivelatori, l'intensità della luce in P diventa la somma delle intensità.

Inoltre è impossibile prevedere attraverso quale foro passerà un fotone.

La conclusione a cui siamo costretti a pervenire è che luce non è fatta né da particelle (classiche) né da onde (classiche), ma presenta entrambi i comportamenti!

Formulazione di Feynman della meccanica quantistica.

Il bizzarro comportamento della luce può essere descritto considerando

¹Ciò significa che ogni fotone colpisce lo schermo in un punto ben definito, proprio come una particella, ma sullo schermo si forma gradualmente una figura di interferenza se si aspetta un tempo abbastanza lungo perchè su di esso arrivi un numero abbastanza elevato di fotoni. I singoli fotoni arrivano nei vari punti dello schermo con *probabilità* proporzionale all'intensità della figura d'interferenza

la luce costituita da particelle *non classiche*. Nel moto tra due punti, I ed F, a queste particelle non viene più assegnato, come avviene in meccanica classica, un unico percorso caratterizzato dal fatto di rendere minima l'azione, e non si può più dire con certezza "Date certe condizioni iniziali, la particella parte da I e arriva in F". Tutto ciò che possiamo conoscere è l'*ampiezza di probabilità*, $A(I, t_i; F, t_f)$, che essa giunga nel punto F all'istante t_f se parte dalla sorgente I all'istante t_i . Tale ampiezza è data da

$$A(I, t_i; F, t_f) = \sum_{\Gamma} e^{i2\pi S(\Gamma)/h}$$

dove la "somma" va fatta su **tutti** i percorsi Γ nello spazio-tempo che portano da (I, t_i) a (F, t_f) con tutte le leggi orarie possibili, $S(\Gamma)$ è l'azione classica relativa al percorso Γ e h è la costante di Planck.

La **probabilità** di osservare la particella in F è data da $P(F) = |A(I, F)|^2$. Dato che in $A(I, t_i; F, t_f)$ compare una somma di numeri complessi, che si elidono tra loro se sono in opposizione di fase, di solito il termine dominante corrisponde al percorso che rende stazionaria l'azione (traiettoria classica), il cui contributo si somma con la stessa fase a quello dei percorsi "vicini". Infatti, data la piccolezza di h , percorsi che portano a valori di S anche lievemente differenti danno luogo a contributi che si cancellano. In particolari situazioni possono però diventare confrontabili i contributi di percorsi anche molto diversi, i cui effetti vanno sommati tenendo conto delle fasi relative e ciò produce gli effetti di interferenza.

Per dirla con Feynman: "Bisogna concludere che la fisica, scienza profondamente esatta, è ridotta a poter calcolare solo la *probabilità* di un evento invece di prevedere cosa accade in ciascun caso singolo? Ebbene, sì. È un ripiegamento, ma le cose stanno proprio così: la Natura ci permette di calcolare soltanto delle probabilità."

4. Sviluppo della meccanica statistica e sorgere delle contraddizioni

Legge di Dulong e Petit; Modello di un solido (piccole oscillazioni);

Calori specifici alle basse temperature e soluzione del problema da parte di Einstein.

CALORI SPECIFICI

Legge di Dulong e Petit (1819)

Agli inizi dell'Ottocento, Dulong e Petit osservarono su base empirica che, mentre i calori specifici per unità di massa variano molto da una sostanza all'altra, i *calori specifici molari dei solidi* (semplici) sono quasi uguali tra loro e valgono:

$$C_V \simeq 5.96 \text{ cal/mole } ^\circ C$$

alcuni valori sono mostrati nella tabella 1.

Analogamente per i composti (mostrati nella tabella 2):

$$\text{Molecola di } n \text{ atomi} \implies C_V \simeq n \cdot 5.96 \text{ cal/mole } ^\circ C$$

(Per i solidi $C_V = C_p$)

Questa legge empirica trovò una giustificazione teorica solo nel 1871, grazie alla **interpretazione statistica** di Boltzmann. Considerando un solido costituito da un insieme di atomi che oscillano attorno a posizioni di equilibrio, si ha che:

	Elemento						
	Bi	Pb	Au	Pt	Sn	Ag	Zn
c_p	0.0299	0.0310	0.0309	0.0318	0.0556	0.0559	0.0939
Peso atomico	209.0	207.2	197.0	195.1	118.7	107.9	65.4
C_p	6.22	6.43	6.10	6.21	6.60	6.03	6.14
	Cu	Fe	Al	Si	B	C (gr)	C (di)
	c_p	0.0930	0.110	0.218	0.177	0.26	0.216
Peso atomico	63.6	55.9	29.7	28.1	10.8	12.0	12.0
C_p	5.92	6.14	5.83	5.00	2.84	2.60	1.44

C_p in cal/mole · grado, Sn = latta, C (gr) = grafite, C (di) = diamante

Table 1: **Calore specifico di alcuni elementi solidi a temperatura ambiente**

	Composto								
	NaCl	KBr	AgCl	PbS	CuS	Ag ₂ S	PbCl ₂	CaF ₂	Fe ₂ O ₃
C_p	11.93	12.25	12.15	12.01	12.33	17.83	18.05	16.56	27.2

Table 2: **Calore specifico molare di alcuni composti in cal/mole · grado**

Una mole di un solido semplice contiene $3\mathcal{N}$ oscillatori lineari, dove \mathcal{N} è il n.° di Avogadro, per ciascuno dei quali $\langle E \rangle = kT$

L'energia (interna) per mole è dunque

$$U = 3\mathcal{N}kT \implies C_V = \frac{dU}{dT} = 3\mathcal{N}k = 3R = 5.96 \text{ cal/mole } ^\circ\text{C}$$

dove R è la costante dei gas.

Questo risultato costituisce sicuramente un grande successo, ma ora che si aveva una spiegazione teorica della legge di D.-P. occorre anche dare conto delle discrepanze fino ad allora trascurate. In particolare

- i) Eccezioni: perchè C, B, Si **non** si comportano come gli altri elementi?
- ii) G. di l. interni degli atomi: gli atomi sono oggetti complessi con molti gradi di libertà interni; perchè questi non intervengono nel determinare il calore specifico?
- iii) Alle basse temperature i calori specifici scendono molto al di sotto del valore di D.-P., tendendo a zero¹ quando $T \rightarrow 0$
- iv) Per i gas monoatomici $C_V = 3/2 R$ in accordo con l'equipartizione, ma per quelli biatomici $C_V = 5/2 R$, e a basse temp. $C_V = 3/2 R$, mentre l'equipartizione $\implies C_V = 7/2 R$.

Dunque, la legge di Dulong e Petit, fondata sulla meccanica statistica classica *non funziona* sempre, ma è come se a bassa temperatura alcuni g. di l. fossero “congelati”, o, in altri termini, non valesse il principio di equipartizione dell'energia.

Soluzione di Einstein al problema dei calori specifici

¹In accordo col 3° principio della termodinamica!

Nel 1907 Einstein propose che anche **gli scambi di energia tra gli atomi avvengono per quanti**.

In un modello semplice in cui tutti gli atomi del solido vibrano con un'unica frequenza, $\bar{\nu}$, e **scambiano energia per quanti $h\bar{\nu}$** , si ha:

$$U(T) = 3N \langle E \rangle = 3N \frac{h\bar{\nu}}{e^{h\bar{\nu}/kT} - 1} \quad (D5)$$

dove per l'energia media di un oscillatore abbiamo usato la formula di Planck. Pertanto, per una mole

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk \left(\frac{h\bar{\nu}}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\bar{\nu}/kT}}{(e^{h\bar{\nu}/kT} - 1)^2}$$

e si trova che:

$$C_V \begin{cases} \nearrow & 3Nk = 3R \\ & \text{per } h\bar{\nu} \ll kT \quad (\text{alte temperature}) \\ \searrow & 3Nk \left(\frac{h\bar{\nu}}{kT} \right)^2 e^{-h\bar{\nu}/kT} \\ & \text{per } h\bar{\nu} \gg kT \quad (\text{basse temperature}) \end{cases}$$

Dunque la legge di D.e P. vale solo per temperature maggiori di $T_0 = h\bar{\nu}/k$ (che dipende dal materiale). Viceversa, i g. di l. corrispondenti a frequenze per cui $h\bar{\nu} \gg kT$ risultano “congelati”, cioè hanno energia media \ll del valore classico (kT). Non si ha “equipartizione”.

Perchè il modello sia significativo occorre che la temperatura $T_0 = h\bar{\nu}/k$ non risulti né troppo bassa né troppo alta. Quali sono le frequenze proprie tipiche di un solido?

velocità del suono: $v_s \simeq 10^3 \text{ m/sec}$

lunghezza d'onda: $\lambda \sim 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ m}$

$$\implies \bar{\nu} = v_s/\lambda = 10^{12} \text{ hertz} \implies h\bar{\nu} \simeq 6 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

$$\implies T_0 = h\bar{\nu}/k \simeq 80 \text{ }^\circ K$$

che è un valore ragionevole.

Se l'energia degli oscillatori è quantizzata, cioè data solo da multipli interi di $h\nu$, per temperature inferiori a T_0 essi non acquistano energia e il calore specifico diminuisce.

L'idea di Einstein permette subito di spiegare il comportamento "anomalo" di sostanze come C, B e Si. Basta che ad esse sia associata una "frequenza tipica" più elevata che per gli altri materiali. Del resto, sperimentalmente, a temperature sufficientemente alte $C_V \rightarrow 3R$ anche per C, B e Si.

Analogamente i g.d.l. "interni" degli atomi non contribuiscono al calore specifico (a temperatura ambiente) se ad essi corrispondono frequenze caratteristiche molto elevate.

Il modello di Einstein prevede che C vada a zero in modo esponenziale con T , in disaccordo coi dati sperimentali che danno un andamento molto più "dolce": $C_V \sim T^3$ per $T \rightarrow 0$. Ciò avviene perché in esso si attribuisce al sistema un'unica frequenza che non viene eccitata (non assorbe energia) a bassa temperatura, dove $h\nu \gg kT$. Ciò nel modello non intervengono le vibrazioni di bassa frequenza, le sole che possono essere eccitate nella regione di bassa temperatura. Un modello più completo, dovuto a Debye, in cui si tiene conto del fatto che nel solido esistono molte frequenze di oscillazione, risulta in ottimo accordo con i dati sperimentali.

Perché non ci si era mai accorti che gli scambi di energia avvengono per quanti? In condizioni ordinarie, cioè per oscillatori armonici macroscopici, ciò è dovuto al valore estremamente piccolo di h ($= 6,62 \cdot 10^{-27}$ erg sec). Infatti, anche per un pendolo che oscilli 1.000.000 di volte al secondo si ha:

$$h\nu = 6,62 \cdot 10^{-21} \text{ erg}$$

molto inferiore a qualunque errore di misura ipotizzabile.

La teoria quantistica si presenta quindi come **estensione della teoria classica** a un nuovo insieme di fenomeni e non come sua negazione. Nel limite $h \rightarrow 0$ si devono ritrovare i risultati classici.

Complementi:

Distribuzione di Boltzmann e principio di equipartizione

Sotto l'ipotesi di equiprobabilità a priori di occupazione degli stati e se questi sono eventi indipendenti, nel caso classico, in cui le variabili dinamiche q e p sono continue, si ha che:

la probabilità che un sistema *in equilibrio termico* a temperatura T con un gran numero di altri sistemi, si trovi nel volume $(q, q + dq; p, p + dp)$ del suo spazio delle fasi è data da:

$$P(q, p)dqdp = N \exp\{-E(q, p)/kT\}dqdp$$

dove E è l'energia del sistema e il fattore di normalizzazione N garantisce che $P_{tot} = 1$.

In altri termini la probabilità che il sistema si trovi in uno stato s è

$$P(s) = N \exp\{-E(s)/kT\}$$

dove $E(s)$ è l'energia dello stato s .

Di conseguenza la probabilità di osservare energia E è

$$P(E) = n(E)N \exp\{-E/kT\}$$

dove $n(E)$ è il numero di stati aventi energia E (o meglio la densità degli stati, dato che E è una variabile continua).

Perché è valida la distribuzione di Boltzmann? Se l'equilibrio è determinato unicamente dalla temperatura, vuol dire che è determinato dall'energia, perché dimensionalmente $[kT] = E$.

Per capire come mai si ha una dipendenza esponenziale consideriamo due sistemi, uno in uno stato A con probabilità $P[E(A)]$, l'altro nello stato B con probabilità $P[E(B)]$. Nel sistema composto (se non vi sono modifiche dovute all'interazione) l'energia totale, se 1 si trova in A e 2 in B , è $E(A) + E(B)$. Allora, per la composizione delle probabilità

$$P[E(A)] \cdot P[E(B)] = P[E(A) + E(B)]$$

e ne segue che la dipendenza di P da E deve essere esponenziale.

Introducendo la *funzione di partizione*:

$$Z(T) = \int \exp\{-E(q, p)/kT\} dq dp$$

dove l'integrazione va estesa allo spazio delle fasi, l'espressione del valor medio all'equilibrio termico di una qualunque grandezza fisica $G(q, p)$ relativa al sistema è data da:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{Z} \int G(q, p) \exp\{-E(q, p)/kT\} dq dp$$

In particolare, per l'energia media si ha:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int E \exp\{-E(q, p)/kT\} dq dp = -\frac{d}{d\beta} \ln Z(\beta)$$

dove $\beta = 1/kT$.

Consideriamo, ad es., un sistema con 1 g.d.l., la cui energia totale abbia la forma $E = ap^{2n} + bq^{2m}$, con $(q, p) \in R$ (gli esponenti pari assicurano che $E \geq 0 \quad \forall(q, p)$, e quindi la convergenza degli integrali).

Posto: $p = \beta^{-1/2n}P$ e $q = \beta^{-1/2m}Q$, si ha $E/kT = aP^{2n} + bQ^{2m}$
e $dpdq = \beta^{-(\frac{1}{2n} + \frac{1}{2m})}dPdQ$, per cui:

$$\ln Z = - \left\{ \frac{1}{2n} + \frac{1}{2m} \right\} \ln \beta + C$$

dove C non dipende da T . Pertanto:

$$-\frac{d}{d\beta} \ln Z = \langle E \rangle = \left\{ \frac{1}{2n} + \frac{1}{2m} \right\} kT$$

In particolare: ogni variabile dinamica che interviene in modo quadratico nell'espressione dell'energia contribuisce $kT/2$ al suo valor medio (**equipartizione**).

Così per l'oscillatore armonico ($m = n = 1$)

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}\chi q^2 \longrightarrow \langle E \rangle = kT$$

mentre per l'oscillatore *quartico* ($m = 2, n = 1$)

$$H = \frac{p^2}{2M} + \lambda q^4 \longrightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{4}kT$$

In questi casi la proporzionalità di $\langle E \rangle$ a kT è necessaria per *motivi dimensionali*, perché in simili sistemi non vi è *nessuna energia caratteristica* (cioè un parametro con le dimensioni di una energia), per cui a temperatura T l'unica energia disponibile è kT .

Invece, per l'oscillatore *anarmonico*

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}\chi q^2 + \lambda q^4$$

esiste l'energia caratteristica $E_0 = \chi^2/\lambda$, per cui:

$$\langle E \rangle = kT f(E_0/kT)$$

In questo caso non si ha semplice proporzionalità e si possono avere comportamenti qualitativamente differenti nelle due zone

$$E_0 \ll kT \quad \text{ed} \quad E_0 \gg kT$$

Notiamo che finora abbiamo discusso il *caso classico* in cui le variabili q e p sono continue. Nel caso quantistico, in cui si tiene conto di h , i risultati possono essere diversi, come si è visto nel caso della formula di Planck.

Distribuzione di Maxwell

Vediamo come considerazioni generali, sviluppate dallo stesso Maxwell nel suo lavoro del 1860, portino alla distribuzione per le velocità delle molecole di un gas all'equilibrio termico a temperatura T .

Sia

$$N(x, y, z, u_x, u_y, u_z) du_x du_y du_z \quad \begin{array}{l} \text{il } n^\circ \text{ di molecole con velocità} \\ \text{in } [u_i, u_i + du_i] \text{ per unità di volume} \end{array}$$

Calcoliamo la probabilità P che una molecola si trovi in (x, y, z) con velocità (u_x, u_y, u_z)

Omogeneità dello spazio $\implies P$ non dipende dalla posizione

Se si ammette l'*indipendenza* di u_x , u_y e u_z si ha:

$$P(u_x, u_y, u_z) = P_x(u_x) P_y(u_y) P_z(u_z)$$

Isotropia: $\implies P_x, P_y$ e P_z sono la stessa funzione

$$\textit{Simmetria per riflessione: } P(-u_i) = P(u_i) \longrightarrow P(u_i) = P(u_i^2)$$

Scegliendo l'asse x lungo la velocità, per l'isotropia si ha:

$$P(u_x, u_y, u_z) = P(u^2) P(0) P(0) ,$$

dove $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$. Pertanto:

$$P(u_x^2) P(u_y^2) P(u_z^2) = P(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) P(0) P(0)$$

Da tale dipendenza funzionale segue che $P(u) = A \exp\{au^2\}$.

Siccome au^2 deve essere un numero puro, è ragionevole porre $au^2 = -E_{cin}/kT = -mu^2/2kT$. Allora:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\vec{u}) du_x du_y du_z = 1 \implies A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

Dunque

$$N(u_x, u_y, u_z) = \frac{N_{tot}}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\{-mu^2/2kT\}$$

dove N_{tot} è il n^0 totale di molecole e V è il volume. Infine il numero di molecole per unità di volume con modulo della velocità tra u e $u + du$ è:

$$N(u^2) = 4\pi \frac{N_{tot}}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^2 \cdot \exp\{-mu^2/2kT\}$$

Dobbiamo però notare che l'ipotesi di indipendenza di u_x , u_y e u_z non solo non è ovvia a priori ma risulta falsa nel caso dei fotoni e più in generale se si considerano temperature (peraltro elevatissime!) tali che la velocità delle particelle sia relativistica.

5. Sviluppo della teoria atomica e sorgere delle contraddizioni

Sommerfeld (1911): *“Una spiegazione elettromagnetica o meccanica di h sembra altrettanto inutile e sterile di una “spiegazione” meccanica delle eq. di Maxwell. Sarebbe molto più importante che le numerose conseguenze di quest’ipotesi fossero investigate, e studiati altri fenomeni ad essa connessi”* (M.J., pag.42)

Il problema principale a cui ha risposto la M.Q. è stato di render conto della stabilità dei sistemi atomici e dunque della materia.

Struttura degli atomi

Dimensioni e proprietà (ad es. righe spettrali) fisse dei sistemi atomici.

Modello di Thomson.

Diffusione delle particelle α .

Modello di Rutherford.

Modello di Thomson

L’atomo è costituito da una sfera di elettricità positiva, avente dimensioni “atomiche” e densità di carica uniforme, e che costituisce anche la massa dell’atomo. Dentro tale sfera possono muoversi liberamente gli elettroni.

Meriti:

Dimensioni fisse degli atomi: lunghezza naturale (ma da spiegare in base alle proprietà della distribuzione della carica positiva)

Strati di elettroni \longrightarrow Sistema periodico

Linee spettrali: autofrequenze delle piccole oscillazioni degli elettroni.

Chiariamo quest’ultimo punto:

Un oscillatore classico irraggia alla sua frequenza. All'interno di una sfera uniformemente carica di raggio R , un elettrone è soggetto alla forza *elastica*

$$F = \rho \frac{4}{3} r^3 \frac{e^2}{r^2} = Ze^2 \frac{r}{R^3}$$

per cui vibra con frequenza

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_e}} \sim \frac{Z^{1/2}}{2\pi} \cdot 10^{16} \text{ hertz}$$

che risulta dell'ordine delle frequenze ottiche, avendo usato: $e^2 = 2,3 \cdot 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{m}$ (unità gaussiane), $R = 10^{-10} \text{ m}$, $m_e = 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Questo valore tipico di ν "spiega" anche il "congelamento" dei g. di l. interni degli atomi, cioè il fatto che gli elettroni legati non contribuiscono al calore specifico.

Tuttavia

Deflessione delle particelle α

(Esperimento di "Rutherford", fatto da Geiger e Mardsen (1909))

Un fascetto di particelle α attraversa una sottilissima lamina d'oro (spessa $\sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ per ridurre le diffusioni multiple) e se ne osserva la deflessione.

Consideriamo un proiettile di massa m e carica $Z_1 e$ incidente con velocità v_0 e parametro d'urto b su un centro di carica $Z_2 e$. Supponiamo che esso venga deflesso di un angolo φ molto piccolo.

Allora, per calcolare φ possiamo considerare che:

$$\tan \varphi \simeq \frac{p_{\perp}}{p_0} = \frac{1}{p_0} \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\perp} dt \simeq \frac{Z_1 Z_2 e^2}{p} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b dt}{(b^2 + x^2)^{3/2}}$$

dove p_{\perp} ed F_{\perp} sono le componenti della quantità di moto e della forza ortogonali alla direzione iniziale.

Usando $dt \simeq dx/v_0$ e ponendo $y = x/b$, si ha:

$$\tan \varphi \simeq \frac{Z_1 Z_2 e^2 m}{p_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b dx}{(b^2 + x^2)^{3/2}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2 m}{p_0^2 b} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{(1 + y^2)^{3/2}} = \frac{2Z_1 Z_2 e^2 m}{b p_0^2}$$

Per particelle α di energia $E = p_0^2/2m \sim 1 \text{ MeV}$, con $Z_\alpha = 2$, che incidono su un atomo con $Z_2 = 50$ risulta:

$$\tan \varphi \simeq \frac{10^{-13}}{b} \quad (b \text{ in metri}) \quad (5.1)$$

Dunque anche per $b = R = 10^{-10} \text{ m}$, cioè per particelle α che sfiorano l'atomo, si ha al massimo:

$$\tan \varphi \simeq 10^{-3} \quad (5.2)$$

Ciò è coerente con l'ipotesi che la deflessione sia piccola, tanto più che all'esterno dell'atomo la carica effettiva che agisce sulle particelle α è minore di $Z_2 e$. Se b diventa ancora più piccolo, cioè se le particelle α passano dentro l'atomo, non ci si deve aspettare un aumento di φ perché all'interno il campo elettrico decresce con la distanza e l'effetto di deflessione è ridotto. Infine dagli urti con gli elettroni non si può avere una grande deflessione, dato il rapporto tra le masse (si pensi a una palla da baseball che urta una mosca!)

Indicando con $\overline{\phi^2}$ la deflessione quadratica media di una particella α in un singolo urto, con N il numero di atomi incontrati dalla particella e con $\overline{\Phi^2}$ la sua deflessione quadratica complessiva media, si ha $\overline{\Phi^2} = N \cdot \overline{\phi^2}$

Risultati sperimentali: circa 1 particella α su 20.000 viene deflessa a oltre 90° , mentre dalla (5.1) ci si aspetterebbe una probabilità di deflessione a grandi angoli praticamente nulla.

Per dirla con Rutherford: *Era come sparare palle di cannone da 45 cm contro un foglio di carta e vederselo tornare indietro.*

Esperimenti molto simili a quello di "Rutherford" sono stati fatti molti anni dopo (nel 1974) per studiare la distribuzione di carica non più di un

nucleo composto ma di singoli protoni e neutroni, usando come particelle incidenti elettroni di altissima energia e osservandone la deflessione (deep inelastic scattering). Essi hanno portato allo stesso tipo di conclusione, cioè che la carica di tali particelle appare concentrata in componenti ancora più piccoli, noti col nome di quark.

Dimensionalmente da cosa può dipendere φ ?

Essendo adimensionale, φ non può che dipendere da grandezze adimensionali. Siccome $F = Z_1 Z_2 e^2 / r^2 = g / r^2$, l'unico parametro adimensionale a disposizione è $\eta = g / m v_0^2 b = Z_1 Z_2 e^2 m / b p_0^2$. Dunque $\varphi = f(\eta)$, ed essendo $\varphi = 0$ per $\eta = 0$ (cioè per $b = \infty$) è ragionevole che, per η piccolo, φ sia proporzionale a η . Anzi, osservando che per $b = 0$ ($\eta = \infty$) deve aversi riflessione all'indietro (cioè $\varphi = \pi$), è naturale porre $\tan(\varphi/2) = \eta$, che è la soluzione esatta del problema.

Modello di Rutherford

Dato che il modello di Thomson è inadeguato a spiegare la deflessione delle particelle α , Rutherford avanzò un nuovo modello in cui l'atomo consiste di un nucleo con carica positiva, nel quale è concentrata di fatto anche tutta la massa, e dagli elettroni, molto più leggeri, che gli ruotano attorno. Le dimensioni del nucleo, molto inferiori a quelle atomiche, sono tali da render conto della deflessione osservata per le particelle α e risultano di $\sim 10^{-13}$ cm. Ma questo modello presenta molti e gravi problemi quali:

- 1) Assenza di una "lunghezza caratteristica" (invarianza di scala in fisica classica): perchè gli atomi di un dato elemento hanno tutti le stesse dimensioni?
- 2) Instabilità degli atomi a più elettroni: l'interazione coulombiana tra questi può far sì che un elettrone acquisti abbastanza energia da diventare non legato mentre un altro perde energia

avvicinandosi al nucleo;

3) Incompatibilità con la teoria e.m.: perchè gli elettroni, essendo accelerati, non irradiano finendo col cadere sul nucleo?

4) Inspiegabilità delle righe spettrali: cosa determina le righe spettrali tipiche di ogni elemento?

Regolarità delle righe spettrali

“Vale sempre la pena - disse miss Marple tra sé e sé - di notare ogni coincidenza. La si può scartare in un secondo momento se è realmente una coincidenza.”

A differenza dello spettro continuo della radiazione termica emessa da un solido, la radiazione emessa da atomi liberi è formata da un numero discreto di lunghezze d'onda (righe spettrali), e, come è noto, vi è una stretta corrispondenza tra righe spettrali ed elemento chimico.

Nel 1855 Balmer notò che le righe dello spettro visibile dell'idrogeno atomico (non della molecola!) sono descritte dalla relazione:

$$\lambda = K \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (n > 2)$$

(serie di Balmer) dove K è una costante ed n un intero.

In seguito ci si accorse che per tutte le righe dell'idrogeno si ha:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1)$$

dove $R = 1,098 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ è detta *costante di Rydberg*.

Una cosa estremamente interessante nella formula di Balmer è che le *frequenze* dello spettro di righe sono espresse come differenza di due termini, ognuno corrispondente ad un intero.

Nel 1908 Ritz sottolineò che, in generale, a ogni elemento si può associare una tabella di valori, detti *termini spettroscopici*, tali che ogni frequenza del suo spettro di righe può essere espressa come differenza tra due di essi:

$$\nu_{ij} = F_i - F_j = F(n_i) - F(n_j)$$

L'osservazione è significativa perchè i termini spettroscopici sono in numero molto minore delle frequenze osservate. Partendo da N "termini", è infatti possibile costruire $\binom{N}{2} = \frac{N(N-1)}{2}$ combinazioni. Occorre precisare che non tutte le differenze che si possono formare sono presenti come frequenze dello spettro; esistono regole di selezione (relativamente semplici) che distinguono le differenze "proibite" da quelle "permesse".

6. Modello di Bohr e affermarsi dell'ipotesi quantistica

N. Bohr: *“Il risultato di tutte queste discussioni (calore specifico, modello di Rutherford, ecc.), sembra essere un generale riconoscimento dell'inadeguatezza dell'elettrodinamica classica a descrivere il comportamento dei sistemi atomici”* (The const. of atoms & mol., 1913)

Bohr notò in particolare che, mentre nel modello di Rutherford è assente una *lunghezza caratteristica*, introducendo h si può costruire

$$l = h^2/mc^2 = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

che ha l'ordine di grandezza delle dimensioni atomiche.

Egli propose che (1913):

1. Un sistema atomico non può assumere qualunque valore dell'energia, ma può esistere solo in un insieme di stati corrispondenti a **valori particolari dell'energia** (stati stazionari);
2. Mentre permane *in tali stati il sistema non irraggia*;
3. *Nella transizione* tra due stati stazionari viene assorbita o emessa *radiazione monocromatica* e si ha:

$$E_i - E_f = h\nu \tag{6.1}$$

Come decidere i valori permessi dell'energia?

Nel caso semplice di un atomo con un solo elettrone, Bohr assunse che per gli stati legati possibili valga:

$$E_n = -n^2 h f/2 \tag{6.2}$$

dove f è la frequenza classica di rivoluzione ed n è un **intero positivo**.

In questo modo egli collegò l'energia del sistema alla sua frequenza (potendosi in questo caso associare una "frequenza" all'elettrone) proprio come nella relazione di Einstein $E = h\nu$.

Consideriamo le orbite circolari. Per queste si ha

$$\frac{Ze^2}{r^2} = m\frac{v^2}{r} \implies mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \quad (6.3)$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{a}$$

dove a è il raggio dell'orbita. Dunque $a = Ze^2/2|E|$. Usando

$$f = \frac{v}{2\pi a} = \frac{|E|}{\pi Ze^2} \sqrt{\frac{Ze^2}{ma}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{|E|^{3/2}}{Ze^2 m^{1/2}} \quad (6.4)$$

dalla condizione di quantizzazione $|E| = nhf/2$ si ottiene:

$$|E_n| = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad \begin{array}{l} \text{valori possibili} \\ \text{dell'energia} \end{array} \quad (5a)$$

$$2a = \frac{n^2 h^2}{2\pi^2 m Z e^2} \quad \begin{array}{l} \text{dimensioni} \\ \text{dell'orbita} \end{array} \quad (5b)$$

In particolare, per $Z = 1$ e $n = 1$ si ha:

$$a_0 = \hbar^2/m e^2 = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \begin{array}{l} \text{raggio dello stato fondamentale} \\ = \text{dimensioni dell'atomo} \end{array}$$

$$|E| = 13,6 \text{ eV} \quad \text{energia di legame dell'atomo di idrogeno}$$

dove $\hbar = h/2\pi$.

Dall'espressione (5a) delle energie permesse e dalla (1) si ottiene evidentemente la relazione di Balmer, e si prevede che la costante di Rydberg sia data da

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$$

in eccellente accordo con il valore sperimentale.

Osserviamo che i livelli energetici per l'idrogeno ($Z = 1$) e la costante di Rydberg possono scriversi come:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{n^2 a_0} = -\frac{1}{2n^2} m c^2 \alpha^2$$

$$R = \frac{1}{4\pi} \frac{\alpha}{a_0}$$

dove $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim 1/137$, detta *costante di struttura fine*, è un numero puro che caratterizza l'intensità dell'interazione e.m.. In particolare E_n dipende da α^2 perchè l'interazione e.m. è mediata dal campo e.m. e, per produrre il legame, questo deve interagire due volte, con l'elettrone e con il nucleo. Invece R dipende da α perchè nell'irraggiamento solo la carica che irraggia interagisce col campo e.m.. Inoltre, essendo $\alpha \ll 1$, l'ultima espressione di E_n ci dice che, per valori di Z non troppo elevati, il moto degli elettroni è non relativistico poiché l'energia di legame è molto minore di quella a riposo.

Notiamo anche che lo spettro visibile dell'idrogeno (serie di Balmer) corrisponde a transizioni da livelli con $n > 2$ a quello (eccitato) con $n = 2$. L'idrogeno (atomico) emette nel visibile perché può raggiungere gli stati eccitati ($n \geq 3$) per urto, oltre che per assorbimento.

Bohr commentava così il suo modello:

“Così come è condizione necessaria per l'emissione di radiazione la presenza del sistema nello stato A_1 , si deve pensare che sia condizione necessaria per l'assorbimento di radiazione la presenza del sistema nello stato A_2 ... In condizioni ordinarie l'idrogeno gassoso non presenta assorbimento in corrispondenza delle sue righe spettrali nel visibile; tale assorbimento compare solo quando l'idrogeno gassoso è reso luminoso. Ciò è proprio quanto ci si deve aspettare, poiché tale radiazione si suppone emessa nel passaggio

del sistema tra stati stazionari corrispondenti a $n > 2$, mentre lo stato dell'idrogeno in condizioni ordinarie dovrebbe corrispondere a $n = 1 \dots$

Quanto queste considerazioni differiscano dall'interpretazione basata sull'e.m. usuale è forse messo in risalto nel modo più chiaro dal fatto che siamo costretti ad ammettere che un sistema di elettroni è capace di assorbire ed emettere radiazione con frequenza diversa da quella propria di oscillazione" (The const. of atoms and molec., par.4)

e ancora

"Spero di essermi espresso in modo sufficientemente chiaro per farvi apprezzare fino a che punto queste considerazioni siano in conflitto con ... la teoria classica" (M.J., pag.88)

Cosa si può dire per gli atomi più elettroni?

La relazione $E_2 - E_1 = h\nu$ porta ad interpretare in generale un termine spettroscopico come **energia di uno stato permesso**, anche quando non è possibile scrivere una formula semplice come per l'idrogeno.

Esperimento di Franck e Hertz

La conferma diretta che gli stati interni di energia degli atomi sono quantizzati provenne da un semplice esperimento fatto da Franck e Hertz nel 1914. Il tipo di apparato da essi usato è illustrato in fig (). Il catodo riscaldato C emette elettroni di bassa energia che vengono accelerati verso l'anodo A da una d. di p. V_A . Tra catodo e anodo è interposta una griglia G che si trova a potenziale V_G leggermente maggiore di V_A . Gli elettroni attraversano la griglia e proseguono verso il catodo-raccoglitore A , dove arrivano solo se

la loro energia cinetica è sufficiente a vincere un leggero potenziale frenante $V_1 = V_G - V_A$ applicato tra G ed A . Il tubo è riempito da vapori della sostanza che si vuole studiare. L'esperimento consiste nel misurare la corrente che arriva in A (misurata dall'amperometro I) al variare della d. di p. V_{AC} .

I risultati del primo esperimento, compiuto con vapori di Hg, sono indicati in fig.(). All'inizio I cresce al crescere di V_{AC} , come ci si aspetta, ma quando questo raggiunge i 4,9 V la corrente decresce bruscamente. Ciò viene interpretato come indicazione che quando la loro energia cinetica raggiunge i 4,9 eV gli elettroni diventano in grado di eccitare gli atomi di Hg perdendo la loro energia cinetica, mentre prima potevano trasferire solo una frazione molto piccola di energia attraverso urti elastici. Se V_{AC} è poco più grande di 4,9 V il processo di eccitazione avverrà molto vicino alla griglia G , per cui gli elettroni non riusciranno ad acquistare nuovamente energia cinetica sufficiente per superare il potenziale ritardante V_1 . Questa interpretazione è coerente con l'esistenza di livelli di energia discreti per gli atomi di Hg. Se il primo livello eccitato del mercurio è a 4,9 eV al di sopra di quello fondamentale, un atomo di Hg non può assorbire energia da elettroni incidenti con energia inferiore a questo valore.

In questo caso dovrebbe esservi una riga dello spettro del mercurio corrispondente a tale energia nella transizione tra il primo livello eccitato e lo stato fondamentale. Franck e Hertz osservarono che quando l'energia degli elettroni è inferiore a 4,9 eV non si osserva irraggiamento da parte del mercurio, mentre appena l'energia è al di sopra di tale soglia si osserva una sola riga spettrale di lunghezza d'onda 2536 Å, corrispondenti a 4,9 eV!

Quantizzazione del momento angolare

La condizione di quantizzazione di Bohr può essere espressa anche in

modo differente.

Per un'orbita circolare il momento angolare è:

$$M = mrv \quad \text{e} \quad f = v/2\pi r$$

per cui

$$M = \frac{mv^2}{f} = \frac{|E|}{\pi f}$$

usando il fatto che l'energia totale è in modulo uguale all'energia cinetica.

Quindi:

$$|E| = \frac{1}{2}nhf \implies M = n\frac{h}{2\pi} \equiv n\hbar$$

Si ha pertanto la **quantizzazione del momento angolare**

7. La vecchia teoria dei quanti

Le ipotesi centrali dell'approccio di Bohr possono essere considerate le seguenti:

1. Un sistema atomico non può assumere qualunque valore dell'energia, ma può esistere solo in un insieme di stati corrispondenti a **valori particolari dell'energia** (stati stazionari);
2. Mentre permane in uno di tali stati il sistema non irraggia;
3. La rad. assorbita o emessa durante una transizione tra due stati stazionari è monocromatica, e si ha

$$E' - E'' = h\nu \quad (7.1)$$

Questi postulati non sono sufficienti a determinare quali siano gli stati stazionari, e la trattazione di Bohr va bene per l'idrogeno ma non permette di dire niente su atomi (sistemi) più complessi.

I passi da fare sembravano essere:

- a) uso della meccanica classica per determinare i possibili moti del sistema;
- b) imposizione di certe condizioni di quantizzazione con cui "selezionare" i moti permessi;
- c) considerare i processi radiativi come transizioni tra stati permessi, con la relazione $\Delta E = h\nu$

Mettiamo anzitutto in evidenza la contraddizione interna di questo procedimento: si cercano orbite date dalla meccanica classica ma che soddisfano a condizioni quantistiche e si comportano in modo del tutto non classico rispetto ad es. all'irraggiamento.

Sommerfeld fu il primo a cercare di generalizzare le condizioni di quantizzazione di Bohr partendo dall'osservazione che esse equivalgono a imporre la quantizzazione del momento angolare. Questa può essere scritta come:

$$2\pi l_z = \oint p_\varphi d\varphi = nh$$

dove $p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}}$ è il momento coniugato alla variabile azimutale φ .

Per sistemi con un solo grado di libertà che compiono classicamente un moto periodico nel potenziale $V(q)$ (corrispondente a un'orbita chiusa nello spazio delle fasi), egli postulò che sono possibili solo i valori dell'energia che verificano:

$$J \equiv \int_0^T p\dot{q}dt = \oint pdq = nh$$

dove T è il periodo e p il momento coniugato. Lungo un'orbita di energia E si ha naturalmente: $p = \pm[2m(E - V(q))]^{1/2}$.

Ad es. per un O.A. unidimensionale si ha $\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 - \frac{1}{2}kq^2$ per cui $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} = m\dot{q}$.

Il moto avviene con $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 = \text{cost.}$ che rappresenta un'ellisse nello spazio delle fasi.

Pertanto $\oint pdq = \text{area dell'ellisse} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}E$ e la condizione di quantizzazione implica $E = nh\nu$, come postulato da Planck.

I sistemi a molti gradi di libertà sono più elaborati. Accenniamo solo ai due casi più semplici.

Consideriamo un sistema a l gradi di libertà che esegue moti multiperiodici, cioè tali che ciascuna coordinata canonica è periodica anche se i vari periodi possono essere diversi. Se con opportuna scelta delle variabili canoniche la funzione di Hamilton del sistema è data dalla somma di termini ognuno dei quali dipende solo da una coordinata canonica e dal suo momento coniugato:

$$H(q_1, \dots, q_l; p_1 \dots p_l) = \sum_{s=1}^l H_s(q_s, p_s)$$

allora ciascuna delle H_s è separatamente conservata:

$$H_s(q_s, p_s) = E_s, \quad (s = 1, \dots, l)$$

Supposte invertibili queste relazioni si ottiene $p_s = p_s(q_s, E_s)$ e si postula la quantizzazione degli integrali d'azione:

$$J_s = \oint p_s dq_s = n_s h$$

Tali condizioni determinano gli stati stazionari del sistema in esame.

Questa situazione si presenta ad es. per un O.A. a più dimensioni sia isotropo che anisotropo.

Un altro caso semplice si verifica quando il sistema, supposto sempre multiperiodico, ammette l integrali primi F_1, F_2, \dots, F_l (uno dei quali è l'energia) indipendenti e in involuzione (cioè tali che la parentesi di Poisson di due qualunque di essi è nulla: $\{F_i, F_j\} = 0$). Indicati con E, K_2, \dots, K_l i valori di queste costanti del moto supponiamo che risolvendo l'insieme delle equazioni

$$F_i(q_1, \dots, p_l) = K_i \quad (i = 1 \dots l)$$

ciascun momento coniugato risulti funzione solo della corrispondente coordinata e delle costanti stesse:

$$p_i = p_i(q_i, E, K_2, \dots, K_l)$$

Anche in questo caso si postula che i moti permessi sono solo quelli per i quali gli integrali d'azione sono quantizzati:

$$J_s = \oint p_s(q_s, E, \dots, K_l) dq_s = n_s h$$

dove, al solito, l'integrale è esteso a un periodo di q_s .

Quest'ultimo caso si verifica ad es. per i moti in potenziale centrale, quale l'atomo d'idrogeno. In questi casi conviene descrivere il moto in coordinate sferiche. Allora si ha:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\text{sen}^2\theta\dot{\varphi}^2) - V(r)$$

Pertanto:

$$p_r = m\dot{r} \quad ; \quad p_\theta = mr^2\dot{\theta} \quad ; \quad p_\varphi = mr^2\text{sen}^2\theta\dot{\varphi}$$

e

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\text{sen}^2\theta}\right) + V(r)$$

Quali integrali primi possiamo prendere l'energia E , il quadrato del momento angolare orbitale, l^2 , e la componente l_z di questo momento angolare che coincide con p_φ . Queste quantità sono indipendenti e verificano la condizione $\{F_i, F_j\} = 0$. Invece, ad es., l'energia e due componenti del momento angolare pur essendo tre integrali primi indipendenti non verificano le ipotesi in quanto $\{l_i, l_j\} \neq 0$ se $i \neq j$. In termini di dette grandezze si ha:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{l^2}{r^2}\right) + V(r)$$

Si vede che, fissati energia e momento angolare, p_r risulta funzione solo di r .

Se il moto è periodico, come nel caso coulombiano, imponendo le condizioni di Sommerfeld si trovano i valori "permessi" di E , di l^2 e di l_z . Ad es. si può dimostrare che la condizione $\oint p_r dr = nh$ porta ai valori di Bohr per l'energia $E_n = -me^4/2n^2\hbar^2$. Inoltre

$$2\pi l_z = \oint p_\varphi d\varphi = mh \quad \implies \quad l_z = m\hbar$$

cioè, per l'arbitrarietà dell'asse z , si prevede che **ogni** componente del momento angolare possa assumere solo valori multipli interi di \hbar .

Se si considera un atomo a più elettroni lo stesso discorso vale per il modulo del momento angolare orbitale totale e per ogni sua componente.

Tuttavia le regole di quantizzazione di Sommerfeld si applicano solo ai sistemi completamente integrabili e ai moti multiperiodici. Come osservava Born nel 1924 “L’applicazione dei principi della teoria dei quanti . . . fallisce appena si considera il moto di ambedue gli elettroni dell’elio.”

Esperimento di Stern e Gerlach

Nel 1922 Stern e Gerlach pensarono di misurare i possibili valori delle componenti del momento angolare, \vec{L} , degli atomi misurando il loro momento di dipolo magnetico, $\vec{\mu}$, che risulta proporzionale a \vec{L} , cioè $\vec{\mu} = g\vec{L}$. L’apparato utilizzato è schematicamente indicato in fig.

Facendo evaporare dell’argento in un forno essi ottennero un fascio di atomi neutri che, collimati da un opportuno diaframma, venivano inviati attraverso un magnete perpendicolarmente alla direzione dominante del campo magnetico che, per convenzione, chiameremo z . Gli atomi venivano infine raccolti su una lastra fotografica (questo è uno dei motivi per scegliere l’argento!). Se l’intensità del campo varia lungo z , sugli atomi (elettricamente neutri) agisce una forza netta $F_z \simeq \mu_z \partial_z B_z$. Se il momento magnetico è dovuto al moto degli elettroni attorno al nucleo esso è proporzionale al momento angolare, cioè $\vec{\mu} = g\vec{L}$. Essendo L_z una costante del moto, nel passaggio attraverso il campo magnetico ogni atomo viene deflesso di un angolo proporzionale a μ_z .

Poiché gli atomi possono avere qualsiasi orientazione iniziale rispetto al campo magnetico, classicamente ci si aspetta che il fascio venga slargato in una banda continua corrispondente al continuo dei valori di L_z , perchè $\mu_z = gL_z$. Invece, secondo le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld il momento angolare totale può assumere solo i valori $\vec{L}^2 = l^2\hbar^2$ con l intero, e

la componente L_z può assumere solo i $2l + 1$ valori discreti $L_z = -l\hbar, \dots, l\hbar$. Ci si aspetta dunque di osservare sulla lastra un numero discreto e dispari di righe.

In effetti Stern e Gerlach osservarono un numero discreto di righe, ma in numero pari, cioè due. Pertanto il loro esperimento da una parte confermava in modo inequivocabile la quantizzazione del momento angolare ma poneva anche il problema del perchè (in disaccordo con le regole di Bohr-Sommerfeld) ci fosse un numero pari di righe.

Si pone inoltre il seguente problema. Il fascetto che ha subito la massima deflessione dovrebbe avere la massima componente del momento angolare, cioè pari al suo modulo: $m_z = l$. Facendo passare tale fascetto attraverso un secondo apparato di Stern-Gerlach il cui campo magnetico è parallelo al primo, esso non dovrebbe ulteriormente dividersi perchè tutti gli atomi hanno lo stesso valore di L_z , e in effetti questo è ciò che si osserva. D'altra parte, per tale fascetto le componenti di \vec{L} ortogonali a z dovrebbero essere nulle per cui facendogli attraversare un secondo apparato di Stern-Gerlach il cui campo magnetico è ortogonale al primo non ci si dovrebbe aspettare alcuna deflessione. Invece, indicando con x la direzione del secondo campo magnetico, si osserva che il fascetto (che dovrebbe avere $L_x = 0!$) si divide ancora in due fasci di uguale intensità, come se il valore di L_x non fosse definito! Più in generale, se il secondo campo magnetico forma un angolo α col primo si osserva che un fascio con definito valore di L_z si divide in due fasci la cui intensità relativa dipende da α . Le regole di Bohr-Sommerfeld non permettono peraltro di ottenere alcuna indicazione sul valore di tali intensità.

Commenti sull'esperimento di Stern e Gerlach

Nella discussione dell'esperimento di Stern e Gerlach di solito vengono trascurate le componenti ortogonali alla direzione principale del campo mag-

netico (asse z) della forza che deflette le particelle del fascio. Ciò va giustificato, perché $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ implica che se $\partial_z B_z$ è grande anche $\partial_x B_x + \partial_y B_y = -\partial_z B_z$ lo è, e pertanto agisce una forza apprezzabile ortogonale a z .

Ma il *valor medio* di questa forza può essere tenuto molto piccolo, e quindi il suo effetto complessivo risulta trascurabile.

Chiamando y la direzione di moto del fascio, un campo magnetico che verifica le eq. di Maxwell, con una grande componente lungo z e *non uniforme* lungo x e z è dato da:

$$\vec{B} = -bx\hat{u}_x + (B_0 + bz)\hat{u}_z$$

con $B_0 \gg |bx| \simeq |bz|$ per x e z nell'intraferro del magnete.

L'eq. del moto per il momento angolare, \vec{L} , è:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} = g\vec{L} \wedge \vec{B}$$

che nel caso di campo uniforme ha come soluzione:

$$\vec{L}(t) = \vec{L}(0)\cos\omega t + \hat{u}_B \wedge \vec{L}(0)\sin\omega t + \hat{u}_B [\hat{u}_B \cdot \vec{L}(0)](1 - \cos\omega t)$$

dove \hat{u}_B è il versore di \hat{B} e $\omega = g|\vec{B}|$ è la frequenza di Larmor.

Nel nostro caso di campo **non uniforme** con ottima approssimazione si ha:

$$L_x(t) = L_x(0)\cos\omega t - L_y(0)\sin\omega t$$

$$L_y(t) = L_x(0)\sin\omega t + L_y(0)\cos\omega t$$

$$L_z(t) = L_z(0)$$

con $\omega = gB_0$, soluzione che descrive la precessione del momento magnetico attorno a z .

Quindi, le componenti della forza risultano:

$$F_z = \partial_z(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = gbL_z(t) = gbL_z(0)$$

$$F_x = \partial_x(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = gb[L_x(0)\cos\omega t - L_y(0)\sin\omega t]$$

Istante per istante $|F_x|$ può anche essere più grande di $|F_z|$, ma il suo valor medio è nullo su tempi $T \gg 1/\omega$. Per tipici valori di B_0 risulta $\omega = gB_0 \simeq 10^{11} \text{sec}^{-1}$, e l'effetto di F_x si annulla durante l'attraversamento del magnete.

Negli esperimenti reali il campo magnetico non avrà la forma idealizzata qui discussa, ma lo stesso argomento si applica.

È diventato sempre più evidente che le leggi fondamentali della natura non riguardano in modo diretto il mondo come ce lo raffiguriamo, ma regolano un substrato del quale non possiamo crearci un'immagine mentale senza introdurvi elementi estranei.

P.A.M. Dirac

8. Onde di materia

Lo schema di quantizzazione avanzato da Sommerfeld è **internamente incoerente** in quanto si basa su restrizioni imposte alle orbite calcolate in base alla meccanica classica. Inoltre è insufficiente essendo limitato agli stati stazionari e ai moti multiperiodici, per cui, ad es., è incapace di prevedere l'intensità relativa dei fasci che escono dal secondo filtro in un esperimento di Stern-Gerlach a filtri incrociati.

Avendo notato l'analogia tra gli “stati stazionari” della meccanica di Bohr e Sommerfeld e gli “stati stazionari” dei fenomeni ondulatori, nel 1924 de Broglie propose che, reciprocamente a quanto fatto da Einstein per la luce, alle particelle di “materia” fossero in qualche modo associate delle grandezze di tipo ondulatorio. In tal modo egli generalizzò il dualismo ondulatorio-corporeo che venne così a riguardare sia la radiazione e.m. che le particelle.

Più precisamente de Broglie suggerì che, come alla radiazione e.m. sono associati fotoni di energia $E = h\nu$ e momento $p = h/\lambda$, così

a ogni particella di energia E e quantità di moto p è associata un'onda di frequenza $\nu = E/h$ e lunghezza d'onda $\lambda = h/p$.

Queste “onde di materia” non erano mai state osservate prima perchè, in condizioni usuali, la lunghezza d'onda associata ai corpi macroscopici è talmente piccola da trovarsi nell'approssimazione dell'ottica geometrica in cui le “onde” si propagano in linea retta, come fanno appunto le “particelle”.

Infatti per un oggetto macroscopico con massa $m = 10^{-3}gr$ e velocità $v = 10^{-1}cm/sec$ risulta $\lambda \simeq 6,6 \cdot 10^{-23}cm!$

Invece per un elettrone accelerato da una differenza di potenziale V

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \implies v \simeq 6 \cdot 10^7 \sqrt{V} cm/sec \quad (V \text{ in volt})$$

per cui:

$$\lambda = h/p \simeq 1,22 \cdot 10^{-7} / \sqrt{V} cm \quad (V \text{ in volt})$$

che è facilmente dell'ordine delle distanze interatomiche tra i piani di un reticolo cristallino.

..... Esperimento di Davisson e Germer (1925 e 1927)

..... Interferometro a neutroni

Tuttavia non possiamo concludere che anzichè con “particelle” abbiamo a che fare con “onde”. Infatti i nostri “oggetti” hanno anche un comportamento corpuscolare: essi giungono nei rivelatori sempre uno alla volta e “interi”, non si rivela mai mezzo elettrone!. Ad es., nell'esperimento di Davisson e Germer, se si riduce l'intensità del fascio incidente non si riduce contemporaneamente l'intensità del fascio diffuso a tutti gli angoli.

Comunque, per poter essere associate alle particelle le “onde” di de Broglie devono chiaramente viaggiare alla stessa velocità di queste ultime.

Si pensi di associare a una particella di velocità v un'onda piana *monocromatica*

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

dove, seguendo de Broglie, $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ e $\omega = E/\hbar$. La nostra onda ha allora una *velocità di fase* (definita come la velocità con cui viaggiano i punti di ugual fase)

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

dove si è usata la relazione non relativistica $E = p^2/2m$.

Come superare questa difficoltà? Per essere “associata” a una particella l’onda deve presentare proprietà di localizzazione analoghe a quelle della particella, che un’onda piana non ha. Una perturbazione localizzata in una zona limitata di spazio può essere ottenuta tramite un “pacchetto d’onde”, cioè una sovrapposizione di onde di diversa frequenza. Consideriamo ad es. la sovrapposizione di due sole onde della stessa ampiezza e di frequenza vicina:

$$\psi_1(x, t) = \sin(kx - \omega t) \quad \text{e} \quad \psi_2(x, t) = \sin((k + \Delta k)x - (\omega + \Delta\omega)t)$$

Allora:

$$\Psi(x, t) = \psi_1(x, t) + \psi_2(x, t) = 2 \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta\omega}{2}t\right) \sin\left(\frac{2k + \Delta k}{2}x - \frac{2\omega + \Delta\omega}{2}t\right)$$

cioè praticamente, essendo $\Delta k \ll k$ e $\Delta\omega \ll \omega$,

$$\Psi(x, t) = 2 \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta\omega}{2}t\right) \sin(kx - \omega t)$$

Pertanto il **massimo del pacchetto d’onde** si propaga con velocità:

$$v_g = \Delta\omega / \Delta k$$

detta **velocità di gruppo**.

Più in generale si consideri un pacchetto d’onde formato dalla sovrapposizione di onde piane che hanno ampiezza apprezzabile solo vicino a un certo valore \vec{k}_0 del numero d’onda, cioè

$$\psi(\vec{r}, t) = \int \chi(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d^3k = \int A(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \alpha(\vec{k}))} d^3k$$

dove $\chi(\vec{k}) = A(\vec{k})e^{\alpha(\vec{k})}$ e $A(\vec{k}) \neq 0$ solo in un intervallo $\Delta\vec{k}$ attorno a \vec{k}_0 .

All’istante t il massimo di $|\psi(\vec{r}, t)|$ si trova nel punto \vec{r} tale che le onde del pacchetto che hanno ampiezza grande (cioè quelle con \vec{k} vicino a \vec{k}_0) in quel punto e in quell’istante interferiscono *costruttivamente* tra loro. Ciò significa che la loro fase $\varphi = \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \alpha(\vec{k})$ non deve variare molto (al variare di \vec{k}) e quindi deve essere **stazionaria** per $\vec{k} = \vec{k}_0$. Cioè, in una dimensione:

$$\left. \frac{d\varphi}{dk} \right)_{k=k_0} = 0 \quad \Longrightarrow \quad x - t \left. \frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} + \left. \frac{d\alpha}{dk} \right)_{k=k_0} = 0$$

Vediamo di nuovo che il **massimo del pacchetto d'onde** si propaga con velocità $v_g = \left. \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} \right.$.

Usando le relazioni di de Broglie si vede che:

$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} = \frac{dE}{dp} = v_p$$

Dunque *la velocità della particella risulta uguale alla velocità di gruppo del pacchetto d'onde ad essa associato.*

Per le onde e.m. nel vuoto si ha $\omega = ck$ e $v_f = v_g = c$, per cui la velocità non dipende dalla frequenza e ogni pacchetto d'onde si propaga mantenendo invariata la forma. Viceversa, quando la relazione tra ω e k non è lineare, cioè quando si ha *dispersione* come avviene anche per le onde e.m. nei mezzi materiali, la velocità di gruppo risulta diversa da quella di fase.

Dalle relazioni di de Broglie si vede che nel vuoto le “onde di materia” verificano la **relazione di dispersione** $\omega = \hbar k^2/2m$ (almeno nell'approssimazione non relativistica).

Usando la relazione relativistica $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$ e le relazioni di de Broglie per le onde di materia si ottiene la relazione di dispersione $\omega = \sqrt{k^2 c^2 + m_0^2 c^4}/\hbar$. In questo caso si ha una velocità di fase:

$$v_f = \omega/k = c\sqrt{k^2 + m_0^2 c^2/\hbar^2}/k > c \quad \forall k$$

Tuttavia ciò non è rilevante perchè un'onda piana è per definizione estesa da $-\infty$ a $+\infty$ con ampiezza costante, per cui non può propagare alcun segnale.

Viceversa, la velocità di gruppo risulta:

$$v_g = d\omega/dk = kc/\sqrt{k^2 + m_0^2 c^2/\hbar^2} < c \quad \forall k$$

e quindi un segnale con detta relazione di dispersione è perfettamente compatibile con la relatività.

Le cose si comportano.

Le leggi sono il nostro commento al loro comportamento.

9. Equazione di Schrödinger

Per trattare il comportamento delle onde di materia in situazioni non banali (cioè quando non si propagano “liberamente”) occorre realizzare un passaggio analogo a quello dall’ottica geometrica all’ottica ondulatoria. In altre parole, ammessa l’esistenza delle onde di materia, occorre trovare l’equazione di propagazione che ne descrive la dinamica (da cui il nome di “meccanica ondulatoria”).

A una particella libera di massa m sia associato un “pacchetto d’onde” formato dalla sovrapposizione di onde piane con definito numero d’onde, \vec{k} , con “peso” $\phi(\vec{k})$:

$$\psi(\vec{r}, t) = \int \phi(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d^3 k \quad (9.1)$$

Secondo l’idea di de Broglie tra pulsazione e numero d’onde vale la relazione $\omega = \hbar k^2 / 2m$ che corrisponde a quella classica $E = p^2 / 2m$ tra energia e momento. Si trova allora:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= \int \phi(\vec{k}) (-i\omega) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d^3 k = \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int \phi(\vec{k}) k^2 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d^3 k = \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

dove col simbolo ∇^2 si indica l’operatore laplaciano che, in coordinate cartesiane ortogonali è dato da $\nabla^2 \equiv \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$. Pertanto “l’onda” $\psi(\vec{r}, t)$ associata a una particella libera verifica l’equazione:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) \quad (9.2)$$

Questa equazione descrive un comportamento “ondulatorio”, ed è pertanto “accettabile”, purché ψ sia complessa.

Notiamo che la (9.2) si ottiene formalmente con la regola di corrispondenza tra **grandezze fisiche** e **operatori lineari** sullo spazio delle funzioni:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad ; \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \quad (9.3)$$

dalla relazione classica (non relativistica) $E = p^2/2m$ valida per particelle libere.

Che equazione si ha nel caso di particelle soggette a forze? Per una particella in presenza di un potenziale scalare la relazione classica diventa:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (9.4)$$

dove $V(\vec{r})$ indica l'energia potenziale.

Schrödinger (nel 1926) congetturò che l'onda associata alla particella verifica in tal caso l'equazione:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{equazione di} \\ \textbf{Schrödinger} \end{array} \right. \quad (9.5)$$

che si ottiene formalmente dalla (9.4) con le regole di corrispondenza (9.3).

Tuttavia, non tutte le soluzioni della (9.5) sono accettabili, cioè “associabili” a una particella. Infatti, essendo la particella “localizzata” in un tratto finito, ci si aspetta che anche il pacchetto d'onde ad essa associato lo sia. Pertanto deve aversi:

$$\psi(\vec{r}, t) \rightarrow 0 \quad \text{se} \quad r \rightarrow \infty \quad (9.6)$$

Notiamo che:

- Come vedremo le soluzioni dell'eq. di Schrödinger hanno la proprietà di propagarsi, cioè, in generale, la (9.5) descrive fenomeni di propagazione;

- la (9.5) è **lineare** e pertanto possiamo considerare la “sovrapposizione” delle soluzioni, proprietà tipica dei fenomeni ondulatori;
- a differenza dell’eq. delle onde la (9.5) è un’eq. del 1° ordine nel tempo, per cui $\psi(\vec{r}, t)$ è completamente determinata assegnando il “valore iniziale” $\psi(\vec{r}, t_0)$.

Stati stazionari e spettro di energia.

Un’onda è stazionaria quando sola la sua fase dipende dal tempo.

Significato della “funzione d’onda”

Avendo specificato l’equazione che regola il comportamento delle onde di materia occorre chiarire la relazione tra la funzione d’onda e la particella a cui è associata.

In un primo tempo vi fu il tentativo di interpretare il pacchetto d’onde come rappresentante la “reale” natura delle particelle. Ma questa interpretazione si scontra subito con la seguente difficoltà. Si consideri una particella libera e il pacchetto d’onde ad essa associato. Le varie componenti monocromatiche del pacchetto si muovono con velocità differenti. Pertanto il pacchetto, necessariamente, **si slarga** indefinitamente e non può essere “identificato” con la particella che in ogni misura di posizione risulta localizzata.

Siccome nel caso in cui ω e k non sono proporzionali un pacchetto d’onde si “disperde”, la relazione tra frequenza e numero d’onde viene detta in generale “relazione di dispersione”.

Illustriamo questo punto considerando l’evoluzione temporale di un pacchetto d’onde libero. Limitandoci per semplicità al caso unidimensionale, consideriamo un pacchetto d’onde in cui le ampiezze delle diverse frequenze

abbiano una distribuzione gaussiana:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad \text{dove} \quad f(k) = e^{-(k-k_0)^2/2\sigma^2} \quad (9.7)$$

Trattandosi di una particella libera vale la relazione di dispersione $\omega = \hbar k^2/2m$. Ponendo $k - k_0 = \chi$ e $\tau = \hbar t/2m$, si trova

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\chi e^{-\chi^2/2\sigma^2} e^{i[(\chi+k_0)x - (\chi^2+2k_0\chi-k_0^2)\tau]} = \\ &= e^{i(k_0x - \omega_0t)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\chi \exp\{-\chi^2(i\tau + 1/2\sigma^2) + i\chi(x - 2k_0\tau)\} = \\ &= \frac{e^{i(k_0x - \omega_0t)} \sqrt{\pi}}{\sqrt{i\tau + 1/2\sigma^2}} \exp\{-(x - 2k_0\tau)^2/4(i\tau + 1/2\sigma^2)\} \end{aligned}$$

dove abbiamo usato la proprietà degli integrali gaussiani:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2+bx} = e^{b^2/4a} \sqrt{\pi/a}$$

valida per $a > 0$ e $\forall b \in \mathcal{C}$. Moltiplicando e dividendo l'ultimo esponente per $-i\tau + 1/2\sigma^2$, si ottiene:

$$\psi(x, t) = \frac{e^{i(k_0x - \omega_0t)} \sqrt{\pi}}{\sqrt{i\tau + 1/2\sigma^2}} \exp\left\{-\frac{(x - 2k_0\tau)^2}{4(\tau^2 + 1/4\sigma^4)} \left(\frac{1}{2\sigma^2} - i\tau\right)\right\}$$

Si vede che si tratta di un pacchetto d'onde centrato attorno a $x = \hbar k_0 t/m$ (cioè il massimo si sposta con moto "classico") ma la cui "larghezza", $\Delta = \sigma^{-1} \sqrt{1 + 4\tau^2\sigma^4}$, cresce indefinitamente al passare del tempo. È evidente che non si può "identificare" la "particella" col pacchetto d'onde ad essa associato in quanto in tutti gli esperimenti la "particella" risulta sempre localizzata mentre il pacchetto d'onde si slarga indefinitamente.

Interpretazione probabilistica

Vista l'impossibilità di identificare la "funzione d'onda" con la particella, Born, nel 1927, avanzò la proposta¹ che il valore della funzione d'onda in un

¹Questa proposta, che venne poi sviluppata durante una serie di incontri a Copenaghen, sta alla base di quella che è nota come "interpretazione di Copenaghen".

punto è legato alla *probabilità* di trovare la particella in quel punto. Più precisamente, essendo lo spazio continuo, indicando con $\mathcal{P}(\vec{r}, t)d^3x$ la **probabilità** che la particella si trovi nel volume d^3x attorno al punto \vec{r} all'istante t , Born propose che $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ è proporzionale alla **densità di probabilità**, cioè:

$$\mathcal{P}(\vec{r}, t) \propto |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (9.8)$$

dove la scelta di $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ è suggerita dal fatto che la (densità di) probabilità deve essere ovunque non negativa.

Perchè tale interpretazione abbia senso la **probabilità totale** deve essere pari a **uno**, in quanto si ha la certezza che la particella sia in qualche posto. Pertanto:

$$\mathcal{P}_{tot} = 1 \quad \Rightarrow \quad \int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3x < \infty$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio. In tal caso:

$$\mathcal{P}(\vec{r}, t) = \frac{1}{|N_\psi|^2} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (9.9)$$

dove il fattore di normalizzazione, $|N_\psi|^2 = \int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3x$, assicura che $\mathcal{P}_{tot} = 1$. $|N_\psi|^2$ è detto norma quadrata della funzione ψ ed è spesso indicato col simbolo $|N_\psi|^2 = \|\psi\|^2$. L'insieme delle funzioni a norma finita, o come si dice a "quadrato sommabile", costituisce uno spazio lineare (indicato con \mathcal{L}^2) perchè un'arbitraria combinazione lineare di funzioni a quadrato sommabile è ancora a quadrato sommabile. In conclusione, secondo l'interpretazione probabilistica:

la funzione d'onda descrive l'**ampiezza di probabilità**
che la particella venga trovata in un certo punto
in seguito a una misura della sua posizione.

Notiamo che vi è una profonda differenza tra l'interpretazione probabilistica della meccanica quantistica e il punto di vista statistico classico, anche se entrambe, per avere senso, richiedono che vadano fatte misure su un gran numero di sistemi "identici". Dal punto di vista classico, avere una distribuzione di probabilità nella posizione di un insieme di particelle significa che ogni particella **ha una posizione definita** anche se lo sperimentatore prima della misura **non la conosce** per insufficiente determinazione dello stato dinamico del sistema, ma in linea di principio sarebbe possibile conoscerla. In questo caso i vari sistemi del campione sono "identici" solo come stato termodinamico ma non come stato dinamico "microscopico". Invece, secondo il punto di vista quantistico anche se si conosce esattamente lo **stato dinamico** del sistema (descritto dalla funzione d'onda) non si conosce con certezza dove si trova la "particella" in quanto questa **non ha** una posizione ben definita prima dell'operazione di misura perchè il pacchetto d'onde ad essa associato ha sempre estensione finita. In ciò sta l'aspetto "ondulatorio" del sistema.

Valori Medi

Nell'interpretazione probabilistica della meccanica quantistica quando lo stato del sistema è descritto da una certa ampiezza di probabilità $\psi(\vec{r}, t)$ le grandezze fisiche **non hanno**, in generale, un valore definito ma solo delle probabilità di assumere un insieme di possibili valori.

Indicheremo con $\langle A \rangle$ il *valore medio* della grandezza A , cioè il rapporto tra la somma dei valori ottenuti in un insieme di misure e il numero delle misure, o anche (quando questo numero è molto grande) la somma dei valori ottenuti moltiplicati per le rispettive probabilità. Pertanto, nello stato descritto da $\psi(\vec{r}, t)$, il valore medio della coordinata x_i a un certo istante è

dato da:

$$\langle x_i \rangle = \frac{1}{|N_\psi|^2} \int x_i |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = \frac{1}{|N_\psi|^2} \int \psi^*(\vec{r}, t) x_i \psi(\vec{r}, t) d^3r$$

essendo, per ipotesi, $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r / |N_\psi|^2$ la probabilità di trovare la particella nel volume d^3r attorno al valore \vec{r} .

Cosa si può dire per la quantità di moto della particella? Supponiamo che la $\psi(\vec{r}, t)$ sia data dal pacchetto d'onde:

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \phi(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k \quad (9.10)$$

cioè sia espressa come sovrapposizione di onde piane monocromatiche con “peso” $\phi(\vec{k}, t)$, e il fattore $(2\pi)^{-3/2}$ è scelto per motivi che chiariremo tra breve.

Poichè secondo l'idea di de Broglie $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, a un numero d'onde definito corrisponde un momento definito, è “naturale” ammettere che la (densità di) probabilità di una misura della quantità di moto sia determinata dal “peso” di \vec{k} nello stato ψ e quindi sia data da:

$$\Pi(\vec{p}, t) = \frac{1}{|N_\phi|^2} |\phi(\vec{p}, t)|^2 \quad (9.11)$$

dove, al solito, il fattore $|N_\phi|^2 = \int |\phi(\vec{k}, t)|^2 d^3k$ serve ad assicurare che la probabilità totale sia pari a uno.

Pertanto, il valor medio della componente p_i della quantità di moto è dato da:

$$\langle p_i \rangle = \frac{1}{|N_\phi|^2} \int p_i |\phi(\vec{p}, t)|^2 d^3p = \frac{1}{|N_\phi|^2} \int \phi^*(\vec{p}, t) p_i \phi(\vec{p}, t) d^3p \quad (9.12)$$

Si può dimostrare che la trasformazione (9.10) è sempre possibile se $\psi \in \mathcal{L}^2$.

Anzi in tal caso vale anche la relazione inversa:

$$\phi(\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \psi(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3x \quad (9.13)$$

La funzione $\phi(\vec{k})$ viene detta **trasformata di Fourier** della $\psi(\vec{x})$, che a sua volta è detta anti-trasformata della $\phi(\vec{k})$.

La trasformata di Fourier (con la normalizzazione scelta!) verifica l'importante proprietà (teorema di Parseval):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x)g(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}^*[f]\mathcal{F}[g]dk \quad (9.14)$$

dove $\mathcal{F}[f]$ indica la trasformata di Fourier di f . Da ciò si vede che tale operazione conserva la “**norma**” di una funzione, cioè:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{F}[f]|^2 dk$$

per cui, in particolare, si ha $|N_\psi| = |N_\phi| = |N|$. Derivando la (9.10), si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}, t) = \frac{i}{(2\pi)^{3/2}} \int k_j \phi(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k = i\tilde{\mathcal{F}}[k_j \phi]$$

dove $\tilde{\mathcal{F}}$ indica l'antitrasformata. Dal teorema di Parseval e dalla (9.12) si ricava pertanto:

$$\langle p_j \rangle = -i\hbar \frac{1}{|N|^2} \int \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}, t) d^3r$$

che esprime $\langle p_j \rangle$ direttamente in termini della $\psi(\vec{r}, t)$.

Anzi, più in generale per una qualunque potenza p_j^n si ha:

$$\langle p_j^n \rangle = \frac{1}{|N|^2} \int \phi^*(\vec{p}, t) p_j^n \phi(\vec{p}, t) d^3p = \frac{1}{|N|^2} \int \psi^*(\vec{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \right)^n \psi(\vec{r}, t) d^3r$$

da cui si vede che nella rappresentazione delle coordinate (cioè in termini della $\psi(\vec{r})$) la grandezza fisica p_j (quantità di moto) è descritta dall'**operatore**

$$\hat{p}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (9.15)$$

nel senso che il valore medio di una qualunque potenza di p_j , e quindi la distribuzione di probabilità di p_j , è ottenibile agendo con $\hat{p}_j = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}\right)$ sulla $\psi(\vec{r})$. Nello stesso senso alla grandezza fisica x_j (posizione) corrisponde l'operatore \hat{x}_j dato dalla moltiplicazione per x_j .

Notiamo che le due distribuzioni di probabilità $\mathcal{P}(\vec{r}, t)$ e $\Pi(\vec{p}, t)$ **non sono indipendenti**, in quanto si possono ricavare entrambe dalla $\psi(\vec{r}, t)$. Questa determina dunque tanto la distribuzione di probabilità in posizione che in quantità di moto, cioè lo **stato dinamico** della “particella”, che in meccanica classica è dato da un punto nello spazio delle fasi. Pertanto, in questo schema, è logico che la $\psi(\vec{r}, t)$ verifichi un'eq. del 1° ordine nel tempo, per cui assegnando la $\psi(\vec{r}, t_0)$ a un istante t_0 la si determina a tutti gli istanti successivi.

In effetti non vi è nulla di privilegiato nell'uso di $\psi(\vec{r}, t)$, e tutto il discorso si può fare in termini della trasformata di Fourier $\phi(\vec{p}, t)$. In questo caso al momento p_j corrisponde l'operatore \hat{p}_j dato dalla moltiplicazione per p_j , mentre alla posizione x_j corrisponde l'operatore $\hat{x}_j = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j}\right)$.

La scelta di quale rappresentazione usare dipende solo da ragioni di comodità.

Siamo quindi pervenuti alla conclusione che:

gli stati dinamici di una “particella” sono descritti da “funzioni d'onda”

$$\psi \in \mathcal{L}^2,$$

mentre:

le grandezze fisiche vanno rappresentate mediante **operatori lineari** su \mathcal{L}^2 .

che servono per calcolarne le distribuzioni di probabilità.

In particolare gli operatori corrispondenti alle coordinate (x_i) e ai loro momenti coniugati (p_i) sono particolarmente importanti perchè (almeno a livello

classico) qualunque grandezza fisica può essere espressa tramite le x e le p e quindi l'operatore corrispondente tramite \hat{x} e \hat{p} .

La “funzione delta” di Dirac

Abbiamo visto che data una funzione $\psi \in \mathcal{L}^2$ di \mathfrak{R}^3 la sua **trasformata di Fourier** è data da:

$$\phi(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \psi(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3x \quad (9.16)$$

e abbiamo asserito che vale anche l'espressione “inversa”:

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \phi(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k \quad (9.17)$$

Vogliamo ora dimostrare tale relazione. Poniamoci per semplicità nel caso unidimensionale. Ammesso che la (9.17) sia valida, sostituendo la (9.16) nella (9.17) si trova:

$$\psi(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-iky} \psi(y)$$

Invertendo i due integrali si ottiene:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-y)} \psi(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \delta(x-y) \psi(y) \quad (9.18)$$

dove abbiamo introdotto la “funzione” *delta* di Dirac:

$$\delta(x-y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-y)} \quad (9.19)$$

Dalla (9.18), per l'arbitrarietà della $\psi(x)$, si vede che la $\delta(x-y)$ deve essere nulla ovunque tranne per $x = y$, pur verificando la (9.18). Ovviamente, a rigori di termini, una funzione siffatta non esiste. Vediamo come si può dare senso, anche se in modo non rigoroso, alla delta di Dirac.

Consideriamo l'insieme di funzioni, definite $\forall \alpha \neq 0$:

$$f(z, \alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikz - \alpha^2 k^2} = e^{-z^2/4\alpha^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-(\alpha k - iz/2\alpha)^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{-z^2/4\alpha^2}$$

Chiaramente risulta:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} f(z, \alpha) = \begin{cases} 0 & \text{per } z \neq 0 \\ \infty & \text{per } z = 0 \end{cases}$$

Inoltre:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz f(z, \alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{-z^2/4\alpha^2} = 2\pi \quad \forall \alpha \quad (9.20)$$

mentre, se n è un intero positivo:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} dz z^n f(z, \alpha) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} (2\alpha)^n \int_{-\infty}^{+\infty} dy y^n e^{-y^2} = 0 \quad \forall n \neq 0 \quad (9.21)$$

avendo posto $y = z/2\alpha$.

Pertanto, per ogni funzione $g(x)$ regolare in un intorno di x_0 si trova:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} dx g(x) \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{-(x-x_0)^2/4\alpha^2} = 2\pi g(x_0)$$

come si vede dalle (9.20) e (9.21) sviluppando $g(x)$ in serie di potenze di punto iniziale x_0 . Pertanto, invertendo il limite con l'int.(!), possiamo scrivere:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} f(z, \alpha) = 2\pi \delta(z)$$

dove l'eguaglianza è valida sotto segno di integrale su funzioni regolari.

In questo modo abbiamo dato una rappresentazione della funzione delta e abbiamo provato la formula di inversione per le trasformate di Fourier.

In generale la "funzione" $\delta(x)$ è definita dalle proprietà:

$$\begin{cases} \delta(x) = 0 & \forall x \neq 0 \\ \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(x) dx = 1 & \forall \varepsilon > 0 \end{cases} \quad (9.22)$$

da cui segue che per tutte le funzioni $G(x)$ regolari in $x = 0$:

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(x) G(x) dx = G(0) \quad (9.23)$$

Osserviamo che la $\delta(x)$ è una funzione pari ($\delta(x) = \delta(-x)$) e verifica:

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad (9.24)$$

come si ottiene subito sostituendo sotto segno di integrale.

Notiamo che la (9.19) non è affatto l'unica rappresentazione della "delta". Anzi data una qualunque funzione $F(x) \in \mathcal{L}^2$ tale che $F(0) \neq 0$, normalizzata in modo che $\int_{-\infty}^{+\infty} F(x)dx = 1$, risulta:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} F\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) = \delta(x) \quad (9.25)$$

10. Relazioni d'indeterminazione

In base alle regole viste precedentemente, calcoliamo il valor medio della quantità $q_i p_j - p_j q_i$ in un generico stato ψ . Mettendoci ad es. nella rappresentazione delle coordinate, dove \hat{q}_i è dato dalla moltiplicazione per x_i e $\hat{p}_i = -i\hbar\partial_i$, si trova facilmente:

$$\langle q_i p_j - p_j q_i \rangle_\psi = \frac{1}{N^2} \int \psi^* (\hat{q}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{q}_i) \psi d^n q = i\hbar \delta_{ij} \quad (10.1)$$

Questa relazione, essendo vera $\forall \psi$ complessa, significa che l'operatore $\hat{q}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{q}_i$, detto **commutatore** dei due operatori \hat{q}_i e \hat{p}_j e indicato col simbolo $[\hat{q}_i, \hat{p}_j]$, verifica la relazione:

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] \equiv \hat{q}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{q}_i = i\hbar \delta_{ij} \cdot \mathbf{1} \quad (10.2)$$

dove $\mathbf{1}$ rappresenta l'operatore identità sullo spazio delle funzioni.

Si giunge quindi alla conclusione che una coordinata canonica e il suo momento coniugato sono rappresentati da operatori che **non commutano**. In maniera analoga si dimostra invece che:

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0 = [\hat{p}_i, \hat{p}_j]$$

cioè operatori corrispondenti a coordinate canoniche commutano tra loro, come anche quelli relativi a momenti coniugati.

Dal punto di vista fisico cosa significa la relazione $[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \cdot \mathbf{1}$?

Ricordiamo che la precisione di un insieme di misure di una grandezza fisica A è caratterizzata dallo **scarto quadratico medio** dei valori ottenuti, definito come

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

In particolare per la posizione e per il momento si ha:

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle$$

dove per semplicità stiamo considerando il sistema unidimensionale. Dato ora un qualunque stato del sistema rappresentato dalla funzione d'onda $\psi(x) \in \mathcal{L}^2$, si consideri l'integrale:

$$\mathcal{I}(\lambda) = \frac{1}{N^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |x\psi + \lambda\hbar\partial_x\psi|^2 \geq 0 \quad \forall \lambda \in R$$

con $\|\psi\| = N$. Dunque:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\lambda) &= \frac{1}{N^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (\psi^* x + \lambda\hbar\partial_x\psi^*) (x\psi + \lambda\hbar\partial_x\psi) = \\ &= \frac{1}{N^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \psi^* x^2 \psi + \lambda\hbar (\psi^* x \partial_x \psi + \partial_x \psi^* x \psi) + \lambda^2 \hbar^2 \partial_x \psi^* \partial_x \psi \right\} \end{aligned}$$

Integrando per parti, in base alla definizione di valor medio si ha (essendo ψ in \mathcal{L}^2):

$$\langle x^2 \rangle - \lambda\hbar + \lambda^2 \langle p^2 \rangle \geq 0 \quad \forall \lambda \in R$$

Perchè ciò avvenga la forma quadratica non deve avere radici reali e quindi il discriminante deve essere negativo:

$$\hbar^2 - 4 \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \leq 0 \Rightarrow \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Si vede facilmente che ciò implica la **relazione d'indeterminazione**:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Ad esempio ci si può mettere nel sistema di riferimento in cui $\langle x \rangle = 0$ e $\langle p \rangle = 0$ e quindi $(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle$ e $(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle$ e considerare che

Δx e Δp sono indipendenti dal sistema di riferimento. Comunque in seguito daremo una dimostrazione più generale delle relazioni d'indeterminazione.

Siamo pertanto pervenuti alla conclusione che non esistono stati di una particella in cui questa ha sia una posizione che un momento definiti entrambe con precisione arbitraria, risultato noto come **principio d'indeterminazione** di Heisenberg per il carattere fondamentale che esso riveste nella interpretazione della meccanica ondulatoria.

Le relazioni d'indeterminazione $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$ non vanno intese in senso statistico, cioè relative agli scarti quadratici medi di misure eseguite su sistemi "identici", ma come affermazioni su ogni singolo sistema, nel senso che risulta impossibile attribuire **simultaneamente** un valore ben definito della posizione e del momento a ciascuna particella. Un ruolo chiave per evitare errori banali è dato dalla "contemporaneità" delle misure. Si può infatti sempre pensare di misurare x con precisione arbitraria e dopo misurare p_x altresì con precisione arbitraria in modo da ottenere un prodotto $\Delta x \Delta p_x$ arbitrariamente piccolo. Ma la misura di p_x modifica necessariamente lo stato del sistema, per cui gli scarti quadratici medi Δx e Δp_x sono in tal caso relativi a **due stati diversi** del sistema.

Per quale pacchetto d'onde si verifica l'eguaglianza nelle relazioni d'indeterminazione e quindi il minimo nel prodotto degli scarti quadratici medi?

Chiaramente deve aversi:

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle = \hbar^2/4 \quad \text{e} \quad \mathcal{I}(\lambda_0) = 0$$

dove $\lambda_0 = \hbar/2 \langle p^2 \rangle$. Cioè:

$$x\psi = -\lambda_0 \hbar \partial_x \psi \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = C \exp\left\{-\frac{x^2}{2\hbar\lambda_0}\right\}$$

Si tratta quindi di un pacchetto d'onde gaussiano, e solo in questo caso il prodotto delle indeterminazioni in x e p risulta minimo.

11. Una dimostrazione delle relazioni d'indeterminazione.

Dato uno stato ψ normalizzato e un operatore hermitiano A corrispondente ad un osservabile, introduciamo $\tilde{A} \equiv A - \langle \psi | A | \psi \rangle = A - \langle A \rangle$, tale che

$$\langle \tilde{A}^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = (\Delta A)^2$$

Allora, per A e B hermitiani, si ha:

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 = \langle \tilde{A}^2 \rangle \langle \tilde{B}^2 \rangle = \|\tilde{A}\psi\|^2 \|\tilde{B}\psi\|^2 \geq |(\psi, \tilde{A}\tilde{B}\psi)|^2$$

per la disuguaglianza di Schwartz. Aggiungendo e sottraendo $\langle \tilde{B}\tilde{A} \rangle / 2$ si trova:

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \left| \frac{1}{2} \langle \tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A} \rangle + \frac{1}{2} \langle \tilde{A}\tilde{B} - \tilde{B}\tilde{A} \rangle \right|^2$$

dove il primo valor medio è reale (se $\tilde{B}\tilde{A} + \tilde{A}\tilde{B}$ è hermitiano!) mentre il secondo è immaginario puro.

Definendo il correlatore $\Gamma(A, B)$ come differenza tra valor medio del prodotto (simmetrizzato) e prodotto dei valori medi, si trova:

$$\Gamma(A, B) \equiv \frac{1}{2} \langle AB + BA \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle = \frac{1}{2} \langle \tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A} \rangle$$

mentre: $\langle \tilde{A}\tilde{B} - \tilde{B}\tilde{A} \rangle = \langle [A, B] \rangle$.

Si ottiene dunque:

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \Gamma^2(A, B) + \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2 \quad (11.1)$$

Poichè $\Gamma^2(A, B) \geq 0$, per due osservabili arbitrarie (purchè siano verificate le ipotesi della dimostrazione) si trova:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (11.2)$$

che fornisce la **relazione d'indeterminazione** tra A e B .

Tali relazioni sono anche note come “*principio d'indeterminazione*” di Heisenberg. Questa denominazione vuole sottolineare non solo la loro importanza concettuale, ma anche l'idea che, mentre la specifica forma (11.2) è derivata nell'ambito della meccanica quantistica attuale, in condizioni fisiche profondamente diverse (big-bang, spazio-tempo curvo, ...) la loro forma esplicita potrebbe anche risultare modificata ma resterebbe comunque valido il principio secondo il quale:

*le grandezze osservabili relative a un sistema fisico **non** possono, in generale, essere misurate simultaneamente con precisione arbitraria.*

che costituisce l'enunciato del principio d'indeterminazione di Heisenberg.

Vale la pena di osservare che la relazione (11.1) è analoga a quella che si ha in meccanica statistica classica: $(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \Gamma^2(A, B)$, ma è bene ricordare che nella (11.1) compaiono valori medi nel senso quantistico e non statistico, per cui ad es. si può avere $(\Delta A)^2 \neq 0$ anche se il sistema si trova in uno stato ben definito. La (11.1) contiene inoltre un contributo tipicamente quantistico (di ordine \hbar) dovuto al commutatore.

In particolare, nel caso di una coordinata canonica cartesiana, q , e del suo momento coniugato, p , dalla (1) si trova:

$$(\Delta q)^2(\Delta p)^2 - \Gamma^2(q, p) \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Questa forma delle relazioni d'indeterminazione è interessante in quanto il 1° membro è invariante sotto trasformazioni canoniche lineari: $q \rightarrow q' = aq + bp$, $p \rightarrow p' = cq + dp$ con $[q', p'] = i\hbar$ ($\Leftrightarrow ad - bc = 1$).

12. Relazione d'indeterminazione tempo-energia

Usando le eq. del moto per i valori medi si può dare un senso preciso alla relazione d'indeterminazione tempo-energia.

Si consideri infatti un osservabile A . La relazione d'indeterminazione applicata ad A e H è:

$$\Delta A \Delta E \geq \frac{1}{2} |\langle [A, H] \rangle|$$

ma per le eq. del moto $\langle [A, H] \rangle = i\hbar d\langle A \rangle/dt$ per cui

$$\Delta A \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} |d\langle A \rangle/dt| \quad (12.1)$$

Definiamo *tempo di evoluzione* relativo all'osservabile A la quantità

$$\tau_A \equiv \frac{\Delta A}{|d\langle A \rangle/dt|}$$

che grosso modo rappresenta il tempo in cui, variando al ritmo $|d\langle A \rangle/dt|$, il valor medio $\langle A \rangle$ cambia di un ammontare pari alla varianza ΔA . Sostituendo nella () si trova:

$$\Delta A \Delta E \geq \frac{\hbar \Delta A}{2 \tau_A}$$

cioè:

$$\tau_A \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

Questa relazione è valida qualunque sia l'osservabile A , cioè qualunque τ_A scegliamo per caratterizzare il ritmo di evoluzione del sistema, ritmo che dipende dallo stato.

Naturalmente se stiamo considerando uno stato stazionario $\Delta E = 0$ ma anche $|d\langle A \rangle/dt| = 0$ che corrisponde a $\tau_A = \infty$

13. DECADIMENTO ALFA

Un importante esempio di fenomeno spiegato dall'effetto tunnel è dato dal decadimento α . Questo consiste nel fatto che alcune sostanze emettono radiazione α , costituita da nuclei di ${}^4\text{He}$, con energia tipica di qualche MeV e tempi caratteristici anche di milioni di anni. È naturale pensare che le particelle α provengano dal nucleo degli atomi della sostanza, dove sono trattenute da un potenziale (del tipo illustrato in figura $\alpha 1$) dovuto a una forza repulsiva di natura coulombiana e a una forza attrattiva di origine nucleare, prevalente all'interno del nucleo ma praticamente nulla al suo esterno. Una possibile spiegazione "classica" del fenomeno è la seguente: quando in seguito ai moti dei nucleoni nel nucleo una particella α acquista sufficiente energia essa supera la barriera e prosegue al di fuori del nucleo, e ciò avviene con una certa probabilità.

Tuttavia, questa spiegazione incontra almeno due difficoltà. La prima consiste nel fatto che, come dicevamo, i tempi di decadimento sono anche di miliardi di anni mentre i tempi tipici dei fenomeni nucleari sono dell'ordine di 10^{-22} sec. La seconda sta nel fatto che, classicamente, l'energia E_α con cui fuoriescono le particelle α , dovrebbe essere almeno pari all'altezza della barriera coulombiana, cioè $E_\alpha \geq 2Z_1e^2/R_N$, dove $2e$ e Z_1e sono le cariche della particella α e del nucleo residuo e R_N il raggio di tale nucleo. E_α risulta invece molto inferiore a tale barriera. In altre parole, definiamo R_m in base a $2Z_1e^2/R_m = E_\alpha$, che corrisponde alla distanza di massimo avvicinamento di una particella di energia E_α e carica $2e$ a una carica Z_1e . Ci si aspetterebbe $R_m \leq R_N$; invece si trova che R_m risulta molto maggiore delle dimensioni nucleari, come se la particella α fosse "uscita" dal nucleo a distanza $R_m \gg R_N$.

Gamov riuscì a superare queste difficoltà formulando una teoria del decadi-

mento α basata sull'effetto tunnel.

Sappiamo che se una particella di energia E incide su una barriera quadrata di altezza V_0 e larghezza a , si può verificare l'**effetto tunnel**, per cui anche se $E < V_0$ si ha una probabilità non nulla di attraversamento della barriera, data approssimativamente da:

$$|T(E)|^2 \sim \exp \left\{ -2a\sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar \right\} \quad (13.1)$$

Naturalmente, in situazioni realistiche il potenziale avrà un andamento continuo, come quello illustrato in fig. ($\alpha 2$). In tal caso la probabilità di tunneling può essere calcolata almeno approssimativamente nel seguente modo. Sia (a, b) l'intervallo classicamente proibito, cioè tale che $E < V(x)$ per $x \in (a, b)$. Suddividiamo l'intervallo (a, b) in N parti di larghezza Δx in ciascuna delle quali il potenziale viene preso costante, cioè approssimiamo $V(x)$ con N barriere quadrate e la probabilità di trasmissione totale col prodotto delle probabilità attraverso ciascuna barriera:

$$\begin{aligned} |T(E)|^2 &= \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -2\sqrt{2m(V(x_i) - E)} \Delta x / \hbar \right\} = \\ &= \exp \left\{ -2 \sum_{i=1}^N \sqrt{2m(V(x_i) - E)} \Delta x / \hbar \right\} \end{aligned} \quad (13.2)$$

Quindi, per $N \rightarrow \infty$, si trova:

$$|T(E)|^2 \sim \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right\} \quad (13.3)$$

Nel caso del decadimento α possiamo porre $V(x) \sim 2Z_1e^2/x$, mentre gli estremi dell'intervallo classicamente proibito sono $a = R_N$ e $b = R_m = 2Z_1e^2/E_\alpha$. Allora:

$$\int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)} dx = \sqrt{2mE} \int_{R_N}^{R_m} dx \sqrt{\frac{R_m}{x} - 1} =$$

$$= \sqrt{2mE} R_m \left[\arccos \sqrt{\frac{R_N}{R_m}} - \left(\frac{R_N}{R_m} - \left(\frac{R_N}{R_m} \right)^2 \right)^{1/2} \right]$$

Per $R_m \gg R_N$ ed $E \ll$ della barriera coulombiana questo si riduce a:

$$\frac{2\sqrt{2m}Z_1e^2}{\sqrt{E}} \left(\frac{\pi}{2} - 2\frac{R_N}{R_m} \right)$$

Il fattore di trasmissione risulta infine

$$|T|^2 = \exp \left\{ -\pi \frac{e^2\sqrt{8m}}{\hbar} \left(\frac{Z_1}{\sqrt{E}} - \frac{4\sqrt{Z_1R_N}}{\pi\sqrt{2}e} \right) \right\} \quad (13.4)$$

La probabilità di decadimento per unità di tempo si ottiene moltiplicando il fattore di trasmissione per la frequenza con cui la particella α “urta” la “parete” del nucleo. Questa frequenza è grosso modo data da $v_i/2R_N$, dove v_i è la velocità della particella α all’interno del nucleo, grandezza definita solo come concetto semiclassico.

Partendo da N nuclei di sostanza radioattiva, nell’intervallo di tempo dt essi diminuiscono di:

$$dN = -N \times \text{probabilità di decadimento al secondo} \times dt = -\frac{N}{\tau} dt$$

Pertanto si ha la legge di decadimento:

$$N(t) = N(0) e^{-t/\tau}$$

dove τ è la *vita media* della sostanza. In base alla (4) si ha:

$$\tau = \frac{2R_N}{v_i} |T(E)|^{-2} \quad (13.5)$$

Usando il fatto che nei nuclei pesanti la densità è (quasi) costante, per cui il numero di nucleoni (peso atomico), $A = Z + N$, è proporzionale al volume, $A \sim 4\pi R_N^3/3$, mentre il numero di protoni (Z) è circa uguale a quello (N) di neutroni, si ottiene esprimendo τ in anni ed E_α in MeV:

$$\ln \tau = 1.61 \left(\frac{Z_1}{E_\alpha^{1/2}} - Z_1^{2/3} \right) - \ln(2R_N/v_i) \quad (13.6)$$

Questo tipo di dipendenza di $\ln\tau$ dall'energia delle particelle α coincide con quello osservato sperimentalmente da Geiger e Nutall, illustrato in fig. (α 3), se (come è verosimile) l'ultimo termine è praticamente costante per ogni tipo di sostanza.

I grandi valori osservati per τ sono pertanto dovuti allo smorzamento esponenziale di $T(E)$ causato dall'effetto tunnel, senza il quale peraltro il decadimento non sarebbe possibile. Questo effetto rende anche più facile il processo inverso di fusione tra due nuclei, alla base delle reazioni che alimentano le stelle.

14. TEOREMA DEL VIRIALE IN M. Q.

Consideriamo un sistema descritto da una Hamiltoniana $H = T + V$, dove $T = \sum_{i=1}^n p_i^2/2m_i$ è l'energia cinetica e supponiamo che l'energia potenziale $V(x_i)$ sia funzione omogenea di grado n delle coordinate, cioè:

$$V(\lambda x_i) = \lambda^n V(x_i) \Leftrightarrow x_i \partial_i V(x) = nV(x)$$

E' allora valida la proprietà (teorema del viriale):

$$\text{negli autostati di } H \text{ si ha } \quad 2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$$

Infatti, negli autostati di H qualunque sia l'operatore G si ha $\langle [G, H] \rangle = 0$.

Scegliendo $G = \sum_{i=1}^n p_i x_i$ ne segue:

$$[G, H] = i\hbar \sum_{i=1}^n 2 \frac{p_i^2}{2m_i} - i\hbar \sum_{i=1}^n x_i \partial_i V = i\hbar(2T - nV) \quad (14.1)$$

$$\langle [G, H] \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad 2\langle T \rangle = n\langle V \rangle \quad \text{q.e.d.} \quad (14.2)$$

Ciò sembra portare a una contraddizione nel caso di una particella libera quando $H = T$, cioè $n = 0$. Tuttavia in questo caso H non ha autostati normalizzabili e il calcolo di $\langle [G, H] \rangle$ richiede una regolarizzazione, mostrando come l'uso disattento degli autostati impropri porti a risultati assurdi.

Lavoriamo per semplicità in una dimensione e consideriamo la successione di funzioni normalizzate:

$$\psi_\varepsilon(x) = \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{1/4} e^{i\chi x - \varepsilon x^2/2}$$

dove $\chi = \sqrt{k^2 - \varepsilon/2}$ e $\|\psi_\varepsilon\| = 1 \quad \forall \varepsilon \in (0, 2k^2)$. La scelta di χ è tale che, data $H = p^2/2m$, si ha:

$$H\psi_\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}(\varepsilon + \chi^2 + 2i\varepsilon\chi x - \varepsilon^2 x^2)\psi_\varepsilon \quad (14.3)$$

e

$$\langle H \rangle_{\psi_\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \varepsilon + \chi^2 - \varepsilon^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\varepsilon^* x^2 \psi_\varepsilon dx \right\} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \forall \varepsilon$$

avendo usato:

$$I(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\varepsilon}}$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\varepsilon x^2} dx = (-1)^n \frac{d^n I}{d\varepsilon^n} = \sqrt{\pi} \frac{(2n-1)!!}{2^n} \varepsilon^{-(2n+1)/2} \quad (14.4)$$

Inoltre:

$$H \left(\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \psi_\varepsilon \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \psi_\varepsilon \right)$$

che quindi appare formalmente autofunzione di H .

D'altra parte, essendo H hermitiano $\forall \varepsilon > 0$, si ha

$$\begin{aligned} \langle [G, H] \rangle_{\psi_\varepsilon} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\varepsilon^* (pxH - Hpx) \psi_\varepsilon dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\psi_\varepsilon^* pxH \psi_\varepsilon - (H\psi_\varepsilon)^* px \psi_\varepsilon) dx = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\varepsilon^* [px(2i\varepsilon\chi x - \varepsilon^2 x^2) + (2i\varepsilon\chi x + \varepsilon^2 x^2)px] \psi_\varepsilon dx \quad (14.5) \end{aligned}$$

Prendendo il $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0}$ sotto segno di integrale si troverebbe $\langle [G, H] \rangle_{\varepsilon=0} = 0$.

Invece, siccome $p\psi_\varepsilon = \hbar(\chi + i\varepsilon x)\psi_\varepsilon$, dalla (5) si trova usando la (4) $\forall \varepsilon \neq 0$:

$$\langle [G, H] \rangle_{\psi_\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{2m} i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\varepsilon^* (4\varepsilon\chi^2 x^2 + 2\varepsilon^3 x^4 - \varepsilon^2 x^2) \psi_\varepsilon dx = i\hbar \frac{\hbar^2}{m} k^2 \quad (14.6)$$

Tale relazione vale quindi anche nel $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0}$ e si ha:

$$\langle [G, H] \rangle_{\varepsilon=0} = 2i\hbar \langle T \rangle_{\varepsilon=0}$$

in accordo con la (1) per $n = 0$.

15. METODO OPERATORIALE per L'OSCILLATORE ARMONICO

Le autofunzioni dell'hamiltoniana di un oscillatore armonico (O.A.) verificano l'eq.

$$(D^2 - y^2) \psi_\epsilon = -\epsilon \psi_\epsilon \quad (15.1)$$

dove si sono usate variabili adimensionali e $D = d/dy$. Ora:

$$(D - y)(D + y) = D^2 - y^2 + 1$$

per cui la (1) si può scrivere come:

$$(D - y)(D + y) \psi_\epsilon = -(\epsilon - 1) \psi_\epsilon \quad (15.2)$$

Pertanto si ha:

$$(D + y) [(D - y)(D + y)] \psi_\epsilon = -(\epsilon - 1)(D + y) \psi_\epsilon$$

e usando

$$(D + y)(D - y) = D^2 - y^2 - 1 = (D - y)(D + y) - 2$$

si trova:

$$(D^2 - y^2)(D + y) \psi_\epsilon = -(\epsilon - 2)(D + y) \psi_\epsilon$$

Si vede dunque che:

se ψ_ϵ è autofunzione dell'hamiltoniana dell'O.A. appartenente all'autovalore ϵ

$(D + y) \psi_\epsilon$, se non è nulla, è autofunzione appartenente all'autovalore $\epsilon - 2$.

Analogamente si vede che:

$$(D + y)^n \psi_\epsilon = \psi_{\epsilon - 2n}$$

mentre:

$$(D - y)^n \psi_\epsilon = \psi_{\epsilon+2n}$$

a meno che i secondi membri non siano nulli.

Gli operatori $(D + y)$ e $(D - y)$ vengono chiamati **operatori gradino** in quanto fanno rispettivamente scendere e salire di $\hbar\omega$ l'autovalore $E = \hbar\omega\epsilon/2$ di H .

Ora dalla (2) si ha:

$$\langle \psi_\epsilon, (D - y)(D + y)\psi_\epsilon \rangle = -(\epsilon - 1) \langle \psi_\epsilon, \psi_\epsilon \rangle \quad (15.3)$$

Ma sulle funzioni $\psi \in \mathcal{L}^2$ risulta:

$$(D - y) = -(D + y)^\dagger$$

per cui:

$$\begin{aligned} \langle \psi_\epsilon, (D - y)(D + y)\psi_\epsilon \rangle &= \langle (D - y)^\dagger \psi_\epsilon, (D + y)\psi_\epsilon \rangle = \\ &= - \langle (D + y)\psi_\epsilon, (D + y)\psi_\epsilon \rangle = - \|(D + y)\psi_\epsilon\|^2 \leq 0 \end{aligned}$$

che insieme a (3) implica chiaramente:

$$\epsilon - 1 \geq 0, \quad \text{cioè} \quad \epsilon \geq 1 \quad \text{se} \quad \psi \in \mathcal{L}^2$$

Essendo gli autovalori di H limitati inferiormente ne consegue che, da qualunque autovalore si parta, l'operatore discesa non può continuare indefinitamente a dare stati non nulli in quanto ciò porterebbe ad autostati con autovalore negativo.

Pertanto, se $2n \leq \epsilon < 2n + 2$ (dove n è intero), si ha:

$$(D + y)^n \psi_\epsilon = \psi_{\epsilon-2n} \neq 0 \quad (15.4)$$

ma:

$$(D + y)^{n+1} \psi_\epsilon = (D + y) \psi_{\epsilon-2n} = 0 \quad (15.5)$$

altrimenti sarebbe un autostato appartenente all'autovalore $\epsilon - 2n - 2 < 0$.

Ma si ha:

$$(D - y)(D + y) \psi_{\epsilon-2n} = -(\epsilon - 2n - 1) \psi_{\epsilon-2n}$$

per cui dalla (4) e dalla (5) segue

$$\epsilon = 2n + 1 \quad \implies \quad E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

Lo stato fondamentale ($n = 0, \epsilon = 1$) è pertanto individuato da un'eq. del prim'ordine:

$$(D + y) \psi_0 = 0 \quad \implies \quad \psi_0(y) = A e^{-y^2/2}$$

Le funzioni d'onda degli stati eccitati sono date da:

$$\psi_n = (D - y)^n \psi_0 = A (D - y)^n e^{-y^2/2} = A_n h_n(y) e^{-y^2/2}$$

dove, moltiplicando ambo i membri per $e^{y^2/2}$, $h_n(y) = (-1)^n e^{y^2/2} (D - y)^n e^{-y^2/2}$ è chiaramente un polinomio di ordine n (polinomio di Hermite) e A_n una costante che dipende dalla normalizzazione.

Siccome per ogni funzione $f(y)$ risulta $(D - y) f(y) = e^{y^2/2} D (e^{-y^2/2} f(y))$, si ha la relazione tra operatori $(D - y) = e^{y^2/2} D e^{-y^2/2}$ e quindi

$$(D - y)^n f(y) = e^{y^2/2} D^n (e^{-y^2/2} f(y))$$

Si trova dunque per i polinomi di Hermite l'espressione:

$$h_n(y) = (-1)^n e^{y^2/2} (D - y)^n e^{-y^2/2} = (-1)^n e^{y^2/2} D^n e^{-y^2/2}$$

16. METODO OPERATORIALE PER L'O.A. (2)

Dato un oscillatore armonico (O.A.), consideriamo gli operatori:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right), \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right)$$

che verificano $[a, a^\dagger] = 1$, e in termini dei quali l'hamiltoniana è data da:

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

Faremo l'ipotesi di lavorare in uno spazio \mathcal{H} in cui a^\dagger , come il simbolo suggerisce, sia l'hermitiano coniugato di a .

Posto $N = a^\dagger a = N^\dagger$ si ha $H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right)$. Gli autostati di H sono dunque autostati di N e viceversa.

Ora $\forall \psi \in \mathcal{H}$ si ha:

$$\langle \psi, N\psi \rangle = \langle \psi, a^\dagger a\psi \rangle = \langle a\psi, a\psi \rangle = \|a\psi\|^2 \geq 0 \quad (16.1)$$

Quindi, in particolare, gli autovalori di N sono **non negativi**.

Per trovare tali autovalori supponiamo che ψ_λ sia autostato di N relativo all'autovalore λ , cioè: $N\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$.

Usando $[N, a] = -a$ e $[N, a^\dagger] = a^\dagger$ si trova:

$$Na\psi_\lambda = ([N, a] + aN)\psi_\lambda = (\lambda - 1)a\psi_\lambda \quad (16.2)$$

per cui $a\psi_\lambda$ (se non è nullo) è autostato di N appartenente all'autovalore $\lambda - 1$.

Analogamente:

$$Na^\dagger\psi_\lambda = (\lambda + 1)a^\dagger\psi_\lambda \quad (16.3)$$

per cui $a^\dagger\psi_\lambda$ (se non è nullo) è autostato di N appartenente all'autovalore $\lambda + 1$.

Dato che a sottrae un quanto di energia mentre a^\dagger lo aggiunge essi sono detti rispettivamente operatori di *creazione* e *distruzione*.

Ora:

$$\|a\psi_\lambda\|^2 = \langle a\psi_\lambda, a\psi_\lambda \rangle = \langle \psi_\lambda, a^\dagger a\psi_\lambda \rangle = \lambda \|\psi_\lambda\|^2 \quad (16.4)$$

per cui $a\psi_\lambda = 0$ sse $\lambda = 0$.

Invece:

$$\begin{aligned} \|a^\dagger\psi_\lambda\|^2 &= \langle a^\dagger\psi_\lambda, a^\dagger\psi_\lambda \rangle = \langle \psi_\lambda, aa^\dagger\psi_\lambda \rangle = \\ &= \langle \psi_\lambda, (a^\dagger a + 1)\psi_\lambda \rangle = (\lambda + 1)\|\psi_\lambda\|^2 \end{aligned} \quad (16.5)$$

per cui $a^\dagger\psi_\lambda$ non è mai nullo.

Analogamente si ha:

$$Na^{\dagger n}\psi_\lambda = (\lambda + n)a^{\dagger n}\psi_\lambda \quad (16.6)$$

cioè $a^{\dagger n}\psi_\lambda$ è autostato di N appartenente all'autovalore $\lambda + n$, e:

$$Na^n\psi_\lambda = (\lambda - n)a^n\psi_\lambda \quad (16.7)$$

cioè $a^n\psi_\lambda$ se non è nullo è autostato di N appartenente all'autovalore $\lambda - n$.

Ma gli autovalori di N sono non negativi, per cui a non può continuare indefinitamente a darne uno più piccolo. Per interrompere la discesa deve $\exists m$ tale che $a^m\psi_\lambda \neq 0$ mentre $a^{m+1}\psi_\lambda = 0$. Ma, usando la (7) si trova:

$$Na^m\psi_\lambda = a^\dagger a^{m+1}\psi_\lambda = 0 = (\lambda - m)a^m\psi_\lambda$$

Dunque deve aversi $\lambda = m$. Dalle (2) e (3) si vede che:

gli autovalori di N sono tutti gli interi non negativi.

Poiché il suo valore dà il numero di quanti di energia, N è noto come *operatore numero*.

Notiamo che nella discussione dello spettro di N non è mai intervenuta l'espressione di a e a^\dagger in termini di \hat{x} e \hat{p} . Ciò che conta è solo la relazione algebrica $[a, a^\dagger] = 1$.

Oltre che per ottenere lo spettro degli autovalori di H le proprietà degli operatori di creazione e distruzione permettono spesso di calcolare in modo più semplice grandezze di interesse fisico.

Indicando con $\{\psi_n\}$ un insieme di autostati normalizzati di H (che formano un insieme completo), dalle (2) e (3) si vede che possiamo sceglierne la fase relativa in modo che risulti:

$$a^\dagger \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1} \quad ; \quad a \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}$$

Allora per gli elementi di matrice si ha:

$$\langle \psi_n, a \psi_m \rangle = \sqrt{m} \delta_{n, m-1} \quad ; \quad \langle \psi_n, a^\dagger \psi_m \rangle = \sqrt{m+1} \delta_{n, m+1}$$

Siccome

$$x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} (a + a^\dagger) \quad ; \quad p = -\frac{i}{2} \sqrt{2m\hbar\omega} (a - a^\dagger)$$

si vede subito che i loro valori medi in autostati di H sono:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n, x \psi_n \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \langle \psi_n, (a + a^\dagger) \psi_n \rangle = 0 \\ \langle \psi_n, p \psi_n \rangle &= -\frac{i}{2} \sqrt{2m\hbar\omega} \langle \psi_n, (a - a^\dagger) \psi_n \rangle = 0 \end{aligned}$$

mentre:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n, x^2 \psi_n \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \psi_n, (a + a^\dagger)^2 \psi_n \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \psi_n, (a^2 + aa^\dagger + a^\dagger a + a^{\dagger 2}) \psi_n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\langle \psi_n, p^2 \psi_n \rangle = -\frac{\hbar m \omega}{2} \langle \psi_n, (a - a^\dagger)^2 \psi_n \rangle =$$

$$= -\frac{\hbar m\omega}{2} \langle \psi_n, (a^2 - aa^\dagger - a^\dagger a + a^{\dagger 2})\psi_n \rangle = \hbar m\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Da ciò si vede che in un autostato di H i valori medi dell'energia cinetica e potenziale sono uguali (come nel caso classico) e inoltre:

$$(\Delta x)_n (\Delta p)_n = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Caso classico

Anche nel caso classico lo studio dell'O.A. si semplifica se si usano le quantità $A = \sqrt{\frac{m\omega}{2}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right)$ e A^* . Infatti si ha $H = \omega A^* A$ e $\{A, A^*\} = -i$. Ciò porta a un'eq. del moto del 1° ordine per A :

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} = -i\omega A$$

$\Rightarrow A(t) = A_0 e^{-i\omega t}$; $A^*(t) = A_0^* e^{i\omega t}$ da cui si ottengono subito $x(t)$ e $p(t)$.

Alternativamente, dalle equazioni del moto $\dot{x} = p/m$ e $\dot{p} = -m\omega^2 x$ si trova $\dot{x} + i\frac{\dot{p}}{m\omega} = -i\omega \left(x + i\frac{p}{m\omega} \right)$ che è un'eq. del 1° ordine per $x + i\frac{p}{m\omega}$.

17. STATI COERENTI

Dato un oscillatore armonico (O.A.), consideriamo gli operatori:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right), \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right)$$

che verificano $[a, a^\dagger] = 1$, e in termini dei quali l'hamiltoniana è data da:

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

Introducendo le variabili adimensionali:

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x; \quad \tilde{P} = \frac{p}{\sqrt{\hbar m\omega}} = -i \frac{d}{dy}; \quad [y, \tilde{P}] = i$$

si ha:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(y + i\tilde{P}) \quad \text{e} \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(y - i\tilde{P})$$

Autostati di a :

$$a\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}\left(y + \frac{d}{dy}\right)\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$$

$$\Rightarrow \psi_\lambda(y) = N e^{\sqrt{2}\lambda y - y^2/2} \in \mathcal{L}^2 \quad \forall \lambda \in \mathbb{C}$$

o anche

$$\psi_\lambda(y) = N_1 e^{i\sqrt{2}\lambda_i y} e^{-(y - \sqrt{2}\lambda_r)^2/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Gaussiana centrata} \\ \text{attorno a } \sqrt{2}\lambda_r \\ \text{con fase } \sqrt{2}\lambda_i y \end{array} \right. \quad (17.1)$$

N e N_1 sono fattori di normalizzazione e $\lambda = \lambda_r + i\lambda_i$.

Tali stati, detti *stati coerenti* per motivi che saranno chiari tra breve, verificano molte interessanti proprietà.

Notiamo anzitutto che:

$$\langle y \rangle_\lambda = \langle \psi_\lambda, \frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}} \psi_\lambda \rangle = \frac{\lambda + \lambda^*}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}\lambda_r \quad (17.2)$$

come si vede anche dalla (1). Inoltre, usando

$$\langle \psi_\lambda, a^\dagger a \psi_\lambda \rangle = \langle a \psi_\lambda, a \psi_\lambda \rangle = \lambda^* \lambda$$

si trova:

$$\begin{aligned} \langle y^2 \rangle_\lambda &= \frac{1}{2} \langle \psi_\lambda, (a^2 + aa^\dagger + a^\dagger a + a^{\dagger 2}) \psi_\lambda \rangle = \frac{1}{2} (\lambda^2 + 2\lambda\lambda^* + \lambda^{*2} + 1) = \\ &= \frac{1}{2} (\lambda + \lambda^*)^2 + \frac{1}{2} = 2\lambda_r^2 + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (17.3)$$

$$\Rightarrow (\Delta y)_\lambda^2 = \frac{1}{2} \quad \forall \lambda \quad (17.4)$$

Analogamente:

$$\langle \tilde{P} \rangle_\lambda = \langle \psi_\lambda, \frac{a - a^\dagger}{i\sqrt{2}} \psi_\lambda \rangle = \frac{\lambda - \lambda^*}{i\sqrt{2}} = \sqrt{2}\lambda_i \quad (17.5)$$

$$\langle \tilde{P}^2 \rangle_\lambda = \left(\frac{\lambda - \lambda^*}{i\sqrt{2}} \right)^2 + \frac{1}{2} = 2\lambda_i^2 + \frac{1}{2} \quad (17.6)$$

e

$$(\Delta \tilde{P})_\lambda^2 = \frac{1}{2} \quad \forall \lambda \quad (17.7)$$

Pertanto:

$$(\Delta x)_\lambda \cdot (\Delta p)_\lambda = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\hbar m\omega} = \frac{\hbar}{2} \quad \forall \lambda \quad (17.8)$$

Vediamo che, $\forall \lambda$, gli stati coerenti realizzano il **minimo prodotto** delle indeterminazioni di x e di p . Si ha una corrispondenza $\lambda_r \rightarrow x$, $\lambda_i \rightarrow p$

tra i punti dello spazio degli autovalori di a e i punti dello spazio delle fasi classico.

Del resto, per qualunque gaussiana $\psi(x) = e^{-\alpha x^2 + \beta x}$ con $\alpha = \alpha_r + i\alpha_i$ si ha:

$$(\Delta x)^2 = \frac{1}{4\alpha_r} \quad ; \quad (\Delta p)^2 = \hbar^2 \frac{|\alpha|^2}{\alpha_r}$$

e

$$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 = \frac{\hbar^2 |\alpha|^2}{4 \alpha_r^2} = \frac{\hbar^2}{4} \left(1 + \frac{\alpha_i^2}{\alpha_r^2} \right)$$

indipendentemente da β .

Ora $H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$, per cui il valor medio dell'energia nello stato λ è:

$$\langle E \rangle_\lambda = \langle \psi_\lambda, H \psi_\lambda \rangle = \hbar\omega \left(|\lambda|^2 + \frac{1}{2} \right)$$

mentre:

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle_\lambda &= \hbar^2 \omega^2 \langle \psi_\lambda, \left(a^\dagger a a^\dagger a + a^\dagger a + \frac{1}{4} \right) \psi_\lambda \rangle = \hbar^2 \omega^2 \left(|\lambda|^4 + 2|\lambda|^2 + \frac{1}{4} \right) \\ \Rightarrow (\Delta E)_\lambda^2 &= \langle E^2 \rangle_\lambda - \langle E \rangle_\lambda^2 = \hbar^2 \omega^2 |\lambda|^2 \neq 0 \quad \forall \lambda \neq 0 \end{aligned} \quad (17.9)$$

dove si è usata la relazione $aa^\dagger = a^\dagger a + 1$.

Dunque uno stato coerente **non è autostato** di H , tranne per $\lambda = 0$, ma:

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{|\lambda|}{|\lambda|^2 + 1/2} \xrightarrow{|\lambda| \rightarrow \infty} 0 \quad (17.10)$$

Si vede che l'incertezza relativa $\rightarrow 0$ quando $|\lambda| \rightarrow \infty$, cioè per ampiezze di oscillazione $\gg (\hbar/m\omega)^{1/2}$.

Inoltre:

$$\langle E \rangle_\lambda = \frac{\hbar\omega}{2} + \text{energia di un O.A. classico con condizioni iniziali } y_0 = \langle y \rangle = \sqrt{2}\lambda_r \text{ e } \tilde{P}_0 = \langle \tilde{P} \rangle = \sqrt{2}\lambda_i$$

Distribuzione dell'energia negli stati coerenti

Consideriamo lo stato $\hat{\psi}_\lambda = e^{\lambda a^\dagger} \psi_0$ dove $a\psi_0 = 0$:

Allora:

$$a\hat{\psi}_\lambda = ae^{\lambda a^\dagger} \psi_0 = [a, e^{\lambda a^\dagger}] \psi_0 = \lambda e^{\lambda a^\dagger} \psi_0$$

poiché in base alla relazione di commutazione $[a, a^\dagger] = 1$ si ha $[a, f(a^\dagger)] = \partial f / \partial a^\dagger$. Vediamo che:

$$a\hat{\psi}_\lambda = \lambda \hat{\psi}_\lambda$$

cioè: $\hat{\psi}_\lambda$ è autostato di a con autovalore λ .

Dunque $\hat{\psi}_\lambda$ coincide, a meno della normalizzazione, con ψ_λ introdotto nel paragrafo precedente.

Per calcolare la norma $\|\hat{\psi}_\lambda\|^2$ osserviamo che:

$$\|\hat{\psi}_\lambda\|^2 = (e^{\lambda a^\dagger} \psi_0, e^{\lambda a^\dagger} \psi_0) = (\psi_0, e^{\lambda^* a} e^{\lambda a^\dagger} \psi_0)$$

Ma $e^{\lambda a^\dagger} \psi_0$ è autostato di a con autovalore λ , per cui, per definizione di funzione di operatore, si ha $e^{\lambda^* a} e^{\lambda a^\dagger} \psi_0 = e^{\lambda^* \lambda} e^{\lambda a^\dagger} \psi_0$ e si ottiene

$$\begin{aligned} \|\hat{\psi}_\lambda\|^2 &= e^{\lambda^* \lambda} (\psi_0, e^{\lambda a^\dagger} \psi_0) = e^{\lambda^* \lambda} (e^{\lambda a} \psi_0, \psi_0) = \\ &= e^{\lambda^* \lambda} \|\psi_0\|^2 \quad \text{perché } a\psi_0 = 0 \end{aligned}$$

Dunque $\|\hat{\psi}_\lambda\|$ è finita $\forall \lambda \in \mathbf{C}$, come già si sapeva. A meno di un fattore di fase lo stato normalizzato è $\psi_\lambda = e^{-|\lambda|^2/2} \hat{\psi}_\lambda = e^{-|\lambda|^2/2} e^{\lambda a^\dagger} \psi_0$

Questo modo di caratterizzare gli autostati di a è particolarmente comodo per studiare la distribuzione dell'energia. Infatti:

$$\hat{\psi}_\lambda = e^{\lambda a^\dagger} \varphi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n a^{\dagger n}}{n!} \varphi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} \varphi_n \quad (17.11)$$

dove $\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^{\dagger n} \varphi_0$ sono gli autostati normalizzati di H . Dunque gli autostati di a sono una sovrapposizione di autostati di H con una definita relazione di fase tra loro. A ciò debbono il nome di **stati coerenti**.

Siccome $\|\hat{\psi}_\lambda\|^2 = e^{|\lambda|^2}$ otteniamo subito che la probabilità di osservare il valore $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ nello stato ψ_λ è:

$$P_n(\lambda) = e^{-|\lambda|^2} \frac{|\lambda|^{2n}}{n!}$$

che è una distribuzione di Poisson in $|\lambda|^2$. In particolare, quando λ è grande $P_n(\lambda)$ è massima per $n = |\lambda|^2$, o meglio (dato che n è intero) per il valore di n più vicino a $|\lambda|^2$, cioè quando $\langle E \rangle_\lambda \simeq E_n$.

Osserviamo inoltre che il prodotto scalare tra due stati coerenti normalizzati, con questa scelta delle fasi, è dato da:

$$(\psi_\eta, \psi_\lambda) = (e^{-|\eta|^2/2} e^{\eta a^\dagger} \psi_0, e^{-|\lambda|^2/2} e^{\lambda a^\dagger} \psi_0) = \exp\left\{-\frac{|\eta|^2}{2} - \frac{|\lambda|^2}{2} + \eta^* \lambda\right\} \quad (17.12)$$

$$\text{cioè} \quad |(\psi_\eta, \psi_\lambda)|^2 = e^{-|\eta - \lambda|^2} \neq 0 \quad \forall \eta, \lambda \in \mathcal{C}$$

Gli autostati di a **non** sono mai ortogonali, anche se appartenenti ad autovalori diversi. Peraltro, ciò non deve sorprendere perché $a \neq a^\dagger$!

Evoluzione temporale degli stati coerenti

Sappiamo che qualunque sia lo stato iniziale ψ_i si ha:

$$\psi(t) = e^{-iHt/\hbar} \psi_i$$

Applicando tale formula quando ψ_i è uno stato coerente e usando la (11) abbiamo:

$$\hat{\psi}(t) = e^{-iHt/\hbar} \hat{\psi}(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n = e^{-i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\lambda e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} \varphi_n \quad (17.13)$$

Ma l'ultima serie rappresenta uno stato coerente appartenente all'autovalore $\lambda e^{-i\omega t}$, per cui, **se** ψ_i è autostato di a : $a\psi_i = \lambda_0\psi_i$, si trova:

$$a\psi(t) = a \cdot e^{-iHt/\hbar} \psi_i = \lambda_0 e^{-i\omega t} \psi(t) \quad (17.14)$$

In altre parole, se inizialmente lo stato del sistema è autostato di $a(\in \lambda_0)$, al passare del tempo resta autostato di a con autovalore

$$\lambda(t) = \lambda_0 e^{-i\omega t} \quad (17.15)$$

Dalla (4) e dalla (7) si vede che **in uno stato coerente non si ha slargamento del pacchetto d'onde** (né in x né in p).

Essendo il potenziale quadratico, dal teorema di Ehrenfest sappiamo che:

$$\begin{cases} \langle y \rangle(t) = \langle y \rangle_0 \cos \omega t + \langle \tilde{p} \rangle_0 \sin \omega t \\ \langle \tilde{p} \rangle(t) = \langle \tilde{p} \rangle_0 \cos \omega t - \langle y \rangle_0 \sin \omega t \end{cases}$$

qualunque sia lo stato iniziale. Vediamo che **uno stato coerente**, descritto dalla gaussiana (1), **segue un andamento quanto più classico possibile**, in quanto in tali stati non solo il "centro" del pacchetto d'onde segue un andamento classico, ma in essi ad ogni istante si ha il minimo prodotto delle indeterminazioni e non si ha slargamento.

Assenza di autostati di a^\dagger

Rappresentando a^\dagger come operatore differenziale, si vede subito che:

$$a^\dagger \chi_\eta = \eta \chi_\eta \Rightarrow \chi_\eta(y) = e^{\sqrt{2}\eta y + y^2/2} \notin \mathcal{L}^2 \quad \forall \eta \in \mathbf{C}$$

Dunque: a^\dagger **non** ha autostati in \mathcal{L}^2 .

Notiamo anche che se $a\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$

$$\Rightarrow \langle a^{\dagger 2} \rangle_\lambda - \langle a^\dagger \rangle_\lambda^2 = \lambda^{*2} - \lambda^{*2} = 0$$

Ciò, peraltro, **non** implica che ψ_λ sia autostato di a^\dagger perché tale operatore non è hermitiano.

Completezza dell'insieme degli stati coerenti

Vogliamo ora dimostrare la completezza dell'insieme degli stati coerenti. Consideriamo le autofunzioni dell'operatore $a = \frac{1}{\sqrt{2}}(y + \frac{d}{dy})$, che sappiamo

essere:

$$\psi_\lambda(y) = N e^{\sqrt{2}\lambda y - y^2/2} \in \mathcal{L}^2 \quad \forall \lambda \in \mathbb{C}$$

Normalizzandole:

$$\|\psi_\lambda\|^2 = |N|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-y^2 + 2y\sqrt{2}\lambda_r} = |N|^2 e^{2\lambda_r^2} \sqrt{\pi}$$

dove $\lambda = \lambda_r + i\lambda_i$. Pertanto:

$$\|\psi_\lambda\| = 1 \Rightarrow N = \pi^{-1/4} e^{-\lambda_r^2}$$

a meno di un fattore di fase. Perchè il prodotto scalare sia dato dalla (12) occorre scegliere $N = \pi^{-1/4} e^{-\lambda_r^2} e^{-i\lambda_r\lambda_i}$.

Allora si ha:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \int d^2\lambda \psi_\lambda^*(x) \psi_\lambda(y) &= \frac{1}{\pi\sqrt{\pi}} \int d\lambda_r d\lambda_i e^{-2\lambda_r^2} e^{-(x^2+y^2)/2} e^{\sqrt{2}(\lambda^*x + \lambda y)} = \\ &= \frac{e^{-(x^2+y^2)/2}}{\pi\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda_r d\lambda_i e^{-2\lambda_r^2} e^{\sqrt{2}\lambda_r(x+y)} e^{i\sqrt{2}\lambda_i(y-x)} = \\ &= \frac{\delta(x-y)}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda_r e^{-2\lambda_r^2 + 2\sqrt{2}\lambda_r x} = \delta(x-y) \end{aligned}$$

avendo utilizzato $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\tau x} d\tau = 2\pi\delta(x)$ e $\int_{-\infty}^{+\infty} d\rho e^{-(\rho+x)^2} = \sqrt{\pi}$.

L'insieme di tutte le autofunzioni di a (normalizzate) verifica dunque la **relazione di completezza**.

Dato che gli S.C. **non** sono mai ortogonali la relazione di completezza implica che essi sono *linearmente dipendenti* tra loro. Infatti, si ha:

$$\begin{aligned} \psi_\eta(y) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\eta(x) \delta(x-y) dx = \frac{1}{\pi} \int d^2\lambda \psi_\lambda(y) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\lambda^*(x) \psi_\eta(x) dx = \\ &= \frac{1}{\pi} \int d^2\lambda \psi_\lambda(y) \exp \left\{ -\frac{|\eta|^2}{2} - \frac{|\lambda|^2}{2} + \eta^* \lambda \right\} \end{aligned}$$

con la scelta di fase data dalla (12). Un insieme completo di stati **non** linearmente indipendenti viene detto **sovracompleto**.

18. **Altra espressione degli Stati Coerenti¹

Abbiamo visto che $\hat{\psi}_\lambda = e^{\lambda a^\dagger} \psi_0$ è autostato di a , ma non è di norma uno anche se ψ_0 lo è. Ciò è dovuto al fatto che l'operatore $e^{\lambda a^\dagger}$ **non** conserva la norma.

Una rappresentazione più idonea degli stati coerenti si ottiene usando l'operatore $\mathcal{D}(\lambda) \equiv e^{(\lambda a^\dagger - \lambda^* a)}$.

Infatti si ha: $\mathcal{D}^\dagger(\lambda) = e^{-(\lambda a^\dagger - \lambda^* a)} = \mathcal{D}(-\lambda) = \mathcal{D}^{-1}(\lambda)$. Pertanto:

$$\mathcal{D}(\lambda)\mathcal{D}^\dagger(\lambda) = \mathcal{D}^\dagger(\lambda)\mathcal{D}(\lambda) = \mathbf{1}$$

Si vede che $\mathcal{D}(\lambda)$ conserva la norma degli stati su cui agisce, cioè è *unitario*.

Usando la relazione

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]} \quad (18.1)$$

valida quando $[[A, B], A] = [[A, B], B] = 0$, ed essendo $[a, a^\dagger] = 1$, si trova l'espressione equivalente:

$$\mathcal{D}(\lambda) = e^{-|\lambda|^2/2} \cdot e^{\lambda a^\dagger} \cdot e^{-\lambda^* a}$$

dalla quale si vede subito che:

$$\mathcal{D}(\lambda)\psi_0 = e^{-|\lambda|^2/2} \cdot e^{\lambda a^\dagger} \psi_0 = \psi_\lambda$$

dove $\|\psi_\lambda\| = 1$ dato che \mathcal{D} è unitario. Dunque $\mathcal{D}(\lambda)$ agendo sullo stato fondamentale produce uno stato coerente normalizzato.

Inoltre dall'utile formula:

$$e^B \cdot A \cdot e^{-B} = A + [B, A] + \frac{1}{2}[B, [B, A]] + \dots + \frac{1}{n!}[B, [B, [B, \dots [B, A]]]] + \dots$$

¹I punti contrassegnati con ** sono inseriti come complementi

o anche dalla (1), si ottiene che

$$\mathcal{D}^\dagger(\lambda) a \mathcal{D}(\lambda) = a + \lambda \quad (18.2)$$

cioè $\mathcal{D}(\lambda)$ agisce come operatore traslazione nello spazio degli autovalori di a .

Dalla relazione (1) segue pure che:

$$\mathcal{D}(\lambda)\mathcal{D}(\eta) = e^{(\lambda\eta^* - \eta\lambda^*)/2}\mathcal{D}(\lambda + \eta) = e^{(\lambda\eta^* - \eta\lambda^*)}\mathcal{D}(\eta)\mathcal{D}(\lambda)$$

da cui si vede che le \mathcal{D} formano gruppo a meno di un fattore di fase (detto cociclo).

Dall'ultima relazione segue che $\mathcal{D}(\lambda)$ trasforma uno stato coerente in un altro stato coerente. Infatti:

$$\mathcal{D}(\lambda)\psi_\eta = \mathcal{D}(\lambda)\mathcal{D}(\eta)\psi_0 = e^{(\lambda\eta^* - \eta\lambda^*)/2}\psi_{\lambda+\eta}$$

**Evoluzione temporale di un O.A. forzato

Consideriamo un O.A. soggetto a una forza esterna $f(t)$ che in opportune unità di misura è descritto dall'hamiltoniana:

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2} + f(t) \cdot q = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) + f(t) \frac{a^\dagger + a}{2} \quad (18.3)$$

e introduciamo l'op. $A(t) = e^{i\omega t}a + \zeta(t)$.

L'equazione di evoluzione per $A(t)$ è:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[A, H] + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (18.4)$$

Ora:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = i\omega e^{i\omega t}a + \frac{d\zeta}{dt}$$

e

$$[A, H] = e^{i\omega t} \left(\hbar\omega a + \frac{1}{2}f(t) \right)$$

da cui:

$$\frac{dA}{dt} = -i\omega e^{i\omega t} a + \frac{e^{i\omega t}}{2i\hbar} f(t) + i\omega e^{i\omega t} a + \frac{d\zeta}{dt} \quad (18.5)$$

cioè:

$$\frac{dA}{dt} = -i \frac{e^{i\omega t}}{2\hbar} f(t) + \frac{d\zeta}{dt} \quad (18.6)$$

Pertanto, la scelta

$$\zeta(t) = \frac{i}{2\hbar} \int_0^t e^{i\omega\tau} f(\tau) d\tau \quad \implies \quad \frac{dA}{dt} = 0$$

avendo posto $\zeta(0) = 0$, cioè $A(0) = a$.

Dunque $A(t)$ è una costante del moto. Dalla relazione sui valori medi

$$\langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | A(0) | \psi(0) \rangle$$

valida $\forall \psi(0)$, si vede che:

$$A(t) = U(t) a U^{-1}(t)$$

dove $U(t)$ è l'op. di evoluzione temporale del sistema. Pertanto:

$$U(t) a U^{-1}(t) = e^{i\omega t} a + \zeta(t) \quad (18.7)$$

Ricordando che l'op. $\mathcal{D}(\lambda) \equiv e^{(\lambda a^\dagger - \lambda^* a)}$ verifica

$$\mathcal{D}^\dagger(\lambda) a \mathcal{D}(\lambda) = a + \lambda$$

e che:

$$e^{-iH_0 t/\hbar} a e^{iH_0 t/\hbar} = e^{i\omega t} a \quad \Rightarrow \quad U_0(t) \mathcal{D}(\lambda) U_0^\dagger(t) = \mathcal{D}(\lambda e^{-i\omega t})$$

dove H_0 è l'hamiltoniana dell'O.A. in assenza di forze esterne, dalla (7) si ottiene:

$$U(t) = e^{-iH_0 t/\hbar} \mathcal{D}(\zeta(t)) e^{i\phi(t)} \quad (18.8)$$

dove $\phi(t)$ è un fattore di fase dipendente dal tempo che può essere determinato dalla richiesta che l'op. di evoluzione temporale del sistema verifichi la proprietà:

$$U(t_3, t_2) U(t_2, t_1) = U(t_3, t_1) \quad (18.9)$$

Ma $\mathcal{D}(\lambda)|0\rangle \equiv |\lambda\rangle$ è uno stato coerente, per cui

$$U(t)|0\rangle = e^{i\phi(t)} e^{-iH_0 t/\hbar} |\zeta(t)\rangle = e^{i\phi(t)} |e^{-i\omega t} \zeta(t)\rangle \quad (18.10)$$

Vediamo che, per effetto di una forza esterna, un O.A. inizialmente nello stato fondamentale *si porta in uno stato coerente* con autovalore dipendente dal tempo.

Notiamo che il potenziale e.m. nella gauge di Lorentz verifica l'eq.

$$\square A_\mu(\vec{x}, t) = -j_\mu(\vec{x}, t)$$

che in trasformata di Fourier diventa

$$\ddot{F}_\mu(\vec{k}, t) + \omega^2 F_\mu(\vec{k}, t) = s_\mu(\vec{k}, t)$$

che $\forall k$ è l'eq. di un O.A. forzato.

19. Particella carica in campo magnetico

Caso classico

L'hamiltoniana di una particella carica (senza spin) in un campo magnetico $\vec{B} = \nabla \wedge \vec{A}$ è:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 = \frac{\Pi^2}{2m}$$

dove p_i sono i *momenti coniugati* e $\Pi_i \equiv p_i - eA_i = mv_i$ i *momenti cinetici*.

Nella descrizione classica la carica è soggetta alla forza di Lorentz $\vec{F} = e\vec{v} \wedge \vec{B}$. Se \vec{B} è uniforme il moto nel piano ortogonale a \vec{B} è circolare uniforme. Ciò è chiaro sia dal fatto che l'accelerazione è puramente centripeta, sia dalle equazioni del moto che (scegliendo $\vec{B} || z$) sono

$$m\ddot{x} = eB\dot{y} \quad , \quad m\ddot{y} = -eB\dot{x}$$

Posto $\xi = x + iy$, queste danno $m\ddot{\xi} = -ieB\dot{\xi}$, la cui soluzione immediata è

$$\dot{\xi}(t) = \dot{\xi}_0 e^{-i\omega t}$$

dove $\omega = eB/m$ è nota come *frequenza di ciclotrone*. Pertanto il quadrato della velocità $|\dot{\xi}(t)|^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2$ è costante mentre:

$$\xi(t) = \xi_0 + i \frac{\dot{\xi}_0}{\omega} e^{-i\omega t}$$

da cui:

$$|\xi(t) - \xi_0| = \frac{|\dot{\xi}_0|}{\omega}$$

Si vede che ξ_0 individua il centro dell'orbita di raggio $\rho = \frac{|\dot{\xi}_0|}{\omega} = \frac{mv}{eB}$. Naturalmente l'energia $E = m\dot{\xi}_0^2/2$ è arbitraria.

Caso quantistico: livelli di Landau

In meccanica quantistica, i momenti cinetici, Π_i , verificano le relazioni di commutazione:

$$[\Pi_i, \Pi_j] = i\hbar e \varepsilon_{ijk} B_k$$

Se \vec{B} è uniforme e parallelo a z il moto lungo z è libero mentre quello nel piano ortogonale è retto dall'hamiltoniana

$$H_{xy} = \frac{\Pi_x^2}{2m} + \frac{\Pi_y^2}{2m}$$

Ora, $[\Pi_x, \Pi_y] = i\hbar e B$ è (a meno del fattore costante eB) la stessa relazione di commutazione di una coordinata canonica col proprio momento coniugato. Pertanto, ponendo $Q = \Pi_x/\sqrt{eB}$ e $P = \Pi_y/\sqrt{eB}$ si ha $[Q, P] = i\hbar$ e $H_{xy} = eBQ^2/2m + eBP^2/2m$ ha la stessa struttura dell'hamiltoniana di un oscillatore armonico, quindi i suoi autovalori sono $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, dove $\omega = eB/m$ è la frequenza classica di ciclotrone.

Dunque (almeno per il moto ortogonale a \vec{B}) i valori possibili dell'energia sono **quantizzati** e sono noti come **livelli di Landau**. Questi livelli sono altamente degeneri, e per calcolarne la degenerazione conviene fissare la gauge. Nella gauge asimmetrica $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ si ha:

$$H_{xy} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2m}(p_y - eBx)^2$$

Dato che $[H_{xy}, p_y] = 0$, possiamo scegliere autofunzioni simultanee di H_{xy} e p_y che sono della forma

$$\psi(x, y) = \phi(x) e^{ik_y y}$$

Imponendo condizioni al contorno periodiche in y su una striscia di larghezza L_y si trova $k_y = n 2\pi/L_y$ e:

$$H_{xy} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2m}(\hbar k_y - eBx)^2$$

che è l'hamiltoniana di un O.A. centrato in $X_k = \hbar k_y / eB$. Ritroviamo il risultato che gli autovalori di H_{xy} sono $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ e vediamo che **non dipendono da X_k** .

Dato che la separazione tra due "centri" è $\Delta x = \hbar L_y / eB$ il n° di stati di data energia contenuti in un tratto di lunghezza L_x è $\frac{L_x}{\Delta x} = L_x L_y eB / \hbar$, per cui il n° di stati per unità di area per ogni livello di Landau (cioè *la degenerazione per unità di area*) è:

$$n_B = eB / \hbar = \Phi / \phi_0$$

dove Φ è il flusso magnetico per unità di superficie e $\phi_0 = \hbar / e$ è il flusso magnetico "elementare" associato alla carica e .

20. Invarianza di Gauge in Meccanica Quantistica

L'hamiltoniana di una particella di carica q (senza spin) in campo magnetico è

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 = \frac{\Pi^2}{2m} \quad (20.1)$$

dove p_i sono i *momenti coniugati* che verificano le regole di commutazione fondamentali $[p_i, p_j] = 0$. Essi sono distinti dai “momenti cinetici” $\Pi_i \equiv p_i - qA_i = mv_i$, che verificano:

$$[\Pi_i, \Pi_j] = i\hbar q \varepsilon_{ijk} B_k$$

Ora, il potenziale vettore $\vec{A}(\vec{x})$ è definito a meno di una trasformazione di gauge:

$$\vec{A}(\vec{x}) \longrightarrow \vec{A}'(\vec{x}) = \vec{A}(\vec{x}) + \nabla\lambda(\vec{x}) \quad (20.2)$$

dove $\lambda(\vec{x})$ è una funzione arbitraria, e tutte le grandezze osservabili dovrebbero restare invarianti sotto tale trasformazione.

Sia ψ un autostato dell'hamiltoniana, che verifica $H\psi = E\psi$, e che nella rappresentazione delle coordinate è espresso dalla funzione d'onda $\psi(\vec{x})$.

Risulta

$$H'\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \quad ?$$

dove $H' = (\vec{p} - q\vec{A}')^2 / 2m$. Ricordando che $\vec{p}\psi(\vec{x}) = -i\hbar\nabla\psi(\vec{x})$, è facile verificare che ciò non è vero.

Potrebbe perciò sembrare che i valori dell'energia (osservabili) dipendono dalla scelta di gauge.

Per uscire da questa difficoltà ricordiamo che la funzione d'onda è definita a meno di un **fattore di fase**, cioè $\psi(\vec{x})$ e $e^{i\alpha}\psi(\vec{x})$ rappresentano lo stesso

stato normalizzato se α è una *costante* reale. Cioè la teoria è invariante sotto la trasformazione di fase globale:

$$\psi(\vec{x}) \longrightarrow e^{i\alpha}\psi(\vec{x}).$$

Introduciamo ora la trasformazione di fase dipendente dal punto (locale):

$$\psi(\vec{x}) \longrightarrow \psi'(\vec{x}) = e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar}\psi(\vec{x}) \quad (20.3)$$

dove q è la carica della particella descritta da ψ . Si trova:

$$\begin{aligned} (-i\hbar\nabla - q\vec{A}')\psi'(\vec{x}) &= -i\hbar e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar}\nabla\psi(\vec{x}) + q(\nabla\lambda)e^{ie\lambda(\vec{x})/\hbar}\psi(\vec{x}) - \\ &- q\left(\vec{A}(\vec{x}) + \nabla\lambda(\vec{x})\right)e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar}\psi(\vec{x}) = e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar}(-i\hbar\nabla - q\vec{A})\psi(\vec{x}) \end{aligned}$$

Quindi:

$$(-i\hbar\nabla - q\vec{A}')^2\psi'(\vec{x}) = e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar}(-i\hbar\nabla - q\vec{A})^2\psi(\vec{x})$$

che implica:

$$H'\psi' = E\psi' \quad (20.4)$$

Pertanto i valori dell'energia sono invarianti sotto le trasformazioni simultanee (2) e (3).

Inoltre, la trasformazione di fase (3) non modifica $|\psi(\vec{x})|^2$, cioè la distribuzione di probabilità della posizione, mentre modifica quella di \vec{p} . Ma la grandezza osservabile non è \vec{p} ma il momento cinetico $\vec{p} - e\vec{A}$ la cui distribuzione di probabilità non viene alterata dalla trasformazione di gauge. Dunque, ψ' descrive lo **stesso stato** fisico nella nuova gauge.

La teoria è **invariante** sotto le trasformazioni di gauge simultanee (2) e (3).

La grandezza $D_\mu = \partial_\mu - i\frac{q}{\hbar}A_\mu$ viene detta *derivata covariante* perchè se

$$\psi(\vec{x}) \rightarrow \psi'(\vec{x}) = e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar}\psi(\vec{x}) \quad e \quad \vec{A}(\vec{x}) \rightarrow \vec{A}'(\vec{x}) = \vec{A}(\vec{x}) + \nabla\lambda(\vec{x})$$

$$\Rightarrow D_\mu \psi(\vec{x}) \rightarrow D'_\mu \psi'(\vec{x}) = e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar} D_\mu \psi(\vec{x})$$

cioè $D_\mu \psi(\vec{x})$ si trasforma nello stesso modo di ψ , da cui il nome. Inoltre:

$$D'_\mu e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar} \psi(\vec{x}) = e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar} D_\mu \psi(\vec{x}) \quad \Rightarrow \quad D'_\mu = e^{iq\lambda(\vec{x})/\hbar} D_\mu e^{-iq\lambda(\vec{x})/\hbar}$$

*** L'invarianza di gauge come "origine" dell'interazione**

Notiamo che nel caso libero l'eq. $i\hbar\partial_t\psi = H\psi$ con $H = p^2/2m$ **non** è invariante sotto trasformazioni di fase locali (di gauge)

$$\psi(\vec{x}, t) \rightarrow \psi'(\vec{x}, t) = e^{i\alpha(x)}\psi(\vec{x}, t)$$

Del resto tale invarianza non è da attendersi da un punto di vista fisico in quanto per una particella libera lo spazio è omogeneo e isotropo e non si può cambiare la fase in modo arbitrario nei diversi punti dello spazio. L'invarianza per trasformazioni locali elimina ogni relazione tra i diversi punti dello spazio-tempo. Per ripristinare tale relazione si può però introdurre un campo che venga anch'esso trasformato localmente. Infatti, scrivendo $H = (\vec{p} - \vec{A}(x))^2/2m$ la teoria diventa invariante sotto le trasformazioni simultanee:

$$\psi(\vec{x}, t) \rightarrow \psi'(\vec{x}, t) = e^{i\alpha(x)}\psi(\vec{x}, t) \quad \text{e} \quad \vec{A}(x) \rightarrow \vec{A}'(x) = \vec{A}(x) + \hbar\nabla\alpha$$

Dunque la richiesta di invarianza sotto trasformazioni di fase **locali** porta a introdurre un campo vettoriale $\vec{A}(x, t)$ e, inoltre, ne determina il modo di interazione con la "materia" (accoppiamento minimale). (Non è detto che tale "campo" vada identificato col campo e.m.)

Notiamo infine che, in presenza di un campo magnetico $\vec{B} = \nabla \wedge \vec{A}(x)$, l'eq. di evoluzione è $i\hbar\partial_t\psi = H\psi$, dove $H = (\vec{p} - q\vec{A}(x))^2/2m$. Definendo ora

$$\psi'(\vec{x}, t) = e^{-iq/\hbar \int_{x_0}^x \vec{A} \cdot d\vec{x}} \psi(\vec{x}, t) \tag{20.5}$$

sembrerebbe che $\psi'(\vec{x}, t)$ verifichi l'eq. libera

$$i\hbar\partial_t\psi' = H_0\psi'$$

dove $H_0 = p^2/2m$ è l'hamiltoniana libera. Tuttavia nella (5) ψ' non è veramente una *funzione* in quanto il fattore di fase $\exp\{-iq/\hbar \int_{x_0}^x \vec{A} \cdot d\vec{x}\}$ non dipende solo dal punto \vec{x} ma anche dal percorso tra \vec{x}_0 e \vec{x} . Solo quando tale fattore di fase è "integrabile", cioè $\oint \vec{A} \cdot d\vec{x} = 0$ (quindi non vi è campo magnetico) la (5) rappresenta una "funzione". Tuttavia tale espressione può essere utile per ragionamenti intuitivi relativi al comportamento di una carica in campo magnetico.

21. Campo e.m. e Oscillatore Armonico

Consideriamo il campo e.m. in assenza di cariche e di correnti ($\vec{j} = 0; \rho = 0$). Allora per i potenziali si può scegliere la condizione di gauge

$$\phi = 0 \quad ; \quad \nabla \cdot \vec{A} = 0$$

Le $A_i(\vec{x})$ costituiscono le *coordinate generalizzate* del nostro sistema, cioè ne rappresentano i gradi di libertà.

Le eq. del moto per $A_i(\vec{x})$

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A_i(\vec{x}) - \nabla^2 A_i(\vec{x}) = 0 \quad (21.1)$$

sono eq. “accoppiate”, nel senso che la dipendenza temporale del “grado di libertà” $A_i(\vec{x})$ dipende (tramite le derivate) anche da $A_i(\vec{x} + d\vec{x})$, cioè dai “gradi di libertà” vicini.

Sia $F_i(\vec{k}; t)$ la trasformata di Fourier di $A_i(\vec{x})$:

$$F_i(\vec{k}; t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} A_i(\vec{x}; t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} d^3x$$

Allora si ha l’antitrasformata:

$$A_i(\vec{x}; t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} F_i(\vec{k}; t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} d^3k \quad (21.2)$$

e il fatto che $A_i(\vec{x}; t)$ sia reale implica che $F_i(\vec{k}) = F_i^*(-\vec{k})$.

Dalla (1) si ottengono come eq. del moto per $F_i(\vec{k})$

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} F_i(\vec{k}) + k^2 F_i(\vec{k}) = 0 \quad (21.3)$$

Queste sono del tipo:

$$\frac{d^2}{dt^2} q_n + \omega_n^2 q_n = 0 \quad \text{dove } n \longleftrightarrow (i, \vec{k})$$

cioè sono le eq. del moto di *infiniti* O.A. *disaccoppiati*. Dunque considerando le $F_i(\vec{k})$ come “coordinate generalizzate” per il sistema, si vede che ciascuna di esse verifica l’eq. di un O.A.. Il campo e.m. “libero” (cioè in assenza di cariche e correnti) può essere considerato come un insieme di (∞) O.A.. Ora, secondo il punto di vista classico, nello stato di “vuoto” il campo e.m. è nullo. Ma dal punto di vista quantistico, se i gradi di libertà del campo sono degli O.A., lo stato di “vuoto” (cioè di minima energia) per il campo e.m. non può corrispondere a $\vec{A}(\vec{x}; t) = 0 \quad (\Leftrightarrow F_i(\vec{k}; t) = 0) \quad \forall \vec{k}$, cioè all’assenza di campo, ma unicamente all’annullarsi del **valor medio** del campo:

$$\langle F_i(\vec{k}) \rangle_0 = 0 \quad ; \quad \langle \dot{F}_i(\vec{k}) \rangle_0 = 0 \quad \forall \vec{k}$$

mentre il **valor medio del quadrato** è diverso da zero anche nel “vuoto”.

Ciò permette di spiegare tra l’altro il fenomeno dell’emissione “spontanea” dei fotoni. Si consideri ad es. un atomo d’idrogeno in un autostato di $H_0 = p^2/2m - e^2/r$ diverso da quello fondamentale. Il sistema, anche se “isolato”, irraggia. Perché, se si tratta di uno stato “stazionario”, nel quale quindi non cambia niente? Il punto è che si deve tener conto anche del campo e.m., per cui l’hamiltoniana del sistema non è solo quella di un elettrone nel potenziale coulombiano ma:

$$\begin{aligned} H &= \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + H_{em} = \\ &= H_0 + \frac{\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} + e^2 A^2}{2m} + H_{em} \end{aligned}$$

dove H_{em} è l’hamiltoniana del campo e.m.. Supponiamo che il sistema stia a un certo istante nello stato $|\psi_1; 0\rangle$, dove $H_0\psi_1 = E_1\psi_1$ e $|0\rangle$ indica lo stato di minima energia del campo e.m. Se fosse $\vec{A}|0\rangle = 0$, cioè $|0\rangle$ fosse autostato di \vec{A} appartenente all’autovalore zero e quindi \vec{A} avesse con certezza il valore zero, si avrebbe anche $H|\psi_1; 0\rangle = E_1|\psi_1; 0\rangle$. Lo stato $|\psi_1; 0\rangle$, essendo autostato dell’hamiltoniana totale, sarebbe stazionario e

non si avrebbe irraggiamento. Invece, essendo $\vec{A}|0\rangle \neq 0$, $|\psi_1; 0\rangle$ non è autostato di H e il sistema può compiere una transizione da $|\psi_1; 0\rangle$ a $|\psi_2; f\rangle$ con emissione di fotoni.

Per essere più precisi si deve tener conto della condizione di trasversalità $\nabla \cdot \vec{A} = 0 \Leftrightarrow k_i F_i(\vec{k}) = 0$; per cui, in assenza di cariche e correnti, $\vec{F}(\vec{k})$ ha solo **due** componenti indipendenti $\forall \vec{k}$, quelle ortogonali a \vec{k} , corrispondenti ai due stati di polarizzazione del fotone. Per queste componenti si trova:

$$\langle F_i(\vec{k}) F_j^*(\vec{k}') \rangle_0 = \frac{\hbar}{2\omega\epsilon_0} \delta(\vec{k} - \vec{k}') \delta_{ij} \quad ; \quad \langle \dot{F}_i(\vec{k}) \dot{F}_j^*(\vec{k}') \rangle_0 = \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0} \delta(\vec{k} - \vec{k}') \delta_{ij}$$

Pertanto anche nel “vuoto” il campo e.m. è presente come fluttuazione quantistica, cioè ha probabilità non nulla di essere diverso da zero, così come per un O.A. meccanico anche nello stato di minima energia una misura della “posizione” può dare un risultato diverso da quello corrispondente al minimo del potenziale.

Per non dover specificare da prima che si stanno considerando le componenti trasverse, si può scrivere:

$$\langle F_i(\vec{k}) F_j^*(\vec{k}') \rangle_0 = \frac{\hbar}{2\omega\epsilon_0} \delta(\vec{k} - \vec{k}') \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right)$$

che verifica automaticamente la condizione di “trasversalità” $k_i F_i(\vec{k}) = 0$.

L’analogia relazione per \vec{A} è data da:

$$\begin{aligned} \langle A_i(\vec{x}, t) A_j(\vec{y}, t) \rangle_0 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, d^3k' \, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} + \vec{k}'\cdot\vec{y})} \langle F_i(\vec{k}) F_j^*(\vec{k}') \rangle_0 = \\ &= \frac{\hbar}{2\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{\omega} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{y})} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) = \frac{\hbar}{2c\epsilon_0} \left(\frac{\delta_{ij}}{(\vec{x}-\vec{y})^2} - \frac{(x-y)_i (x-y)_j}{|\vec{x}-\vec{y}|^4} \right) \end{aligned}$$

che verifica $\nabla_i \langle A_i A_j \rangle = 0$.

**** Formalismo hamiltoniano per il campo e.m.**

Per approfondire la corrispondenza tra campo e.m. e O.A. ricordiamo che l'energia del campo e.m. è data da:

$$U = \frac{1}{2} \int \left(\varepsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \vec{B}^2 \right) d^3x \quad (21.4)$$

Nella nostra gauge si ha:

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \implies E_i(\vec{x}) = -\frac{\partial A_i}{\partial t}(\vec{x}) = -\dot{A}_i(\vec{x}) \quad (21.5)$$

cioè $-E_i(\vec{x})$ è il “momento coniugato” di $A_i(\vec{x})$.

Per il teorema di “Plancherel” si ha:

$$\int E^2 d^3x = \int \dot{A}^2(\vec{x}) d^3x = \int |\dot{F}^2(\vec{k})| d^3k \quad (21.6)$$

Inoltre:

$$\int B^2 d^3x = \int (\nabla \wedge \vec{A})^2 d^3x = \int \varepsilon_{ijl} \partial_j A_l \cdot \varepsilon_{imp} \partial_m A_p d^3x$$

dove è sottintesa la somma sugli indici ripetuti.

Usando $\varepsilon_{ijl}\varepsilon_{imp} = \delta_{jm}\delta_{lp} - \delta_{jp}\delta_{lm}$

si trova

$$\int B^2 d^3x = \int (\partial_j A_l)^2 d^3x - \int (\partial_j A_l \cdot \partial_l A_j) d^3x \quad (21.7)$$

Ora si ha:

$$\partial_j (A_l \partial_l A_j) = \partial_j A_l \cdot \partial_l A_j + A_l \partial_l \partial_j A_j \quad (21.8)$$

L'ultimo termine della (8) è zero nella gauge $\nabla \cdot \vec{A} \equiv \partial_j A_j = 0$, per cui l'integrando dell'ultimo termine nella (7) si riduce a una derivata totale e l'integrale è zero (poiché i campi si annullano all'infinito per configurazioni di energia totale finita).

D'altra parte la trasformata di Fourier di $\partial_j A_l$ è $ik_j F_l$, per cui

$$\int (\partial_j A_l)^2 d^3x = \int |k_j F_l(\vec{k})|^2 d^3k = \int k^2 |F|^2 d^3k$$

Pertanto, otteniamo infine:

$$U = \frac{1}{2} \int d^3k \{ \varepsilon_0 \dot{F}_i^*(\vec{k}) \cdot \dot{F}_i(\vec{k}) + \frac{1}{\mu_0} k^2 F_i^*(\vec{k}) \cdot F_i(\vec{k}) \} \quad (21.9)$$

che è la “somma” delle energie di “tanti” (∞) O.A. indipendenti.

Le eq. di Hamilton sono

$$\dot{q}_n = \frac{\partial H}{\partial p_n} \quad \dot{p}_n = -\frac{\partial H}{\partial q_n}$$

e identificando U con H , q_n con $\sqrt{\varepsilon_0} F_i(\vec{k})$ e p_n con $\sqrt{\varepsilon_0} \dot{F}_i(\vec{k})$ si trova $\forall \vec{k}$:

$$\begin{aligned} \dot{F}_i(\vec{k}) &= \dot{F}_i(k) \\ \ddot{F}_i(\vec{k}) &= -c^2 k^2 F_i(\vec{k}) \end{aligned}$$

che coincide con la (3) ed è l'eq. del moto di un O.A.

22. Autovalori del momento angolare: Formulazione algebrica

Consideriamo 3 operatori hermitiani che verificano

$$[L_a, L_b] = i\hbar\epsilon_{abc} L_c \quad (22.1)$$

e l'operatore

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (22.2)$$

che, in conseguenza delle (1) verifica:

$$[L^2, L_a] = 0 \quad \forall a \quad (22.3)$$

Dunque L^2 e una sua componente a scelta possono essere diagonalizzati simultaneamente. Posto:

$$\begin{cases} L^2\psi_{\lambda,m} = \lambda\hbar^2\psi_{\lambda,m} & \lambda \geq 0 \\ L_z\psi_{\lambda,m} = m\hbar\psi_{\lambda,m} & (2) \implies m^2 \leq \lambda \end{cases} \quad (22.4)$$

dobbiamo determinare i valori possibili per λ e m .

Introduciamo: $L_+ = L_x + iL_y$ e $L_- = L_x - iL_y = L_+^\dagger$, detti “operatori gradino”, che verificano l'algebra equivalente alla (22.1):

$$[L_z, L_+] = i\hbar L_y + \hbar L_x = \hbar L_+ \quad (22.5)$$

$$[L_z, L_-] = i\hbar L_y - \hbar L_x = -\hbar L_- \quad (22.6)$$

$$[L_+, L_-] = 2\hbar L_z \quad (22.7)$$

Allora si ha:

$$[L^2, L_+] = [L^2, L_-] = 0 \implies L^2 L_\pm \psi_{\lambda,m} = \lambda\hbar^2 (L_\pm \psi_{\lambda,m})$$

mentre:

$$\begin{aligned} L_z L_+ \psi_{\lambda, m} &= L_z (L_x + iL_y) \psi_{\lambda, m} = (L_x L_z + i\hbar L_y + iL_y L_z + \hbar L_x) \psi_{\lambda, m} = \\ &= (L_x + iL_y) (L_z + \hbar) \psi_{\lambda, m} = (m + 1) \hbar L_+ \psi_{\lambda, m} \end{aligned}$$

cioè:

$$L_z L_+ \psi_{\lambda, m} = (m + 1) \hbar L_+ \psi_{\lambda, m} \quad (22.8)$$

$$(22.8) \implies L_+ \psi_{\lambda, m} = \begin{cases} \psi_{\lambda, m+1} \\ 0 \end{cases} \quad (22.9)$$

Analogamente:

$$(22.6) \implies L_- \psi_{\lambda, m} = \begin{cases} \psi_{\lambda, m-1} \\ 0 \end{cases} \quad (22.10)$$

La scelta delle \nearrow delle (22.9) e (22.10) \implies se $m\hbar$ è autovalore di L_z anche $(m \pm 1)\hbar$ lo sono, a meno che:
 $L_+ \psi_{\lambda, m} = 0 \quad \text{o} \quad L_- \psi_{\lambda, m} = 0$

Quando possono verificarsi queste condizioni? Consideriamo:

$$\begin{aligned} \|L_+ \psi_{\lambda, m}\|^2 &= \langle L_+ \psi_{\lambda, m}, L_+ \psi_{\lambda, m} \rangle = \langle \psi_{\lambda, m}, L_- L_+ \psi_{\lambda, m} \rangle = \\ &= \langle \psi_{\lambda, m}, (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z) \psi_{\lambda, m} \rangle = (\lambda - m(m + 1)) \hbar^2 \langle \psi_{\lambda, m}, \psi_{\lambda, m} \rangle \end{aligned}$$

$$\implies L_+ \psi_{\lambda, m} = 0 \quad \text{se e solo se} \quad m(m + 1) = \lambda \quad (22.11)$$

Analogamente si trova:

$$L_- \psi_{\lambda, m} = 0 \quad \text{se e solo se} \quad m(m - 1) = \lambda \quad (22.12)$$

avendo fatto uso delle relazioni:

$$L_- L_+ = L_x^2 + L_y^2 + i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z \quad (22.13)$$

e

$$L_+L_- = L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z \quad (22.14)$$

Ora la (22.4) comporta che il valore di m non può aumentare o diminuire indefinitamente, per cui a partire da ogni m applicando k volte L_+ si deve arrivare a un valore massimo $m_+ = m + k$ tale che:

$$L_+\psi_{\lambda, m_+} = 0 \quad \implies \quad m_+(m_+ + 1) = \lambda \quad (22.15)$$

Analogamente, applicando p volte L_- si deve arrivare a un valore minimo $m_- = m - p$ tale che:

$$L_-\psi_{\lambda, m_-} = 0 \quad \implies \quad m_-(m_- - 1) = \lambda \quad (22.16)$$

Da queste relazioni si vede che l'azione degli operatori gradino non si interrompe mai finché il valore di m non diventa il massimo (minimo) possibile; dunque agendo con L_- su $\psi_{\lambda m_+}$ non si ottiene mai zero finché non si arriva a $\psi_{\lambda m_-}$ e viceversa agendo con L_+ su $\psi_{\lambda m_-}$ non si ottiene mai zero finché non si arriva a $\psi_{\lambda m_+}$.

Pertanto:

$$m_+ = m_- + n \quad n \text{ intero } \geq 0 \quad (22.17)$$

$$\text{Ora (22.13) e (22.14)} \implies m_- = \begin{cases} -m_+ \\ m_+ + 1 \end{cases} \quad (\text{da scartare})$$

Dunque: (??) $\implies 2m_+ = n$, cioè $m_+ = \frac{n}{2} \equiv l$

$$\lambda = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) = l(l + 1)$$

cioè:

$$-\frac{n}{2} \leq m \leq \frac{n}{2} \quad \implies \text{degenerazione : } n + 1 = 2l + 1$$

Gli operatori gradino sono estremamente utili per calcolare molte quantità. Ad es. per il valor medio di L_x in un autostato di L_z si ha:

$$\langle L_x \rangle_m = \frac{1}{2} \langle L_+ + L_- \rangle_m = 0$$

e lo stesso per L_y . Analogamente

$$\langle L_+^2 \rangle_m = 0 = \langle L_x^2 - L_y^2 + i(L_x L_y + L_y L_x) \rangle_m$$

$$\langle L_-^2 \rangle_m = 0 = \langle L_x^2 - L_y^2 - i(L_x L_y + L_y L_x) \rangle_m$$

da cui

$$\langle L_x^2 - L_y^2 \rangle_m = 0 \Rightarrow \langle L_x^2 \rangle_m = \langle L_y^2 \rangle_m$$

Pertanto in un autostato di L^2 e L_z , in cui $\langle L^2 \rangle_{lm} = \langle L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \rangle_{lm} =$

$l(l+1)\hbar^2$, si ha:

$$\langle L_x^2 \rangle_{lm} = \langle L_y^2 \rangle_{lm} = \hbar^2[l(l+1) - m^2]/2$$

Armoniche Sferiche

Le autofunzioni normalizzate del momento angolare orbitale nella rappresentazione delle coordinate sono note come *armoniche sferiche*. Esse verificano:

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \\ L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \end{cases}$$

e sono date da:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

Il fattore di normalizzazione è fissato in modo che:

$$\int d\Omega Y_l^{m'*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

dove $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ è l'elemento di angolo solido e $P_l^m(\cos\theta)$ sono le *funzioni associate di Legendre*.

Per $m = 0$ si hanno i *polinomi di Legendre*: $P_l(\cos\theta)$. Ponendo $x = \cos\theta \in [-1, 1]$, si usa la normalizzazione convenzionale: $P_l(1) = 1$.

I $P_l(x)$ costituiscono l'*ortogonalizzazione delle potenze nell'intervallo* $[-1, 1]$ e i primi di essi sono:

$$P_0(x) = 1 ; \quad P_1(x) = x ; \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) ; \quad \text{ecc.}$$

Si può dimostrare che (per $m > 0$):

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

In particolare: $P_l^l(\cos\theta) \sim (-1)^l (\sin\theta)^l$.

Del resto, dalla forma di l_x e l_y in coordinate sferiche si trova:

$$l_+ = l_x + il_y = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

Posto: $\psi_{l,l}(\theta, \varphi) = \chi(\theta) e^{il\varphi}$ si ha:

$$l_+ \psi_l = 0 = \hbar e^{i(l+1)\varphi} \left(\frac{d\chi}{d\theta} - l \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \chi \right)$$

cioè $\frac{d\chi}{d\theta} = l \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \chi \implies \ln \frac{\chi}{\chi_0} = \ln(\sin\theta)^l$

$$\implies \chi(\theta) = \chi_0 (\sin\theta)^l$$

cioè $Y_l^l(\theta, \varphi) = N_l (\sin\theta)^l e^{il\varphi}$

Analogamente si ha:

$$l_- = l_x - il_y = l_+^\dagger = -\hbar e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

da cui: $Y_l^{-l}(\theta, \varphi) = N_{-l}(\sin \theta)^l e^{-il\varphi}$

Per riflessione (parità) si ha:

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Incompatibilità dei valori semiinteri per il momento angolare orbitale

Se $l = 1/2$ fosse un valore ammissibile si avrebbe

$$\psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\theta, \varphi) = \sqrt{\sin \theta} e^{i\varphi/2}$$

da cui:

$$l_- \psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \hbar e^{-i\varphi/2} \left(\frac{\cos \theta}{2\sqrt{\sin \theta}} + \frac{1}{2} \frac{\cos \theta}{\sqrt{\sin \theta}} \right) = \frac{\hbar}{2} e^{-i\varphi/2} \cot \theta \cdot \sqrt{\sin \theta}$$

che **non** è proporzionale a $\psi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$ in quanto

$$\psi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) = \sqrt{\sin \theta} e^{-i\varphi/2}$$

Inoltre risulta:

$$l_-^2 \psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \sim e^{-i\frac{3}{2}\varphi} (\sin \theta)^{-3/2}$$

che non solo non è nulla, ma non è neppure di \mathcal{L}^2 rispetto alla misura $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. Pertanto valori semiinteri di l non sono accettabili.

Da un altro punto di vista, perché \vec{l} sia ben definito come operatore differenziale le funzioni su cui agisce devono essere a un sol valore: $\implies l$ intero.

23. Equivalenza di tutte le direzioni

Sapendo che un sistema si trova nell'autostato ψ_{lm_z} di \vec{l}^2 e della componente l_z , qual' è il risultato di una misura della componente di \vec{l} lungo un asse \hat{n} che forma con \hat{z} un angolo α ?

Siccome $l_n = \vec{l} \cdot \hat{n} = l_x(\hat{x} \cdot \hat{n}) + l_y(\hat{y} \cdot \hat{n}) + l_z(\hat{z} \cdot \hat{n})$ per il valor medio di l_n nello stato ψ_{lm_z} si ha:

$$\langle l_n \rangle_{l,m_z} = \langle \psi_{lm_z}, l_n \psi_{lm_z} \rangle = m_z \hbar \cos \alpha \quad (23.1)$$

avendo usato $\langle l_x \rangle_{m_z} = \langle l_y \rangle_{m_z} = 0$.

Dunque $\langle l_n \rangle$ varia con continuità con α , come la proiezione classica, e non è necessariamente un multiplo intero di \hbar . Ciò non significa però che il valore di l_n vari con continuità. Per l'equivalenza di tutte le direzioni (isotropia dello spazio) i valori che l_n può assumere sono quantizzati, e ogni misura di l_n può dare solo $m_n \hbar$ come risultato, con m_n intero compreso tra $-l$ e l .

Se il sistema si trova in un autostato di l_z (e quindi è certo il risultato di una misura di tale componente) il valore di l_n ($\hat{n} \neq \hat{z}$) **non è definito** (tranne che per $l = 0$), e viceversa.

Tutto ciò che possiamo conoscere è la **probabilità** (che dipende da α) di trovare m_n come risultato di una misura e si ha:

$$P(m_n; \alpha) = |c_{m_z m_n}(\alpha)|^2$$

dove le c sono i coefficienti dello sviluppo:

$$\psi_{lm_z} = \sum_{m_n=-l}^l c_{m_z m_n}(\alpha) \psi_{lm_n} \quad (23.1)$$

e sono dati da $c_{m_z m_n} = (\psi_{lm_n}, \psi_{lm_z})$.

Ad esempio, per $l = 1$ si hanno 3 autostati di l_z che, a meno di fattori di fase, sono:

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = N_{11} \sin \theta e^{\pm i\varphi} = N_{11} \frac{x \pm iy}{r} \quad (3a)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = N_{10} \cos \theta = N_{10} \frac{z}{r} \quad (3b)$$

Volendo studiare la probabilità dei risultati di una misura di l_x quando il sistema si trova nello stato $l = 1$, $m_z = 1$, si deve sviluppare Y_1^1 in autostati di l_x . Per trovare i tre autostati di l_x (per $l = 1$) basta considerare gli assi opportunamente permutati, così da scegliere come asse polare l'asse x . Si ha allora

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_1^{\pm 1}(\theta', \varphi') &= N_{11} \frac{x' \pm iy'}{r} \\ \tilde{Y}_1^0(\theta', \varphi') &= N_{10} \frac{z'}{r} \end{aligned}$$

dove θ', φ' sono gli angoli polari nel nuovo riferimento. Da cui:

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = N_{11} \frac{z' + ix'}{r} = \frac{N_{11}}{N_{10}} \tilde{Y}_1^0 + \frac{i}{2} (\tilde{Y}_1^1 + \tilde{Y}_1^{-1})$$

Pertanto, nello stato caratterizzato da $l = 1$ e $m_z = 1$, la probabilità di osservare $l_x = \hbar$ è $P(m_x = +1) = |c_{11}|^2 = \frac{1}{4}$, quella di osservare $l_x = -\hbar$ è $P(-1) = |c_{1-1}|^2 = \frac{1}{4}$ e quindi quella di osservare $l_x = 0$ è $P(0) = \frac{1}{2}$.

24. Momenti angolari e rotazioni

Consideriamo la rotazione di un vettore \vec{r} mentre gli assi restano fissi. Per una rotazione di un angolo η attorno a z il vettore trasformato di \vec{r} è dato da:

$$\vec{r}' = R_z(\eta) \cdot \vec{r}$$

dove la matrice $R_z(\eta)$ è:

$$R_z(\eta) = \begin{pmatrix} \cos \eta & -\sin \eta & 0 \\ \sin \eta & \cos \eta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1a)$$

Analogamente

$$R_x(\eta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \eta & -\sin \eta \\ 0 & \sin \eta & \cos \eta \end{pmatrix} \quad ; \quad R_y(\eta) = \begin{pmatrix} \cos \eta & 0 & \sin \eta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \eta & 0 & \cos \eta \end{pmatrix}$$

come si ottiene subito per permutazione ciclica degli indici (x, y, z) .

Dato che le rotazioni conservano la lunghezza dei vettori, in D=3 dimensioni a ogni rotazione corrisponde una matrice ortogonale 3×3 . È importante notare che rotazioni attorno ad assi diversi **non commutano** tra loro, cioè l'ordine è importante. Ad esempio per η infinitesimo si ha:

$$R_x(\eta)R_y(\eta) - R_y(\eta)R_x(\eta) = R_z(\eta^2) - \mathbf{1} \quad (24.2)$$

trascurando i termini di ordine superiore a η^2

In generale, per una rotazione *infinitesima* di η attorno all'asse \hat{n} il trasformato di \vec{r} è

$$\vec{r}' = R_n(\eta) \vec{r} \simeq \vec{r} - \eta \hat{n} \wedge \vec{r} = (\mathbf{1} + \eta I_n) \vec{r} \quad (24.3)$$

che definisce la matrice 3×3 I_n . In particolare, le matrici I_i relative a rotazioni attorno agli assi coordinati sono date da $(I_i)_{jk} = \varepsilon_{jik}$.

Ora, ogni *rotazione finita* può essere vista come successione di ∞ rotazioni infinitesime attorno allo stesso asse, per cui:

$$R_n(\eta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbf{1} + \frac{\eta}{N} I_n \right)^N = \exp(\eta I_n) \quad (24.4)$$

Le grandezze $I_i = \left. \frac{dR_i}{d\eta} \right|_{\eta=0}$ sono dette *generatori infinitesimi delle rotazioni*

e $R_i^\dagger R_i = \mathbf{1} \implies I_i^\dagger = -I_i \quad \forall i$

Inoltre dalla relazione di commutazione (2) per η infinitesimo, sviluppando $R_n(\eta)$ al second'ordine segue:

$$R_n(\eta) = 1 + \eta I_n + \frac{\eta^2}{2} I_n^2 \implies [I_x, I_y] = I_z \quad (24.5)$$

Vediamo dunque che

1. Rotazioni attorno ad assi diversi *non* commutano.
2. I commutatori tra i generatori infinitesimi delle rotazioni sono analoghi a quelli tra le componenti del(l' operatore associato al) momento angolare.

Questa analogia *non* è casuale, ma corrisponde al fatto che:

una rotazione nello spazio fisico induce una trasformazione nello spazio di Hilbert degli stati di un sistema, e i generatori infinitesimi di tale trasformazione sono proporzionali agli operatori di momento angolare.

Infatti, **se** gli stati del sistema sono descritti da **funzioni d'onda scalari per rotazioni**, il sistema ruotato di un angolo η attorno a \hat{z} sarà descritto

da una funzione d'onda $\tilde{\psi}(r, \theta, \varphi)$ che nel punto $P' = R_z(\eta)P$ trasformato di P ha lo stesso valore che la $\psi(r, \theta, \varphi)$, che descrive il sistema *prima* della rotazione, ha nel punto P .

Dunque la rotazione $R_z(\eta)$ induce una trasformazione tra gli stati del sistema descritta da un operatore $\mathcal{D}(R_z(\eta))$ tale che:

$$\tilde{\psi}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{D}(R_z(\eta))\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi - \eta)$$

Per η infinitesimo si ha:

$$\psi(r, \theta, \varphi - \eta) \simeq \psi(r, \theta, \varphi) - \eta \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi = \left(\mathbf{1} - \frac{i\eta}{\hbar} \hat{l}_z \right) \psi(r, \theta, \varphi) \quad (24.6)$$

Confrontando con la (3) si vede che si ha la corrispondenza:

$$I_z \longrightarrow -\frac{i}{\hbar} \hat{l}_z \quad (24.7)$$

per cui alla relazione di commutazione (5) corrisponde:

$$[I_x, I_y] = I_z \implies [\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z \quad (24.8)$$

Pertanto la non commutatività delle componenti del momento angolare riflette il fatto che tali operatori generano rotazioni attorno ad assi diversi e queste non commutano tra loro.

Con lo stesso ragionamento di prima, per una *rotazione finita*, vista come successione di ∞ rotazioni infinitesime attorno allo stesso asse, si ha:

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \varphi - \eta) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbf{1} - \frac{\eta}{N} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^N \psi(r, \theta, \varphi) = \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \frac{\eta}{N} \hat{l}_z \right)^N \psi(r, \theta, \varphi) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \eta \hat{l}_z \right) \psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (24.9)$$

per cui:

$$\mathcal{D}(R_z(\eta)) = \exp \left\{ -i\eta \hat{l}_z / \hbar \right\} \quad (24.10)$$

e analogamente per le altre direzioni.

In generale, date delle coordinate generalizzate $\{q_i\}$, a una “traslazione” $q_i \rightarrow q_i + a$ corrisponde nello spazio di Hilbert degli stati del sistema una trasformazione il cui generatore infinitesimo è $(i/\hbar)\hat{p}_i$, dove \hat{p}_i è l’operatore associato al momento coniugato di q_i .

Dati due sistemi di coordinate $\{q_i\}$ e $\{q'_i\}$, se “traslazioni” relative a coordinate diverse ($q_i \rightarrow q_i + a$ e $q'_j \rightarrow q'_j + b$) commutano (come ad esempio le traslazioni delle coordinate cartesiane ortogonali) i corrispondenti momenti coniugati commutano tra loro. Se invece le trasformazioni delle coordinate non commutano (ad esempio le rotazioni) i corrispondenti momenti coniugati non commutano tra loro.

Generatori delle trasformazioni in meccanica classica

Anche nella formulazione hamiltoniana della meccanica classica è utile introdurre i concetti di trasformazione nello spazio delle fasi (che è il corrispondente classico dello spazio degli stati in M.Q.) e di generatore di tale trasformazione. Ricordiamo che una trasformazione $q \rightarrow Q = Q(q, p)$; $p \rightarrow P = P(q, p)$ è detta *canonica* se conserva le parentesi di Poisson $\{q_i, q_j\} = 0, \{p_i, p_j\} = 0, \{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$. Si può dimostrare che la più generale trasformazione canonica infinitesima può essere scritta nella forma

$$Q_i = q_i + \varepsilon\{q_i, F\} \quad ; \quad P_i = p_i + \varepsilon\{p_i, F\}$$

dove la funzione $F(q, p)$ viene detta **generatore** della trasformazione.

Si vede che la Hamiltoniana del sistema genera le traslazioni temporali. Infatti:

$$\begin{aligned} q_i(t) \rightarrow Q_i(t) &= q_i + \varepsilon\{q_i, H\} = q_i + \varepsilon\dot{q}_i = q_i(t + \varepsilon) \\ p_i(t) \rightarrow P_i(t) &= p_i + \varepsilon\{p_i, H\} = p_i + \varepsilon\dot{p}_i = p_i(t + \varepsilon) \end{aligned}$$

Analogamente il momento lineare genera le traslazioni spaziali. Infatti:

$$Q_i = q_i + \varepsilon_j \{q_i, p_j\} = q_i + \varepsilon_i$$

$$P_i = p_i + \varepsilon_j \{p_i, p_j\} = p_i$$

mentre la componente lungo un asse del momento angolare genera le rotazioni attorno a quell'asse.

Una variabile dinamica $A(q,p)$ è invariante sotto la trasformazione canonica infinitesima generata da $F(q,p)$ se e solo se $\{A, F\} = 0$

25. Lo Spin

Non è però detto che per descrivere lo stato di un sistema fisico sia sufficiente una sola funzione d'onda. Ad esempio, lo stato del campo elettrico è descritto da un campo vettoriale $\vec{E}(x, y, z)$, cioè da 3 funzioni del punto che si trasformano tra loro per rotazioni. In altre parole, in seguito a una rotazione $R_z(\eta)$ del sistema le componenti del nuovo campo elettrico non sono date da $\tilde{E}_i(r, \theta, \varphi) = E_i(r, \theta, \varphi - \eta)$ ma da

$$\tilde{E}_x(r, \theta, \varphi) = \cos \eta E_x(r, \theta, \varphi - \eta) - \sin \eta E_y(r, \theta, \varphi - \eta)$$

e così via.

Analogamente, risulta che l'elettrone, il protone, il neutrone e altre particelle hanno un momento angolare intrinseco, detto "spin", la cui componente lungo una direzione arbitraria può assumere solo i valori $\frac{\hbar}{2}$ o $-\frac{\hbar}{2}$. Lo spin di una particella è un grado di libertà addizionale rispetto a quelli spaziali. Dal punto di vista quantistico ciò significa che gli operatori relativi ai gradi di libertà spaziali (q e p) commutano con quelli, \vec{s} , relativi allo spin:

$$[\vec{q}, \vec{s}] = 0, \quad [\vec{p}, \vec{s}] = 0, \quad \text{ecc...}$$

Dunque per descrivere completamente lo stato di un elettrone occorre assegnare in ogni punto dello spazio **due** ampiezze di probabilità, che possiamo indicare con $\psi_-(x, y, z)$ e $\psi_+(x, y, z)$. Cioè, l'elettrone ha probabilità $|\psi_-(x, y, z)|^2$ di trovarsi nel punto (x, y, z) con componente dello spin $-\hbar/2$ lungo una direzione prescelta e probabilità $|\psi_+(x, y, z)|^2$ di trovarsi nello stesso punto (x, y, z) ma con componente dello spin $+\hbar/2$.

Le due ampiezze si trasformano tra di loro per rotazioni. Cioè, in seguito a una rotazione $R_z(\eta)$ non si ha $\tilde{\psi}_-(r, \theta, \varphi) = \psi_-(r, \theta, \varphi - \eta)$, ma:

$$\begin{cases} \tilde{\psi}_-(r, \theta, \varphi) = a_{11}\psi_-(r, \theta, \varphi - \eta) + a_{12}\psi_+(r, \theta, \varphi - \eta) \\ \tilde{\psi}_+(r, \theta, \varphi) = a_{21}\psi_-(r, \theta, \varphi - \eta) + a_{22}\psi_+(r, \theta, \varphi - \eta) \end{cases}$$

Per la conservazione della probabilità la matrice a_{ij} deve essere unitaria. Infatti, usando il formalismo alla Dirac e limitandoci alla parte di spin dello stato, in seguito a una rotazione $R_z(\eta)$ si ha:

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = M(R_z(\eta))|\psi\rangle$$

per cui

$$\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\psi|M^\dagger M|\psi\rangle \Rightarrow M^\dagger M = 1$$

Lo spazio degli stati è dunque il prodotto diretto $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2 \otimes \mathcal{S}$, dove \mathcal{S} è uno spazio vettoriale a due dimensioni. Il prodotto scalare in \mathcal{H} è definito come:

$$\langle\psi|\chi\rangle = \int (\psi_1^*(\vec{x})\chi_1(\vec{x}) + \psi_2^*(\vec{x})\chi_2(\vec{x})) d^3x$$

Per una rotazione $\mathcal{R}_n(\eta)$ nello spazio fisico, lo stato $\psi \in \mathcal{H}$ si trasforma in

$$\tilde{\psi} = \mathcal{D}(\mathcal{R}_n(\eta)) \psi = e^{-\frac{i}{\hbar}\eta J_n} \psi$$

dove J_n è la componente del momento angolare totale del sistema. Questo è la somma del momento angolare orbitale, \vec{l} che opera nello spazio \mathcal{L}^2 , e del momento angolare intrinseco (detto “spin” dal verbo inglese che significa “ruotare su se stessi”), \vec{s} , che opera nello spazio \mathcal{S} a due dimensioni:

$$\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$$

o meglio $\vec{J} = \vec{l} \otimes 1 + 1 \otimes \vec{s}$, perchè \vec{l} e \vec{s} agiscono su spazi diversi.

Questi operatori verificano le regole di commutazione tipiche dei momenti angolari:

$$[J_a, J_b] = i\hbar\varepsilon_{abc} J_c \quad , \quad [l_a, l_b] = i\hbar\varepsilon_{abc} l_c \quad , \quad [s_a, s_b] = i\hbar\varepsilon_{abc} s_c$$

e inoltre $[l_a, s_b] = 0$. Dunque gli autovalori di l^2 e l_a sono $l(l+1)\hbar^2$ e $m\hbar$ con l ed m interi, mentre quelli di s^2 e di s_a sono $s(s+1)\hbar^2$ e $\mu\hbar$ con $s = 1/2$ e $\mu = \pm 1/2$.

Le due ampiezze di probabilità che occorre specificare per individuare lo stato di un elettrone corrispondono ai due possibili valori di una componente (arbitraria) dello spin, $s_n = \pm\hbar/2$. Invece, la "grandezza" dello spin dell'elettrone è sempre $s(s+1)\hbar^2 = 3\hbar^2/4$ essendo $s = 1/2$.

Occorre tener presente che, essendo i valori di s_n semiinteri, lo spin non può essere considerato come il momento angolare orbitale dovuto alla rotazione di una particella estesa su se stessa, anche se spesso è conveniente considerarlo tale sul piano intuitivo. Inoltre, in tal caso dovrebbe essere possibile modificarne la grandezza mentre questa è fissa ed è possibile solo variarne l'orientazione. Dunque lo spin va considerato come una grandezza intrinseca che occorre assegnare per specificare lo stato di un elettrone. Un sistema che abbia due componenti che si trasformano tra loro per rotazioni come ψ_+ e ψ_- viene detto "spinore".

Fissiamo la fase relativa in modo che $\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ rappresentino i due stati dello spazio \mathcal{S} corrispondenti a spin "in su" e a spin "in giù" lungo la direzione z , cioè gli autostati di s_z :

$$s_z\chi_+ = \frac{\hbar}{2}\chi_+ \quad , \quad s_z\chi_- = -\frac{\hbar}{2}\chi_-$$

Ogni stato del sistema può scriversi come:

$$\psi = \psi_+(x, y, z) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_-(x, y, z) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z) \\ \psi_-(x, y, z) \end{pmatrix}$$

In questa base l'operatore s_z è rappresentato dalla matrice

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$$

Siccome $s_+\chi_+ = 0$ mentre $s_+\chi_- = \chi_+$, con la scelta della fase fatta si ha chiaramente:

$$s_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad s_- = s_+^\dagger = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Essendo $s_x = (s_+ + s_-)/2$ e $s_y = -i(s_+ - s_-)/2$ si ottiene;

$$s_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x \quad ; \quad s_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

Le tre matrici σ_x , σ_y e σ_z , dette matrici di Pauli, verificano:

$$[\sigma_a, \sigma_b] = 2i\varepsilon_{abc} \sigma_c$$

e $\sigma_i^2 = 1$, $\sigma_a \sigma_b + \sigma_b \sigma_a = 0$ per $a \neq b$

Queste ultime due relazioni sono equivalenti alla regola di anticommutazione

$$\sigma_a \sigma_b + \sigma_b \sigma_a \equiv \{\sigma_a, \sigma_b\} = 2\delta_{ab}$$

Tutte queste proprietà si riassumono nell'algebra di Clifford:

$$\sigma_a \sigma_b = \delta_{ab} \cdot \mathbf{1} + i\varepsilon_{abc} \sigma_c$$

Le tre matrici di Pauli formano un insieme completo tra le matrici 2×2 a traccia nulla, e insieme alla matrice identità formano un insieme completo tra tutte le matrici 2×2 .

Una importante proprietà dei sistemi a spin $1/2$ segue dal loro comportamento sotto rotazioni di 2π . Scegliendo, al solito, l'asse z come asse di rotazione il vettore di stato si trasforma in

$$\tilde{\psi} = \mathcal{D}(\mathcal{R}_z(2\pi)) \psi = e^{-\frac{i}{\hbar} 2\pi J_z} \psi = e^{-\frac{i}{\hbar} 2\pi(l_z + s_z)} \psi$$

La parte orbitale è descritta da funzioni a un sol valore che quindi restano invariate dopo una rotazione di 2π . Per la parte di spin si ha invece:

$$e^{-i2\pi s_z/\hbar} \chi_{\pm} = -\chi_{\pm}$$

perchè $s_z \chi_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \chi_{\pm}$. Dunque, dopo una rotazione di 2π , quando sembra che non sia cambiato nulla, il vettore di stato di un sistema a spin $1/2$ cambia di segno. Questa importante proprietà dei sistemi a spin $1/2$ è suscettibile di verifica sperimentale. Naturalmente, cambiando segno a tutti i vettori di stato non si ha alcun effetto osservabile. L'effetto del cambiamento di segno negli stati di spin $1/2$ conseguente a rotazioni di 2π è stato pertanto osservato facendo interferire uno stato ruotato con uno non ruotato.

Dinamica delle particelle a spin 1/2: equazione di Pauli

Pauli propose che l'equazione di evoluzione temporale per gli stati di una particella a spin $1/2$ si ottenga sostituendo $(\vec{\pi} \cdot \vec{\sigma})$ al posto di $\vec{\pi}$ nella parte cinetica dell'hamiltoniana, dove $\vec{\pi}$ è il momento cinetico della particella. Si ottiene così l'equazione:

$$i\hbar\partial_t\psi = \frac{1}{2m}(\vec{\pi} \cdot \vec{\sigma})^2\psi + V(r) \cdot \mathbf{1}\psi$$

dove ψ è uno spinore e $\mathbf{1}$ è l'identità nello spazio dello spin. In termini delle due componenti ψ_+ e ψ_- si ha:

$$i\hbar\partial_t \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z; t) \\ \psi_-(x, y, z; t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2m}(\vec{\pi} \cdot \vec{\sigma})^2 \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z; t) \\ \psi_-(x, y, z; t) \end{pmatrix} + V(r) \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z; t) \\ \psi_-(x, y, z; t) \end{pmatrix}$$

Nel caso di interazione solo con un potenziale scalare, il momento cinetico coincide col momento coniugato e per le proprietà dell'algebra di Clifford si ha:

$$(\vec{p} \cdot \vec{\sigma})^2 = p_i\sigma_i p_j\sigma_j = p_i p_j \sigma_i \sigma_j = p_i p_j (\delta_{ij} \cdot \mathbf{1} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k) = p^2 \cdot \mathbf{1}$$

dato che il prodotto $p_i p_j$ è simmetrico negli indici.

Dunque, in questo caso l'equazione di Pauli coincide con l'equazione di Schrödinger separatamente per ciascuna componente di ψ e l'evoluzione è indipendente dallo spin; cioè lo stato di spin non è modificato per interazione con un potenziale scalare. Invece, in presenza di un campo magnetico si ha $\vec{\pi} = \vec{p} - e\vec{A}$ e l'equazione di Pauli diventa:

$$i\hbar\partial_t\psi = \frac{1}{2m}((\vec{p} - e\vec{A}) \cdot \vec{\sigma})^2\psi + V(r) \cdot \mathbf{1}\psi$$

Ora:

$$\begin{aligned} ((\vec{p} - e\vec{A}) \cdot \vec{\sigma})^2 &= p_i p_j \sigma_i \sigma_j + e^2 A_i A_j \sigma_i \sigma_j - e(p_i A_j + A_i p_j) \sigma_i \sigma_j = \\ &= (\vec{p} - e\vec{A})^2 - ie\varepsilon_{ijk}(p_i A_j - A_j p_i) \sigma_k = \\ &= (\vec{p} - e\vec{A})^2 - ie\varepsilon_{ijk}(-i\hbar\partial_i A_j) \sigma_k = \\ &= (\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

Si vede che una particella carica con spin anche da ferma (ossia per $\vec{\pi} = \vec{p} - e\vec{A} = 0$) ha necessariamente un accoppiamento al campo magnetico, cioè ha un momento magnetico $\vec{\mu} = \frac{e}{m}\vec{s}$.

Una particella classica di carica e e massa m con momento angolare orbitale \vec{l} ha un momento magnetico $\vec{\mu} = \frac{e}{2m}\vec{l}$. Dunque al momento angolare di spin è associato un momento magnetico doppio di quello che sarebbe associato a un momento angolare orbitale.

Per l'elettrone, la quantità $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \times 10^{-24}$ joule/tesla è nota come **magnetone di Bohr**. La teoria prevede quindi che l'elettrone abbia un momento magnetico intrinseco $\mu = g_e \mu_B$ con fattore giromagnetico $g_e = 2$. Sperimentalmente risulta $g_e^{exp} = 2 \times 1,0011596522(\pm 4)$

La discrepanza è attribuita all'interazione dell'elettrone con le fluttuazioni del vuoto del campo e.m.. Tenendo conto di questi effetti la teoria prevede

$g_e^{teo} = 2 \times 1,0011596524(\pm 6)$. Sembra proprio che non sia del tutto fuori strada!

26. **Lo spin e il gruppo $SU(2)$

Il fatto che uno stato di spin $1/2$ cambi segno in seguito a una rotazione di 2π può sembrare sorprendente in quanto tale trasformazione equivale all'identità e quindi ci si dovrebbe aspettare che non ci siano cambiamenti nello stato. Ma, mentre in fisica classica si suppone di poter descrivere lo stato di un sistema direttamente in termini di grandezze osservabili (o di grandezze da cui gli osservabili si ottengono con operazioni lineari, come $\vec{B} = \nabla \wedge \vec{A}$), nella descrizione quantistica lo stato fisico del sistema è rappresentato da un vettore di uno spazio di Hilbert che non è univocamente definito ma è individuato a meno di un fattore di fase. Il vettore di stato non è, però, osservabile, mentre le grandezze osservabili (quali le probabilità, che sono moduli quadri di prodotti scalari) dipendono da bilineari nel vettore di stato e quindi non risentono degli arbitrari fattori di fase. Dunque, mentre per una grandezza osservabile si deve richiedere che il suo valore non cambi in seguito a una rotazione di 2π , ciò non è necessariamente vero per il vettore di stato che può variare per un fattore di fase.

Una richiesta naturale è invece che sotto un gruppo continuo di trasformazioni il vettore di stato vari con continuità al variare della trasformazione. Si consideri pertanto nello spazio dei parametri del gruppo una curva chiusa $\gamma(\tau)$, cioè una successione di trasformazioni $T(\tau)$, parametrizzate da τ , che partono dall'identità per $\tau = 0$ ($T(0) = 1$) e tornano all'identità per $\tau = 1$ ($T(1) = 1$). Queste trasformazioni nello spazio fisico inducono delle trasformazioni nello spazio degli stati:

$$T(\tau) \Rightarrow |\psi\rangle \rightarrow |\psi(\tau)\rangle = \mathcal{D}(\tau)|\psi\rangle$$

Alla trasformazione identica associamo l'operatore identità nello spazio degli stati, dunque $\mathcal{D}(0) = 1$; deve necessariamente aversi anche $\mathcal{D}(1) = 1$?

Se la curva $\gamma(\tau)$ è contraibile deve essere $\mathcal{D}(1) = 1$ perchè la trasformazione iniziale e quella finale possono essere portate a coincidere con continuità. Viceversa se $\gamma(\tau)$ **non** è contraibile si può anche avere $\mathcal{D}(1) = e^{i\alpha} \cdot 1$, cioè $|\psi(1)\rangle = e^{i\alpha}|\psi\rangle$.

Pertanto, se lo spazio dei parametri di un gruppo continuo di trasformazioni è semplicemente connesso (cioè ogni curva chiusa in esso è contraibile) la rappresentazione unitaria indotta nello spazio degli stati deve verificare $\mathcal{D}(1) = 1$, mentre ciò non è necessario se il gruppo non è semplicemente connesso.

In altre parole, se il gruppo non è semplicemente connesso a ogni elemento del gruppo possono corrispondere più operatori nello spazio degli stati; si dice allora che la rappresentazione non è *fedele* ma *proiettiva*.

Per chiarire meglio questo importante punto ricordiamo anzitutto che un insieme \mathcal{G} di elementi $\{g\}$ forma *gruppo* se esso ha le seguenti proprietà:

- E' definito un *prodotto* che a ogni coppia di elementi del gruppo ne associa un terzo: $\forall g_1, g_2 \in \mathcal{G} \quad g_1 \cdot g_2 = g_3 \in \mathcal{G}$
- Tale prodotto è associativo: $g_1 \cdot (g_2 \cdot g_3) = (g_1 \cdot g_2) \cdot g_3$;
- Esiste un elemento *identità* e tale che $eg = g = ge \quad \forall g \in \mathcal{G}$;
- $\forall g \in \mathcal{G}$ esiste l'inverso g^{-1} tale che $g g^{-1} = e$.

Notiamo che in generale il prodotto non è commutativo, cioè $g_1 \cdot g_2 \neq g_2 \cdot g_1$. I parametri di un gruppo sono le variabili indipendenti che identificano gli elementi del gruppo stesso.

Ora, a ogni rotazione è associata una matrice ortogonale 3×3 , cioè tale che $R R^T = 1 = R^T R$; viceversa si può vedere che a ogni matrice ortogonale 3×3 unimodulare ($\det R = 1$) è associata una rotazione. L'insieme delle

rotazioni forma gruppo nel senso che a una successione di due rotazioni è associata la matrice prodotto delle rispettive matrici. Alla rotazione nulla è associata la matrice identità e alla rotazione inversa la matrice inversa. Il gruppo delle matrici 3×3 ortogonali unimodulari, isomorfo alle rotazioni in uno spazio a tre dimensioni, è indicato come $SO(3)$.¹

Una matrice 3×3 ha 9 elementi. Poichè la condizione di ortogonalità $R R^T = 1 = R^T R$ fornisce 6 relazioni indipendenti, si vede che occorrono 3 parametri per individuare R. Pertanto una rotazione è identificata da 3 parametri. Infatti la si può identificare mediante gli angoli di Eulero oppure mediante un segmento che ha come direzione quella del versore, \hat{n} , dell'asse di rotazione e la cui lunghezza corrisponde all'angolo di rotazione. Ora una rotazione di φ attorno a \hat{n} è identica a una di $2\pi - \varphi$ attorno a $-\hat{n}$. Pertanto le rotazioni sono in corrispondenza biunivoca con i punti di una sfera piena di raggio π purchè i punti diametralmente opposti sulla superficie (rotazione di π attorno a \hat{n} e π attorno a $-\hat{n}$) vengano identificati. Questa varietà è dunque lo spazio dei parametri di $SO(3)$, e a causa della identificazione dei punti diametralmente opposti risulta topologicamente non banale.

Si può vedere che il gruppo delle rotazioni $SO(3)$ non è semplicemente ma doppiamente connesso, cioè le curve chiuse nello spazio dei parametri o sono contraibili o il loro doppio è comunque contraibile. Quindi a una rotazione di 2π non deve necessariamente corrispondere l'operatore identità, mentre ciò deve accadere per una di 4π : $\mathcal{D}(4\pi) = 1$. Ma essendo $\mathcal{D}(4\pi) = (\mathcal{D}(2\pi))^2$ si vede che $\mathcal{D}(2\pi) = \pm 1$. Siccome $\mathcal{D}_n(\alpha) = \exp\{-i\alpha j_n/\hbar\}$ si trova che in meccanica quantistica sono possibili valori sia interi che semiinteri per le componenti del momento angolare intrinseco.

Il più piccolo gruppo semplicemente connesso che contiene un gruppo \mathcal{G}

¹Notiamo che $RR^T = 1 \Rightarrow \det R = \pm 1$. Le matrici con $\det R = -1$ corrispondono a una rotazione e una riflessione.

si chiama **gruppo di ricoprimento** di \mathcal{G} . Si può dimostrare che il gruppo di ricoprimento di $SO(3)$ è isomorfo al gruppo delle matrici 2×2 unitarie unimodulari, noto come $SU(2)$, che si vede facilmente che ha tre parametri indipendenti (e quindi tre generatori) come $SO(3)$. Infatti ogni matrice $M \in SU(2)$ può essere scritta usando quattro parametri reali (a_0 e \vec{a}) come $M = a_0 \cdot 1 + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}$ e la condizione di determinante unitario impone $a_0^2 + \vec{a}^2 = 1$. Dunque lo spazio dei parametri è la sfera S^3 che è una varietà semplicemente connessa. Pertanto gli stati di una particella con spin devono costituire delle rappresentazioni fedeli di $SU(2)$.

È chiaro che trasformazioni vicine all'identità non permettono di distinguere se un gruppo è o non è semplicemente connesso. Pertanto l'algebra dei generatori risulta la stessa per un gruppo e per il suo gruppo di ricoprimento. In particolare l'algebra dei generatori delle rotazioni ($SO(3)$) è la stessa di quella dei generatori di $SU(2)$. Per questo motivo dalle sole considerazioni algebriche per gli autovalori di l_i si trovano valori tanto interi che semiinteri.

27. ADDIZIONE DEI MOMENTI ANGOLARI

Consideriamo un sistema composto da N parti, ognuna con momento angolare \vec{j}_i . Il momento angolare totale è dato da

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i$$

Secondo la descrizione quantistica ai singoli momenti corrispondono degli operatori che verificano:

$$[j_{ia}, j_{ib}] = i\hbar \varepsilon_{abc} j_{ic} \quad (27.1)$$

mentre operatori corrispondenti a momenti angolari distinti commutano tra loro:

$$[j_{ia}, j_{kb}] = 0 \quad \text{per } i \neq k \quad (27.2)$$

Ne segue che anche gli operatori associati alle componenti del momento angolare totale verificano l'algebra:

$$[J_a, J_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} J_c$$

Pertanto gli autovalori di \vec{J}^2 sono della forma $J(J+1)\hbar^2$, con J intero o semiintero, mentre quelli delle sue componenti sono $M\hbar$ con $-J \leq M \leq J$.

Consideriamo il caso della somma di due momenti angolari e poniamoci la seguente domanda: "Se \vec{j}_1^2 e \vec{j}_2^2 hanno ben definiti valori, che valori può assumere \vec{J}^2 , dove $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$?"

Notiamo che, siccome \vec{j}_1 e \vec{j}_2 operano su spazi distinti, sarebbe più corretto scrivere $\vec{J} = \vec{j}_1 \otimes 1_2 + 1_1 \otimes \vec{j}_2$, ma tutte le volte che non c'è ambiguità useremo la notazione più "leggera" $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$.

Secondo i principi della meccanica quantistica occorre stabilire quali grandezze sono "compatibili", cioè possono essere misurate simultaneamente. In base

alle relazioni di commutazione (1) e (2) si trova subito che:

$$[\vec{J}^2, \vec{j}_i^2] = 0 \quad [\vec{j}_i^2, j_{kz}] = 0$$

$$[J_z, j_{1z}] = 0 = [J_z, j_{2z}]$$

ma si ha: $[\vec{J}^2, j_{iz}] \neq 0$. Ad es. $[\vec{J}^2, j_{1z}] = 2i\hbar\varepsilon_{azb}j_{1b}j_{2a} = 2i\hbar(j_{1x}j_{2y} - j_{1y}j_{2x})$. Del resto, usando $\vec{J}^2 = \vec{j}_1^2 + \vec{j}_2^2 + 2\vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 = \vec{j}_1^2 + \vec{j}_2^2 + 2j_{1z}j_{2z} + j_{1+}j_{2-} + j_{1-}j_{2+}$, è chiaro che \vec{J}^2 ha elementi di matrice non nulli tra stati con valori di m_{iz} diversi.

Pertanto, come insieme massimale di osservabili compatibili si possono scegliere $\vec{j}_1^2, j_{1z}, \vec{j}_2^2, j_{2z}$ oppure $\vec{j}_1^2, \vec{j}_2^2, \vec{J}^2, J_z$. Cioè, o si sceglie la base $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ definita da:

$$\vec{j}_i^2|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = j_i(j_i + 1)\hbar^2|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$$

$$j_{iz}|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = m_i\hbar|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (i = 1, 2)$$

oppure la base $\{|j_1, j_2; J, M\rangle \equiv |JM\rangle\}$ definita da:

$$\vec{j}_i^2|j_1, j_2; J, M\rangle = j_i(j_i + 1)\hbar^2|j_1, j_2; J, M\rangle$$

$$\vec{J}^2|JM\rangle = J(J + 1)\hbar^2|JM\rangle \quad ; \quad J_z|JM\rangle = M\hbar|JM\rangle$$

Chiaramente, in ogni sottospazio caratterizzato dai valori j_1 e j_2 , il numero di stati indipendenti deve essere lo stesso nelle due basi.

Assegnati j_1 e j_2 , quali valori possono assumere J ed M ?

Per M è facile, poichè

$$J_z = j_{1z} + j_{2z} \quad \Rightarrow \quad M_{min} \leq M \leq M_{max}$$

dove $M_{min} = -j_1 - j_2$; $M_{max} = j_1 + j_2$ cioè:

$$-j_1 - j_2 \leq M \leq j_1 + j_2$$

Poichè $M \leq J$, fissato $M = M_{max}$ si vede che J ha almeno il valore $J = j_1 + j_2$. Valori maggiori di J non sono possibili in quanto comporterebbero la presenza di stati con $M > M_{max} = j_1 + j_2$. Infatti, se nel sottospazio considerato esistesse uno stato $|J, M = j_1 + j_2\rangle$ con $J > j_1 + j_2$ agendo con J_+ otterremmo uno stato non nullo $|J, M = j_1 + j_2 + 1\rangle$ che non può esistere. Quindi per J si trova il valore massimo

$$J_{max} = j_1 + j_2 \quad (27.3)$$

Dunque ai valori J_{max} e M_{max} corrisponde un unico stato dell'altra base:

$$|J_{max}, M_{max}\rangle = |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle \quad (27.4)$$

Del resto, usando il fatto che $j_{i,+}|j_1, j_1; j_2, j_2\rangle = 0$ si vede subito che tale stato è anche autostato di \vec{J}^2 e J_z .

Poniamo ora $M = M_{max} - 1$. Nella base $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ a questo valore corrispondono due stati indipendenti:

$$M = M_{max} - 1 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle \\ |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle \end{cases} \quad (27.5)$$

Nella base $|J, M\rangle$ un modo di avere $M = M_{max} - 1$ è agendo con J_- su $|J_{max}, M_{max}\rangle$. Per avere un altro stato indipendente deve essere possibile il valore:

$$J = J_{max} - 1 = j_1 + j_2 - 1 \quad (27.6)$$

I due stati ortogonali $|J = j_1 + j_2; M = j_1 + j_2 - 1\rangle$ e $|J = j_1 + j_2 - 1; M = j_1 + j_2 - 1\rangle$ sono combinazioni lineari degli stati $|j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle$ e $|j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle$. Per trovare tali combinazioni lineari ricordiamo che con opportuna scelta delle fasi si ha:

$$J_-|J, M\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M-1)} |J, M-1\rangle$$

Essendo $J_- = j_{1-} + j_{2-}$, si trova:

$$\begin{aligned} J_- |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle &= \hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \\ &= (j_{1-} + j_{2-}) |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle = \hbar \left(\sqrt{2j_1} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle + \sqrt{2j_2} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle \right) \end{aligned}$$

Pertanto:

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle$$

Ciò significa che nello stato $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ la probabilità di trovare $m_1 = j_1 - 1$ e $m_2 = j_2$ è $P(j_1 - 1, j_2) = j_1/(j_1 + j_2)$, mentre quella di trovare $m_1 = j_1$ e $m_2 = j_2 - 1$ è $P(j_1, j_2 - 1) = j_2/(j_1 + j_2)$.

Uno stato indipendente corrispondente allo stesso valore $M = j_1 + j_2 - 1$ è dato dalla combinazione ortogonale:

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle$$

Sia ora $M = M_{max} - 2 = j_1 + j_2 - 2$. Nella base $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ questo valore si può ottenere in tre modi indipendenti:

$$M = M_{max} - 2 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} |j_1, j_1 - 2; j_2, j_2\rangle \\ |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2 - 1\rangle \\ |j_1, j_1; j_2, j_2 - 2\rangle \end{cases} \quad (27.7)$$

Nella base $|J, M\rangle$ due stati indipendenti corrispondenti a tale valore di M sono dati da $J_-^2 |J_{max}, M_{max}\rangle$ e da $J_- |J_{max} - 1, M_{max} - 1\rangle$. Il terzo stato deve corrispondere a un valore diverso di J e quindi a $J = j_1 + j_2 - 2$. Iterando questo ragionamento si scende ogni volta di una unità nel valore di J .

Qual'è quindi il minimo valore possibile per J ?

Il numero complessivo di stati indipendenti nelle due basi deve essere lo stesso. Nella base $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ la molteplicità è chiaramente $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, mentre $\forall J$ si hanno $2J + 1$ stati. Pertanto deve aversi:

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{J=J_{min}}^{j_1+j_2} (2J + 1) \quad (27.8)$$

Nel caso in cui $j_1 + j_2$ è intero, e quindi J assume valori interi, si ha:

$$\begin{aligned} (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= 2 \left\{ \sum_{J=0}^{j_1+j_2} J - \sum_{J=0}^{J_{min}-1} J \right\} + j_1 + j_2 - J_{min} + 1 = \\ &= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) - (J_{min} - 1)J_{min} + j_1 + j_2 - J_{min} + 1 = (j_1 + j_2 + 1)^2 - J_{min}^2 \\ &\Rightarrow J_{min}^2 = (j_1 - j_2)^2 \quad \Rightarrow J_{min} = |j_1 - j_2| \end{aligned}$$

Lo stesso risultato si ottiene nel caso in cui $j_1 + j_2$ è semiintero, e quindi J assume solo valori semiinteri.

Abbiamo così dimostrato il **teorema di addizione** dei momenti angolari: Siano \vec{j}_1 e \vec{j}_2 due momenti angolari e $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ la loro somma. Allora, nel sottospazio caratterizzato dai valori j_1 e j_2 , J può assumere tutti e solo i valori (interi o semiinteri) che verificano la **disuguaglianza triangolare**:

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \quad (27.9)$$

Questo risultato è analogo al risultato classico per cui il modulo di un vettore somma è al più uguale alla somma dei moduli (se i vettori sono paralleli) e al minimo uguale al modulo della differenza (se sono antiparalleli); ma nel caso quantistico il triangolo formato da j_1 , j_2 e J deve avere tutti i lati interi o due semiinteri e uno intero.

Fissati j_1 e j_2 , lo sviluppo

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M\rangle \quad (27.10)$$

definisce i **coefficienti di Clebsch - Gordan** (CG) $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M\rangle$, che sono i prodotti scalari tra i vettori di base delle due basi. Da quanto discusso si vede che

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M\rangle \neq 0 \quad \text{solo se} \quad \begin{cases} M = m_1 + m_2 \\ |j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \end{cases} \quad (27.11)$$

Dal punto di vista della teoria dei gruppi il teorema di addizione fornisce la **scomposizione** di un **prodotto diretto** di rappresentazioni di $SU(2)$ in termini di **rappresentazioni irriducibili**. In formule:

$$\mathcal{D}(j_1) \otimes \mathcal{D}(j_2) \sim \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathcal{D}(J) \quad (27.12)$$

Esempi

1) Un caso importante di somma di momenti angolari si ha nella composizione, per una singola particella, del momento angolare orbitale, \vec{l} , e di quello intrinseco (di spin), \vec{s} , per ottenere il momento angolare totale $\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$.

Ad es. per $l = 1$ e $s = 1/2$, in base al teorema d'addizione J può assumere solo i valori $3/2$ e $1/2$. I sei stati della base $\{|l, l_z; s, s_z\rangle\}$ nella base $\{|J, M\rangle\}$ si dividono come segue:

$$J = 3/2 \quad 4 \text{ stati} \quad \begin{cases} |3/2, 3/2\rangle = |1, 1/2\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|0, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|1, -1/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|0, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|-1, 1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle = |-1, -1/2\rangle \end{cases}$$

$$J = 1/2 \quad 2 \text{ stati} \quad \begin{cases} |1/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|0, 1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|1, -1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|0, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|-1, 1/2\rangle \end{cases}$$

dove, per semplicità, sono stati omissi i valori fissi di l e s .

Dal punto di vista delle rappresentazioni ciò corrisponde alla scomposizione:

$$1 \otimes \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \oplus \frac{1}{2}$$

2) Consideriamo ora la somma di due spin $1/2$: $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ con $s_1 = 1/2$ e $s_2 = 1/2$. Allora s può assumere solo i valori 0 e 1 e i quattro possibili stati

si dividono come segue:

$$s = 1 \quad 3 \text{ stati} \quad \begin{cases} |1, 1\rangle = |+, +\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle + |-, +\rangle) \\ |1, -1\rangle = |-, -\rangle \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{tripletto} \\ \text{simmetrico} \end{array}$$

$$s = 0 \quad 1 \text{ stato} : \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle - |-, +\rangle) \quad \begin{array}{l} \text{singoletto} \\ \text{antisimmetrico} \end{array}$$

dove con + e - abbiamo indicato gli autovalori di $s_{i,z}$.

Dal punto di vista delle rappresentazioni ciò corrisponde alla scomposizione:

$$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1 \oplus 0$$

corrispondenti a \vec{j}_1^2 e \vec{j}_2^2 rispettivamente,

28. Moto in un potenziale centrale

Consideriamo un sistema di due particelle che interagiscono tramite un potenziale $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. L'invarianza per traslazioni e rotazioni (cioè l'omogeneità e l'isotropia dello spazio) richiede che $V = V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, per cui la dinamica del sistema è retta dall'hamiltoniana:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (28.1)$$

Passando a coordinate del baricentro e relative tramite la trasformazione canonica:

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (28.2)$$

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad ; \quad \vec{p} = \frac{m_2\vec{p}_1 - m_1\vec{p}_2}{m_1 + m_2} \quad (28.3)$$

l'hamiltoniana si scrive:

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \equiv H_B + H_r \quad (28.4)$$

dove $M = m_1 + m_2$ è la massa totale e $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ la massa ridotta. Si vede che il moto del baricentro è separato da quello della particella "ridotta" che si muove nel potenziale centrale $V(r)$.

In meccanica quantistica le regole di commutazione ($[r_i, p_i] = i\hbar$, $[R_i, P_i] = i\hbar$ e zero altrimenti) assicurano che detta separazione è ancora possibile, cioè che esiste (almeno) un sistema completo di funzioni della forma:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad (28.5)$$

dove $\Phi(\vec{R})$ descrive il moto libero del baricentro e $\psi(\vec{r})$ quello della particella ridotta, che racchiude gli aspetti più interessanti. D'ora in avanti ci occuperemo unicamente del moto relativo e quindi dell'eq. agli autovalori:

$$H_r\psi = \left[\frac{p^2}{2\mu} + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (28.6)$$

Essendo H_r invariante per rotazioni essa commuta col momento angolare $\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ rispetto al centro del potenziale per cui H_r, \vec{l}^2 e l_z formano un insieme di operatori che commutano e ammettono almeno una base $\{\psi_{E,l,m}\}$ in comune. Siccome H_r commuta con l_- e l_+ e chiaro che ogni autovalore di H_r è almeno $2l + 1$ volte degenere.

L'eq. agli autovalori è

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (28.7)$$

Conviene passare in coordinate sferiche dove si ha

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \wedge \nabla)^2 = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \wedge \nabla)^2$$

Essendo $\vec{l} = -i\hbar \vec{r} \wedge \nabla$, l'eq. $H_r \psi = E\psi$ si scrive:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \psi(\vec{r}) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (28.8)$$

Nella base comune a H , \vec{l}^2 e l_z possiamo porre $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi)$ ottenendo per la funzione d'onda radiale $R(r)$ l'eq.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r) \quad (28.9)$$

che essendo indipendente da m ci conferma che ogni autovalore E è (almeno) $2l + 1$ volte degenere.

Posto $u(r) = r R(r)$ si ottiene infine:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) u(r) = Eu(r) \quad (28.10)$$

Si vede che, esattamente come nel caso classico, per il moto radiale si trova un'eq. relativa a un problema **unidimensionale** per una particella di massa μ nel **potenziale effettivo** $V_{eff} \equiv V(r) + l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$, con $r \in [0, \infty)$.

Tuttavia, perchè H_r sia ben definito sulle funzioni a quadrato sommabile in \mathcal{R}^3 occorre richiedere che l'operatore $p_r = -i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r$ che compare in H_r sia hermitiano sulle funzioni di r a quadrato sommabile rispetto alla misura $d\mu = r^2 dr$ per $r \in [0, \infty)$; cioè:

$$\int_0^\infty R^*(r)p_r R(r)r^2 dr = \int_0^\infty (p_r R(r))^* R(r)r^2 dr \quad (28.11)$$

Si vede subito che ciò comporta:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r R(r) = 0 \Rightarrow \lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$$

Sono quindi escluse dal dominio di hermiticità di H_r le funzioni $R(r)$ che divergono nell'origine come $1/r$, che pure danno luogo a funzioni a quadrato sommabile in \mathcal{R}^3 .

Dal punto di vista del problema unidimensionale equivalente, dovendo essere $r \geq 0$ si può pensare che per evitare che la particella “penetri” nella zona “proibita” $r < 0$ occorre mettere una barriera di potenziale infinita in $r = 0$ e, come è noto dallo studio dei problemi unidimensionali, ciò comporta $u(0) = 0$.

L'atomo d'idrogeno

Affrontiamo ora il caso specifico dell'atomo d'idrogeno, cioè di una particella di massa ridotta $m = m_e m_p / (m_e + m_p) \sim m_e$ in moto nel potenziale coulombiano $V(r) = -e^2/r$. In tal caso l'eq. (10) diventa:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left\{ \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u(r) = 0 \quad (28.12)$$

Da considerazioni dimensionali si vede che nel problema esistono una lunghezza caratteristica $r_0 = \hbar^2/me^2$ (nota come **raggio di Bohr**) e un'energia caratteristica $E_0 = me^4/\hbar^2$.

Ora, per $r \rightarrow \infty$ la (12) diventa:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u = 0 \quad (28.13)$$

$$\Rightarrow u \sim A \exp\left(i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} r\right) + B \exp\left(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} r\right) \quad (28.14)$$

da cui si vede che $\forall E > 0$ si hanno autostati “impropri” dello spettro continuo, mentre occorre vedere se per $E < 0$ esiste uno spettro discreto.

Consideriamo il caso $E < 0$ e poniamo $\varepsilon^2 = -2mE/\hbar^2$ (ε ha dimensioni di inverso di una lunghezza). La (12) si scrive:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left(-\varepsilon^2 + \frac{2}{r_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) u(r) = 0 \quad (28.15)$$

Posto: $u(r) = e^{-\varepsilon r} f(r)$ si ottiene per $f(r)$ l'eq.

$$\frac{d^2 f}{dr^2} - 2\varepsilon \frac{df}{dr} + \left(\frac{2}{r_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) f(r) = 0 \quad (28.16)$$

con la condizione $f(0) = 0$. Poniamo ora

$$f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+\alpha} \quad (28.17)$$

dove la condizione $f(0) = 0$ implica $\alpha > 0$.

Sostituendo nella (16) si ottiene:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (n+\alpha)(n+\alpha-1)a_n r^{n+\alpha-2} - 2\varepsilon(n+\alpha)a_n r^{n+\alpha-1} + \frac{2}{r_0} a_n r^{n+\alpha-1} - l(l+1)a_n r^{n+\alpha-2} \right\} = 0 \quad (28.18)$$

Al solito, per l'indipendenza lineare delle potenze debbono essere nulli i coefficienti di ogni potenza di r . La potenza più bassa è $r^{\alpha-2}$ e annullando il suo coefficiente si trova

$$\alpha(\alpha-1) = l(l+1) \quad \Rightarrow \quad \alpha = l+1$$

essendo da escludere la soluzione $\alpha = -l$. Riorganizzando il resto della serie si ha:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{[(n + \alpha + 1)(n + \alpha) - l(l + 1)]a_{n+1} - 2[\varepsilon(n + \alpha) - 1/r_0]a_n\} r^{n+\alpha-1} = 0$$

da cui si ottiene la relazione di ricorrenza tra i coefficienti:

$$a_{n+1} = \frac{2(\varepsilon(n + \alpha) - 1/r_0)}{(n + \alpha + 1)(n + \alpha) - l(l + 1)} a_n \quad (28.19)$$

con $\alpha = l + 1$. Da questa si vede che:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} = 0$$

per cui il raggio di convergenza della serie è infinito, e questa definisce una soluzione della nostra eq. differenziale per tutti i valori di r (l'altra soluzione indipendente si trova scegliendo $\alpha = -l$, ma questa non è accettabile).

Tuttavia per n grande si vede che $a_{n+1} \sim \frac{2\varepsilon}{n} a_n$ il che implica che, a meno di potenze di r , il comportamento asintotico di $f(r)$ sia $f(r) \rightarrow \sim e^{2\varepsilon r}$. Ciò porta a $u(r) \rightarrow \sim e^{\varepsilon r}$ che **non appartiene** a \mathcal{L}^ε . Quindi, per un generico valore di ε la soluzione della eq. differenziale non è a quadrato sommabile. Uno stato fisicamente accettabile si ottiene però quando la serie si riduce a un polinomio, cioè quando $\exists k$ tale che $a_k \neq 0$ ma $a_{k+1} = 0$ e ciò può avvenire solo quando $\varepsilon = 1/(k + l + 1)r_0$, cioè quando:

$$E = -\frac{me^4}{2(k + l + 1)^2 \hbar^2} = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2} \quad \begin{array}{l} \text{Livelli energetici} \\ \text{dell'atomo d'idrogeno} \end{array}$$

dove abbiamo introdotto l'intero positivo $n = k + l + 1$, noto come numero quantico principale.

Abbiamo così ottenuto i **possibili valori dell'energia degli stati legati dell'atomo d'idrogeno**, che coincidono con quelli postulati da Bohr.

Poichè il valore dell'energia dipende solo dal numero quantico n si vede che per ogni valore di E sono possibili tutti i valori del momento angolare

con $0 \leq l \leq n - 1$. Poichè ogni valore di l è $2l + 1$ volte degenerare si trova che ogni livello energetico dell'atomo d'idrogeno ha degenerazione

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

Degenerazione dei
livelli energetici
dell'atomo d'idrogeno

Tranne che per lo stato fondamentale (non degenerare) questa è maggiore di quella comune a tutti i potenziali centrali corrispondente all'invarianza per rotazioni. In effetti questa maggiore degenerazione è una peculiarità del potenziale coulombiano e si può far vedere che essa corrisponde al fatto che solo questo potenziale (tra quelli che variano come potenza inversa della distanza) ammette orbite chiuse.

Autofunzioni dell'atomo d'idrogeno.

Dalle considerazioni svolte si ottiene che la parte radiale delle autofunzioni dell'hamiltoniana per l'atomo d'idrogeno sono della forma

$$R_{n,l}(r) = e^{-r/nr_0} r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/nr_0) \quad (28.20)$$

dove $L_p^q(x)$ è un polinomio in x di ordine p , noto come polinomio associato di Laguerre. Questi polinomi sono dati da:

$$L_p^q(x) = (-1)^q \frac{d^q}{dx^q} L_{p+q}(x) \quad (28.21)$$

dove i polinomi di Laguerre possono essere definiti come:

$$L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x}) \quad (28.22)$$

In particolare $L_0^k(x) = k!$. Si può dimostrare che i polinomi $L_p^q(x)$ hanno p zeri per $x \in [0, \infty)$. I polinomi di Laguerre $L_p(x)$ costituiscono l'ortogonalizzazione delle potenze in $[0, \infty)$ rispetto alla misura e^{-x} . Una base di autostati (nel

sottospazio degli stati a energia negativa) è quindi caratterizzabile con i tre numeri quantici n , l ed m :

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (28.23)$$

a meno del fattore di normalizzazione.

29. PERTURBAZIONI STAZIONARIE, CASO NON DEGENERE

L'eq. di Schrödinger per gli stati stazionari si sa risolvere esattamente in un numero piccolissimo di casi e in effetti in nessun caso fisico in cui si tenga conto di tutti gli effetti presenti. Si pone perciò il problema di come procedere quando non si sa trovare una soluzione esatta e occorre ricorrere a soluzioni approssimate.

Metodo di Rayleigh-Schrödinger

In un insieme molto vasto di situazioni l'hamiltoniana del sistema può essere vista come somma di un termine dominante, H_0 , il cui spettro è supposto noto e di una "piccola" perturbazione $\varepsilon\hat{V}$. Cioè $H = H_0 + \varepsilon\hat{V}$ e ci si pone il problema di risolvere l'eq. agli autovalori

$$H|E_\varepsilon\rangle = E_\varepsilon|E_\varepsilon\rangle \quad (29.1)$$

Quando $\varepsilon \rightarrow 0$ l'autovalore E_ε tenderà verso un autovalore di H_0 , che indichiamo con E^0 , e l'autostato relativo verso un autostato $|E^0\rangle$ di H_0 :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E_\varepsilon = E^0 \quad ; \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} |E_\varepsilon\rangle = |E^0\rangle$$

dove $H_0|E^0\rangle = E^0|E^0\rangle$. Consideriamo dapprima il caso in cui l'autovalore E^0 di H_0 non è degenere, per cui lo stato $|E^0\rangle$ cui tende $|E_\varepsilon\rangle$ è univocamente definito.

Supponiamo ora che esistano le **serie perturbative**

$$E_\varepsilon = E_0 + \varepsilon\delta_1 + \varepsilon^2\delta_2 + \dots \quad (29.2)$$

$$|E_\varepsilon\rangle = |E_0\rangle + \varepsilon|\eta_1\rangle + \varepsilon^2|\eta_2\rangle + \dots \quad (29.3)$$

dove gli stati $|\eta_i\rangle$ sono ortogonali a $|E_0\rangle$, cioè $\langle\eta_i|E_0\rangle = 0$. Prenderemo $|E_0\rangle$ normalizzato, per cui $|E_\varepsilon\rangle$ non lo è. Sostituendo nella (1) e identificando i

coefficienti delle varie potenze di ε si ottiene, almeno in linea di principio, la soluzione. Infatti dalla (1) si ha

$$(H_0 - E_0)|E_\varepsilon\rangle = (E_\varepsilon - E_0)|E_\varepsilon\rangle - \varepsilon\hat{V}|E_\varepsilon\rangle \quad (29.4)$$

da cui, moltiplicando scalarmente a sinistra per $\langle E_0|$, si trova:

$$0 = (E_\varepsilon - E_0)\langle E_0|E_\varepsilon\rangle - \varepsilon\langle E_0|\hat{V}|E_\varepsilon\rangle$$

Ricordando che $\langle \eta_i|E_0\rangle = 0$ per cui $\langle E_0|E_\varepsilon\rangle = 1$ si ottiene:

$$E_\varepsilon - E_0 = \varepsilon\langle E_0|\hat{V}|E_\varepsilon\rangle \quad (29.5)$$

da cui

$$\varepsilon\delta_1 + \varepsilon^2\delta_2 + \dots = \varepsilon\langle E_0|\hat{V}|E_0\rangle + \varepsilon^2\langle E_0|\hat{V}|\eta_1\rangle + \dots \quad (29.6)$$

cioè

$$\delta_1 = \langle E_0|\hat{V}|E_0\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{correzione dell'energia} \\ \text{al prim'ordine} \end{array} \right. \quad (29.7)$$

La correzione dell'energia al 1° ordine è data dall'elemento diagonale della perturbazione.

In generale:

$$\delta_k = \langle E_0|\hat{V}|\eta_{k-1}\rangle \quad (29.8)$$

Per ottenere le correzioni allo stato imperturbato osserviamo che dalla (4) all'ordine ε si ha:

$$\begin{aligned} (H_0 - E_0)|\eta_1\rangle &= \delta_1|E_0\rangle - \hat{V}|E_0\rangle = \\ &= (\langle E_0|\hat{V}|E_0\rangle - \hat{V})|E_0\rangle = (|E_0\rangle\langle E_0| - 1)\hat{V}|E_0\rangle \end{aligned} \quad (29.9)$$

Ora $|E_0\rangle\langle E_0|$ è il proiettore sullo stato $|E_0\rangle$ per cui $(1 - |E_0\rangle\langle E_0|)$ è il proiettore sullo spazio complementare a $|E_0\rangle$, cioè formato da stati ortogonali a $|E_0\rangle$:

$$1 - |E_0\rangle\langle E_0| = \sum_{E_n \neq E_0} |E_n\rangle\langle E_n|$$

dove $\{|E_n\rangle\}$ è un insieme completo di autostati normalizzati di H_0 :

$$H_0|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle \quad ; \quad \sum |E_n\rangle\langle E_n| = 1$$

Pertanto nella (9) si possono dividere ambo i membri per $H_0 - E_0$ (che non dà mai zero!) e si ottiene la **correzione al prim'ordine dello stato**:

$$\begin{aligned} |\eta_1\rangle &= \frac{1 - |E_0\rangle\langle E_0|}{E_0 - H_0} \hat{V}|E_0\rangle = \sum_{E_n \neq E_0} \frac{1}{E_0 - E_n} |E_n\rangle\langle E_n|\hat{V}|E_0\rangle = \\ &= \sum_{E_n \neq E_0} \frac{\langle E_n|\hat{V}|E_0\rangle}{E_0 - E_n} |E_n\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{correzione dello stato} \\ \text{al prim' ordine} \end{array} \right. \quad (29.10) \end{aligned}$$

Pertanto dalla (8) si trova la **correzione al secondo ordine per l'energia**:

$$\delta_2 = \sum_{E_n \neq E_0} \frac{|\langle E_n|\hat{V}|E_0\rangle|^2}{E_0 - E_n} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{correzione dell'energia} \\ \text{al second' ordine} \end{array} \right. \quad (29.11)$$

Notiamo che per lo stato fondamentale ($E_0 < E_n$) questa correzione è sempre non positiva.

In generale dalla (4) si trova

$$(H_0 - E_0)|\eta_i\rangle = \delta_i|E_0\rangle + (\delta_{i-1} - \hat{V})|\eta_{i-1}\rangle$$

che per iterazione fornisce le correzioni ai vari ordini.

Così al 2° ordine si ha:

$$(H_0 - E_0)|\eta_2\rangle = \delta_2|E_0\rangle + (\delta_1 - \hat{V})|\eta_1\rangle$$

da cui:

$$|\eta_2\rangle = \frac{1}{H_0 - E_0} \left(\delta_2|E_0\rangle + (\delta_1 - \hat{V})|\eta_1\rangle \right)$$

che ha senso in quanto $\langle E_0| \left(\delta_2|E_0\rangle + (\delta_1 - \hat{V})|\eta_1\rangle \right) = 0$. Pertanto inserendo $\sum |E_k\rangle\langle E_k| = 1$ si trova:

$$|\eta_2\rangle = \sum_{E_k \neq E_0} \sum_{E_l \neq E_0} \frac{\hat{V}_{kl}\hat{V}_{l0}}{(E_0 - E_k)(E_0 - E_l)} |E_k\rangle - \sum_{E_k \neq E_0} \frac{\hat{V}_{k0}\hat{V}_{00}}{(E_0 - E_k)^2} |E_k\rangle$$

dove $\hat{V}_{kl} = \langle E_k|\hat{V}|E_l\rangle$.

30. PERTURBAZIONI STAZIONARIE PER LIVELLI DEGENERI

Sia $H = H_0 + \varepsilon \hat{V}$. Quando $\varepsilon \rightarrow 0$ l'autovalore E_ε tenderà verso un autovalore di H_0 , che indichiamo con E^0 , e l'autostato relativo verso un autostato $|E^0\rangle$ di H_0 :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E_\varepsilon = E^0 \quad ; \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} |E_\varepsilon\rangle = |E^0\rangle$$

In presenza di degenerazione lo stato $|E^0\rangle$, cui tende $|E_\varepsilon\rangle$ non è però definito a priori. Detto $S(E_0)$ il sottospazio relativo a E_0 sappiamo solo che $|E^0\rangle \in S(E^0)$. Inoltre, siccome esistono stati $|k^0\rangle \neq |m^0\rangle$ ma con la stessa energia $E_k^0 = E_m^0$, formole come

$$|\eta_1\rangle = \sum_{k^0 \neq m^0} \frac{\langle k^0 | \hat{V} | m^0 \rangle}{E_k^0 - E_m^0} |k^0\rangle$$

non hanno senso a meno che $\langle k^0 | \hat{V} | m^0 \rangle = 0$ per $|k^0\rangle \in S(E_0)$ ma distinto da $|m^0\rangle$, cioè a meno che \hat{V} non sia diagonale nel sottospazio $S(E^0)$.

Del resto, si vuole risolvere

$$(\hat{H}_0 - E^0)|E_\varepsilon\rangle = (E_\varepsilon - E^0 - \varepsilon \hat{V})|E_\varepsilon\rangle \quad (30.1)$$

con $E_\varepsilon = E^0 + \varepsilon \delta_1 + \varepsilon^2 \delta_2 + \dots$. Scriviamo lo sviluppo

$$|E_\varepsilon\rangle = \sum_{k^0 \in S(E^0)} c_k |k^0\rangle + \sum_n \varepsilon^n |\eta_n\rangle$$

dove $\{|k^0\rangle\}$ è una base in $S(E^0)$ mentre $|\eta_n\rangle$ non è in $S(E^0)$.

Moltiplicando ambo i membri della (1) per $\langle n^0 |$ si trova al 1° ordine in ε :

$$c_n \delta_1 = \sum_{k^0 \in S(E^0)} c_k \langle n^0 | \hat{V} | k^0 \rangle$$

Scegliendo in $S(E^0)$ una base tale che \hat{V} sia diagonale:

$$\langle n^0 | \hat{V} | k^0 \rangle = \delta_{nk} V_{nn}$$

si trova che la **correzione dell'energia al 1° ordine**:

$$\delta_1(n) = \langle n^0 | \hat{V} | n^0 \rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{correzione dell'energia} \\ \text{al prim' ordine} \end{array} \right. \quad (30.2)$$

è data dagli **elementi diagonali della perturbazione** e si è indicato esplicitamente che, anche all'interno di ogni sottospazio, la correzione può dipendere dallo stato di partenza.

Riassumendo, quando l'hamiltoniana di partenza H_0 è degenere, per studiare l'effetto della perturbazione \hat{V} :

- si sceglie una base $\{|k_0\rangle\}$ di autostati di H_0 ,
- \forall livello E^0 di H_0 si costruisce la matrice

$$\langle n^0 | \hat{V} | k^0 \rangle \quad |k^0\rangle, |n^0\rangle \in S(E^0)$$

- si diagonalizza tale matrice (che in ogni sottospazio ha dimensione finita) risolvendo l'eq. secolare

$$\det (\hat{V} - \lambda 1) = 0$$

- le radici di tale eq. forniscono le correzioni al 1° ordine all'energia,
- i ket $|\hat{k}_0\rangle$ che diagonalizzano \hat{V} forniscono gli stati imperturbati da cui partire
- usando tali stati, le correzioni successive hanno la stessa espressione del caso non degenere.

Ad es. partendo dallo stato imperturbato $|m^0\rangle$ si trova:

$$|\eta_1\rangle = \sum_{k^0 \neq S(m^0)} \frac{\langle k^0 | \hat{V} | m^0 \rangle}{E_k^0 - E_m^0} |k^0\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{correzione allo stato} \\ \text{al prim' ordine} \end{array} \right. \quad (30.3)$$

$$\delta_2(m) = - \sum_{k^0 \neq S(m^0)} \frac{|\langle k^0 | \hat{V} | m^0 \rangle|^2}{E_k^0 - E_m^0} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{correzione dell'energia} \\ \text{al second'ordine} \end{array} \right. \quad (30.4)$$

In particolare notiamo che se $|m^0\rangle$ è lo stato fondamentale di H_0 , $\delta_2(m)$ risulta certamente negativo.

Tuttavia, il fatto che \hat{H}_0 sia degenere significa che ci sono altri osservabili che commutano con \hat{H}_0 e i cui autovalori (numeri quantici) distinguono i vari autostati degeneri di \hat{H}_0 . Pertanto, anzichè procedere di forza bruta prendendo a caso una base di \hat{H}_0 in $S(E_0)$ per poi diagonalizzare \hat{V} , conviene (se possibile) scegliere per motivazioni fisiche una base simultanea di \hat{H}_0 e di altri osservabili \hat{A} che commutano tanto con \hat{H}_0 che con \hat{V} . In tal caso \hat{V} risulta automaticamente diagonale in ogni sottospazio di \hat{H}_0 . Infatti, sia $|E^0, \alpha\rangle$ tale base:

$$\hat{H}_0 |E^0, \alpha\rangle = E^0 |E^0, \alpha\rangle \quad ; \quad \hat{A} |E^0, \alpha\rangle = \alpha |E^0, \alpha\rangle$$

allora:

$$\langle E^0, \alpha' | \hat{V} | E^0, \alpha \rangle = \frac{\langle E^0, \alpha' | [\hat{A}, \hat{V}] | E^0, \alpha \rangle}{\alpha' - \alpha} = 0$$

per $\alpha' \neq \alpha$

Il fatto che \hat{V} sia diagonale in ogni sottospazio $S(E^0)$ (in generale a dimensione finita) non significa che esso sia diagonale nell'intero spazio di Hilbert, cosa che peraltro sarebbe in contraddizione con l'uso di una base di \hat{H}_0 dato che \hat{V} e \hat{H}_0 non commutano. Sono infatti (in genere) non nulli gli elementi di matrice di \hat{V} tra sottospazi di \hat{H}_0 appartenenti ad autovalori diversi:

$$\langle E^{0'}, \alpha | \hat{V} | E^0, \alpha \rangle \neq 0$$

Correzione relativistica per l'atomo d'idrogeno

Come primo esempio consideriamo le correzioni relativistiche per l'atomo di idrogeno. Questo sistema è stato studiato considerando l'hamiltoniana $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$, ma occorre tener conto di un insieme di correzioni. Anzitutto ci sono gli effetti relativistici, per cui l'energia cinetica è data da $T = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} - mc^2$. Sviluppando in serie la radice si trova:

$$T = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 + \dots$$

Dunque la prima correzione è data da:

$$H'_{rel} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 = -\frac{1}{2mc^2} \left(H_0 + \frac{e^2}{r} \right)^2$$

Essendo invariante per rotazioni e indipendente dallo spin, H'_{rel} commuta col momento angolare orbitale e con lo spin:

$$[H'_{rel}, \vec{l}] = 0 \quad ; \quad [H'_{rel}, \vec{s}] = 0$$

Pertanto, in ogni sottospazio di H_0 , H'_{rel} è diagonale nella base $|l, m, s\rangle$. La correzione al 1° ordine all'energia è allora:

$$\begin{aligned} \delta_1(n, l) &= \langle n, l, m, s | H'_{rel} | n, l, m, s \rangle = \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l | \left(H_0^2 + \frac{e^2}{r} H_0 + H_0 \frac{e^2}{r} + \frac{e^4}{r^2} \right) | n, l \rangle = \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left(E_{0n}^2 + 2E_{0n} \langle n, l | \frac{e^2}{r} | n, l \rangle + \langle n, l | \frac{e^4}{r^2} | n, l \rangle \right) \end{aligned}$$

dove $E_{0n} = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{mc^2}{2n^2} \alpha^2$ sono i livelli (imperturbati) dell'atomo d'idrogeno e $\alpha = e^2/c\hbar \sim 1/137$ è detta *costante di struttura fine*.

Per il calcolo del termine $\langle n, l | e^2/r | n, l \rangle$ notiamo che l'energia potenziale $-e^2/r$ è una funzione omogenea di grado -1 . In un autostato di H_0 risulta

$\langle H \rangle = \langle T \rangle - \langle e^2/r \rangle$ e, dal teorema del viriale, $2 \langle T \rangle = \langle e^2/r \rangle$.

Pertanto:

$$\langle n, l | \frac{e^2}{r} | n, l \rangle = -2E_{0n}$$

Anche per calcolare il termine $\langle n, l | \frac{e^4}{r^2} | n, l \rangle$ si può usare un argomento di carattere generale (teorema di Feynmann-Hellman) che ne fornisce il valore $\forall n, l$ e che verrà sviluppato in seguito. Il risultato che si ottiene è:

$$\langle n, l | \frac{e^4}{r^2} | n, l \rangle = \frac{8n}{2l+1} E_{0n}^2$$

In conclusione, la correzione relativistica al 1° ordine per l'atomo di idrogeno risulta data da:

$$\delta_1^{rel}(n, l) = -\frac{E_{0n}^2}{2mc^2} \left(\frac{8n}{2l+1} - 3 \right) = E_{0n} \frac{\alpha^2}{4n^2} \left(\frac{8n}{2l+1} - 3 \right)$$

Si vede che δ_1 dipende da l per cui separa stati con lo stesso n ma l diversi che all'ordine zero risultano degeneri. Essendo $\alpha \ll 1$ si ha che δ_1 è molto più piccola di $|E_{0n}|$ e costituisce una piccola correzione dando luogo a una **struttura fine** dei livelli. Per questo motivo α viene detta *costante di struttura fine*. La possibilità di trattare perturbativamente le correzioni relativistiche è dunque basata sulla piccolezza della costante di struttura fine. Tuttavia per atomi con numero atomico Z compare $Z\alpha$ e per $Z \gg 1$ la "correzione" δ_1 non è più piccola e l'attendibilità dell'approssimazione perturbativa viene meno.

31. INTERAZIONE SPIN-ORBITA

Nel suo moto attorno al nucleo atomico un elettrone risente di una interazione (detta spin-orbita) la cui origine può essere vista così: nel sistema di riferimento in cui è "in quiete" l'elettrone "vede" il nucleo in movimento con velocità \vec{v}_n e quindi risente del campo magnetico \vec{B} dovuto a tale moto:

$$\vec{B} = \frac{\vec{v}_n}{c^2} \wedge \vec{E} \quad (31.1)$$

dove \vec{E} è il campo elettrico prodotto dal nucleo. Nel caso dell'atomo di idrogeno si ha:

$$\vec{B} = \frac{e}{mc^2} m\vec{v} \wedge \frac{\vec{r}}{r^3} = -\frac{e}{mc^2} \frac{\vec{l}}{r^3} \quad (31.2)$$

dove $\vec{v} = -\vec{v}_n$ è la velocità dell'elettrone nel sistema in cui il nucleo è in quiete, e la sua carica, m la sua massa, \vec{r} la sua distanza dal nucleo e \vec{l} il suo momento angolare orbitale.

Ricordando che una particella carica di spin 1/2 ha un momento magnetico intrinseco $\vec{\mu} = e\vec{s}/m$, si vede che tra elettrone e nucleo esiste un'interazione (detta spin-orbita, per evidenti motivi):

$$H_{SO} = -\frac{1}{2}\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\vec{l} \cdot \vec{s}}{r^3} \quad (31.3)$$

dove il fattore 1/2 (detto di Thomas) trova la sua origine in una trattazione più rigorosa dell'interazione.

Applicando lo stesso tipo di ragionamento all'elettrone più esterno degli atomi "idrogenoidi" (le cui transizioni danno luogo alle linee spettroscopiche dell'elemento) e approssimando il campo elettrico dovuto al nucleo e agli elettroni "interni" con un potenziale centrale, si ha:

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (31.4)$$

dove $V(r)$ è l'energia potenziale dell'elettrone esterno. Nella base $\{|nlms\rangle\}$ questa perturbazione non è diagonale in quanto:

$$[l_z, \vec{l} \cdot \vec{s}] \neq 0 \neq [s_z, \vec{l} \cdot \vec{s}] \quad (31.5)$$

Ciò si capisce in quanto il prodotto scalare $\vec{l} \cdot \vec{s}$ non è invariante separatamente per rotazioni solo di \vec{l} o solo di \vec{s} . Esso è invece invariante per rotazioni simultanee, generate dal momento angolare totale $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Dunque, in ogni sottospazio di H_0 , individuato dai numeri quantici (n, l) , H_{SO} è diagonale nella base $\{|nljz\rangle\}$. Ciò si vede anche dal calcolo degli elementi di matrice. Infatti, da $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ si ha:

$$\vec{j}^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{l} \cdot \vec{s} \Rightarrow \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2) \quad (31.6)$$

per cui:

$$\begin{aligned} \langle jj_z | \vec{l} \cdot \vec{s} | jj_z \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} l & \text{se } j = l + 1/2 \\ -(l+1) & \text{se } j = l - 1/2 \end{cases} \end{aligned} \quad (31.7)$$

Pertanto:

$$\delta_1^{SO}(n, l) = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{nl} \begin{cases} l & \text{se } j = l + 1/2 \\ -(l+1) & \text{se } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (31.8)$$

Se, ad es., consideriamo l'elettrone più esterno dell'atomo di sodio dalla (8) si vede che l'energia del livello fondamentale $3S$ non viene modificata dall'interazione spin-orbita, mentre il primo livello eccitato $3P$ (che consisterebbe di 6 stati degeneri) viene separato in due stati $3P_{1/2}$ con $j = 1/2$ e quattro stati $3P_{3/2}$ con $j = 3/2$. Stimando, in base a considerazioni dimensionali, che

$$\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{nl} \sim \frac{e^2}{n^3 a_0^3} \quad (31.9)$$

dove a_0 è il raggio di Bohr, si vede che la differenza di energia tra gli stati $3P_{3/2}$ e $3P_{1/2}$ del sodio, dovuta all'interazione spin-orbita, è dell'ordine di:

$$\delta \sim \alpha^2 E_{Na} \quad (31.10)$$

dove E_{Na} è un'energia tipica dei livelli del sodio. Pertanto, a causa dell'interazione spin-orbita, la riga spettrale corrispondente alla transizione $3P \rightarrow 3S$ (che per il sodio si trova nel giallo (riga D)) si divide in due righe, cioè acquista una *struttura fine*. Tale separazione è proporzionale ad α^2 , da cui il nome di **costante di struttura fine** per α .

Dalla relazione (8) potrebbe sembrare che la correzione spin-orbita è sempre nulla per gli stati S ($l = 0$). Tuttavia dalla (3) si vede che per l'atomo d'idrogeno il calcolo di δ_1^{SO} comporta il calcolo degli elementi di matrice di $1/r^3$, che divergono per gli stati S . Ci si trova perciò di fronte a un prodotto indeterminato. Ora si può dimostrare che in generale per uno stato (n, l) dell'idrogeno si ha:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{1}{n^3 a_0^3} \frac{1}{l(l+1)(2l+1)} \quad (31.11)$$

da cui risulta:

$$\delta_1^{SO}(n, l) = -E_n^0 \frac{\alpha^2}{n} \frac{1}{l(l+1)(2l+1)} \begin{cases} l & \text{se } j = l + 1/2 \\ -(l+1) & \text{se } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (31.12)$$

A causa della singolarità del potenziale coulombiano in questo caso si ha un contributo non nullo (e finito) anche per gli stati S . Inoltre, sommando questo contributo a quello dovuto alle correzioni relativistiche (pure di ordine α^2) si trova che per l'idrogeno, fissato n , la correzione complessiva dipende **soltanto da \mathbf{j}** , cioè:

$$\delta_1^{rel} + \delta_1^{SO} = \delta_1(n, j) = E_n^0 \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \quad (31.13)$$

Pertanto, a questo livello di approssimazione, gli stati $2S_{1/2}$ e $2P_{1/2}$, $3S_{1/2}$ e $3P_{1/2}$, $3P_{3/2}$ e $3D_{3/2}$ ecc... risultano degeneri.

32. EFFETTO STARK

Si consideri un atomo idrogenoide in un campo elettrico uniforme che ne modifica i livelli energetici (effetto Stark). Per studiare gli effetti sulle righe spettrali dell'elemento ammettiamo che l'hamiltoniana dell'elettrone più esterno possa essere vista come somma di un termine dominante, $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V_0(r)$, relativo all'atomo isolato, e di una "piccola" perturbazione \hat{V} dovuta al campo elettrico, $\vec{\mathcal{E}}$, che assumeremo diretto lungo l'asse z . Cioè $H = H_0 + \hat{V}$ dove $\hat{V} = -e|\vec{\mathcal{E}}|z$. In questo caso l'intensità del campo elettrico $|\vec{\mathcal{E}}|$ svolge il ruolo del parametro ε della teoria delle perturbazioni.

È però evidente che per quanto piccolo sia $|\vec{\mathcal{E}}| \neq 0$, \hat{V} diverge per $z \rightarrow \pm\infty$ e quindi non può essere considerato come una "piccola" perturbazione. La soluzione di questa difficoltà formale sta nel fatto che ovviamente non esiste un campo elettrico uniforme in tutto lo spazio e che tale approssimazione è valida solo in una regione limitata. Inoltre, siccome le funzioni d'onda degli stati atomici legati vanno a zero esponenzialmente all'infinito con lunghezza caratteristica data dal raggio di Bohr, $a_0 \simeq 10^{-8}cm$, risulta sensato considerare uniforme il campo elettrico se nel calcolo intervengono prevalentemente gli elementi di matrice tra stati legati, cioè se la differenza di potenziale applicata non è in grado di ionizzare l'atomo.

Discutiamo ora l'approssimazione perturbativa per la modifica dei livelli energetici dell'atomo. Per ipotesi l'ultimo elettrone risente di un potenziale effettivo radiale e H_0 non dipende dallo spin, per cui:

$$[H_0, \vec{l}] = 0 \quad ; \quad [H_0, \vec{s}] = 0$$

Possiamo quindi scegliere una base di H_0 caratterizzata dai numeri quantici $|n, l, m, s_z\rangle$ dove l'energia dipende solo da n e da l :

$$H_0|n, l, m, s_z\rangle = E_{nl}^0|n, l, m, s_z\rangle$$

$$\vec{l}^2|n, l, m, s_z\rangle = l(l+1)\hbar^2|n, l, m, s_z\rangle \quad \text{ecc...}$$

Ogni livello E_{nl}^0 risulta degenerare $2(2l+1)$ volte, ma in ogni sottospazio di H_0 , individuato dalla coppia (n, l) , \hat{V} è diagonale nella base $|m, s_z\rangle$. La correzione al 1° ordine all'energia è allora:

$$\delta_1(n, l) = -e|\vec{\mathcal{E}}|\langle n, l, m, s_z|z|n, l, m, s_z\rangle$$

Questa risulta però nulla, come si vede facilmente usando le proprietà di trasformazione degli stati della base sotto parità. Infatti, per una riflessione rispetto al centro del potenziale V_0 descritta dall'operatore \hat{P} , si ha:

$$\hat{P}Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

cioè

$$\hat{P}|n, l, m, s_z\rangle = (-1)^l|n, l, m, s_z\rangle$$

mentre z cambia segno: $\hat{P}\hat{z}\hat{P}^{-1} = -\hat{z}$, dove \hat{z} indica l'operatore corrispondente a z e $\hat{P}^{-1} = \hat{P}$ dato che $\hat{P}^2 = 1$. Pertanto

$$\begin{aligned} \langle n, l, m, s_z|\hat{z}|n, l, m, s_z\rangle &= \langle n, l, m, s_z|\hat{P}^{-1}\hat{P}\hat{z}\hat{P}^{-1}\hat{P}|n, l, m, s_z\rangle = \\ &= -\langle n, l, m, s_z|\hat{z}|n, l, m, s_z\rangle = 0 \end{aligned}$$

In altre parole, nell'elemento di matrice che esprime $\delta_1(n, l)$ il prodotto delle funzioni d'onda è pari mentre z è dispari per cui l'integrale si annulla. In conclusione, per gli atomi idrogenoidi **al prim'ordine perturbativo la correzione all'energia per effetto Stark risulta nulla**:

$$\delta_1^{St}(n, l) = 0 \quad (32.1)$$

Al 2° ordine perturbativo la **correzione all'energia** è data da:

$$\delta_2^{St}(n, l) = \sum_{(kl') \neq (nl), m', s'_z} \frac{|\langle k, l', m', s'_z|\hat{V}|n, l, m, s_z\rangle|^2}{E_{nl}^0 - E_{kl'}^0} =$$

$$= e^2 \vec{\mathcal{E}}^2 \sum_{(k'l') \neq (nl)} \frac{|\langle k, l', m, s_z | \hat{z} | n, l, m, s_z \rangle|^2}{E_{nl}^0 - E_{kl'}^0} \quad (32.2)$$

dato che $[\hat{V}, l_z] = 0 = [\hat{V}, s_z]$.

Ora si ha

$$\langle k, l', m | \hat{z} | n, l, m \rangle = 0 \quad \text{se } l' \neq l \pm 1 \quad (32.3)$$

Per verificare questa proprietà conviene usare la rappresentazione delle coordinate in cui lo stato $|n, l, m\rangle$ è descritto dalla funzione d'onda $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$.

Allora $z = r \cos \theta$, mentre $Y_l^m(\theta, \phi) = P_l^m(\cos \theta)e^{im\phi}$ per cui

$$\langle k, l', m | \hat{z} | n, l, m \rangle \sim \int_0^\infty R_{n'l'}(r)r^3 R_{nl}(r)dr \int_{-1}^1 P_{l'}^m(\xi)\xi P_l^m(\xi)d\xi$$

dove $\xi = \cos \theta$. Dalle proprietà delle funzioni associate di Legendre risulta

$$\int_{-1}^1 P_{l'}^m(\xi)\xi P_l^m(\xi)d\xi = 0 \quad \text{se } l' \neq l \pm 1$$

da cui segue la (3).

Pertanto la **correzione ai livelli energetici** al 2° ordine perturbativo dovuta al campo elettrico (effetto Stark) è data da

$$\delta_2^{St}(n, l) = e^2 \vec{\mathcal{E}}^2 \sum_{l'=l\pm 1, k} \frac{|\langle k, l', m, s_z | \hat{z} | n, l, m, s_z \rangle|^2}{E_{nl}^0 - E_{kl'}^0}$$

e, trattandosi di un effetto al secondo ordine, risulta **quadratica** nell'intensità del campo elettrico applicato.

EFFETTO STARK PER L'ATOMO D'IDROGENO

Nel discutere l'effetto Stark per atomi idrogenoidi abbiamo usato il fatto che, nei sottospazi relativi a ogni livello energetico, il potenziale "perturbante" $\hat{V} = -e|\vec{\mathcal{E}}|z$ è diagonale nella base $|n, l, m, s_z\rangle$. Ciò non è più vero nel caso particolare dell'atomo di idrogeno che quindi richiede una discussione a parte.

Per semplicità di notazione ignoreremo lo spin (che comunque commuta con \hat{V}). Per lo stato fondamentale $1S$, $|1, 0, 0\rangle$ si ha chiaramente

$$\langle 1, 0, 0 | \hat{V} | 1, 0, 0 \rangle = 0 \Rightarrow \delta_1^{St}(1S) = 0 \text{ e } \delta_2^{St}(1S) \sim \gamma \vec{\mathcal{E}}^2$$

come in precedenza, ma al primo livello eccitato gli stati $2S$ ($|2, 0, 0\rangle$) e $2P$ ($|2, 1, m = 0, \pm 1\rangle$) sono degeneri e

$$\langle 2, 1, 0 | \hat{z} | 2, 0, 0 \rangle = \int \psi_{2P}^* z \psi_{2S} d^3x \neq 0$$

per cui occorre diagonalizzare $\hat{V} = -e|\vec{\mathcal{E}}|z$. Poichè $[l_z, \hat{V}] = 0$ si vede che occorre mischiare solo gli stati $|2S, m = 0\rangle$ e $|2P, m = 0\rangle$. Inoltre, siccome

$$(\langle 2S, m = 0 | + \langle 2P, m = 0 |) \hat{z} (|2S, m = 0\rangle - |2P, m = 0\rangle) = 0$$

si vede che gli stati imperturbati da cui partire sono:

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S, m = 0\rangle \pm |2P, m = 0\rangle)$$

che **non sono autostati della parità**.

Pertanto al 1° ordine perturbativo si trovano le correzioni:

$$\delta_1^{St}(+) = \langle + | \hat{V} | + \rangle = -e|\vec{\mathcal{E}}| \int \psi_{2P, m=0}^* z \psi_{2S, m=0} d^3x = 3e|\vec{\mathcal{E}}|a_0$$

dove a_0 è il raggio di Bohr, e

$$\delta_1^{St}(-) = \langle - | \hat{V} | - \rangle = -\delta_1^{St}(+)$$

Questi contributi sono **lineari** in $|\vec{\mathcal{E}}|$ e quindi molto più grandi degli effetti quadratici trovati per gli altri atomi, almeno per campi elettrici usuali non eccessivamente intensi (per i quali ha senso una trattazione perturbativa!). Per rendersi conto della validità di questa approssimazione ricordiamo che le differenze di energia tra i livelli atomici esterni sono dell'ordine dell'eV, per

cui deve aversi $e|\vec{\mathcal{E}}|a_0 \ll 1 \text{ eV} \Rightarrow |\vec{\mathcal{E}}| \ll 10^{10} \text{ V/m}$.

Per gli altri due stati $|2P, m = \pm 1\rangle$ la correzione è del 2° ordine.

Discutiamo ora da un punto di vista fisico i risultati ottenuti. In un campo elettrico uniforme un atomo acquista una energia

$$\Delta E = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

dove \vec{p} è il **momento di dipolo elettrico** dell'atomo. Chiaramente in un autostato della parità il momento di dipolo è nullo perchè la distribuzione di cariche è simmetrica rispetto all'origine. Negli atomi idrogenoidi gli stati imperturbati sono autostati della parità, per cui il momento di dipolo elettrico **intrinseco** è nullo. Pertanto, il campo elettrico esterno deve (per così dire) prima modificare lo stato ($|\eta_1\rangle \sim |\vec{\mathcal{E}}\rangle$), col che il sistema acquista un momento di dipolo **indotto** $\vec{p} \sim \vec{\mathcal{E}}$, e quindi produrre una variazione di energia:

$$\Delta E = -\vec{p}(\vec{\mathcal{E}}) \cdot \vec{\mathcal{E}} \quad \text{quadratica in } \vec{\mathcal{E}}$$

Invece, l'atomo di idrogeno nel primo livello eccitato, a causa della degenerazione tra gli stati $2S$ e $2P$, può avere un momento di dipolo elettrico intrinseco **non** nullo, per cui la variazione di energia risulta:

$$\Delta E = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}} \quad \text{lineare in } |\vec{\mathcal{E}}|$$

Un ragionamento analogo si applica naturalmente anche agli altri livelli dell'idrogeno.

33. IL METODO VARIAZIONALE

Un importante metodo per valutare un limite superiore per l'energia dello stato fondamentale di un sistema fa uso della seguente ovvia proprietà:

l'autovalore più basso di un operatore hermitiano sarà certamente inferiore (o al più uguale) al valore medio calcolato in uno stato arbitrario. L'uguaglianza si verifica se e solo se lo stato è proprio l'autostato ad esso corrispondente.

Tale affermazione è palesemente vera in quanto (per definizione!) il valore "medio" non può essere inferiore al valore minimo. Tuttavia la si può dimostrare nel seguente modo. Sia A l'operatore considerato. Esso possiede un insieme completo di autostati $|\phi_n\rangle$. Dato un generico stato $|\psi\rangle$ normalizzato il valor medio di A è

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

Sviluppando $|\psi\rangle$ in serie di autostati di A , $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$, dove $\sum |c_n|^2 = 1$, si trova:

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_n a_n |c_n|^2 = a_0 \sum_n |c_n|^2 + \sum_{n \neq 0} (a_n - a_0) |c_n|^2 \geq a_0$$

poichè la seconda somma è fatta di termini non negativi (per ipotesi $a_n > a_0!$). Inoltre tale somma si annulla **sse** $c_n = 0 \quad \forall n \neq 0$ e dunque **sse** lo stato è autostato di A relativo all'autovalore a_0 .

Se si considera un insieme di stati $|\psi_\alpha\rangle$ che dipendono da dei parametri α , si ottiene una stima di a_0 minimizzando il valor medio $\langle \psi_\alpha | A | \psi_\alpha \rangle$ in quanto:

$$\min_\alpha \langle \psi_\alpha | A | \psi_\alpha \rangle \geq a_0$$

In particolare queste proprietà sono vere per l'hamiltoniana e dunque per il minimo dell'energia. Questo modo per valutare E_0 variando dei parametri è noto come **metodo variazionale**.

Usando tali proprietà si può tra l'altro dimostrare un'interessante proprietà dei potenziali uni-dimensionali. Infatti si ha il seguente

TEOREMA: In una dimensione spaziale ogni potenziale puramente attrattivo, che tende allo stesso valore a $\pm\infty$, ammette almeno uno stato legato. Dimostrazione:

Sia $H = T + V$ dove l'energia cinetica è $T = p^2/2m$. Supponiamo che il potenziale V , puramente attrattivo, tenda allo stesso valore a $\pm\infty$, per cui possiamo scegliere la costante arbitraria in modo che V si annulli all'infinito. Dunque V è ovunque non positivo e un autovalore negativo di H corrisponde a uno stato legato. Consideriamo l'insieme di funzioni di prova normalizzate:

$$\psi_\alpha(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\alpha x^2/2)$$

Allora per i valori medi si ha:

$$\langle T \rangle_\alpha = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_\alpha = \frac{\alpha \hbar^2}{4m}$$

mentre:

$$\begin{aligned} \langle V \rangle_\alpha &= -\langle |V| \rangle_\alpha = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} |V(x)| e^{-\alpha x^2} dx = \\ &= \begin{cases} -C_2 \sqrt{\alpha} & \text{per } \alpha \rightarrow 0 \\ -|V(0)| & \text{per } \alpha \rightarrow \infty \end{cases} \end{aligned}$$

dove la costante C_2 è positiva. Allora, per $\alpha \rightarrow 0$:

$$\langle H \rangle_\alpha = \langle T \rangle_\alpha + \langle V \rangle_\alpha \simeq C_1 \alpha - C_2 \sqrt{\alpha}$$

Ora, la quantità nel termine di destra è negativa per $\alpha > 0$ ma sufficientemente piccolo; pertanto $\langle H \rangle_\alpha$ è negativo per α sufficientemente piccolo,

e

$$\min_{\alpha} \langle H \rangle_{\alpha} < 0 \quad \Rightarrow \quad E_0 < 0$$

che corrisponde a uno stato legato, q.e.d.

Per contrasto, in 3 dimensioni con le corrispondenti funzioni di prova si ha ancora

$$\langle T \rangle_{\alpha} = \frac{3\alpha\hbar^2}{4m}$$

ma

$$\langle V \rangle_{\alpha} = - \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int |V(\vec{x})| e^{-\alpha r^2} d^3x \simeq -C_2 \alpha^{3/2} \quad \text{per } \alpha \rightarrow 0$$

e non si può dire che

$$\min_{\alpha} \langle H \rangle_{\alpha} < 0$$

34. PERTURBAZIONI DIPENDENTI DAL TEMPO

Consideriamo ora una situazione fondamentalmente diversa da quelle considerate fin qui, quella di un sistema **non** isolato, la cui hamiltoniana **dipende** esplicitamente dal tempo: $H = H(t)$. In tal caso l'energia del nostro sistema non si conserva e il problema tipico non sarà quello di determinare autostati e autovalori di H , che peraltro variano da un istante all'altro, ma di studiare la probabilità che il sistema inizialmente in uno stato $|\psi\rangle$ si trovi al tempo t in un altro stato $|\psi'\rangle$, cioè compia la **transizione** $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$.

Una situazione tipica si ha quando $H(t) = H_0 + V(t)$, dove H_0 non dipende dal tempo, e ci si pone il problema di determinare la probabilità di transizione da un autostato $|E_i^0\rangle$ di H_0 all'istante iniziale a un altro autostato $|E_f^0\rangle$ al tempo t . Se $V(t)$ è "piccolo" si può ottenere uno sviluppo perturbativo per tale **probabilità di transizione**.

Anzitutto, se $H = H(t)$, partendo dall'eq. di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (34.1)$$

si ottiene ancora $|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$, dato che si tratta di un'eq. del 1° ordine nel tempo, ma

$$U(t, t_0) \neq \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) \right\}$$

Intuitivamente, dividendo l'intervallo $t - t_0$ in N passi $\Delta t = (t - t_0)/N$, per Δt piccolo si ha $\psi(t_i + \Delta t) = \psi(t_i) + \frac{\partial \psi}{\partial t} \Delta t \simeq e^{-iH(t_i)\Delta t/\hbar} \psi(t_i)$, da cui:

$$|\psi(t)\rangle = \prod_{i=1}^N e^{-iH(t_i)\Delta t/\hbar} |\psi(t_0)\rangle$$

dove il prodotto è fatto nell'ordine $t_{i_N} > t_{i_{N-1}} > \dots > t_{i_1}$. Tuttavia:

$$\prod_{i=1}^N e^{-iH(t_i)\Delta t/\hbar} \neq \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^N H(t_i)\Delta t \right\}$$

dato che $[H(t_i), H(t_j)] \neq 0$ se $t_i \neq t_j$.

Integrando la (1) si ottiene:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) |\psi(\tau)\rangle \quad (34.2)$$

Iterando tale relazione si ha:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau_1 H(\tau_1) \left\{ |\psi(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 H(\tau_2) (|\psi(t_0)\rangle - \dots) \right\}$$

da cui:

$$\begin{aligned} U(t, t_0) = & 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau_1 H(\tau_1) + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 H(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 H(\tau_2) + \\ & + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t d\tau_1 H(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 H(\tau_2) \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_3 H(\tau_3) + \dots \end{aligned} \quad (34.3)$$

Sia ora $H(t) = H_0 + V(t)$. Uno stato inizialmente autostato di H_0 , cioè $H_0|\psi_0\rangle = E_n^0|\psi_0\rangle$, sotto l'effetto della sola H_0 evolve in maniera semplice e nota:

$$|\psi_0(t)\rangle = U_0(t, t_0)|\psi_0\rangle = e^{-iE_n^0(t-t_0)/\hbar}|\psi_0\rangle$$

Tuttavia, sotto l'effetto dell'hamiltoniana totale l'evoluzione temporale è:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi_0\rangle$$

Come tener conto del fatto che l'evoluzione temporale di $|\psi_0\rangle$ sotto H_0 è semplice mentre V è "solo" una perturbazione? Scriviamo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V(t))|\psi(t)\rangle \quad (34.4)$$

e definiamo:

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle \Leftrightarrow |\psi(t)\rangle = e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi_I(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle$$

Allora:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H_0 |\psi(t)\rangle + e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle$$

da cui, confrontando con la (4) si ottiene:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle$$

dove abbiamo definito:

$$V_I(t) = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} V(t) e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} = U_0^\dagger(t, t_0) V(t) U_0(t, t_0)$$

e ricordiamo che $U_0(t, t_0)$ indica l'operatore di evoluzione temporale "libero" (cioè in assenza della "perturbazione" $V(t)$).

Dunque, l'evoluzione dello stato $|\psi_I(t)\rangle$ è retta dall'"hamiltoniana" $V_I(t)$, per cui:

$$|\psi_I(t)\rangle = U_I(t, t_0) |\psi_0\rangle$$

dove

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} U(t, t_0) = U_0^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau V_I(\tau) + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 V_I(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 V_I(\tau_2) + \dots \end{aligned} \quad (34.5)$$

Moltiplicando tale espressione a sinistra per $U_0(t, t_0) = e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}$ si ottiene:

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= U_0(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau U_0(t, \tau) V(\tau) U_0(\tau, t_0) + \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 U_0(t, \tau_1) V(\tau_1) U_0(\tau_1, \tau_2) V(\tau_2) U_0(\tau_2, t_0) + \dots \end{aligned} \quad (34.6)$$

Si vede che i vari termini di questa serie, nota come **serie di Dyson**, sono ordinati secondo le potenze della perturbazione.

Questa espressione è suscettibile della seguente interpretazione molto interessante:

in presenza della "perturbazione" $V(t)$, **l'evoluzione temporale** di un sistema può avvenire:

- i) senza l'intervento di V , cioè "guidata" solo dell'hamiltoniana imperturbata H_0 ;

- ii) oppure il sistema evolve da t_0 a τ solo sotto l'effetto di H_0 , all'istante τ agisce V dopo di che il sistema evolve da τ a t nuovamente solo sotto l'effetto di H_0 ;
- iii) oppure il sistema evolve "liberamente" da t_0 a τ_2 , quando agisce $V(\tau_2)$, dopo di che il sistema evolve di nuovo "liberamente" da τ_2 a τ_1 , quando agisce $V(\tau_1)$, e infine di nuovo solo sotto l'effetto di H_0 fino a t ;
- iv) oppure V può intervenire in tre istanti τ_1 , τ_2 e τ_3 , ecc..

Supponiamo ora che all'istante t_0 il sistema si trovi nell'autostato $|i\rangle$ di H_0 : $H_0|i\rangle = E_i^0|i\rangle$. Qual'è la probabilità di trovarlo all'istante t nell'autostato $|f\rangle$, dove $H_0|f\rangle = E_f^0|f\rangle$?

Tale **probabilità di transizione** è data da:

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f}(t) &= |\langle f|U(t, t_0)|i\rangle|^2 = |\langle f|e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}U_I(t, t_0)|i\rangle|^2 = \\ &= |\langle f|U_I(t, t_0)|i\rangle|^2 \end{aligned} \quad (34.7)$$

dato che nel modulo quadro i fattori di fase danno uno.

Usando la (5) si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle f|U_I(t, t_0)|i\rangle &= \langle f|i\rangle - \\ &-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \langle f|V_I(\tau)|i\rangle + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \langle f|V_I(\tau_2)V_I(\tau_1)|i\rangle + \dots \end{aligned} \quad (34.8)$$

Inserendo un sistema completo di autostati di H_0 tra i vari fattori V_I che compaiono nella (8), cioè usando la relazione di completezza $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ dove $H_0|n\rangle = E_n^0|n\rangle$, si ottiene per **l'ampiezza di transizione**:

$$\begin{aligned} \langle f|U_I(t, t_0)|i\rangle &= \langle f|i\rangle - \\ &-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau V_{Ifi}(\tau) + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_n \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 V_{Ifn}(\tau_2)V_{Ini}(\tau_1) + \dots \end{aligned} \quad (34.9)$$

dove $V_{Iab}(\tau) = \langle a|V_I(\tau)|b\rangle$ è l'elemento di matrice di $V_I(\tau)$ (**non** di $V(\tau)$!) tra lo stato $|b\rangle$ e lo stato $|a\rangle$.

Riprendendo il commento fatto dopo l'eq. (6), queste espressioni sono suscettibili della seguente interpretazione:

Ricordiamo il **principio base** della Meccanica Quantistica:

*quando un evento può avvenire in più modi senza che vi sia possibilità di determinare il modo specifico in cui esso è avvenuto, per avere la **probabilità** che l'evento accada occorre prima **sommare le ampiezze** relative ai vari modi e poi prendere il modulo quadro di tale somma.*

Ora, l'eq. (9) dice appunto che, in presenza della perturbazione $V(t)$, la **transizione** da uno stato iniziale $|i\rangle$ a uno stato finale $|f\rangle$ può avvenire:

- i) senza l'intervento di V (ordine zero, se $\langle f|i\rangle \neq 0$);
- ii) oppure V può intervenire una volta sola causando direttamente la transizione $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ (se $\langle f|V|i\rangle \neq 0$). Ciò può avvenire in un qualunque istante τ compreso tra t_0 e t . Per ogni τ si ha una **ampiezza** di transizione e, secondo il principio base della meccanica quantistica, tutte queste *ampiezze* vanno sommate prima di fare il modulo quadro della somma per ottenere la *probabilità* di transizione;
- iii) oppure V può intervenire due volte causando prima la transizione $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ (se $\langle n|V|i\rangle \neq 0$) e poi la transizione $|n\rangle \rightarrow |f\rangle$ (se $\langle f|V|n\rangle \neq 0$). Il primo intervento può avvenire in un qualunque istante $t_0 < \tau_1 < t$, mentre il secondo può avvenire in un qualunque istante τ_2 successivo al primo, cioè $\tau_1 < \tau_2 < t$. Di nuovo tutte queste *ampiezze* vanno sommate tra loro e all'ampiezza precedentemente ottenuta prima di fare il modulo quadro per ottenere la *probabilità* di transizione. Gli stati intermedi, $|n\rangle$, non osservati, vengono detti "stati virtuali";

iv) oppure V può intervenire tre volte ecc..

Questa interpretazione è suscettibile di una formulazione grafica (illustrata in fig. ()) che richiama anche visivamente il discorso fatto.

Nel caso in cui lo stato finale, $|f\rangle$, è ortogonale allo stato iniziale, $|i\rangle$, per la probabilità di transizione **al 1^o ordine** si ha:

$$W_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t d\tau e^{i\omega_{fi}\tau} V_{fi}(\tau) \right|^2 \quad (34.10)$$

dove $\omega_{fi} = (E_f^0 - E_i^0)/\hbar$ è la frequenza di Bohr corrispondente alla transizione $i \rightarrow f$.

Perturbazione Costante

Consideriamo come esempio il caso in cui la perturbazione sia:

$$V(t) = \begin{cases} 0 & \text{per } t \leq t_0 = 0 \\ V & \text{per } t > t_0 \end{cases}$$

Se lo stato finale, $|f\rangle$, è ortogonale a $|i\rangle$, per la probabilità di transizione **al 1^o ordine** si ha:

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) &= \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t d\tau e^{i\omega_{fi}\tau} \right|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi}} \right|^2 = \\ &= \frac{4|V_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \sin^2(\omega_{fi}t/2) = \frac{4|\langle f|V|i\rangle|^2}{(E_i^0 - E_f^0)^2} \sin^2 \frac{(E_i^0 - E_f^0)t}{2\hbar} \end{aligned} \quad (34.11)$$

Ora la funzione $f(\omega, t) = \sin^2(\omega t/2)/\omega^2$ ha l'andamento illustrato in fig. (), molto "piccato" per $\omega = 0$, dove cresce come t^2 , mentre si annulla per $\omega = 2\pi/t$, e:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi \quad \Rightarrow \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \omega t}{\omega^2} = \pi t \delta(\omega) \quad (34.12)$$

Dunque una perturbazione costante può, al 1^o ordine, causare transizioni a ogni stato finale tale che $\langle f|V|i\rangle \neq 0$, ma le transizioni avvengono di

preferenza verso stati con energia (imperturbata) compresa nell'intervallo

$$\Delta E_0 \simeq 2\pi\hbar/t$$

cioè conservano l'energia (imperturbata) entro $2\pi\hbar/t$.

Se consideriamo il caso di una transizione verso un dato stato finale dello spettro discreto con energia $E_f^0 = E_i^0$, dalla (11) si ottiene:

$$W_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} t^2 \quad (34.13)$$

che cresce come t^2 . Ma ogni probabilità di transizione deve essere **minore di 1**; ciò significa che dopo un certo tempo i contributi di ordine superiore non possono essere trascurati nella (9) e la relazione (13) perde senso.

Se però lo stato finale fa parte di un continuo (o di un insieme molto fitto) di stati, indicando con $W_{i \rightarrow F}^{(1)}(t)$ la probabilità di transizione **a uno qualunque** degli stati del gruppo, si ha:

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow F}^{(1)}(t) &= \sum_{f \in F} W_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) = \\ &= \int \frac{4|\langle f|V|i\rangle|^2}{(E_i^0 - E_f^0)^2} \sin^2 \frac{(E_i^0 - E_f^0)t}{2\hbar} \rho(E_f^0) dE_f^0 \end{aligned} \quad (34.14)$$

dove $\rho(E_f^0) = dN(E_f^0)/dE_f^0$ è la **densità degli stati finali**. Quando t è abbastanza grande, la funzione $\sin^2(\omega t/2)/\omega^2$ è tutta interna al picco centrale; pertanto se $\rho(E_f^0)$ non varia molto rapidamente possiamo portare la densità degli stati fuori dal segno d'integrale. Se anche l'elemento di matrice V_{fi} non varia sensibilmente in tale intervallo, si ottiene:

$$W_{i \rightarrow F}^{(1)}(t) = 4|\langle f|V|i\rangle|^2 \rho(E_f^0) \int \frac{\sin^2 (E_i^0 - E_f^0)t/2\hbar}{(E_i^0 - E_f^0)^2} dE_f^0$$

e usando la (12) si ha infine

$$W_{i \rightarrow F}^{(1)}(t) = |\langle f|V|i\rangle|^2 \rho(E_f^0) \frac{2\pi}{\hbar} t \quad (34.15)$$

dove $|f\rangle$ è uno qualsiasi degli stati del gruppo.

Si vede che la probabilità di transizione cresce linearmente con t , per cui la **velocità di transizione**, Γ , è costante nel tempo ed è data da:

$$\Gamma_{i \rightarrow F}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V|i\rangle|^2 \rho(E_f^0) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{regola aurea} \\ \text{di Fermi} \end{array} \right. \quad (34.16)$$

relazione nota come "regola aurea" per la sua semplicità e importanza.

Peraltro essa non può essere valida per tempi arbitrari. Anzitutto, affinché il gruppo di stati compresi in ΔE cada entro il picco deve aversi $t \gg 2\pi\hbar/\Delta E$. Inoltre, poichè la probabilità deve essere minore di 1, deve aversi $\Gamma \cdot t < 1 \Rightarrow t < 1/\Gamma$. Ciò peraltro non deve stupire trattandosi di un'approssimazione al 1° ordine.

Perturbazione Armonica

Consideriamo ora il caso in cui la perturbazione sia:

$$V(t) = \begin{cases} 0 & \text{per } t \leq t_0 = 0 \\ B e^{-i\omega t} + B^\dagger e^{i\omega t} & \text{per } t > t_0 \quad (\omega > 0) \end{cases}$$

Sempre se lo stato finale, $|f\rangle$, è ortogonale a $|i\rangle$, la probabilità di transizione **al 1° ordine** è:

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t d\tau \{ \langle f|B|i\rangle e^{i(\omega_{fi}-\omega)\tau} + \langle f|B^\dagger|i\rangle e^{i(\omega_{fi}+\omega)\tau} \} \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| B_{fi} \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} + B_{if}^* \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 = \end{aligned}$$

Si vede che, in generale, una perturbazione armonica non induce transizioni solo tra stati che differiscono in energia per il fattore di Bohr $E_f^0 - E_i^0 = \hbar\omega_{fi} = \pm\hbar\omega$. Però, per t grande, il contributo dominante al primo termine si ha per $\omega = \omega_{fi}$; quindi esso induce transizioni prevalentemente tra stati per i quali:

$$E_f^0 - E_i^0 = \hbar\omega_{fi} = \hbar\omega \quad (\text{assorbimento risonante})$$

mentre il secondo termine prevalentemente tra stati per i quali

$$E_f^0 - E_i^0 = \hbar\omega_{fi} = -\hbar\omega \quad (\text{emissione risonante})$$

Nel primo caso il sistema assorbe un quanto di energia $\hbar\omega$ dal campo perturbante mentre nel secondo cede ad esso tale energia.

Contributo al 2° ordine

Nel caso in cui l'elemento di matrice B_{fi} è nullo il contributo dominante alla transizione è dato dal termine al 2° ordine nella (9). Prendendo come perturbazione $V(t) = B e^{-i\omega t}$, il contributo dello stato intermedio $|n\rangle$ all'ampiezza di transizione al 2° ordine è:

$$\begin{aligned} A_{i \rightarrow f}^{(n)} &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_1 B_{fn} e^{i(\omega_{fn}-\omega)\tau_2} B_{ni} e^{i(\omega_{ni}-\omega)\tau_1} = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} B_{fn} B_{ni} \int_0^t d\tau_2 \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)\tau_2} - 1}{i(\omega_{ni} - \omega)} e^{i(\omega_{fn}-\omega)\tau_2} = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{B_{fn} B_{ni}}{\omega_{ni} - \omega} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}-2\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - 2\omega} - \frac{e^{i(\omega_{fn}-\omega)t} - 1}{\omega_{fn} - \omega} \right) \end{aligned}$$

avendo usato $\omega_{fi} = \omega_{fn} + \omega_{ni}$.

Si vede che per $\omega_{fi} = 2\omega$ il primo termine è dominante anche se $\omega_{fn} \neq \omega \neq \omega_{ni}$, per cui l'assorbimento di una quantità di energia $E_f - E_i = 2\hbar\omega$ dal campo perturbante (pari a due quanti), non necessariamente avviene tramite l'assorbimento di un quanto alla volta.

In altre parole, la **transizione agli stati intermedi (virtuali) non conserva** (necessariamente) **l'energia**.

* **Un'espressione compatta per l'operatore di evoluzione**

Abbiamo visto che nel caso di hamiltoniana dipendente dal tempo si ha:

$$U(t, t_0) \neq \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) \right\}$$

Tuttavia anche in questo caso si può dare un'espressione compatta per l'operatore di evoluzione.

Definiamo a tal fine il prodotto *cronologico* (o *temporalmente ordinato*) di due operatori come:

$$T(A(t_1)B(t_2)) = \begin{cases} A(t_1)B(t_2) & \text{per } t_1 > t_2 \\ B(t_2)A(t_1) & \text{per } t_2 > t_1 \end{cases}$$

cioè per n operatori:

$$T(A(t_1)A(t_2) \cdots A(t_n)) = A(t_{i_1})A(t_{i_2}) \cdots A(t_{i_n})$$

dove $t_{i_1} > t_{i_2} > \cdots > t_{i_n}$, o anche

$$T(A(t_1)A(t_2) \cdots A(t_n)) = \sum_P \Theta(t_{j_1}, t_{j_2}, \cdots, t_{j_n}) A(t_{j_1}) A(t_{j_2}) \cdots A(t_{j_n})$$

dove la somma è su tutte le $n!$ permutazioni di $t_{j_1}, t_{j_2}, \cdots, t_{j_n}$ e la funzione Θ è definita da:

$$\Theta(t_{j_1}, t_{j_2}, \cdots, t_{j_n}) = \begin{cases} 1 & \text{per } t_{j_1} > t_{j_2} > \cdots > t_{j_n} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Allora si ha:

$$T \exp \left\{ \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) \right\} = T \left\{ 1 + \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) + \frac{1}{2} \int_{t_0}^t d\tau_1 A(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 A(\tau_2) + \cdots \right\}$$

Ma

$$\begin{aligned} T \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 A(\tau_1) A(\tau_2) &= \int_{t_0}^t d\tau_1 A(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 A(\tau_2) + \int_{t_0}^t d\tau_2 A(\tau_2) \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 A(\tau_1) \\ &= 2 \int_{t_0}^t d\tau_1 A(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 A(\tau_2) \end{aligned}$$

per cui:

$$T \exp \left\{ \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) \right\} = 1 + \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) + \int_{t_0}^t d\tau_1 A(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 A(\tau_2) + \cdots$$

Pertanto, per l'operatore di evoluzione si ottiene l'espressione compatta:

$$\Rightarrow \quad U(t, t_0) = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) \right\} \quad (34.17)$$

In particolare anche per l'operatore $U_I(t, t_0)$ si può scrivere:

$$U_I(t, t_0) = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau V_I(\tau) \right\}$$

35. ** Degenerazione dei livelli di Landau

Per discutere la degenerazione dei livelli di Landau in modo indipendente dalla scelta della gauge, ricordiamo che il moto nel piano (x, y) , ortogonale a \vec{B} , è retto dall'hamiltoniana

$$H_{xy} = \frac{\Pi_x^2}{2m} + \frac{\Pi_y^2}{2m}$$

dove le $\Pi_i = p_i - eA_i$ ($i = 1, 2$) verificano le relazioni di commutazione:

$$[\Pi_i, \Pi_j] = i\hbar eB\varepsilon_{ij}$$

Introduciamo ora le altre due quantità

$$\mathcal{M}_i = \Pi_i - eB\varepsilon_{ij}x_j$$

che verificano:

$$[\mathcal{M}_i, \Pi_j] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\mathcal{M}_i, H_{xy}] = 0$$

Dunque le \mathcal{M}_i sono costanti del moto ma non commutano tra loro in quanto si vede facilmente che:

$$[\mathcal{M}_i, \mathcal{M}_j] = -i\hbar eB\varepsilon_{ij}$$

Ora l'esistenza di costanti del moto che non commutano tra loro implica che lo spettro dell'hamiltoniana è degenere. Infatti, mentre esistono sistemi completi di autostati in comune per \mathcal{M}_x e H_{xy} e per \mathcal{M}_y e H_{xy} , non può esistere un sistema completo comune a \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y e H_{xy} , dunque lo spettro di H_{xy} deve essere degenere in quanto i vettori di una base non possono essere gli stessi dell'altra.

Ora

$$[\mathcal{M}_x, \mathcal{M}_y] = -i\hbar eB \quad \Rightarrow \quad [\mathcal{M}_x, F(\mathcal{M}_y)] = -i\hbar eB \frac{dF}{d\mathcal{M}_y}$$

per cui, posto $T_b = \exp(ib\mathcal{M}_y/\hbar)$ si trova:

$$[\mathcal{M}_x, T_b] = ebBT_b$$

cioè

$$\mathcal{M}_x T_b - T_b \mathcal{M}_x = ebBT_b \Rightarrow T_b^{-1} \mathcal{M}_x T_b = \mathcal{M}_x + ebB$$

Posto allora $T_a = \exp(ia\mathcal{M}_x/\hbar)$ si trova esponenziando tale relazione:

$$T_b^{-1} T_a T_b = e^{ieabB/\hbar} T_a$$

cioè

$$T_a T_b = e^{i2\pi\Phi/\phi_0} T_b T_a$$

dove $\Phi = abB$ è il flusso magnetico attraverso l'area ab e $\phi_0 = h/e$ è il quanto di flusso.

Ora, $[\Pi_x, \Pi_y] = i\hbar eB$ è (a meno del fattore costante eB) la relazione di commutazione di una coordinata canonica col proprio momento coniugato. Pertanto H_{xy} ha la stessa struttura dell'hamiltoniana di un oscillatore armonico, quindi i suoi autovalori sono $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, dove $\omega = eB/m$ è la frequenza classica di ciclotrone.

Dunque (almeno per il moto ortogonale a \vec{B}) i valori possibili dell'energia sono **quantizzati** e sono noti come livelli di Landau. Questi livelli sono altamente degeneri, e per calcolarne la degenerazione conviene fissare la gauge. Nella gauge asimmetrica $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ si ha:

$$H_{xy} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2m}(p_y - eBx)^2$$

Dato che $[H_{xy}, p_y] = 0$, possiamo scegliere autofunzioni simultanee di H_{xy} e p_y che sono della forma

$$\psi(x, y) = \phi(x) e^{ik_y y}$$

Imponendo condizioni al contorno periodiche in y su una striscia di larghezza L_y si trova $k_y = n 2\pi/L_y$ e:

$$H_{xy} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2m}(\hbar k_y - eBx)^2$$

che è l'hamiltoniana di un O.A. centrato in $X_k = \hbar k_y/eB$. Ritroviamo il risultato che gli autovalori di H_{xy} sono $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ e vediamo che **non dipendono da X_k** .

Dato che la separazione tra due "centri" è $\Delta x = h/eBL_y$, il n^o di stati di data energia contenuti in un tratto di lunghezza L_x è $\frac{L_x}{\Delta x} = L_x L_y eB/h$, per cui il n^o di stati per unità di area per ogni livello di Landau (cioè la *degenerazione per unità di area*) è:

$$n_B = eB/h = \Phi/\phi_0$$

dove Φ è il flusso magnetico per unità di superficie e $\phi_0 = h/e$ è il flusso magnetico "elementare" associato alla carica e .

36. Evoluzione temporale di un O.A. forzato

Consideriamo un O.A. soggetto a una forza esterna $f(t)$ che in opportune unità di misura è descritto dall'hamiltoniana:

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2} + f(t) \cdot q = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) + f(t) \frac{a^\dagger + a}{2} \quad (36.1)$$

e introduciamo l'op. $A(t) = e^{i\omega(t-t_0)} a + \zeta(t)$.

L'equazione di evoluzione per $A(t)$ è:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A, H] + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (36.2)$$

Ora:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = i\omega e^{i\omega(t-t_0)} a + \frac{d\zeta}{dt}$$

e

$$[A, H] = e^{i\omega(t-t_0)} \left(\hbar\omega a + \frac{1}{2} f(t) \right)$$

da cui:

$$\frac{dA}{dt} = -i\omega e^{i\omega(t-t_0)} a + \frac{e^{i\omega(t-t_0)}}{2i\hbar} f(t) + i\omega e^{i\omega(t-t_0)} a + \frac{d\zeta}{dt} \quad (36.3)$$

cioè:

$$\frac{dA}{dt} = -i \frac{e^{i\omega(t-t_0)}}{2\hbar} f(t) + \frac{d\zeta}{dt} \quad (36.4)$$

Pertanto, la scelta

$$\zeta(t) = \frac{i}{2\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega(\tau-t_0)} f(\tau) d\tau \quad \implies \quad \frac{dA}{dt} = 0$$

avendo posto $\zeta(t_0) = 0$, cioè $A(t_0) = a$.

Dunque $A(t)$ è una costante del moto. Dalla relazione sui valori medi

$$\langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | A(t_0) | \psi(t_0) \rangle$$

valida $\forall \psi(t_0)$, si vede che:

$$A(t_2) = U(t_2, t_1) A(t_1) U^{-1}(t_2, t_1)$$

dove $U(t)$ è l'op. di evoluzione temporale del sistema. Pertanto:

$$U(t_2, t_1) a U^{-1}(t_2, t_1) = e^{i\omega(t_2-t_1)} a + e^{-i\omega(t_1-t_0)}(\zeta(t_2) - \zeta(t_1)) \quad (36.5)$$

Ma:

$$e^{-i\omega(t_1-t_0)}(\zeta(t_2) - \zeta(t_1)) = \frac{i}{2\hbar} \int_{t_1}^{t_2} e^{i\omega(\tau-t_1)} f(\tau) d\tau \equiv \zeta_{21}$$

per cui:

$$U(t_2, t_1) a U^{-1}(t_2, t_1) = e^{i\omega(t_2-t_1)} a + \zeta_{21} \quad (36.6)$$

Ricordando che l'op. $\mathcal{D}(\lambda) \equiv e^{(\lambda a^\dagger - \lambda^* a)}$ verifica

$$\mathcal{D}^\dagger(\lambda) a \mathcal{D}(\lambda) = a + \lambda$$

e che:

$$e^{-iH_0 t/\hbar} a e^{iH_0 t/\hbar} = e^{i\omega t} a \Rightarrow U_0(t) \mathcal{D}(\lambda) U_0^\dagger(t) = \mathcal{D}(\lambda e^{-i\omega t})$$

dove H_0 è l'hamiltoniana dell'O.A. in assenza di forze esterne, dalla (5) si ottiene:

$$U(t_2, t_1) = e^{-iH_0(t_2-t_1)/\hbar} \mathcal{D}(\zeta_{21}) e^{i\varphi_{21}} = U_0(t_2, t_1) U_I(t_2, t_1) \quad (36.7)$$

Vediamo che, per effetto di una forza esterna, un O.A. inizialmente nello stato fondamentale *si porta in uno stato coerente* con autovalore dipendente dal tempo.

Il fattore di fase dipendente dal tempo, $\varphi(t)$, é tale che l'op. di evoluzione temporale verifichi la legge di composizione:

$$U(t_3, t_2) U(t_2, t_1) = U(t_3, t_1) \quad (36.8)$$

Ora:

$$U(t_3, t_2) U(t_2, t_1) = e^{-iH_0(t_3-t_2)/\hbar} \mathcal{D}(\zeta_{32}) e^{-iH_0(t_2-t_1)/\hbar} \mathcal{D}(\zeta_{21}) e^{i(\varphi_{32}+\varphi_{21})} \quad (36.9)$$

Siccome:

$$\mathcal{D}(\zeta)U_0(t_2, t_1) = U_0(t_2, t_1)\mathcal{D}(e^{i\omega(t_2-t_1)}\zeta) \quad \text{e} \quad \mathcal{D}(\lambda)\mathcal{D}(\eta) = e^{(\lambda\eta^*-\eta\lambda^*)/2}\mathcal{D}(\lambda+\eta)$$

con $\lambda = e^{i\omega(t_2-t_1)}\zeta_{32}$ e $\eta = \zeta_{21}$ si trova:

Soluzione diretta

Osserviamo che se $[A_i, A_j] = c_{ij}$ si ha:

$$\prod_{i=1}^N e^{A_i} \equiv e^{A_N} \dots e^{A_1} = e^{\sum_{i=1}^N A_i} \cdot e^{\frac{1}{2} \sum_{j>i} [A_j, A_i]}$$

In generale:

$$U_I(t_2, t_1) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{n=0}^{N-1} e^{-iH_I(\tau_n)\Delta t}$$

dove $\Delta t = (t_2 - t_1)/N$ e $\tau_n = t_1 + n\Delta t$.

Poichè per l'O.A. forzato si ha:

$$H_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0)H_1(t)U_0(t, t_0) = a e^{-i\omega(t-t_0)}f(t) + a^\dagger e^{i\omega(t-t_0)}f(t)$$

e quindi

$$[H_I(t'), H_I(t'')] = \left(e^{-i\omega(t'-t'')} - e^{i\omega(t'-t'')} \right) f(t')f(t'')$$

da cui:

$$\int \int_{t_1}^{t_2} [H_I(t'), H_I(t'')] \theta(t'-t'') dt' dt'' = \int \int_{t_1}^{t_2} e^{-i\omega(t'-t'')} f(t')f(t'') \{ \theta(t'-t'') - \theta(t''-t') \} dt' dt''$$

Pertanto:

$$U_I(t_2, t_1) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{n=0}^{N-1} e^{-iH_I(\tau_n)\Delta t} =$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \exp \left\{ -i \sum_{n=0}^{N-1} H_I(\tau_n) \Delta t \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\Delta t)^2 \sum_{n>j} [H_I(\tau_n), H_I(\tau_j)] \right\} = \\
&= \exp \left\{ -i \int_{t_1}^{t_2} H_I(\tau) dt \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \iint_{t_1}^{t_2} \varepsilon(\tau_1 - \tau_2) f(\tau_1) e^{-i\omega(\tau_1 - \tau_2)} f(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \right\} = \\
&= \mathcal{D}(\zeta_{21}) e^{i\varphi_{21}}
\end{aligned}$$

Altre espressioni degli Stati Coerenti

Una rappresentazione più idonea degli stati coerenti si ottiene usando l'operatore $\mathcal{D}(\lambda) \equiv e^{(\lambda a^\dagger - \lambda^* a)}$. Infatti si ha: $\mathcal{D}^\dagger(\lambda) = e^{-(\lambda a^\dagger - \lambda^* a)} = \mathcal{D}(-\lambda) = \mathcal{D}^{-1}(\lambda)$.

Pertanto:

$$\mathcal{D}(\lambda) \mathcal{D}^\dagger(\lambda) = \mathcal{D}^\dagger(\lambda) \mathcal{D}(\lambda) = \mathbf{1}$$

Si vede che $\mathcal{D}(\lambda)$ conserva la norma degli stati su cui agisce, cioè è *unitario*.

Usando la relazione

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]} \quad (36.10)$$

valida quando $[[A, B], A] = [[A, B], B] = 0$, ed essendo $[a, a^\dagger] = 1$, si trova l'espressione equivalente:

$$\mathcal{D}(\lambda) = e^{-|\lambda|^2/2} \cdot e^{\lambda a^\dagger} \cdot e^{-\lambda^* a}$$

dalla quale si vede subito che:

$$\mathcal{D}(\lambda) \psi_0 = e^{-|\lambda|^2/2} \cdot e^{\lambda a^\dagger} \psi_0 = \psi_\lambda$$

dove $\|\psi_\lambda\| = 1$ dato che \mathcal{D} è unitario. Dunque $\mathcal{D}(\lambda)$ agendo sullo stato fondamentale produce uno stato coerente normalizzato.

Inoltre dall'utile formula:

$$e^B \cdot A \cdot e^{-B} = A + [B, A] + \frac{1}{2}[B, [B, A]] + \dots + \frac{1}{n!}[B, [B, [B, \dots [B, A]]]] + \dots$$

o anche dalla (10), si ottiene che

$$\mathcal{D}^\dagger(\lambda) a \mathcal{D}(\lambda) = a + \lambda \quad (36.11)$$

cioè $\mathcal{D}(\lambda)$ agisce come operatore traslazione nello spazio degli autovalori di a .

Dalla relazione (10) segue pure che:

$$\mathcal{D}(\lambda)\mathcal{D}(\eta) = e^{(\lambda\eta^* - \eta\lambda^*)/2}\mathcal{D}(\lambda + \eta) = e^{(\lambda\eta^* - \eta\lambda^*)}\mathcal{D}(\eta)\mathcal{D}(\lambda)$$

da cui si vede che le \mathcal{D} formano gruppo a meno di un fattore di fase (detto cociclo).

37. (f) EFFETTI NON PERTURBATIVI

1) Consideriamo l'hamiltoniana: $H = \frac{p^2}{2} + U(x)$ e sia:

$$U(x) = \frac{\omega^2}{2} x^2 (1 - gx)^2$$

che corrisponde a una doppia buca di potenziale con minimi in $x_- = 0$ e $x_+ = 1/g$ e altezza $U(1/2g) = \omega^2/16g^2$. Per $g = 0$ si ha:

$$H_0 = \frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2}{2} x^2 \quad \Rightarrow \quad E_n^0 = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

e ogni livello non è degenere.

Per $g \neq 0$ si ha $H = H_0 + V(x)$ con $V(x) = \frac{\omega^2}{2}(-2gx^3 + g^2x^4)$

Supponiamo di poter fare lo sviluppo perturbativo in g :

$$E_n^0 \rightarrow E_n = E_n^0 + g\delta_1^{(n)} + g^2\delta_2^{(n)} + \dots$$

Indicando con $|n\rangle$ la base imperturbata di H_0 si ha:

$$\delta_1^{(n)} = -\omega^2 \langle n|x^3|n\rangle = 0 \quad \forall n$$

$\Rightarrow \forall n$ non si ha correzione perturbativa di $O(g)$

mentre:

$$\delta_2^{(n)} = \frac{\omega^2}{2} \langle n|x^4|n\rangle - \omega^4 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|x^3|n\rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0}$$

Per lo stato fondamentale, usando $x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}(a + a^\dagger)$ si trova:

$$\begin{aligned} \langle 0|x^4|0\rangle &= \sum_n \langle 0|x^2|n\rangle \langle n|x^2|0\rangle = \frac{\hbar^2}{4\omega^2} \sum_n |\langle 0|(a^2 + a^\dagger a + a a^\dagger + a^{\dagger 2})|n\rangle|^2 = \\ &= \frac{\hbar^2}{4\omega^2} \{ \langle 0|aa^\dagger|0\rangle^2 + \langle 0|a^2|2\rangle^2 \} = \frac{3\hbar^2}{4\omega^2} \end{aligned} \quad (37.1)$$

$$\begin{aligned} \sum_m \frac{|\langle m|x^3|0\rangle|^2}{E_m^0 - E_0^0} &= \frac{1}{\hbar\omega} \left(\langle 1|x^3|0\rangle^2 + \frac{1}{3} \langle 3|x^3|0\rangle^2 \right) = \\ &= \frac{\hbar^2}{8\omega^4} \left(\langle 1|(a+a^\dagger)^3|0\rangle^2 + \frac{1}{3} \langle 3|(a+a^\dagger)^3|0\rangle^2 \right) \end{aligned} \quad (37.2)$$

Usando

$$\langle 1|(a^2 + a^\dagger a + a a^\dagger + a^{\dagger 2})(a^\dagger + a)|0\rangle = \langle 1|(2a^\dagger a + 1)|1\rangle = 3 \quad (37.3)$$

$$\langle 3|(a+a^\dagger)^3|0\rangle = \langle 3|a^{\dagger 3}|0\rangle = \sqrt{6} \quad (37.4)$$

si ottiene

$$\delta_2^{(0)} = \frac{3\hbar^2}{8} - \frac{11\hbar^2}{8} = -\hbar^2 \quad (37.5)$$

e quindi

$$E_0 = E_0^0 + g^2 \delta_2^{(0)} = \frac{\hbar\omega}{2} - g^2 \hbar^2 \quad (37.6)$$

Ciò fornisce il calcolo della correzione perturbativa più bassa ai valori dell'energia. Si vede che per $g^2 \hbar \ll \omega$ a livello perturbativo questi restano distanti $O(\hbar\omega)$. Inoltre, un risultato analogo si ottiene a partire dal minimo in $x = 1/g$. Dunque ogni livello sembra essere due volte degenere.

Invece dalle proprietà generali si sa che H **non è** degenere: a causa dell'effetto tunnel tra i due minimi, il livello fondamentale **si divide in due**, aspetto completamente mancato dal conto perturbativo.

\Rightarrow esistono **correzioni non perturbative**, quali quelle dovute all'effetto tunnel. Per g piccolo la barriera è alta $O(1/g^2)$ e larga $O(1/g)$. Poichè dal caso della doppia buca quadrata si ha $\Delta E \sim O(e^{-l\sqrt{V_0}})$ dove V_0 è l'altezza e l la larghezza, ci si aspetta che le correzioni non perturbative legate all'effetto tunnel siano $O(e^{-1/g^2})$ che non è un andamento analitico per $g \sim 0$. Per $g \rightarrow 0$ la barriera tra i due "vuoti" diventa infinita e i due spazi si disaccoppiano.

2) Si consideri ora

$$H = (p^2 + \omega^2 x^2 - \omega) + 2g\omega x - 2g\omega^2 x^3 + g^2\omega^2 x^4$$

Per $g = 0$ si ha:

$$H = H_0 = p^2 + \omega^2 x^2 - \omega \quad \Rightarrow \quad E_n^0 = 2n\hbar\omega$$

In particolare lo stato fondamentale imperturbato ha energia nulla.

Per $g \neq 0$ si ha $H = H_0 + V(x)$ con $V(x) = 2g(\omega x - \omega^2 x^3) + g^2\omega^2 x^4$

Perturbativamente in g : $E_n^0 \rightarrow E_n = E_n^0 + g\delta_1^{(n)} + g^2\delta_2^{(n)} + \dots$

Indicando con $|n\rangle$ la base imperturbata di H_0 , per parità risulta:

$$\forall n \quad \delta_1^{(n)} = 2 \langle n | (\omega x - \omega^2 x^3) | n \rangle = 0$$

\Rightarrow : non si ha correzione perturbativa di $O(g)$ $\forall n$

mentre:

$$\delta_2^{(n)} = \omega^2 \langle n | x^4 | n \rangle - 4\omega^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | (x - \omega x^3) | n \rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0}$$

Per lo stato fondamentale, usando $x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}(a + a^\dagger)$ si trova:

$$\langle 0 | x^4 | 0 \rangle = \frac{3\hbar^2}{4\omega^2}$$

$$\sum_{m \neq 0} \frac{|\langle m | (x - \omega x^3) | 0 \rangle|^2}{E_m^0 - E_0^0} = \frac{1}{2\hbar\omega} \left(\langle 1 | (x - \omega x^3) | 0 \rangle^2 + \frac{\omega^2}{3} \langle 3 | x^3 | 0 \rangle^2 \right)$$

Poichè $\langle 1 | (a + a^\dagger) | 0 \rangle = 1$, usando la (3) e la (4) si ottiene:

$$\sum_{m \neq 0} \frac{|\langle m | (x - \omega x^3) | 0 \rangle|^2}{E_m^0 - E_0^0} = \frac{3\hbar^2}{16\omega^2}$$

Pertanto:

$$\delta_2^{(0)} = \frac{3\hbar^2}{4} - \frac{3\hbar^2}{4} = 0 \quad (37.7)$$

\Rightarrow anche all'ordine g^2 **non si hanno correzioni perturbative** all'energia del "vuoto".

Si puo' dimostrare che ciò deve restare valido a tutti gli ordini, sia con il conto ordine per ordine sia dalle seguenti considerazioni.

Sia $A = F(x) + ip = \frac{d}{dx} + F(x) \quad \Leftrightarrow \quad A^\dagger = F - ip = -\frac{d}{dx} + F(x)$ e costruiamo l'hamiltoniana:

$$H_1 = A^\dagger A = p^2 + F^2 - F' \quad (37.8)$$

È chiaro che l'energia dello stato fondamentale è $E_{1,0} \geq 0$ e che

$$E_{1,0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \exists \quad \psi_{1,0} \text{ normalizzabile tale che}$$

$$A \psi_{1,0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \psi_{1,0}(x) = N \exp\{-W(x)\}$$

dove $W' = F$, e $\psi_{1,0} \in \mathcal{L}^2$ sse $W(x) \rightarrow +\infty$ per $x \rightarrow \pm\infty$.

Posto:

$$H_2 = AA^\dagger = p^2 + F^2 + F' \quad (37.9)$$

notiamo che $\forall E \neq 0$

$$H_1 \psi = E \psi \quad \Leftrightarrow \quad AA^\dagger \chi = AA^\dagger A \psi = E A \psi \quad \Leftrightarrow \quad H_2 \chi = E \chi$$

dove $\chi = A \psi$ è normalizzabile: $\|\chi\|^2 = \langle \psi | A^\dagger A | \psi \rangle = E \|\psi\|^2$.

\Rightarrow H_1 e H_2 sono **isospettrali** a parte i modi zero.

È chiaro che $E_{2,0} \geq 0$ e che $E_{2,0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \exists \quad \psi_{2,0}$ normalizzabile tale che

$$A^\dagger \psi_{2,0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \psi_{2,0}(x) = N \exp\{+W(x)\}$$

Pertanto $\psi_{2,0} \in \mathcal{L}^2$ sse $W(x) \rightarrow -\infty$ per $x \rightarrow \pm\infty$.

Scegliendo ora $F(x) = \omega x(1 - gx)$ si trova $H_1 = H$

Siccome H_1 e H_2 sono **isospettrali** e anche $H_{1,0}$ e $H_{2,0}$ lo sono, (a meno dei

modi zero) se a livello perturbativo la correzione di ordine n fosse diversa da zero:

$$E_{1,0} = E_{1,0}^{(0)} (= 0) + g^{2n} \delta_{2n}^{(1,0)} + \dots \neq 0$$

questo valore (di $O(g^{2n})$) dovrebbe essere anche autovalore di H_2 . Ma $E_{2,0}^{(0)} = 2$, e perturbativamente non si può ottenere un valore $O(g^{2n})$ per $E_{2,0}$ partendo da 2.

\Rightarrow per il "pairing" tra i livelli con $E \neq 0$ **non possono** aversi *correzioni perturbative* a $E_{1,0}^{(0)} = 0$

Quindi, nel caso $F(x) = \omega x(1 - gx)$, tutti i termini della serie perturbativa per E_0 sono nulli e ci si potrebbe aspettare che, dato che converge, la serie perturbativa dia il risultato giusto $E_0 = 0$.

Tuttavia, $W(x) = \omega(x^2/2 - gx^3/3)$ diverge con segno opposto a $\pm\infty$; pertanto in questo caso **non esistono** stati normalizzabili di energia nulla, contrariamente a quanto previsto dalle considerazioni perturbative.

\Rightarrow esistono **effetti non perturbativi**

Infatti in questo caso risulta $E_{1,0} \sim O(e^{-1/g^2})$ che è un comportamento **non analitico** in $g = 0$ e quindi non ottenibile come serie di potenze in g .