MECCANICA STATISTICA - SPAZIO DELLE FASI - ENSEMBLE DI GIBBS - (H 6.1, 3.4; K2; LL 1.1)

- La meccanica statistica studia le leggi che regolano il comportamento e le proprietà dei sistemi macroscopici:

$$N \approx 10^{23}$$

La presenza di un numero molto grande di gradi di libertà implica leggi qualitativamente nuove, le cosiddette leggi statistiche

- Lo stato del sistema è definito completamente da

$$\begin{cases} q_1, q_2, \dots, q_{3N} & 3N \text{ coordinate} \\ p_1, p_2, \dots, p_{3N} & 3N \text{ momenti} \end{cases}$$

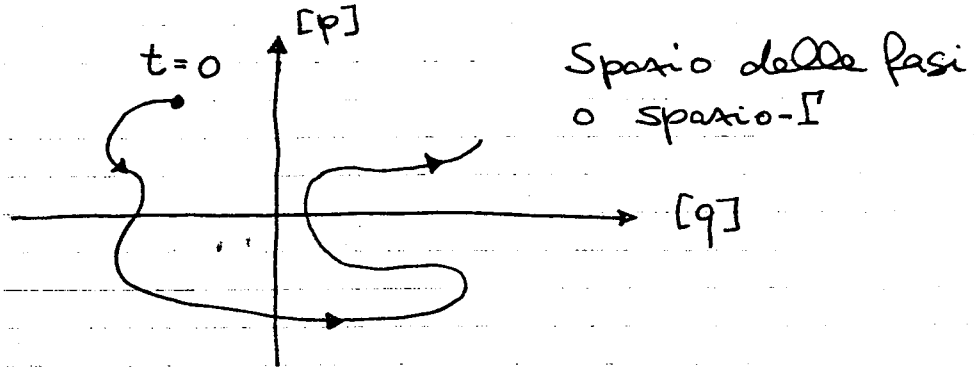
La dinamica del sistema è determinata dalla Hamiltoniana $H(p,q)$, mediante le equazioni del moto:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad i = 1, \dots, 3N$$

- È (praticamente) impossibile risolvere $6N$ equazioni differenziali accoppiate, per $N \sim 10^{23}$
- È (praticamente) impossibile conoscere le $6N$ condizioni iniziali, coordinate e velocità -
- La conoscenza dello stato del sistema ad ogni

istante non è interessante - le quantità di interesse fisico sono le proprietà macroscopiche (pressione, temperatura, capacità termica, suscettività magnetica, ...) → Meccanica statistica

- Concetto di <u>spazio delle fasi</u> : è lo spazio a $6N$ dimensioni, individuato dalle $3N$ coordinate q_i e $3N$ momenti p_i - Uno stato del sistema è definito da un punto nello spazio delle fasi - L'evoluzione temporale definisce un'orbita in questo spazio



- le quantità di interesse fisico, per un sistema in equilibrio termodinamico, corrispondono quasi sempre a <u>medie temporali</u>, ossia medie su un segmento dell'orbita dello spazio delle fasi

$$\bar{f} = \frac{1}{T}\int_0^T f(p(t), q(t))\,dt$$

$T \gg$ tempo di rilassamento

- Gibbs ha suggerito che la media temporale è equivalente alla <u>media sull'ensemble</u> - [redacted]

I punti dello spazio delle fasi che rappresentano l'evoluzione temporale del sistema a diversi istanti di tempo t possono essere pensati come

punti rappresentativi di copie identiche del sistema dato, al tempo $t=0$. Questi sistemi si trovano nello stesso stato macroscopico del sistema dato, ma in differenti stati microscopici. In generale, l'insieme di tutti i sistemi che si trovano nelle stesse condizioni macroscopiche del sistema dato è detto <u>ensemble</u>. Un ensemble è completamente definito dalla densità $\rho(p,q,t)$; tale che:

$\rho(p,q,t)\, d^{3N}p\, d^{3N}q =$	n° di punti rappresentativi che, al tempo t, sono contenuti nell'elemento infinitesimo di volume $d^{3N}p\, d^{3N}q$ dello spazio delle fasi centrato attorno al punto (p,q).

La media sull'ensemble della grandezza f è allora

$$\bar{f} = \frac{\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, f(p,q)\, \rho(p,q,t)}{\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \rho(p,q,t)}$$

Questa media è supposta essere equivalente alla media temporale [illegible] (<u>ipotesi ergodica</u>).

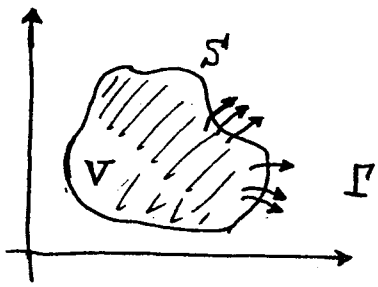
- La ricerca della funzione di distribuzione $\rho(p,q,t)$ per ogni sistema costituisce il problema fondamentale della statistica.

TEOREMA DI LIOUVILLE (H3.4, K3, LL 1.3)

- Data la distribuzione $\rho(p, q, t)$ dei punti rappresentativi dell'ensemble ad un certo istante t, la distribuzione ai tempi successivi è determinata dalla dinamica molecolare (equazioni del moto)

- Poichè il numero totale di sistemi in un ensemble è conservato, il numero di punti rappresentativi che escono da una qualsiasi porzione di volume V dello spazio delle fasi per secondo deve essere uguale al tasso di decrescita del numero di punti rappresentativi del nel volume stesso:

$$\int_S dS\, \rho\, \vec{v}\cdot\vec{n} = -\frac{d}{dt}\int_V dV\, \rho$$



con $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N})$. Poichè il volume V è arbitrario questo implica l'equazione di continuità

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho \vec{v}) = 0}$$

Utilizzando le equazioni del moto si ottiene:

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i)\right] =$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \rho\frac{\partial}{\partial p_i}\left(-\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) + \rho\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{p}_i}\right)\right]$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i\right] = \frac{d\rho}{dt}$$

Dunque

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0}$$

Questo risultato esprime il cosiddetto <u>teorema di Liouville</u>: la funzione di distribuzione è costante lungo le traiettorie dello spazio delle fasi del sistema. Per sistemi all'equilibrio, inoltre, $\partial\rho/\partial t = 0$

- Dal teorema di Liouville segue che la funzione di distribuzione deve esprimersi solo con combinazioni delle variabili p e q che restino costanti nel moto del sistema isolato, ossia mediante gli integrali del moto.

Supponiamo di dividere il sistema in due sottosistemi (1 e 2). Con buona approssimazione si possono trascurare le interazioni tra i due sottosistemi, dovute solo agli effetti di bordo. I due sistemi sono dunque statisticamente indipendenti: lo stato in cui si trova un sottosistema non influisce sulla probabilità che l'altro sottosistema si trovi in diversi stati. Allora (*)

$$\rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2 \rightarrow \ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$$

Ne segue che il logaritmo della funzione di distribuzione può essere solo funzione di integrali del moto additivi, ossia, in generale, l'energia, l'impulso ed il momento angolare

$$\boxed{\ln \rho\,(p,q) = \alpha + \beta E(p,q) + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}(p,q) + \vec{\delta} \cdot \vec{M}(p,q)}$$

(*) $d\omega_{12} = \rho_{12}\, dp^{(12)} dq^{(12)} = \rho_1 dp^{(1)} dq^{(1)}\, \rho_2 dp^{(2)} dq^{(2)} \rightarrow \rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2$

- Nel seguito ci limiteremo a considerare sistemi per i quali il solo integrale primo additivo è l'energia (ad esempio un gas contenuto in una cassa rigida, in quiete). Per tali sistemi, g è una funzione della sola energia.

ENSEMBLE MICROCANONICO – ENTROPIA (H6.2, K4,5)

- La meccanica statistica classica è fondata sul <u>postulato della uguale probabilità a priori</u>: quando un sistema macroscopico è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere con uguale probabilità ognuno di quelli che soddisfano le condizioni macroscopiche del sistema. In altri termini, differenti regioni accessibili dello spazio delle fasi di uguale volume hanno uguali probabilità a priori.

- Il postulato implica che un sistema isolato è descritto da un ensemble, detto <u>ensemble microcanonico</u>, la cui funzione di distribuzione è:

$$\rho(p,q) = \begin{cases} \text{costante}, & \text{se } E < H(p,q) < E+\Delta \\ 0, & \text{altrimenti} \end{cases}$$

È sottointeso che tutti i membri dell'ensemble hanno uguale numero di particelle N ed uguale volume V. Inoltre $\Delta \ll E$.

- Indichiamo con $\Gamma(E)$ il volume dello spazio delle fasi occupato dall'ensemble microcanonico:

$$\Gamma(E) = \int_{E<H(p,q)<E+\Delta} d^{3N}p \, d^{3N}q$$

- Definiamo l'entropia S di un sistema in equilibrio termodinamico come

$$S(E,V) = k \log \Gamma(E)$$

dove k è la costante di Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K). Questa relazione stabilisce la connessione tra meccanica statistica e termodinamica

- Così definita l'entropia S ha un valore definito per un sistema in equilibrio termodinamico. Pertanto la variazione di entropia è un differenziale esatto ←

- Se $\Gamma(E)$ può essere considerata come una misura dell'imprecisione della nostra conoscenza del sistema, allora lo stesso significato è assunto dall'entropia

- Se lo stato di equilibrio è lo stato più probabile, allora il volume dello spazio delle fasi $\Gamma(E)$ in condizioni di equilibrio sarà massimo. Pertanto, l'entropia di un sistema isolato è massima quando il sistema è in condizioni di equilibrio

- Se un sistema isolato non si trova in uno stato di equilibrio statistico, il suo stato macroscopico varierà nel tempo finchè il sistema non raggiungerà lo stato di equilibrio completo. In questo

processo, il sistema passa per una serie di stati consecutivi sempre più probabili, ossia corrispondenti a volumi maggiori dello spazio delle fasi (si pensi all'espansione libera di un gas [redacted]). In altri termini, il sistema passa, in modo continuo, da uno stato con entropia minore in un altro con entropia maggiore, finché l'entropia non raggiunge il massimo possibile corrispondente all'equilibrio statistico completo. Quindi se un sistema isolato si trova ad un certo istante in uno stato macroscopico non di equilibrio, la conseguenza più probabile è che negli istanti successivi l'entropia del sistema crescerà monotonamente. Questo è la cosiddetta <u>legge dell'aumento dell'entropia</u>, o <u>seconda legge della termodinamica</u>

- <u>L'entropia è una grandezza additiva</u>: consideriamo un sistema composto di due parti, i cui rispettivi volumi dello spazio delle fasi siano Γ_1 e Γ_2. Lo spazio delle fasi totale sarà allora dato da

$$\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$$

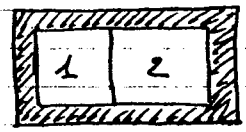
e

$$\boxed{S = k \ln \Gamma = k \ln \Gamma_1 + k \ln \Gamma_2 = S_1 + S_2}$$

CONDIZIONI DI EQUILIBRIO TRA DUE SISTEMI: TEMPERATURA, PRESSIONE, POTENZIALE CHIMICO

(K7, H 6.2, 6.3)

- Consideriamo le condizioni di equilibrio per un sistema isolato, costituito da due sottosistemi



- **EQUILIBRIO TERMICO:**

Supponiamo che i due sottosistemi siano separati da una barriera che consente solo scambi di energia (calore).

In virtù dell'additività dell'entropia si ha

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\delta E_1 + \left(\frac{\delta S_2}{\delta E_2}\right)\delta E_2$$

Poiché il sistema totale è isolato: $\delta E_1 + \delta E_2 = 0$.

Definiamo la **temperatura** di un sistema come

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}} \qquad (0)$$

Allora:

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta E_1 \qquad (*)$$

In condizioni di equilibrio l'entropia di un sistema isolato è massima, ossia $\delta S = 0$. All'equilibrio, allo

$$\boxed{T_1 = T_2}$$

→ **La temperatura di un sistema isolato è il parametro che governa l'equilibrio (termico) fra una parte e l'altra del sistema**

In condizioni di non equilibrio, ossia immediatamente dopo che è stabilito il contatto termico tra i due sottosistemi, l'entropia tende a crescere: $\delta S > 0$. Dalla (*) segue allora che, se ad esempio $T_1 > T_2$, allora $\delta E_1 < 0$. In altri termini: <u>l'energia passa dal sistema a temperatura più alta a quello con temperatura più bassa</u>.

- <u>EQUILIBRIO MECCANICO</u>:

Immaginiamo ora che la barriera che separa i due sottosistemi oltre a consentire scambi di calore possa anche muoversi, in modo tale da consentire variazioni di volume dei due sottosistemi, che lascino però inalterato il volume totale.
Supponiamo raggiunto l'equilibrio termico, ossia $T_1 = T_2$. Allora:

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)\delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)\delta V_2 = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)\right]\delta V_1$$

Definiamo la <u>pressione</u> del sistema come

$$\boxed{P \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E} \qquad (oo)$$

Allora:

$$\delta S = \frac{1}{T}(p_1 - p_2)\,\delta V_1 \qquad (**)$$

In condizioni di equilibrio $\delta S = 0$ e dunque

$$\boxed{p_1 = p_2}$$

→ La pressione di un sistema isolato è il parametro che governa l'equilibrio meccanico fra una parte e l'altra del sistema

Supponiamo che inizialmente i due sottosistemi siano in condizioni di equilibrio termico ma non meccanico, e sia ad esempio $p_1 > p_2$. Il raggiungimento dell'equilibrio è caratterizzato da $\delta S > 0$. La (★★) implica allora $\delta V_1 > 0$, ossia: il sottosistema con pressione più alta si espande in volume

• EQUILIBRIO DI PARTICELLE:

Supponiamo infine che i due sottosistemi possano scambiarsi, oltre che energia e volume, anche particelle. Raggiunto l'equilibrio termico e meccanico ($T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$), le variazioni di entropia si scrivono

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)\delta N_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)\delta N_2 = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)\right]\delta N_1$$

Definiamo il potenziale chimico di un sistema come

$$\boxed{\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}} \qquad (000)$$

Sicché:

$$\delta S = -\frac{1}{T}(\mu_1 - \mu_2)\delta N_1 \qquad (★★★)$$

La condizione di equilibrio è caratterizzata da $\delta S = 0$, ossia:

$$\mu_1 = \mu_2$$

→ Il potenziale chimico di un sistema è il parametro che governa l'equilibrio di particella fra una parte e l'altra del sistema

In condizioni di non equilibrio si deve avere $\delta S > 0$.
Supponendo ad esempio $\mu_1 > \mu_2$, la (***) implica $\delta N_1 < 0$ ossia: le particelle tendono a muoversi dal sottosistema con potenziale chimico più alto al sottosistema con potenziale chimico più basso.

DEDUZIONE DELLA TERMODINAMICA (K8, H6.3)

- Consideriamo una <u>trasformazione reversibile</u>, ossia una trasformazione sufficientemente lenta da poter considerare il sistema in una successione continua di stati di equilibrio. Durante una tale trasformazione l'ensemble è rappresentato da un insieme di punti rappresentativi, uniformemente distribuiti su una regione dello spazio delle fasi, che lentamente si deforma a causa degli agenti esterni accoppiati al sistema che inducono la trasformazione. Il cambiamento è così lento che ad ogni istante abbiamo un ensemble microcanonico.

Conseguentemente, la variazione di entropia in una trasformazione infinitesima è data da:

$$dS(E,V,N) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN$$

ossia, secondo le (o), (oo) e (ooo):

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}$$

Equivalentemente:

$$\boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN} \qquad (\square)$$

- L'eq. ($\square$) è <u>la prima legge della termodinamica</u>

Se il numero di particelle del sistema è fissato, la variazione di energia interna dE consiste di due parti. Il termine TdS rappresenta la variazione di energia interna quando i parametri esterni sono tenuti costanti. Questo è ciò che si intende con <u>calore</u>. Dunque

$$\delta Q = TdS$$

in una trasformazione reversibile.
Il termine $-pdV$ è la variazione di energia interna causata da un cambiamento dei parametri esterni; questo è ciò che si intende con <u>lavoro meccanico</u>, e

$$dL = -pdV$$

è il lavoro fatto sul sistema quando si varia il volume di una quantità dV.

- Lo studio della meccanica statistica ci ha consentito pertanto, non solo di ricavare la prima e la seconda legge della termodinamica, ma anche di trovare il modo con cui calcolare tutte le funzioni termodinamiche.

L'ENTROPIA DEL GAS PERFETTO CLASSICO (H6.5, K9)

- Consideriamo il calcolo dell'entropia di un gas perfetto classico, utilizzando il metodo dell'ensemble microcanonico.

- Con il termine gas perfetto si intende un gas in cui l'interazione tra le particelle (molecole) è così debole da poter essere trascurata. Questo è realizzato fisicamente se l'interazione tra le particelle è piccola, qualunque siano le distanze tra loro, o se il gas è sufficientemente rarefatto.

- Se il gas è costituito da N particelle di massa m l'Hamiltoniana è

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$$

e il volume dello spazio della fasi accessibile al sistema è

$$\Gamma(E) = \int_{E<H<E+\Delta} d^{3N}p\, d^{3N}q$$

- Risulta conveniente definire la quantità

$$\Sigma(E) = \int_{H<E} d^{3N}p\, d^{3N}q$$

ossia il volume nello spazio delle fasi delimitato

della superficie di energia E. Evidentemente:

$$\boxed{\Gamma(E) = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E)}$$

- Nel calcolo di $\Sigma(E)$ l'integrazione sulle q_i può essere fatta subito, giacchè l'energia non dipende dalle coordinate spaziali, e dà luogo ad un fattore V^N. L'integrazione sui momenti è determinata dalla condizione

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE$$

e fornisce dunque il volume di una sfera in $3N$ dimensioni di raggio $\sqrt{2mE}$. Indicando tale volume con $S_{3N}(\sqrt{2mE})$, si ha dunque:

$$\boxed{\Sigma(E) = V^N S_{3N}(\sqrt{2mE})}$$

- Calcoliamo esplicitamente $S_m(R)$. Introduciamo le coordinate polari in m-dimensioni

$$\boxed{d^m x = \Omega_m r^{m-1} dr}$$

dove Ω_m è l'angolo solido in m-dimensioni. Il calcolo di Ω_m può essere effettuato considerando il seguente integrale:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_m \, e^{-(x_1^2 + x_2^2 \dots x_m^2)} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, e^{-x^2} \right)^m = \pi^{m/2}$$

D'altra parte

$$I = \Omega_m \int_0^\infty dr\, r^{m-1} e^{-r^2} = \frac{1}{2}\Omega_m \int_0^\infty ds\, s^{\frac{m}{2}-1} e^{-s} = \frac{1}{2}\Omega_m \Gamma(m/2)$$

dove $\Gamma(z)$ è la funzione Γ di Eulero. Pertanto:

$$\boxed{\Omega_m = \frac{2\pi^{m/2}}{\Gamma(m/2)}}$$

ed il volume $S_m(R)$ di una sfera di raggio R in m dimensioni risulta

$$\boxed{S_m(R) = \Omega_m \int_0^R dr\, r^{m-1} = \frac{1}{m}\Omega_m R^m}$$

La funzione $\Sigma(E)$ è data allora da:

$$\boxed{\Sigma(E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)\,\Gamma(3N/2)}}$$

PROPRIETÀ DELLA FUNZIONE GAMMA DI EULERO:

- Studiamo alcune proprietà della funzione

$$\boxed{\Gamma(z) = \int_0^\infty dt\, t^{z-1} e^{-t}}$$

- La relazione tra $\Gamma(z+1)$ e $\Gamma(z)$ è semplice:

$$\Gamma(z+1) = \int_0^\infty dt\, t^z e^{-t} = -\int_0^\infty dt\, t^z \frac{d}{dt}(e^{-t}) =$$

$$= -t^z e^{-t}\Big|_0^\infty + z\int_0^\infty dt\, t^{z-1} e^{-t} = z\Gamma(z)$$

ossia

$$\boxed{\Gamma(z+1) = z\,\Gamma(z)} \qquad (\diamond)$$

- Per $z=1$ vale:

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty dt\, e^{-t} = -e^{-t}\Big|_0^\infty = 1$$

ossia

$$\boxed{\Gamma(1) = 1} \qquad (\diamond\diamond)$$

- le proprietà $(\diamond)$ e $(\diamond\diamond)$ implicano che, per intero:

$$\boxed{\Gamma(n+1) = n!}$$

- È possibile derivare una formula approssimata per $\Gamma(z+1)$ valida nel limite di grandi z. Scriviamo

$$\Gamma(z+1) = \int_0^\infty dt\, t^z e^{-t} = \int_0^\infty dt\, e^{-t+z\ln t}$$

La funzione $f(t) = -t + z\ln t$ tende a $-\infty$ per $t\to 0$ e $t\to\infty$, ed ha un massimo in $t=z$. L'integrale può essere allora valutato con il metodo del punto sella. Introducendo $\tau = t - z$:

$$\Gamma(z+1) = \int_{-z}^\infty d\tau\, e^{-(\tau+z)+z\ln(\tau+z)} =$$

$$= e^{-z+z\ln z}\int_{-z}^\infty d\tau\, e^{-\tau + z\ln\left(1+\frac{\tau}{z}\right)}$$

Per grandi valori di z possiamo sostituire l'estremo inferiore di integrazione con $-\infty$, e sviluppare il logaritmo secondo:

$$\ln(1+x) \simeq x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

Interrompendo lo sviluppo al primo ordine non banale troviamo:

$$\Gamma(z+1) \simeq z^z e^{-z} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\, e^{-\frac{\tau^2}{2z}}$$

ossia

$$\boxed{\Gamma(z+1) \simeq z^z e^{-z} \sqrt{2\pi z} \quad , \quad z \to \infty}$$

Questa è la ben nota formula di Stirling

- Utilizzando le proprietà della funzione Γ di Eulero, possiamo scrivere, per grandi valori di N:

$$\boxed{\Sigma(E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)} \simeq V^N \left(\frac{4\pi m E e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} (3\pi N)^{-1/2}}$$

e

$$\boxed{\Gamma(E) = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E) = \\ = \frac{V^N}{\sqrt{3\pi N}} \left(\frac{4\pi m e E}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \left[\left(1+\frac{\Delta}{E}\right)^{\frac{3N}{2}} - 1\right]} \quad (\bullet)$$

- Se la larghezza Δ dell'intervallo di energia è molto minore dell'energia per particella, E/N, possiamo sviluppare

$$\left(1+\frac{\Delta}{E}\right)^{\frac{3N}{2}} - 1 = e^{\frac{3N}{2}\ln\left(1+\frac{\Delta}{E}\right)} - 1 \simeq e^{\frac{3N}{2}\frac{\Delta}{E}} - 1 \simeq$$

$$\simeq \frac{3N}{2}\frac{\Delta}{E}$$

e dunque

$$\boxed{\Gamma(E) \simeq \Sigma(E)\,\frac{3N}{2}\frac{\Delta}{E}}$$

In particolare, poichè $E \sim N$, si ha che $\ln\Gamma(E)$ differisce dal $\ln\Sigma(E)$ per una costante, trascurabile rispetto a $\ln\Sigma(E) \sim N$. Dunque, in generale:

$$\boxed{S = k \ln \Sigma(E)}$$

fornisce una definizione equivalente di entropia.

- Trascurando termini di $O(\log N)$ rispetto a termini di $O(N)$, otteniamo dalla (•) l'espressione dell'<u>entropia del gas perfetto classico</u>:

$$\boxed{S = Nk \log\left[V\left(\frac{4\pi m e E}{3N}\right)^{3/2}\right]} \qquad (\bullet\bullet)$$

- È immediato derivare da questa espressione le varie quantità termodinamiche di interesse:

- La temperatura è:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k \frac{1}{E}$$

ossia

$$\boxed{E = \frac{3}{2} N k T}$$

- La pressione è:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{Nk}{V}$$

ossia

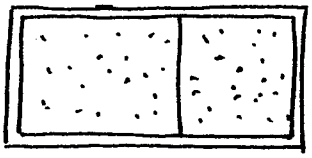
$$\boxed{pV = NkT}$$

Questa è la (benvenuta) equazione di stato del gas perfetto

IL PARADOSSO DI GIBBS (H6.6, K9)

- L'espressione ottenuta per l'entropia del gas perfetto classico, (∞), sebbene conduca alla corretta relazione tra energia interna del gas e temperatura ed alla corretta equazione di stato del 8°, non può essere corretta. Infatti, poichè il volume V, che è una quantità estensiva, entra come argomento di un logaritmo, l'espressione ottenuta per S rappresenta una quantità non additiva.

- Il problema può essere evidenziato considerando la seguente situazione (paradosso di Gibbs): si consideri un gas perfetto, costituito da N particelle racchiuso in un recipiente isolato di volume V. Il recipiente è diviso in due sezioni, in equilibrio termico tra loro, nei quali il numero di molecole per unità di volume è lo stesso



$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V}$$

In virtù dell'equazione di stato ($p = NKT/V$), i gas nelle due sezioni si trovano anche alla stessa pressione.
Calcoliamo l'entropia totale del sistema:

$$S = S_1 + S_2 = N_1 K \log\left[V_1 \left(\frac{4\pi m_e E_1}{3N_1}\right)^{3/2}\right] +$$

$$+ N_2 K \log\left[V_2 \left(\frac{4\pi m_e E_2}{3N_2}\right)^{3/2}\right] =$$

$$\overset{E/N = \frac{3}{2}KT}{=} N_1 K \log\left[V_1 (2\pi m_e KT)^{3/2}\right] + N_2 K \log\left[V_2 (2\pi m_e KT)^{3/2}\right]$$

Supponiamo ora di togliere il setto di separazione tra i due sistemi. La temperatura e la pressione del gas non varia, e l'entropia risulta essere

$$S' = N K \log\left[V (2\pi m_e KT)^{3/2}\right]$$

La variazione di entropia nel processo è data da:

$$\Delta S = S' - S = N_1 K \log\left(\frac{V}{V_1}\right) + N_2 K \log\left(\frac{V}{V_2}\right) > 0$$

Il risultato è paradossale, giacché togliere la parete nel recipiente non porta alcuna variazione di tipo termodinamico sul sistema - Se così fosse, l'entropia non potrebbe essere definita: si potrebbe sempre immaginare, infatti, che lo stato esistente di un gas sia stato ottenuto eliminando un numero arbitrariamente grande di partizioni, ed ottenere dunque per S un valore più grande di qualsiasi numero

- Il paradosso fu risolto da Gibbs in modo empirico, postulando che una misura effettiva del volume dello spazio delle fasi per un gas composto da N particelle identiche fosse data dalla grandezza

$$\boxed{\frac{\Gamma}{N!}}$$

(Nel caso in cui vi sono N_1 particelle di una specie, N_2 di un'altra e così via, si deve porre $\Gamma/N_1!N_2!\ldots$)-

- L'entropia del gas perfetto, tenendo conto della correzione di Gibbs, risulta

$$\boxed{S = NK \log\left[\frac{V}{N} e^{5/2} (2\pi m K T)^{3/2}\right]}$$

- In questo caso non vi è alcun aumento di entropia

associato alla miscela del setto, giacché il volume specifico V/N è lo stesso prima e dopo il mescolamento.

- Notiamo anche che la correzione di Gibbs non cambia l'equazione di stato del sistema e le altre funzioni termodinamiche, giacché il termine sottratto all'entropia, $\log N! \simeq N \log N - N$, è indipendente da T e V.

- La correzione introdotta da Gibbs non può essere spiegata classicamente, ma trova ragione nella meccanica quantistica. Dal punto di vista della meccanica quantistica, le particelle identiche sono intrinsecamente indistinguibili. Pertanto, una permutazione delle particelle del sistema non produce un nuovo stato e la misura $\int d^{3N}p\, d^{3N}q$ per il volume dello spazio delle fasi risulta sovrastimata di un fattore $N!$. Quindi si deve dividere $\Gamma(E)$ ($o\ \Sigma(E)$) per $N!$. Questo modo di contare è noto come il "conteggio corretto di Boltzmann" ed è qualcosa che dobbiamo aggiungere alla meccanica classica per ottenere da essa risposte giuste.

ENTROPIA IN MECCANICA QUANTISTICA: DEFINIZIONE ASSOLUTA DI ENTROPIA E COSTANTE DI PLANCK. FORMULA DI SACKUR-TETRODE

- L'espressione assunta per l'entropia di un sistema

macroscopico necessita di un'ulteriore correzione (additiva) che di nuovo trae la sua spiegazione nella meccanica quantistica.

- Nella meccanica classica l'entropia, definita come il $\log \Gamma(E)$ ha le dimensioni del logaritmo della n-esima potenza dell'azione: $(erg \cdot sec)^n$, per un sistema con n gradi di libertà. Questo significa che al cambiare di unità dell'azione, l'entropia varia di una costante additiva: se l'unità di azione varia di a volte, $\int d^n p\, d^n q$ diventa $a^n \cdot \int d^n p\, d^n q$ e $\log \int d^n p\, d^n q$ si trasforma in $\int d^n p\, d^n q + n \log a$. Quindi nella meccanica statistica classica pura, l'entropia è una grandezza definita a meno di una costante additiva dipendente dalla scelta delle unità.

- Nella meccanica quantistica interviene una nuova costante universale, la costante di Planck $\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-27}$ erg·sec, con le dimensioni di un'azione. Questa costante definisce in particolare l'incertezza minima con cui possono essere misurati la posizione e l'impulso di una particella, secondo il principio di indeterminazione:

$$\Delta p \cdot \Delta q \simeq \hbar$$

Pertanto, lo stato di una particella, secondo la

meccanica quantistica, non può essere definito specificando i valori di $\vec{p}$ e $\vec{q}$ ma piuttosto una regione dello spazio delle fasi delle dimensioni dell'ordine di h^3 all'interno della quale la particella si trova.

- L'entropia nella meccanica statistica classica è determinata dal logaritmo del volume dello spazio delle fasi accessibile al sistema. In meccanica quantistica si definisce:

$$S = k \ln \hat{N} \qquad (\square)$$

dove $\hat{N}$ è il numero di stati quantici accessibili al sistema.
Nel limite classico il numero di stati quantici rappresentato da un volume Γ nello spazio delle fasi è dato da

$$N = \frac{(2S+1)^N \Gamma}{N! \, h^{3N}}$$

per un sistema di N particelle di spin S. Il fattore $N!$ definisce il conteggio corretto di Boltzmann, il fattore h^{3N} segue dal principio di indeterminazione ed il fattore $(2S+1)^N$ tiene conto della degenerazione di spin.

- [redacted] L'equazione $(\square)$ definisce l'entropia in meccanica quantistica

come quantità assoluta, e non a meno di costanti additive arbitrarie. Nel limite classico, il fattore h^{3N} conduce ad una definizione di entropia come logaritmo di una quantità adimensionale, e dunque indipendente dalla scelta delle unità di misura dell'orine.

- Tenendo conto di tutte le correzioni quantistiche discusse, otteniamo per l'entropia del gas perfetto classico l'espressione

$$S = Nk \log \left[(2S+1) \frac{V}{N} e^{5/2} \left(\frac{2\pi m k T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \right]$$

nota come formula di Sackur-Tetrode

IL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA O TEOREMA DI NERNST (LL23, H 8.4, H 1.7)

- Alla temperatura dello zero assoluto un qualunque sistema si trova nel proprio stato fondamentale, ossia nello stato di minima energia.
- Poichè l'entropia è definita come

$$S = k \ln \hat{N}$$

dove $\hat{N}$ è il numero di stati accessibili al sistema, ne segue che allo zero assoluto l'entropia di ogni corpo si annulla:

$$S = 0 \quad \text{per } T = 0$$

Questo risultato costituisce il cosiddetto <u>teorema di Nernst</u> o <u>terza legge della termodinamica</u>

- Osserviamo che se lo stato fondamentale di un sistema non è unico ma possiede una degenerazione pari a G, allora l'entropia allo zero assoluto non risulta rigorosamente nulla ma uguale a:

$$S = k \ln G$$

Tuttavia, fintantochè $G \leq N$, l'entropia per molecola è minore o uguale a $(\log N)/N$ e la terza legge della termodinamica risulta ancora, a tutti gli effetti, verificata.

- Sottolineiamo che la terza legge della termodinamica è una conseguenza della <u>statistica quantistica</u>, in cui gli stati quantistici discreti hanno un ruolo essenziale. Questo teorema non può essere dimostrato in statistica

classica pura, poichè in questo contesto l'entropia è in generale determinata solo a meno di una costante additiva.

- Il teorema di Nernst permette di giudicare il comportamento di alcune grandezze termodinamiche per $T \to 0$. In particolare, è facile vedere per esempio che per $T = 0$ si annullano i calori specifici, sia C_V che C_p:

$$C_V = C_p = 0 \quad \text{per } T = 0$$

Questo segue immediatamente dalla definizione di calore specifico scritta nella forma:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}$$

Per $T \to 0$ si ha $\ln T \to -\infty$, e poichè S tende a un limite finito (a zero) è chiaro che la derivata scritta sopra tende a zero.

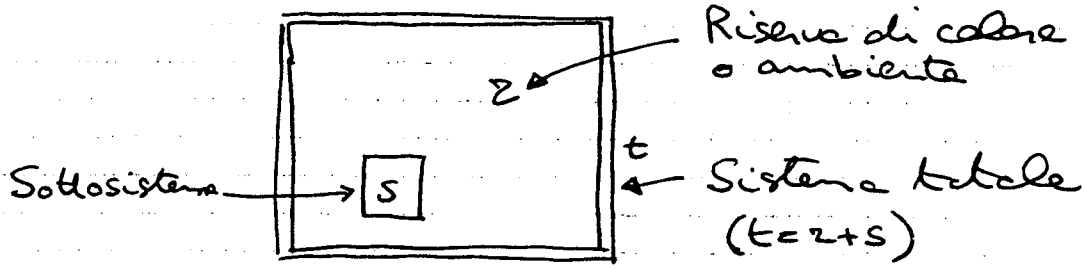
- Se è noto il calore specifico del corpo per tutta la gamma di variazione della temperatura, l'entropia può essere calcolata integrando, e il teorema di Nernst permette di determinare il valore della costante di integrazione. Così, ad esempio, la dipendenza dell'entropia dalla temperatura, per un dato valore del volume, è determinata dalla formula

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} \, dT$$

ENSEMBLE CANONICO (H7.1, K11)

- L'ensemble microcanonico costituisce un metodo statistico generale, ma è spesso molto difficile da utilizzare in pratica per la difficoltà di calcolare il volume dello spazio delle fasi (o il numero di stati) accessibile al sistema. L'ensemble canonico, introdotto da Gibbs, risolve essenzialmente questa difficoltà.

- In linea di principio, mentre l'ensemble microcanonico descrive sistemi perfettamente isolati, l'ensemble canonico descrive sistemi in contatto termico con una riserva di calore. Equivalentemente, l'ensemble canonico descrive un sistema macroscopico considerato come piccola parte (sottosistema) di un grande sistema isolato



$E_S + E_R = E$

- Il metodo più generale e più conveniente per determinare la funzione di distribuzione del sottosistema consiste nell'applicare la distribuzione microcanonica a tutto il sistema.

- Sia dW_t la probabilità che il sistema totale si trovi in un elemento di volume infinitesimo, $d\Gamma_t$, dello spazio delle fasi. Pertanto

$$dw_t = \begin{cases} C\, d\Gamma_t & , \text{ per } E_t \leq E \leq E_t + \Delta \\ 0 & , \text{ altrimenti} \end{cases}$$

con C una costante.

- Trascurando le interazioni tra il sottosistema e la riserva di calore, possiamo fattorizzare l'elemento di volume infinitesimo nella forma

$$d\Gamma_t = d\Gamma_s\, d\Gamma_r$$

- La probabilità dw_s che il sottosistema sia in $d\Gamma_s$, senza specificare le condizioni del reservoir, si ottiene integrando su tutto lo spazio delle fasi di quest'ultimo. Se $E_r + E_s = E_t$ si ottiene

$$dw_s = C\, d\Gamma_s\, \Gamma_r = C\, e^{\sigma_r}\, d\Gamma_s$$

con $\sigma \equiv S/k$.

- Poiché l'energia del sottosistema, E_s, è per ipotesi molto minore dell'energia totale E_t possiamo sviluppare

$$\sigma_r(E_r) = \sigma_r(E_t - E_s) \simeq \sigma_r(E_t) - \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial E}\right)_{E_t} E_s + \ldots \simeq$$

$$\simeq \sigma_r(E_t) - \frac{1}{\tau} E_s$$

avendo usato

$$\left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial E}\right)_{E_t} \simeq \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial E_r}\right)_{E_r} \simeq \frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{kT}$$

T è la temperatura della riserva di calore

- In definitiva

$$\boxed{dw_s = A e^{-\frac{E}{\tau}} d\Gamma}$$

avendo omesso a secondo membro l'indice s. La costante A è una costante di normalizzazione indipendente dall'energia E del sottosistema. La densità di probabilità per l'ensemble canonico è dunque

$$\boxed{\rho = A e^{-E/\tau}} \qquad (6)$$

dove si deve intendere $E = H(p,q)$.

- Osserviamo che

$$\ln \rho = \ln A - \frac{E}{\tau}$$

come richiesto dal teorema di Liouville e dall'additività di $\ln \rho$.

- La media di qualunque grandezza fisica $f(p,q)$ nell'ensemble canonico è data, secondo la (6), da:

$$\boxed{\bar{f} = \frac{\int dp\,dq\, e^{-E(p,q)/\tau} f(p,q)}{\int dp\,dq\, e^{-E(p,q)/\tau}}}$$

dove si è posto per brevità $d\Gamma = dp\,dq = d^{3N}p\, d^{3N}q$

FLUTTUAZIONI DI ENERGIA NELL'ENSEMBLE CANONICO (H7.2) (K&S)

- Benché a rigore l'ensemble canonico sia applicabile a sottosistemi in contatto con una riserva di calore, di fatto la stessa distribuzione si può applicare con successo anche per determinare le proprietà statistiche fondamentali dei corpi isolati. Quando si applica la distribuzione canonica, la differenza fra un corpo isolato e quello non isolato si manifesta di fatto studiando il problema, poco importante, delle fluttuazioni dell'energia totale del corpo. Ma, come mostreremo, queste fluttuazioni sono trascurabili per un corpo macroscopico. In questo senso la distribuzione canonica differisce molto poco dalla distribuzione microcanonica (e al tempo stesso è molto più comoda per i calcoli).

- Utilizzando la distribuzione canonica, calcoliamo la probabilità $P(E)$ che il sistema abbia energia compresa tra E ed $E+\Delta$:

$$P(E) = A \int_{E \le H \le E+\Delta} dp\,dq\, e^{-\frac{H(p,q)}{\tau}} \approx A\, e^{-\frac{E}{\tau}} \int_{E \le H \le E+\Delta} dp\,dq =$$

$$\approx A e^{-E/\tau}\, \Gamma(E) = A' e^{-\frac{E}{\tau} + \sigma(E)}$$

- Calcoliamo il massimo $\bar{E}$ della distribuzione:

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(-\frac{E}{\tau} + \sigma(E)\right)\Big|_{\bar{E}} = -\frac{1}{\tau} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{\bar{E}} = 0$$

Sappiamo che $(\partial\sigma/\partial E)_{\bar{E}} = 1/\tau$ per $\bar{E} = E_{equil.}$ → la funzione di distribuzione canonica ha il suo massimo per il valore di energia di equilibrio

- Mostriamo che il valore $E = E_{eq.}$ è effettivamente un massimo della distribuzione. Si ha:

$$\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial E^2}\right)_{E_{eq}} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{\tau}\right)_{E_{eq}} = \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{1}{\tau}\right)\left(\frac{\partial \tau}{\partial E}\right)_{E_{eq}} = -\frac{k}{\tau^2 C_V} < 0$$

giacché $C_V > 0$ per i sistemi fisici.

- Per calcolare le fluttuazioni dell'energia, sviluppiamo la distribuzione $P(E)$ nell'intorno del suo valore massimo. Si ha

$$\sigma(E) - \frac{E}{\tau} = \sigma(E_{eq}) - \frac{E_{eq}}{\tau} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial E^2}\right)_{E_{eq}}(E - E_{eq})^2 + \dots =$$

$$= \sigma(E_{eq}) - \frac{E_{eq}}{\tau} - \frac{k}{2\tau^2 C_V}(E - E_{eq})^2$$

da cui

$$\boxed{P(E) \simeq A'' e^{-\frac{k(E-E_{eq})^2}{2\tau^2 C_V}}}$$

→ Nell'ensemble canonico la distribuzione di energia è (approssimativamente) una distribuzione gaussiana centrata attorno al valore $E = E_{eq}$ con larghezza uguale a:

$$\boxed{\Delta E = \sqrt{2kT^2 C_V}}$$

Poiché $E \propto N$ e $C_v \propto N$ si trova

$$\boxed{\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

ossia le fluttuazioni di energia si annullano nel limite $N \to \infty$. In questo limite la distribuzione canonica tende alla distribuzione microcanonica.

FUNZIONE DI PARTIZIONE E FUNZIONI TERMODINAMICHE PER L'ENSEMBLE CANONICO (H 7.1, K 12)

- Il volume occupato nello spazio Γ dell'ensemble canonico è chiamato funzione di partizione:

$$\boxed{Z_N = \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{N!\, h^{3N}}\, e^{-\beta H(p,q)}}$$

dove $\beta = 1/\tau = 1/KT$. In accordo con la regola del "conteggio corretto di Boltzmann" compare il fattore $1/N!$ ed abbiamo inoltre introdotto la costante di Planck in accordo con il principio di indeterminazione.

- Poiché, come abbiamo visto, le fluttuazioni di energia sono trascurabili per sistemi macroscopici, possiamo scrivere

$$Z \simeq e^{-\beta \bar{E}} \int_{\bar{E} \le H \le \bar{E}+\delta} \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{N!\, h^{3N}} = e^{-\frac{\bar{E}}{\tau} + \sigma(\bar{E})} = e^{-\frac{1}{\tau}(\bar{E} - TS(\bar{E}))}$$

(♦)

- La funzione

$$\boxed{F(T,V,N) = E - TS}$$

è detta <u>energia libera di Helmholtz</u> - le sue differenziale totale è

$$dF = dE - TdS - SdT = (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT$$

ossia

$$\boxed{dF = -SdT - pdV + \mu dN}$$

Da questa relazione segue:

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S} \; ; \quad \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p} \; ; \quad \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu}$$

- L'eq. (♦) indica allora che, nell'ensemble canonico, la termodinamica si ricava dalla formula

$$\boxed{F = -\tau \ln Z}$$

La funzione di partizione definisce pertanto tutte le proprietà termodinamiche di equilibrio del sistema

IL GAS PERFETTO NELL'ENSEMBLE CANONICO (K12)

- Studiamo il gas perfetto classico utilizzando il formalismo dell'ensemble canonico
- Calcoliamo la funzione di partizione:

$$Z = \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{N!\, h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} = \frac{V^N}{N!\, h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp\, e^{-\frac{p^2}{2mT}} \right)^{3N}$$

da cui

$$\boxed{Z = \frac{V^N}{N!\, h^{3N}} (2\pi m T)^{\frac{3N}{2}}}$$

- Da qui otteniamo l'energia libera F:

$$\boxed{F = -T \ln Z = -NT \ln \left[\frac{Ve}{N} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \right]}$$

- L'energia interna si può calcolare utilizzando la relazione

$$T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = F + TS = E$$

Si ottiene

$$E = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3N}{2} \ln T \right)$$

ossia

$$\boxed{E = \frac{3}{2} NT}$$

- La pressione è

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

che conduce all'equazione di stato

$$\boxed{pV = NT}$$

- L'entropia si calcola come:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = N \ln\left[\frac{Ve}{N}\left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}N$$

ossia

$$\boxed{S = N \ln\left[\frac{V}{N} e^{5/2}\left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{3/2}\right]}$$

che è la formula di Sackur-Tetrode già derivata con il simbolismo dell'ensemble microcanonico

LA DISTRIBUZIONE DI MAXWELL (K13, LL29)

- Nella formula che dà la distribuzione di probabilità nell'ensemble canonico, l'energia $E(p,q)$ si può sempre rappresentare come somma di due termini: energia cinetica ed energia potenziale. La prima è una funzione degli impulsi degli atomi, la seconda una funzione delle loro coordinate:

$$E(p,q) = T(p) + V(q)$$

la funzione di distribuzione assume allora la forma

$$dw = A\, e^{-\frac{T(p)}{\tau}} dp\; e^{-\frac{V(q)}{\tau}} dq$$

e dunque si fattorizza in una distribuzione per gli impulsi ed una per le coordinate

$$\boxed{\begin{aligned} dw_p &= A_p\, e^{-T(p)/\tau}\, dp \\ dw_q &= A_q\, e^{-V(q)/\tau}\, dq \end{aligned}}$$

- Osserviamo inoltre che l'energia cinetica di tutto il sistema è pari alla somma delle energie cinetiche di ciascuno degli atomi del sistema. Pertanto si può scrivere la distribuzione delle probabilità per gli impulsi di ciascun atomo preso separatamente. Per particelle non relativistiche $T = \vec{p}^{\,2}/2m$ e la funzione di distribuzione per gli impulsi di ciascun atomo è allora:

$$dw_{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi m\tau)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m\tau}} dp_x dp_y dp_z$$

- Passando dagli impulsi alle velocità si può scrivere una distribuzione analoga:

$$dw_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2\tau}} dv_x dv_y dv_z$$

Questa è la cosiddetta <u>distribuzione di Maxwell delle velocità</u>. Essa rappresenta il prodotto di tre fattori indipendenti

$$dw_{v_x} = \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2\tau}} dv_x \quad , \ldots . \qquad (*)$$

ciascuno dei quali determina la distribuzione della probabilità per una sola componente della velocità

- Passando poi in coordinate polari, ed integrando sulle variabili angolari, si ottiene una <u>funzione di distribuzione per il valore assoluto della velocità</u>:

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2\tau}} v^2 dv$$

- Calcoliamo la media dell'energia cinetica dell'atomo. Utilizzando la (*), troviamo per ogni componente della velocità:

$$\overline{v_x^2} = \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x\, e^{-\frac{m v_x^2}{2\tau}} v_x^2 =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{1/2} \left(\frac{2\tau}{m}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-x^2}$$

Questo integrale può essere calcolato nel modo seguente: (*)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-x^2} = -\frac{d}{d\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-\lambda x^2} \Big|_{\lambda=1} = -\frac{d}{d\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \Big|_{\lambda=1} =$$

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

Allora:

$$\boxed{\overline{v_x^2} = \frac{\tau}{m}}$$

e la media dell'energia cinetica dell'atomo è

$$\boxed{\langle T \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3}{2}\tau}$$

Si può quindi dire che l'energia cinetica media di tutte le particelle del sistema in meccanica statistica classica è uguale a $\frac{3}{2}N\tau$, dove N è il numero totale degli atomi.

(*) Alternativamente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-x^2} = \boxed{\phantom{\int_0^\infty ds\, s^{1/2} e^{-s} = \Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\Gamma(1/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}}}$$

$$= 2\int_0^\infty dx\, x^2 e^{-x^2} = \int_0^\infty ds\, s^{1/2} e^{-s} = \Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\Gamma(1/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA (HG4, K13)

- Indichiamo con x_i sia p_i che q_i $(i=1,\dots,3N)$. Calcoliamo la media sull'ensemble canonico di $x_i(\partial H/\partial x_j)$, dove H è l'hamiltoniana:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int dp\,dq\, e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}}{\int dp\,dq\, e^{-\beta H}}$$

Osservando che

$$\frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} = -\beta e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

possiamo scrivere

$$\int dp\,dq\, e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = -\tau \int dp\,dq \left(\frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H}\right) x_i =$$

$$= -\tau \int dp\,dq \frac{\partial}{\partial x_j}\left(e^{-\beta H} x_i\right) + \delta_{ij}\,\tau \int dp\,dq\, e^{-\beta H}$$

Il primo termine si riduce ad un'integrale di superficie e dà contributo nullo se $e^{-\beta H} x_i$ si annulla ai limiti di integrazione di x_j (tipicamente questo accade ad esempio se $H \to \infty$ per p o $q \to \infty$). In questo caso si ottiene:

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij}\,\tau}$$

Questo risultato esprime il cosiddetto <u>teorema di</u>

Equipartizione dell'energia generalizzato.

- Un caso particolarmente importante si incontra quando l'Hamiltoniana dipende da x_i con un termine quadratico additivo:

$$\boxed{H = bx_i^2 + \text{termini non contenenti } x_i}$$

In questo caso

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} = 2bx_i^2$$

così che

$$\boxed{\langle bx_i^2 \rangle = \frac{1}{2}\tau}$$

- Per un gas perfetto classico, in assenza di forze esterne l'hamiltoniana di singolo atomo è

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Ciascuno dei tre termini contribuisce con $\tau/2$ all'energia media del sistema. Per un sistema di N atomi si ottiene allora

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N\tau$$

ed il calore specifico a volume costante è

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

- Un solido può essere efficacemente rappresentato

come un sistema di atomi che compiono piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio. In questo modello, l'hamiltoniana di ciascun atomo è

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)$$

dove le coordinate q_x, q_y, q_z rappresentano lo scostamento dell'atomo dalla posizione di equilibrio. In questo caso vi sono sei termini quadratici nell'hamiltoniana, e l'energia interna per un sistema di N atomi è

$$\langle E \rangle = 3NT$$

e il calore specifico

$$C_V = 3Nk$$

Questa è la cosiddetta <u>legge di Dulong-Petit</u>. Sperimentalmente si osserva che questa legge è verificata solo nel limite di alte temperature. A basse temperature gli effetti quantistici diventano importanti e la trattazione classica sin qui seguita risulta inaccurata.

IL GAS PERFETTO BIATOMICO (K17, LL44, 47, 49)

- Consideriamo innanzitutto la trattazione del gas perfetto biatomico dal punto di vista della meccanica statistica classica.

- Una molecola rappresenta una configurazione di atomi che compiono piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio, corrispondenti al minimo dell'energia potenziale di loro interazione

- Il numero di gradi di libertà oscillatori di una molecola è determinato, in generale, dal numero N di atomi che costituiscono la molecola. Precisamente una molecola di N atomi ha in tutto 3N gradi di libertà. Di questi, 3 corrispondono al moto traslatorio della molecola d'insieme (moto del centro di massa), e 3 alla sua rotazione d'insieme. Se, tuttavia, tutti gli atomi sono disposti su una retta, come, in particolare, nel caso della molecola biatomica, vi sono in tutto 2 gradi di libertà rotatori. Quindi, il numero di gradi di libertà oscillatori per una molecola poliatomica costituita da N atomi è

$$\begin{cases} \nu_{osc} = 3N - 6 \,, & \text{molecola non lineare} \\ \nu_{osc} = 3N - 5 \,, & \text{molecola lineare} \end{cases}$$

Nel caso specifico della molecola biatomica, $\nu_{osc} = 1$ e corrisponde al moto vibrazionale degli atomi

lungo l'asse che li connette.

- L'hamiltoniana che descrive una <u>molecola biatomica</u> può essere scomposta, nella meccanica classica, nella somma di tre termini:

$$H = H_{tras} + H_{rot} + H_{osc}$$

- Il primo termine descrive il <u>moto libero del centro di massa</u>:

$$H_{tras} = \frac{\vec{P}^2}{2M}$$

dove $\vec{P}$ è l'impulso del centro di massa ed $M = m_1 + m_2$ è la massa totale della molecola

- I termini H_{rot} ed H_{osc} descrivono il <u>moto relativo dei due nuclei nel sistema del centro di massa</u>. L'hamiltoniana H_{osc} <u>descrive il moto vibrazionale</u> ed ha la forma

$$H_{osc} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r - r_0)^2 \qquad (p_r = m\dot{r})$$

dove μ è la massa ridotta, $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$, ed r_0 il valore di equilibrio della distanza tra i nuclei. Infine H_{rot} descrive il moto rotazionale

$$H_{rot} = \frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2\mu r_0^2}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right) \qquad \left(\begin{array}{l} p_\theta = m r^2 \dot{\theta} \\ p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} \sin\theta \end{array}\right.$$

la quantità $I = \mu r_0^2$ è il momento di inerzia della molecola, ed L^2 il suo momento angolare orbitale.
(Nella espressione di H_{rot} la coordinata r, che descrive il moto relativo dei due atomi, è stata sostituita dal suo valore di equilibrio r_0; in questa approssimazione il moto rotazionale ed il moto vibrazionale risultano disaccoppiati).

- La funzione di partizione per un gas biatomico si separa allora, evidentemente, in tre fattori indipendenti:

$$Z = Z_{tras} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{osc}$$

e conseguentemente l'energia libera si scrive come somma di tre termini

$$F = F_{tras} + F_{rot} + F_{osc}$$

Così anche il calore specifico per molecola ha la forma

$$C_V = C_{tras} + C_{rot} + C_{osc}$$

- Classicamente i valori di C_{tras}, C_{rot} e C_{osc} sono determinati dal teorema di equipartizione dell'energia (si osservi che, nella sua forma generalizzata, questo teorema si applica anche ai contributi rotazionali).

Classicamente ci aspettiamo allora:

$$C_{trasl} = \frac{3}{2}K, \quad C_{rot} = K, \quad C_{osc} = K$$

per un totale

$$C_V = \frac{7}{2}K$$

- Sperimentalmente, il risultato classico $C_V = \frac{7}{2}K$ risulta verificato solo per temperature sufficientemente alte, dell'ordine di $10^3 - 10^4\ ^\circ K$.
A temperature più basse la quantizzazione delle energie vibrazionali e rotazionali rende ineffettivi questi gradi di libertà. Tipicamente la quantizzazione della energia traslazionale è irrilevante, perchè la spaziatura dei livelli è molto piccola.

- Discutiamo gli effetti della quantizzazione sul moto vibrazionale degli atomi.
Secondo la meccanica quantistica, i livelli di energia di un'oscillatore armonico unidimensionale di frequenza ω sono quantizzati, e possono assumere solo valori della forma

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Gli integrali classici della forma $\int A(p,q)\, d\Gamma$ sono sostituiti, nella meccanica statistica quantistica da sommatorie $\sum_i A_i$, estese su tutti gli stati i

del sistema - Nel caso del moto armonico per la singola molecola, allora, la funzione di partizione canonica ha la forma

$$Z_{osc} = \sum_i e^{-\frac{E_i}{\tau}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{\tau}} = \frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}}$$

dove si è convenuto di misurare l'energia della molecola a partire dal livello oscillatorio più basso ($n=0$).

Conseguentemente, l'energia libera è

$$F_{osc} = \tau \log\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}\right)$$

e l'energia interna

$$E_{osc} = \tau^2 \frac{\partial \ln Z_{osc}}{\partial \tau} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}-1}$$

La regione classica corrisponde al limite di alte temperature, $\tau \gg \hbar\omega$ - In questo limite si ritrovano i risultati classici:

$$Z_{osc} \simeq \tau/\hbar\omega$$

$$F_{osc} \simeq \tau \log(\tau/\hbar\omega)$$

$$E_{osc} \simeq \tau$$

ed il calore specifico per molecola è $C_{osc} = k$ in

accade con il teorema di equipartizione.
Alle basse temperature il comportamento si discosta notevolmente da quello classico. In particolare, per $\tau \ll \hbar\omega$ si trova

$$Z_{osc} \simeq 1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}$$

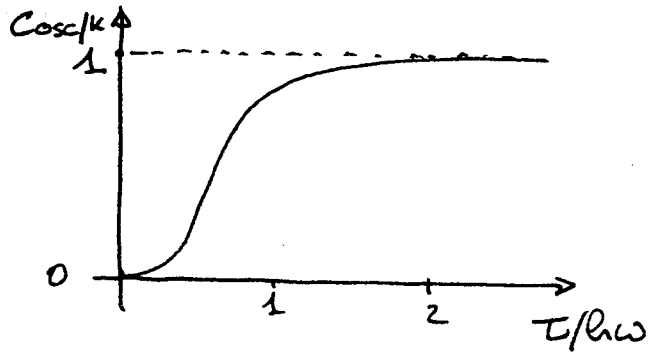
$$F_{osc} \simeq -\tau e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}$$

$$E_{osc} \simeq \hbar\omega\, e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}$$

In questo limite l'energia tende a zero esponenzialmente con la temperatura, ed in modo analogo si annulla il calore specifico

$$C_{osc} \simeq k \left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}} \qquad (\tau \ll \hbar\omega)$$

In questo senso si afferma che i gradi di libertà oscillatori diventano "ineffettivi" alle basse temperature.
L'andamento del calore specifico in funzione della temperatura è



Sperimentalmente si trova che la temperatura caratteristica del moto vibrazionale è

$$T_{osc} = \hbar\omega / k \simeq 10^3 - 10^4 \, °K$$

Questo spiega perchè il valore asintotico classico, $C_v = 7/2k$, è osservato solo a temperature alte.

- Discutiamo ora gli effetti della quantizzazione sul moto rotazionale degli atomi. Per semplicità consideriamo qui solo il caso di molecole composte di atomi diversi, che non presenta alcune particolarità specifiche indotte dal principio di Pauli. Secondo la meccanica quantistica, anche il momento angolare risulta quantizzato, ed L^2 può assumere solo valori della forma

$$K(K+1)\hbar^2, \qquad K = 0, 1, 2, \ldots$$

dove l'intero K è detto numero quantico di rotazione. L'energia rotazionale della molecola può assumere dunque solo i valori

$$E_K = \frac{K(K+1)\hbar^2}{2I}, \qquad K = 0, 1, 2, \ldots$$

Inoltre, per ciascun valore di energia E_K esistono $(2K+1)$ stati quantici distinti, che si differenziano per i diversi valori della proiezione

del momento angolare su un determinato asse - la funzione di partizione associata al moto rotatorio della singola molecola è pertanto

$$\boxed{Z_{rot} = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)\, e^{-\frac{\hbar^2 k(k+1)}{2IT}}}$$

Questa funzione non può essere calcolata esattamente in modo esplicito. Tuttavia risulta semplice discutere i limiti di alte e basse temperature, dove alte e basse deve essere inteso rispetto alla <u>temperatura caratteristica del moto rotazionale</u>

$$\boxed{T_{rot} = (\hbar^2/2I)/k \simeq 10^\circ K}$$

Nel limite di alte temperature, $T \gg \hbar^2/2I$, la separazione tra i livelli energetici diventa poco importante, e la somma di partizione può essere approssimata da un integrale:

$$Z_{rot} \simeq \int_0^\infty dx\, (2x+1)\, e^{-x(x+1)T_{rot}/T}$$

Si ha infatti:

$$\int_0^\infty dx\, (2x+1)\, e^{-\alpha^2 x(x+1)} \overset{y=\alpha x}{=} \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\infty dy\, (2y+\alpha)\, e^{-y(y+\alpha)} \underset{\alpha \ll}{\simeq}$$

(0, α, 2α, ...)

$$\simeq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\alpha^2} (2k\alpha+\alpha)\, e^{-k\alpha(k\alpha+\alpha)}\, \alpha = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)\, e^{-\alpha^2 k(k+1)}$$

[Per $T \gg T_{rot}$, inoltre, l'integrale è dominato dalla regione $x \sim (T/T_{rot})^{1/2}$, in cui la funzione integranda ha un massimo; infatti, posto:

$$(2x+1)\, e^{-x(x+1)T_{rot}/T} = e^{\ln(2x+1) - x(x+1)\frac{T_{rot}}{T}} \equiv e^{f(x)}$$

si ha

$$f'(x) = \frac{1}{2x+1} - (2x+1)\frac{T_{rot}}{T} = \frac{1 - (2x+1)^2 T_{rot}/T}{(2x+1)} = 0$$

$$\rightarrow \quad (2x+1)^2 = \frac{2T}{T_{rot}} \quad \rightarrow \quad 2x+1 = \left(\frac{2T}{T_{rot}}\right)^{1/2}$$

In questa regione $x \gg 1$ e l'integrale può essere così calcolato

$$\int_0^\infty dx\, (2x+1)\, e^{-\frac{x(x+1)T_{rot}}{T}} \simeq \int_0^\infty dx\, 2x\, e^{-x^2\frac{T_{rot}}{T}} =$$

$$= \int_0^\infty ds\, e^{-\frac{T_{rot}}{T}s} = \frac{T}{T_{rot}} \quad] \; (*) \rightarrow$$

Allora, nel <u>limite classico di alte temperature</u>, <u>$T \gg T_{rot} = \hbar^2/2I$</u>, si ottiene

$$\boxed{\begin{aligned} Z_{rot} &\simeq T/T_{rot} \\ F_{rot} &\simeq -T \ln(T/T_{rot}) \\ E_{rot} &\simeq T \end{aligned}}$$

ed il calore specifico per molecola è $c_{rot} \simeq k$, in accordo con il teorema di equipartizione –

Poichè $\tau_{rot} \ll \tau_{osc}$, esiste una regione molecolare di temperature, in cui è soddisfatta la condizione $\tau \gg \tau_{rot}$, e al tempo stesso sono assenti la parte oscillatoria dell'energia libera e con essa la parte oscillatoria del calore specifico. In questa regione, il calore specifico di un gas biatomico è $C_V = C_{tras} + C_{rot}$ cioè

$$\boxed{C_V = \frac{5}{2} k}$$

Nel caso limite inverso delle <u>basse temperature</u>, <u>$\tau \ll \tau_{rot} = \hbar^2/2I$</u>, la funzione di partizione può essere stimata conservando i primi due termini della somma. Si trova allora:

$$\boxed{\begin{aligned} Z_{rot} &\simeq 1 + 3e^{-\hbar^2/I\tau} = 1 + 3e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}} \\ F_{rot} &\simeq -3\tau e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}} \\ E_{rot} &\simeq 6\tau_{rot} e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}} \end{aligned}}$$

In questo limite l'energia rotazionale della molecola tende a zero esponenzialmente ed in modo analogo si annulla il calore specifico:

$$\boxed{C_{rot} \simeq 12 \left(\frac{\tau_{rot}}{\tau}\right)^2 e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}}}$$

- Per concludere, mostriamo che gli effetti della quantizzazione dell'energia associata al moto traslazionale degli atomi, diventano rilevanti solo a temperature estremamente basse. La meccanica quantistica prevede che l'impulso di una particella, vincolata a muoversi su un segmento di lunghezza L, è quantizzato e può assumere i valori

$$p_n = \frac{\pi \hbar}{L} n \,, \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Conseguentemente, i possibili livelli di energia sono:

$$\boxed{E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} \,, \qquad n = 1, 2, \ldots}$$

La temperatura caratteristica del moto traslazionale può essere stimata dalla differenza di energia tra lo stato fondamentale ($n=1$) ed il primo stato eccitato ($n=2$):

$$\boxed{T_{trasl} \simeq \frac{E_2 - E_1}{} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}}$$

Per $m \simeq 10^{-23}\,g$ ed $L = 1\,cm$, si ottiene

$$\boxed{T_{trasl} \simeq 10^{-14}\,^\circ K}$$

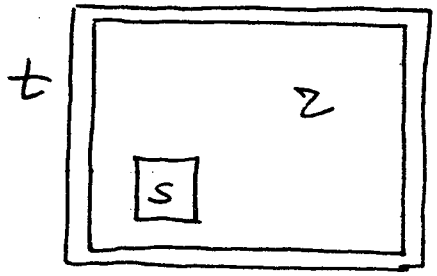
Dunque, a temperature ordinarie, gli effetti della quantizzazione traslazionale sono trascurabili.

ENSEMBLE GRAN CANONICO (H7.3, K14)

- Nello studio di molti sistemi fisici, ed in particolare delle distribuzioni statistiche quantistiche, risulta particolarmente scomoda imporre la condizione che il numero totale di particelle del sistema sia fissato. Si pone quindi il problema della generalizzazione della distribuzione canonica a sistemi con numero variabile di particelle. Questi sistemi sono descritti dal cosiddetto <u>ensemble gran canonico</u>

- I sistemi rappresentati dall'ensemble gran canonico possono avere un qualsiasi numero di particelle, il cui valore fluttua oscillando attorno al suo valore medio, determinato dalle condizioni esterne al sistema.

- La funzione di distribuzione dell'ensemble gran canonico può essere determinata esattamente allo stesso modo con cui è stata ottenuta la distribuzione dell'ensemble canonico.
Consideriamo un sottosistema S che può scambiare energia e particelle con una riserva di calore R. Il sistema totale t è rappresentato da un ensemble microcanonico con energia e numero di particelle costanti



$$E_S + E_R = E_t$$
$$N_S + N_R = N_t$$

Calcoliamo la probabilità $dw_S(N_S)$ che il sottosistema contenga N_S particelle e si trovi nell'elemento di volume infinitesimo $d\Gamma_S(N_S)$ dello spazio delle fasi. In analogia con la discussione svolta nel caso dell'ensemble canonico, troviamo

$$dw_S(N_S) = C\, d\Gamma_S(N_S)\, \Gamma_2(E_2, N_2) =$$

$$= C\, d\Gamma_S\, e^{\sigma_2(E_2, N_2)}$$

Sviluppiamo poi σ_2 in serie di potenze di E_S ed N_S limitandoci ai termini lineari:

$$\sigma_2(E_2, N_2) = \sigma_2(E_t - E_S, N_t - N_S) \simeq$$

$$\simeq \sigma_2(E_t, N_t) - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial E}\right)_{E_t} E_S - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N}\right)_{N_t} N_S + \dots \simeq$$

$$\simeq \sigma_2(E_t, N_t) - \frac{E_S}{\tau} + \frac{\mu N_S}{\tau}$$

dove la temperatura ed il potenziale chimico del sottosistema e della riserva coincidono in virtù della condizione di equilibrio.
In definitiva:

$$\boxed{dw_S = A\, e^{\frac{\mu N - E}{\tau}}\, d\Gamma(N)}$$

avendo omesso, a secondo membro, l'indice S caratterizzante il sottosistema
La densità di probabilità per l'ensemble gran canonico, definita dalla relazione

$$d\omega(N) = \rho(N)\, d\Gamma(N)$$

è dunque

$$\rho(N) = \frac{A}{N!\, h^{3N}}\, e^{\frac{\mu N - E}{\tau}}$$

dove si sono introdotti i fattori $N!$, per tenere conto del corretto conteggio di Boltzmann, ed h^{3N}, per normalizzare correttamente il volume dello spazio delle fasi.

- L'inverso della costante di normalizzazione, A, è chiamata funzione di partizione gran canonica o funzione di gran partizione

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{\tau}}}{N!\, h^{3N}} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\frac{E}{\tau}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N$$

dove Z_N è la funzione di partizione canonica per un sistema costituito da N particelle.

- Tutte le funzioni termodinamiche possono essere calcolate a partire dalla funzione di gran partizione. Per mostrare come, utilizziamo il fatto che, per un sistema macroscopico, le fluttuazioni del numero di particelle attorno al valore medio $\bar{N}$ sono trascurabili (questo verrà dimostrato nel seguito).

Possiamo allora scrivere:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N \simeq e^{\frac{\mu \bar{N}}{\tau}} Z_{\bar{N}} = e^{\frac{1}{\tau}(\mu \bar{N} - F(\tau, V, \bar{N}))} \qquad (\blacklozenge)$$

- La funzione

$$\boxed{\Omega = F - \mu N}$$

è detta potenziale termodinamico. Il suo differenziale totale è

$$\boxed{d\Omega = dF - d(\mu N) = -S d\tau - p dV - N d\mu}$$

da cui segue:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\right)_{V,\mu} = -S} \; ; \quad \boxed{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\tau,\mu} = -p} \; ; \quad \boxed{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\tau,V} = N}$$

- L'eq. ($\blacklozenge$) indica allora che, nell'ensemble gran canonico, la termodinamica si ricava dalla formula

$$\boxed{\Omega = -\tau \ln \mathcal{Z}}$$

- E' utile dimostrare che il potenziale termodinamico Ω è legato alla pressione ed al volume del sistema dalla semplice relazione:

$$\boxed{\Omega = -pV}$$

[A tale scopo introduciamo il potenziale termodinamico G, detto energia libera di Gibbs:

$$G = F + pV \qquad (o)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \qquad (oo)$$

L'energia libera di Gibbs, così come gli altri potenziali termodinamici, è una grandezza additiva (o estensiva). Espressa in termini delle variabili T, p ed N, dunque, G deve essere della forma

$$G(T, p, N) = N g(T, p)$$

Derivando questa relazione rispetto ad N, e tenendo conto della (oo), troviamo

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = g(T, p)$$

ossia

$$G = N\mu$$

Conseguentemente

$$\Omega = F - \mu N = G - pV - \mu N = -pV$$

che dimostra quanto cercato.]

FLUTTUAZIONI DEL NUMERO DI MOLECOLE NELL'ENSEMBLE GRAN CANONICO (H7.4, K25)

- E' evidente che nella determinazione di tutte le proprietà statistiche di un sistema, ad eccezione delle fluttuazioni del numero totale di particelle contenute in esso, l'ensemble canonico e gran canonico sono completamente equivalenti. Mostriamo ora che, in ogni caso, per un sistema macroscopico le fluttuazioni del numero totale di particelle sono trascurabili.

- Utilizzando la distribuzione gran canonica, calcoliamo la probabilità che il sistema abbia un numero di particelle compreso tra N ed N+dN. Si ha:

$$P(N) = \frac{A}{N!\,h^{3N}} e^{\frac{\mu N}{\tau}} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\frac{E}{\tau}} = A e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N =$$

$$= A e^{\frac{1}{\tau}(\mu N - F(\tau, V, N))}$$

- Cerchiamo per quale valore di N tale distribuzione ammette un massimo:

$$\left.\frac{dP}{dN}\right|_{\bar{N}} = A e^{\frac{1}{\tau}(\mu N - F)} \left(\frac{\mu}{\tau} - \frac{1}{\tau}\frac{\partial F}{\partial N}\right)\Big|_{\bar{N}} = 0$$

ossia

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\bar{N}} = \mu$$

D'altra parte è noto dalla termodinamica che

$(\partial F/\partial N)_{\bar{N}} = \mu$ per $\bar{N} = N_{equic.}$ → <u>la funzione di distribuzione gran canonica ha il suo massimo quando il numero di molecole è pari al numero di molecole all'equilibrio.</u>

- Sviluppiamo l'energia libera nell'intorno del valore massimo $\bar{N}$, fermandoci al secondo ordine dello sviluppo:

$$F(T, V, N) = F(T, V, \bar{N}) + \mu \cdot (N - \bar{N}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{\bar{N}} (N - \bar{N})^2 + \dots$$

Sostituendo questo risultato nella espressione di P otteniamo:

$$P(N) \simeq A' \, e^{-\frac{1}{2\tau}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{\bar{N}} (N - \bar{N})^2}$$

- Per comprendere il significato della derivata seconda $(\partial^2 F/\partial N^2)$, osserviamo che, essendo F una funzione estensiva, si deve avere:

$$F(T, V, N) = N f(T, v) \qquad , \qquad v \equiv \frac{V}{N}$$

Allora

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = f(T, v) + N \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V = f(T, v) - v \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V - \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T - v \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)$$

$$= \frac{v^2}{N} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T$$

D'altra parte, derivando l'energia libera rispetto al volume [redacted], si ottiene la pressione (con il segno opposto):

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -N\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial V}\right)_N = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$$

Quindi

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} = \frac{v^2}{N}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\frac{v^2}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

La quantità

$$\boxed{K_T = \frac{1}{v\,(-\partial p/\partial v)_T}}$$

è detta <u>compressibilità isoterma</u>, ed è una grandezza sempre positiva; cioè un aumento di volume a temperatura costante implica sempre una diminuzione di pressione.

- Sostituendo questi risultati nell'espressione di $P(N)$ otteniamo:

$$\boxed{P(N) = A' e^{-\frac{v}{2NTK_T}(N-\bar{N})^2}}$$

→ <u>nell'ensemble gran canonico la funzione di distribuzione di probabilità del numero di particelle è (approssimativamente) una gaussiana</u>

centrata attorno al valore $N = \bar{N}$ e con larghezza uguale a:

$$\boxed{\Delta N = \sqrt{2 \bar{N} \tau K_T / V}}$$

Si trova allora

$$\boxed{\frac{\Delta N}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

ossia le fluttuazioni del numero di particelle si annullano nel limite $N \to \infty$. In questo senso, la distribuzione gran canonica è equivalente alla distribuzione canonica.

- In conclusione: tutte e tre le distribuzioni, microcanonica, canonica e gran canonica, sono adatte, in linea di principio, alla determinazione delle proprietà termodinamiche di un sistema isolato. Da questo punto di vista, la sola differenza sta nella comodità matematica. Infatti, la distribuzione microcanonica è la meno comoda e non si usa mai a tale scopo. La distribuzione gran canonica è in generale la più conveniente.

IL GAS PERFETTO NELL'ENSEMBLE GRAN CANONICO (K14)

- Studiamo il gas perfetto classico utilizzando il formalismo dell'ensemble gran canonico
- Ricordando che la funzione di partizione canonica per un gas di N particelle è

$$Z_N = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m \tau)^{\frac{3N}{2}}$$

calcoliamo la funzione di gran partizione:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\mu/\tau} V}{h^3} (2\pi m \tau)^{3/2} \right)^N$$

ossia

$$\boxed{\mathcal{Z} = \exp\left[e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2} \right)^{3/2} \right]}$$

- Da qui otteniamo il potenziale termodinamico

$$\boxed{\Omega = -\tau \ln \mathcal{Z} = -\tau e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2} \right)^{3/2}}$$

- Il numero di particelle (medio) del gas si ottiene da

$$\boxed{N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} = e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2} \right)^{3/2}}$$

Questa relazione consente di esprimere, in termini

del numero di particelle, la fugacità

$$z = e^{\mu/\tau} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m \tau}\right)^{3/2}$$

e quindi il potenziale chimico

$$\mu = \tau \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m \tau}\right)^{3/2}\right]$$

- Sostituendo, nell'espressione del potenziale termodinamico, il potenziale chimico in termini del numero medio di particelle N, si trova:

$$\Omega = -N\tau$$

Poichè $\Omega = -pV$, si deriva in tal modo l'equazione di stato del gas:

$$pV = N\tau$$

- L'entropia σ si ottiene da:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\right)_{V,\mu} =$$

$$= e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} + \left(\frac{\mu}{\tau}\right) e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{3}{2} e^{\frac{\mu}{\tau}} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)$$

$$= \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{\tau}\right) e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2}$$

Sostituendo anche in questa equazione il potenziale chimico in termini del numero di particelle, troviamo:

$$S = \left\{ \frac{5}{2} - \ln\left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \right] \right\} N$$

ossia:

$$\boxed{S = N \ln\left[\frac{V}{N} e^{5/2} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \right]}$$

che è la ben nota formula di Sackur-Tetrode.

- L'energia interna del gas si può calcolare a partire dalla relazione termodinamica

$$U = \Omega + TS + \mu N$$

Si trova:

$$U = -NT + NT \ln\left[\frac{V}{N} e^{5/2} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \right] +$$

$$+ NT \ln\left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \right]$$

ossia

$$\boxed{U = \frac{3}{2} NT}$$

in accordo con il teorema di equipartizione dell'energia.

- Una relazione conveniente per calcolare in modo semplice l'energia interna, si ottiene esprimendo la funzione di gran partizione in termini della fugacità z.

$$\mathcal{Z}(z,V,\tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{h^{3N}}\, e^{-E/\tau}$$

Si trova allora che:

$$\tau^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(z,V,\tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{h^{3N}}\, e^{-\frac{E}{\tau}} E = U$$

ossia

$$\boxed{U = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \mathcal{Z}(z,V,\tau)}$$

Nel caso del gas perfetto

$$\ln \mathcal{Z}(z,V,\tau) = zV \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2}$$

da cui

$$U = \tau^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(z,V,\tau)}{\partial \tau} = \frac{3}{2} \tau z V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{3}{2} N \tau$$

in accordo con il risultato già derivato.

1) MECCANICA STATISTICA QUANTISTICA (H8.1, 8.2, 8.3, K10)
2) GAS PERFETTI QUANTISTICI: DISTRIBUZIONI DI FERMI-DIRAC E BOSE-EINSTEIN (LL53,54; H8.6, K19,21)
3) LIMITE CLASSICO E DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN

1) • Tutti i sistemi in natura obbediscono alla meccanica quantistica.

• Nella meccanica quantistica, lo stato di un sistema è completamente determinato non da un insieme di coordinate ed impulsi, che evolvono nel tempo secondo le equazioni di Hamilton, ma da una funzione della coordinate, $\psi(q)$, detta funzione d'onda o funzione di stato, che evolve nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

dove H è l'operatore hamiltoniano.

• In meccanica quantistica, così come nel caso classico, sarebbe inefficace affrontare il problema della determinazione del comportamento di un sistema macroscopico con metodi propriamente meccanici. Una tale impostazione del problema richiederebbe di risolvere l'equazione di Schrödinger per un sistema composto di tutte le particelle del corpo, compito più ardo ancora che non l'integrazione delle equazioni del moto classiche. Ma anche se fosse possibile trovare in qualche caso particolare la soluzione generale dell'equazione di Schrödinger, sarebbe

assolutamente impossibile scegliere e scrivere la soluzione particolare che soddisfi alle condizioni concrete del problema, poichè questa soluzione sarebbe caratterizzata dai valori di un'enorme quantità di numeri quantici diversi. Risulta quindi necessario ricorrere alla <u>meccanica statistica</u>

- L'assunzione classica che tutte le regioni accessibili dello spazio delle fasi hanno uguale probabilità a priori è sostituita, nella meccanica statistica quantistica, dall'affermazione che <u>tutti gli stati accessibili hanno uguale probabilità a priori</u> e fasi casuali. Nell'<u>ensemble microcanonico</u>, la probabilità di occupazione di uno stato n è dunque

$$\rho_n = \begin{cases} \text{cost.} & , \quad E < E_n < E+\Delta \\ 0 & , \quad \text{altrimenti} \end{cases}$$

L'entropia è definita come il logaritmo del n° di stati accessibili

- La deduzione dell'ensemble canonico da quello microcanonico presentata in precedenza non fa della meccanica classica un uso indispensabile. Quella deduzione continua ad essere valida in meccanica statistica quantistica. L'<u>ensemble canonico</u> è definito, nella meccanica statistica quantistica dalla probabilità

$$\rho_n = A e^{-E_n/\tau}$$

dove E_n è l'energia dello stato. La funzione di partizione è data da

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-E_n/\tau}$$

dove la somma è estesa a tutti gli stati del sistema

- Analogamente, nell'ensemble gran canonico, la probabilità che il sistema si trovi in uno stato contenente N particelle ed avente energia E_{Nn} è data da

$$\rho_{Nn} = A\, e^{\frac{\mu N - E_{Nn}}{\tau}}$$

e la funzione di gran partizione si ottiene sommando su tutti i possibili stati contenenti un numero di particelle arbitrario:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_n e^{\frac{\mu N - E_{Nn}}{\tau}}$$

- Nella meccanica quantistica le particelle identiche sono intrinsecamente indistinguibili. Per un sistema costituito da N particelle identiche, lo scambio di due particelle non produce un nuovo stato, e la funzione d'onda del sistema può risultare solo simmetrica o antisimmetrica rispetto a tale scambio. Corrispondentemente, in

natura, le particelle sono di due tipi. Le particelle di spin intero sono descritte da funzioni d'onda simmetriche rispetto allo scambio di una coppia di particelle. Queste particelle obbediscono alla cosiddetta statistica di Bose-Einstein e sono dette bosoni. Le particelle di spin semintero sono descritte dalle funzioni d'onda antisimmetriche. Per queste particelle è valido il principio di Pauli: in ogni stato quantistico può trovarsi, contemporaneamente, non più di una particella. La statistica basata su questo principio si chiama statistica di Fermi-Dirac e le particelle sono dette fermioni

(2) GAS PERFETTI QUANTISTICI: DISTRIBUZIONI DI F.D. E B.E.

- Applichiamo ora i principi della statistica quantistica allo studio del gas perfetto, ossia un sistema composto da N particelle identiche non interagenti (ma eventualmente in presenza di un campo esterno).

- Lo stato del sistema può essere specificato completamente dall'insieme dei numeri di occupazione $\{n_k\}$, dove n_k indica il numero di particelle del gas che si trova nel k-esimo stato quantistico. Evidentemente, in termini di questi numeri, il numero totale di particelle N e l'energia totale E dello stato del gas sono date da

$$N = \sum_k n_k$$

$$E = \sum_k n_k \varepsilon_k$$

dove ε_k rappresenta l'energia dello stato k-esimo della singola particella.

- Secondo il principio di Pauli, per un sistema di fermioni i numeri di occupazione di ogni stato possono assumere solo i valori 0 ed 1. Per un sistema di bosoni i numeri di occupazione possono assumere valori arbitrari. Dunque

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{per i bosoni} \\ 0, 1 & \text{per i fermioni} \end{cases}$$

- Ci proponiamo ora di calcolare i valori medi dei numeri di occupazione n_k. Questo studio può essere fatto convenientemente nel formalismo dell'<u>ensemble gran canonico</u>, dove i numeri n_k non sono sottoposti al vincolo $\sum_k n_k = N$. La <u>funzione di gran partizione del sistema</u> è:

$$\mathcal{Z} = \sum_s e^{\frac{\mu N_s - E_s}{\tau}} = \sum_{\{n_k\}} e^{\frac{\mu \sum_k n_k - \sum_k n_k \varepsilon_k}{\tau}} =$$

$$= \sum_{\{n_k\}} \prod_k e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\tau}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_k e^{\frac{(\mu-\varepsilon_k) n_k}{\tau}} =$$

$$= \sum_{n_1} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_1) n_1}{\tau}} \sum_{n_2} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_2) n_2}{\tau}} \dots = \prod_k \sum_{n_k} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_k) n_k}{\tau}}$$

La sommatoria che compare nell'ultimo membro

di questa espressione come su tutti i possibili valori dei numeri di occupazione n_k. Nel caso dei fermioni sono possibili solo i valori $n_k = 0$ ed 1 e si ottiene quindi:

$$\mathcal{Z} = \prod_k \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right)$$

Nel caso dei bosoni, la sommatoria su n_k è estesa tra zero ed infinito e si trova:

$$\mathcal{Z} = \prod_k \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}}$$

In conclusione:

$$\mathcal{Z} = \begin{cases} \prod_k \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right) & \underline{\text{Fermi}} \\ \prod_k \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right)^{-1} & \underline{\text{Bose}} \end{cases} \qquad (6)$$

- I <u>valori medi dei numeri di occupazione</u> n_k possono essere calcolati osservando che

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{n_i\}} e^{\frac{\sum_i (\mu - \varepsilon_i) n_i}{\tau}} n_k = -\frac{\partial}{\partial(\varepsilon_k/\tau)} \ln \mathcal{Z}$$

Nel caso di Fermi e di Bose si ha allora:

$$\bar{n}_u = -\frac{\partial}{\partial(\varepsilon_u/\tau)}\left[\pm \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon_u}{\tau}}\right)\right] =$$

$$= \mp \frac{\mp e^{\frac{\mu-\varepsilon_u}{\tau}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon_u}{\tau}}} = \frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon_u}{\tau}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon_u}{\tau}}}$$

ossia:

$$\bar{n}_u = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_u-\mu}{\tau}} \pm 1}, \quad \underline{\text{Fermi}} \text{ e } \underline{\text{Bose}} \qquad (00$$

- Il <u>numero totale N di particelle</u> del gas si ottiene sommando su tutti i numeri medi di occupazione

$$N = \sum_u \bar{n}_u = \sum_u \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_u-\mu}{\tau}} \pm 1}, \quad \underline{\text{Fermi}} \text{ e } \underline{\text{Bose}} \qquad (\bullet$$

Questa equazione definisce in modo implicito il potenziale chimico μ in funzione della temperatura, del volume e del numero di particelle.

- L'<u>energia interna</u> del gas è data da:

$$E = \sum_u \bar{n}_u \varepsilon_u = \sum_u \frac{\varepsilon_u}{e^{\frac{\varepsilon_u-\mu}{\tau}} \pm 1}, \quad \underline{\text{Fermi}} \text{ e } \underline{\text{Bose}} \qquad (\bullet$$

- Alle stesse espressioni per il numero totale di particelle del gas si può

giungere studiando il potenziale termodinamico $\Omega = -\tau \ln Z$. Per il gas di Fermi e di Bose si trova

$$\boxed{\Omega = \mp \tau \sum_k \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right)} \quad \text{Fermi e Bose} \qquad (\square)$$

La relazione $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{\tau,V}$ conduce quindi al risultato già derivato.

Poichè $\Omega = -pV$, le equazioni $(\square)$ rappresentano le equazioni di stato dei gas di Fermi e di Bose, una volta che il potenziale chimico μ è eliminato con l'aiuto delle equazioni $(\bullet)$.

LIMITE CLASSICO E DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN

3) • Nel limite $\exp((\varepsilon_k - \mu)/\tau) \gg 1$, i numeri medi di occupazione risultano

$$\boxed{\bar{n}_k \ll 1}$$

(vedi eq. (00)). In questo limite, le distribuzioni quantistiche di Fermi e di Bose tendono entrambe a:

$$\boxed{\bar{n}_k \simeq e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}} \quad \text{Boltzmann}$$

che è la distribuzione classica di Boltzmann. (*)→ La condizione $\bar{n}_k \ll 1$ significa che in ogni istante, in ogni stato quantistico, si trova in realtà non più di una particella. È evidente che in questo

situazione la distinzione tra particelle di Fermi e di Bose diventa irrilevante, e le distribuzioni quantistiche si riducono alla stessa distribuzione classica.

- La condizione per la validità (approssimata) della statistica di Boltzmann, nel caso in cui per tutti i livelli di energia $\varepsilon_k \geq 0$, è:

$$z = e^{\mu/\tau} \ll 1$$

Nello studio del gas perfetto classico abbiamo ottenuto per la fugacità la seguente espressione:

$$z = e^{\mu/\tau} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m \tau}\right)^{3/2}$$

La distribuzione di Boltzmann risulta allora applicabile se, per una data temperatura, il gas risulta sufficientemente rarefatto. Alternativamente, per una data densità del gas, la temperatura deve risultare sufficientemente elevata.

- La condizione di classicità può essere espressa nella forma

$$\lambda^3 \ll V/N$$

dove la quantità

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m \tau)^{1/2}}$$

è detta lunghezza d'onda termica di de Broglie. Poiché la maggior parte degli atomi hanno un'energia dell'ordine di τ, e quindi un impulso dell'ordine di $\sqrt{m\tau}$, la quantità $\lambda \sim h/p$ rappresenta la tipica lunghezza d'onda associata alle particelle del gas. La condizione di applicabilità della statistica classica di Boltzmann richiede allora che il volume associato a questa lunghezza d'onda sia molto piccolo rispetto al volume medio disponibile per particella, V/N.

- Un caso importante si ha quando il gas, pur non trovandosi in condizioni tali da poter essere descritto dalla distribuzione classica di Boltzmann, può tuttavia essere trattato nella cosiddetta approssimazione semiclassica. Questo è il limite in cui la sommatoria discreta sugli stati quantistici può essere sostituita da un integrale sullo spazio delle fasi:

$$\sum_{\text{stati}} \rightarrow g_s \int \frac{d^3p\, d^3q}{h^3}$$

dove $g_s = 2(s+1)$ tiene conto della degenerazione di spin. Ad esempio, come abbiamo già discusso, risulta sempre quasi classico il moto traslatorio delle

particelle (atomi o molecole) di un gas.

- Nell'approssimazione semiclassica risulta spesso conveniente introdurre la cosiddetta <u>densità degli stati</u> $g(\varepsilon)$, definita dalla relazione:

$$\sum_{\text{stati}} \rightarrow g_s \int \frac{d^3p\, d^3q}{h^3} = \int d\varepsilon\, g(\varepsilon)$$

Il significato fisico di questa definizione è evidente: $g(\varepsilon)d\varepsilon$ rappresenta, in questa approssimazione, il numero di stati quantistici con energia compresa tra ε ed $\varepsilon + d\varepsilon$.

- In termini della densità degli stati, il numero totale di particelle, l'energia media ed il potenziale termodinamico per un gas di Fermi e di Bose in approssimazione semiclassica si scrivono

$$N = \int d\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} \pm 1}$$

$$E = \int d\varepsilon \frac{\varepsilon\, g(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} \pm 1}$$

<u>Fermi</u> e <u>Bose</u>

$$\Omega = \mp \tau \int d\varepsilon g(\varepsilon) \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right)$$

- A titolo esemplificativo, calcoliamo la densità degli stati per un gas perfetto di particelle elementari, non relativistico, in assenza di campo esterno. In questo caso si ha

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}}$$

e:

$$g_s \int \frac{d^3p\, d^3q}{h^3} = g_s \frac{V 4\pi}{h^3} \int dp\, p^2 = \qquad (p\,dp = m\,d\varepsilon)$$

$$= g_s \frac{V 4\pi}{h^3} \int m\, d\varepsilon \sqrt{2m\varepsilon} = g_s \frac{V 2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}$$

da cui

$$\boxed{g(\varepsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}}$$

GAS DI FERMI ALLO ZERO ASSOLUTO: ENERGIA DI FERMI, ENERGIA MEDIA, PRESSIONE (LL57, H11.1, K19)

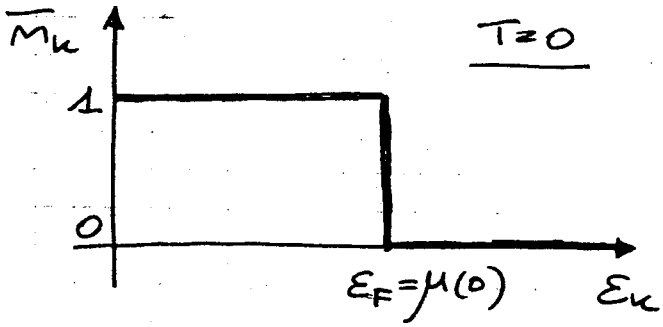
- Studiamo le proprietà di un gas di Fermi (di particelle elementari) allo zero assoluto.
- In questa condizione, le particelle del gas saranno ripartite nei diversi stati quantistici in modo tale che l'energia totale del gas abbia il valore minimo possibile. Poichè in ogni stato quantistico vi si può trovare non più di una particella, le particelle occupano tutti gli stati cominciando dall'energia minima (uguale a zero) fino ad una certa energia massima, determinata dal numero di particelle nel gas. Questa energia massima è detta energia di Fermi, ε_F.
- In accordo con quanto detto, la funzione di distribuzione di Fermi per i numeri medi di occupazione,

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\tau}} + 1}$$

si trasforma nel limite $\tau \to 0$ in una funzione a gradini:

$$(\bar{n}_k)_{T=0} = \begin{cases} 1 & , \text{ per } \varepsilon_k < \mu(0) \\ 0 & , \text{ per } \varepsilon_k > \mu(0) \end{cases}$$

Dunque l'energia di Fermi coincide con il potenziale chimico del gas a temperatura $T=0$



- Il calcolo dell'energia di Fermi del gas si effettua considerando la relazione che lega il potenziale chimico del gas al numero totale di particelle N. A temperatura $T=0$, utilizzando l'espressione derivata in precedenza per la densità degli stati, si ottiene:

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, n(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}}+1} =$$

$$\overset{T=0}{=} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon^{1/2} =$$

$$= g_s \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} = g_s \frac{V}{6\pi^2 \hbar^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} \qquad (0)$$

$h^3 = h \cdot h \cdot h^2 = h \cdot 4\pi^2 \hbar^3$

da cui

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \frac{N}{V} \right)^{2/3}}$$

- Nello spazio degli impulsi le particelle occupano

una sfera, detta <u>sfera di Fermi</u>, la cui superficie è detta <u>superficie di Fermi</u> - Il raggio della sfera è l'<u>impulso di Fermi</u>:

$$\boxed{p_F = (2m\varepsilon_F)^{1/2} = \hbar \left(\frac{6\pi^2}{g_s}\frac{N}{V}\right)^{1/3}}$$

- L'<u>energia totale</u> del gas si ottiene da:

$$E = \sum_k \bar{n}_k \varepsilon_k = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, n(\varepsilon)\, \varepsilon \overset{T=0}{=} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \varepsilon =$$

$$= g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2} =$$

$$= g_s \frac{4\pi V}{5h^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} \varepsilon_F$$

oppure, in termini del numero N di particelle, data dall' eq. (0):

$$\boxed{E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F}$$

- La pressione del gas può essere calcolata a partire dall' espressione del <u>potenziale termodinamico</u> a temperatura $T = 0$ - Si trova

$$\Omega = -\tau \sum_k \log\left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right) \overset{\tau=0}{=} -\sum_{\substack{k \\ \varepsilon_k < \varepsilon_F}} (\varepsilon_F - \varepsilon_k) =$$

$$= -N\varepsilon_F + E$$

ossia

$$\Omega \overset{T=0}{=} E - N\varepsilon_F = -\frac{2}{5} N \varepsilon_F$$

Questo risultato è in accordo con la relazione termodinamica generale:

$$\Omega = F - \mu N = E - TS - \mu N \overset{T=0}{=} E - N\varepsilon_F$$

Poiché $\Omega = -pV$, otteniamo per la pressione del gas (a temperatura zero) l'espressione:

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F$$

Quindi, anche allo zero assoluto, la pressione non si annulla. Questo risultato è una conseguenza del principio di Pauli, che permette solo ad un numero $g_s = (2S+1)$ di particelle di occupare gli stati di impulso nullo. L'impulso finito di tutte le altre particelle del gas dà origine ad una pressione di punto zero.

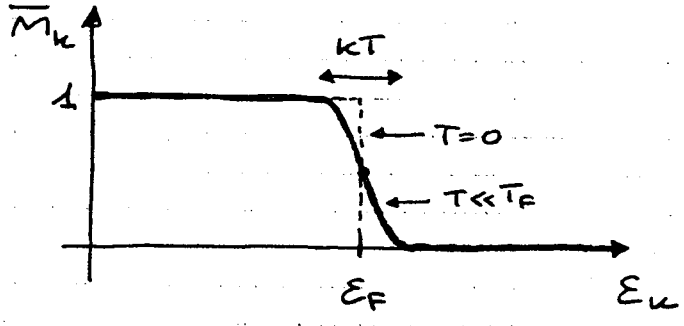
- L'esistenza di questa pressione di punto zero consente la stabilità di stelle quali nane bianche o stelle di neutroni (vedi H II.2). È infatti la pressione di punto zero che controbilancia in questi sistemi l'attrazione gravitazionale evitando il collasso della stella.

CALORE SPECIFICO DI UN GAS DI FERMI ALLE BASSE TEMPERATURE (L4.58, H11.1, K20)

- Studiamo ora le proprietà di Fermi alle basse temperature, $T \ll T_F$, dove T_F è la temperatura di Fermi definita da:

$$\boxed{kT_F = \varepsilon_F}$$

- In questa regione il gas è detto degenere, perché le particelle tendono ad andare ai più bassi livelli energetici possibili. Per questo motivo la temperatura di Fermi T_F è anche detta temperatura di degenerazione.
- A temperature basse rispetto alla temperatura di degenerazione, la funzione di distribuzione di Fermi ha la forma rappresentata in figura:



Essa è notevolmente diversa da 1 o da 0 solo in uno stretto intervallo di valori dell'energia ε vicini all'energia di Fermi ε_F. La larghezza di questa zona di espansione dell'energia di Fermi è

dell'ordine di grandezza di KT. (Osserviamo che $n(\varepsilon) = 1/2$ per $\varepsilon = \mu(T)$).

- Un semplice argomento qualitativo consente di ricavare la dipendenza dalla temperatura dell'energia interna, e dunque del calore specifico, a basse temperature. Poiché la distribuzione di Fermi è smussata, nell'intorno dell'energia di Fermi, su una regione di larghezza $\sim KT$, questo significa che la frazione di particelle che aumentano la propria energia, al crescere della temperatura dallo zero assoluto, è dell'ordine di NT/T_F. L'aumento di energia media per particella in questa regione è $\sim KT$, così che

$$E(T) - E(0) \approx NKT^2/T_F$$

Il calore specifico risulta pertanto:

$$C_V \approx NKT/T_F$$

e dipende linearmente dalla temperatura.

- Ci proponiamo ora di determinare (in modo esatto) le funzioni termodinamiche per un gas di Fermi alle basse temperature, in termini di uno sviluppo in serie di potenze della temperatura. Queste funzioni possono essere tutte espresse in termini di un integrale della forma generale

$$I = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon f(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} + 1}$$

dove $f(\varepsilon)$ è una certa funzione (tale che l'integrale sia convergente).

Trasformiamo questo integrale ponendo $(\varepsilon-\mu)/\tau = z$:

$$I = \int_{-\mu/\tau}^\infty \frac{\tau dz\, f(\mu+\tau z)}{e^z+1} = \tau \int_0^{\mu/\tau} \frac{dz f(\mu-\tau z)}{e^{-z}+1} + \tau \int_0^\infty \frac{dz f(\mu+\tau z}{e^z+1}$$

Nel primo integrale scriviamo:

$$\frac{1}{e^{-z}+1} = \frac{e^z}{e^z+1} = 1 - \frac{1}{e^z+1}$$

Troviamo:

$$I = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) - \tau \int_0^{\mu/\tau} \frac{dz\, f(\mu-\tau z)}{e^z+1} + \tau \int_0^\infty \frac{dz\, f(\mu+\tau z)}{e^z+1}$$

Nel secondo integrale sostituiamo il limite superiore con l'infinito tenendo conto che $\mu/\tau \gg 1$ e che l'integrale converge rapidamente. I termini che così si trascurano risultano esponenzialmente piccoli. Otteniamo così:

$$I \simeq \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \tau \int_0^\infty dz \frac{f(\mu+\tau z) - f(\mu-\tau z)}{e^z+1}$$

Sviluppiamo ora il numeratore dell'espressione integrand nel secondo integrale in serie di potenze di z ed integriamo membro a membro:

$$I = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + 2\tau^2 f'(\mu) \int_0^\infty \frac{dz\, z}{e^z+1} + \frac{1}{3}\tau^4 f'''(\mu) \int_0^\infty \frac{dz\, z^3}{e^z+1} + \dots$$

Gli integrali che entrano in questa espressione si calcolano nel seguente modo:

$$I_n = \int_0^\infty \frac{dz\, z^{n-1}}{e^z+1} = \int_0^\infty dz\, z^{n-1} e^{-z} \frac{1}{1+e^{-z}} =$$

$$= \int_0^\infty dz\, z^{n-1} e^{-z} \sum_{k=0}^\infty (-1)^k (e^{-z})^k =$$

$$= \sum_{k=0}^\infty (-1)^k \int_0^\infty dz\, z^{n-1} e^{-(k+1)z} = \sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k}{(k+1)^n} \int_0^\infty ds\, s^{n-1} e^{-s} =$$

$$= \Gamma(n) \sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k+1}}{k^n}$$

La serie a segni alterni che abbiamo ottenuto può essere facilmente collegata alla funzione ζ di Riemann definita come

$$\boxed{\zeta(n) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^n}}$$

Si ha infatti:

$$\zeta(n) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^n} = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \dots$$

$$\sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k+1}}{k^n} = 1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} + \dots$$

Sottraendo le due serie membro a membro:

$$\zeta(n) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^n} = 2\left(\frac{1}{2^n} + \frac{1}{4^n} + \frac{1}{6^n} + \dots\right) =$$

$$= \frac{2}{2^n}\left(1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \dots\right) = 2^{1-n}\,\zeta(n)$$

da cui si deriva:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^n} = (1 - 2^{1-n})\,\zeta(n)$$

Gli integrali cercati valgono dunque:

$$\boxed{I_n = \int_0^{\infty} \frac{dz\, z^{n-1}}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-n})\,\Gamma(n)\,\zeta(n)}$$

Riportiamo qui alcuni valori particolari della funzione ζ di Riemann:

$$\boxed{\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}\,, \qquad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}\,, \qquad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}}$$

da cui otteniamo anche

$$I_2 = \frac{1}{2}\,\Gamma(2)\,\zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}$$

$$I_4 = \frac{7}{8}\,\Gamma(4)\,\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}$$

.....

Sostituendo questi integrali nello sviluppo in serie di I otteniamo finalmente:

$$I = \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} \tau^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} \tau^4 f'''(\mu) + \dots$$

- Utilizzando questa formula possiamo calcolare lo sviluppo, in serie di potenze della temperatura, del numero di particelle N. In questo caso la funzione $f(\varepsilon)$ è la densità degli stati:

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon) = C \varepsilon^{1/2}$$

con $C = g_s (2\pi V)/h^3 \cdot (2m)^{3/2}$. Si trova:

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} C \tau^2 \mu^{-1/2} + \dots =$$

$$= \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau^2}{\mu^2} \right) + \dots \right]$$

Poichè N non dipende dalla temperatura, questa equazione definisce implicitamente la dipendenza della temperatura del potenziale chimico μ. A temperatura $T = 0$ si ha:

$$N = \frac{2}{3} C \mu(0)^{3/2} = \frac{2}{3} C \varepsilon_F^{3/2}$$

che fornisce la relazione, derivata già in precedenza tra l'energia di Fermi ed il numero di particelle N.

A meno di termini di ordine superiore possiamo pei scrivere:

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]$$

che può essere facilmente invertita:

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]^{2/3} \simeq$$

$$\simeq \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]$$

ossia

$$\boxed{\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \cdots \right]} \qquad (\star)$$

- Osserviamo che il parametro di sviluppo è T/T_F. Pertanto, come anticipato, basse temperature nel caso di un gas di Fermi significa $T \ll T_F$. Si consideri, tuttavia, che ad esempio gli elettroni in un metallo si comportano approssimativamente come un gas di Fermi con una temperatura di degenerazione

$$\boxed{T_F \simeq 10^5 \, ^\circ K}$$

A temperature ordinarie, dunque, gli elettroni costituiscono un sistema altamente degenere. (Vedi anche la teoria delle nane bianche, H11.2)

- Ricaviamo ora la dipendenza dell'<u>energia</u> dalla temperatura, nel limite di gas degenere. In questo caso la funzione $f(\varepsilon)$ è:

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon)\varepsilon = C\varepsilon^{3/2}$$

Troviamo allora:

$$E = \frac{2}{5} C\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} C\tau^2 \mu^{1/2} + \dots =$$

$$= \frac{2}{5} C\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau^2}{\mu^2}\right) + \dots\right]$$

Sostituendo per μ il suo sviluppo asintotico (★):

$$E = \frac{2}{5} C\varepsilon_F^{5/2}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]^{\frac{5}{2}}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right] =$$

$$= \frac{2}{5} C\varepsilon_F^{5/2}\left[1 + \pi^2\left(-\frac{5}{24} + \frac{5}{8}\right)\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

$$= \frac{2}{5} C\varepsilon_F^{5/2}\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

Infine, ricordando che $N = \frac{2}{3} C\varepsilon_F^{3/2}$, otteniamo il risultato cercato:

$$\boxed{E = \frac{3}{5} N\varepsilon_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]} \qquad (★★)$$

- Il <u>calore specifico</u> a volume costante si ricava immediatamente dallo sviluppo dell'energia,

$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F}$$

è dipende dunque, come anticipato, in modo lineare dalla temperatura - (•)

- Questa dipendenza è ben verificata sperimentalmente dal contributo elettronico al calore specifico nei metalli, dove un andamento lineare nella temperatura si osserva anche a temperatura ambiente, giacché $T_F \simeq 10^5 °K$ - Questo risultato, che si discosta sensibilmente dalla previsione classica

$$C_V = \frac{3}{2} N k$$

può essere spiegato solo dalla meccanica quantistica

- Infine determiniamo una relazione fra pressione, volume ed energia del gas, che risulta valida a qualsiasi temperatura, sia per un gas di Fermi che per un gas di Bose - Questa relazione è una diretta conseguenza della dipendenza dall'energia della densità degli stati, $g(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}$ -

Consideriamo il potenziale termodinamico

$$\Omega = \mp \tau \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right) = \quad \text{(Fermi - Bose)}$$

$$= \mp C\tau \int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon^{1/2} \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right)$$

Integrando per parti si ottiene:

(•) N.B. Il calore specifico si annulla nel limite $T \to 0$, in accordo con il 3° principio della termodinamica

$$\Omega = \mp C\tau \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{d}{d\varepsilon}\left(\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\right) \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right) =$$

$$= \pm\frac{2}{3} C\tau \int_0^\infty d\varepsilon \, \varepsilon^{3/2} \, \frac{\pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}} \left(-\frac{1}{\tau}\right) =$$

$$= -\frac{2}{3} \int_0^\infty d\varepsilon \, C\varepsilon^{3/2} \, \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} \pm 1}$$

Questa espressione coincide, a meno del fattore $-2/3$, con l'energia totale del gas. Tenendo anche presente che $\Omega = -pV$, otteniamo quindi

$$\boxed{pV = \frac{2}{3}E}$$

Fermi e Bose (■)

Notiamo che, essendo esatta, questa relazione risulta verificata anche nel caso limite di un gas di Boltzmann.

- Sostituendo [redacted] nell'equazione (■) lo sviluppo asintotico alle basse temperature dell'energia del gas, eq. (★★), otteniamo l'equazione di stato per un gas di Fermi degenere:

$$\boxed{pV = \frac{2}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]}$$

GAS DI BOSE DEGENERE – LA CONDENSAZIONE DI BOSE-EINSTEIN (LL 62, H 12.3, K 21)

- Alle basse temperature, le proprietà del gas di Bose non hanno niente in comune con quelle del gas di Fermi. Questo è evidente a priori, poichè per un gas di Bose lo stato di minima energia, in cui esso si trova per $T=0$, deve essere lo stato corrispondente ad $\varepsilon=0$ (tutte le particelle si trovano nello stato quantistico con $\varepsilon=0$), mentre per un gas di Fermi l'energia allo zero assoluto è diversa da zero.

- Per studiare le proprietà di un gas di Bose degenere occorre ricavare, in primo luogo, la dipendenza del potenziale chimico μ, o della fugacità z, dalla temperatura. La richiesta che i numeri medi di occupazione risultino sempre non negativi

$$\overline{n}_u = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_u - \mu}{\tau}} - 1} \geq 0$$

implica $\exp((\varepsilon_u - \mu)/\tau) \geq 1$, ossia, fissando a zero l'energia dello stato fondamentale, $\exp(-\mu/\tau) \geq 1$. Dunque, per un gas di Bose

$$\boxed{\mu \leq 0}$$

o, equivalentemente

$$\boxed{0 \leq z \leq 1}$$

- La dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura si ottiene dall'equazione

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) n(\varepsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, \varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} - 1} =$$

$$\overset{x=\varepsilon/\tau}{=} g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m\tau)^{3/2} \int_0^\infty \frac{dx\, x^{1/2}}{e^{-\mu/\tau} e^x - 1}$$

ossia

$$\frac{N}{V} = z\, g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{dx\, x^{1/2}}{\frac{e^x}{z} - 1} \qquad (0)$$

Se per una data densità N/V del gas diminuisce la sua temperatura, la fugacità z aumenterà. Tuttavia z può assumere al massimo il valore $z = 1$, corrispondente a $\mu = 0$. Questo sembra significare che, paradossalmente, la temperatura non può scendere al disotto del valore T_0 espresso dalla relazione:

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} g_s \left(\frac{2\pi m \tau_0}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{dx\, x^{1/2}}{e^x - 1}$$

L'integrale che compare in questa espressione si calcola in modo analogo a quanto discusso nel caso della statistica di Fermi; ossia

$$J_n = \int_0^\infty \frac{dx\, x^{n-1}}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx\, x^{n-1} e^{-x} \sum_{k=0}^\infty e^{-kx} =$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dx\, x^{m-1} e^{-(k+1)x} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^m} \int_0^{\infty} ds\, s^{m-1} e^{-s} =$$

$$= \Gamma(m) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^m} = \boxed{\Gamma(m)\, \zeta(m)}$$

Dunque

$$J_{3/2} = \int_0^{\infty} \frac{dx\, x^{1/2}}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\, \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

e la temperatura T_0 soddisfa:

$$\boxed{\frac{N}{V} = g_s \left(\frac{2\pi m T_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2)} \quad (\infty) \quad \boxed{\zeta(3/2) = 2.612}$$

ossia

$$\boxed{T_0 = \frac{\hbar^2}{2\pi m} \left(\frac{1}{g_s\, \zeta(3/2)} \frac{N}{V}\right)^{2/3}}$$

Per temperature $T < T_0$, l'equazione (o) non ammette soluzioni con $z \leq 1$.

- Questa apparente contraddizione è dovuta al fatto che, nelle date condizioni, <u>il passaggio dalla somma sugli stati quantistici all'integrale sulle energie è illegittimo</u>. Infatti, in questo passaggio, il primo termine della somma, corrispondente ad $\varepsilon_k = 0$ si moltiplica per $\sqrt{\varepsilon} = 0$, scomparendo così dalla somma. Ma al diminuire della temperatura della temperatura le particelle

devono accumularsi proprio in questo stato corrispondente all'energia minima, finchè non vi si troveranno tutte quante per $T=0$.
Matematicamente questo fatto si manifesta come segue: passando al limite $z \to 1$ (ossia $\mu \to 0$) nella somma

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\tau}} - 1}$$

tutti i termini della serie, tranne il primo, tendono ad un limite finito, mentre il primo termine

$$\boxed{\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\mu/\tau} - 1} = \frac{z}{1-z}}$$

tende all'infinito. Facendo tendere z non ad uno ma ad un certo valore prossimo ad uno, si può dare ad $\bar{n}_0$ il valore richiesto. Ad esempio, allo zero assoluto tutte le particelle si troveranno nello stato fondamentale:

$$\boxed{\lim_{\tau \to 0} \bar{n}_0 = N}$$

Questo implica:

$$\frac{z}{1-z} = N \to z = N(1-z) \to z(N+1) = N \to$$

$$\to z = \frac{N}{N+1}$$

da cui

$$z \xrightarrow{T\to 0} 1 - \frac{1}{N+1}$$

o equivalentemente

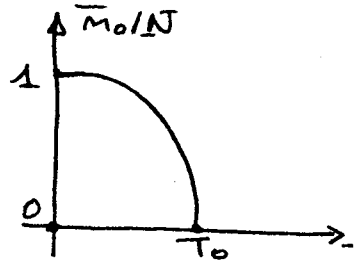
$$\mu \xrightarrow{T\to 0} T \ln\left(1 - \frac{1}{N+1}\right) \simeq -T/N$$

- Quindi, in realtà, per $T < T_0$ le cose stanno nel seguente modo - le particelle con energia $\varepsilon > 0$ sono distribuite secondo la formula (o) con $z = 1$

$$N_{\varepsilon>0} = g_s V \left(\frac{2\pi M T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

le restanti

$$\bar{N}_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]$$



particelle si trovano nello stato fondamentale - Questo significa che, nel limite termodinamico ($N\to\infty$, $V\to\infty$, $N/V = cost$), al di sotto della temperatura T_0, una frazione finita di particelle si trova nello stato fondamentale, mentre le altre particelle si distribuiscono "finemente" sui livelli eccitati (ossia nessun singolo livello eccitato è occupato da una frazione finita di tutte le particelle). Viceversa, per $T > T_0$, tutte le particelle si distribuiscono finemente su tutti i livelli.

- Il fenomeno che si osserva al di sotto della temperatura T_0 è noto come Condensazione di Bose-Einstein

e la temperatura critica T_0 è anche detta temperatura di condensazione. È ovvio che si tratta di una condensazione nello spazio degli impulsi. Tuttavia, le sue manifestazioni termodinamiche sono quelle di una transizione di fase del primo ordine. Esaminando solamente l'equazione di stato, non si nota nessuna differenza tra la condensazione di Bose-Einstein e una normale condensazione gas-liquido. Se le particelle del gas di Bose ideale sono poste in un campo gravitazionale, allora nella regione di condensazione le due fasi risulteranno spazialmente separate, proprio come in una condensazione gas-liquido. Il condensato che ha volume specifico nullo (densità infinita) sta in basso.

- L'energia del gas di Bose è determinata, ovviamente solo dalle particelle aventi $\varepsilon > 0$. Pertanto

$$E = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} - 1}$$

Per $T < T_0$ si deve porre in questa espressione $z = e^{\mu/\tau} = 1$, e si trova:

$$E = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2}}{e^{\varepsilon/\tau} - 1} =$$

$$= g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \tau^{5/2} J_{5/2} =$$

$$= g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} \tau\, \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) =$$

$$= \frac{3}{2} g_s V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} \tau\, \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

o, in termini del numero N di particelle, dato

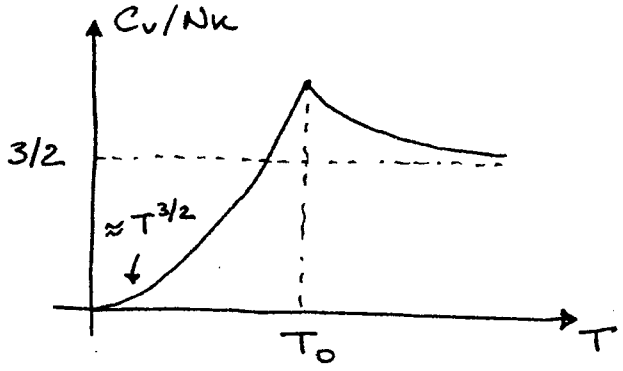
dalla (00):

$$E = \frac{3}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} T \qquad (\bullet) \quad \zeta(5/2) = 1.342\ldots$$

- Di qui il <u>calore specifico</u> a volume costante:

$$C_V = \frac{15}{4}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} Nk\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = \frac{5}{2}\frac{E}{T}$$

Dunque il calore specifico per un gas di Bose degenere dipende dalla potenza 3/2 della temperatura, e si annulla allo zero assoluto, in accordo con la terza legge della termodinamica.
È possibile mostrare che il calore specifico è continuo nel punto $T = T_0$, ma la sua derivata rispetto alla temperatura subisce in questo punto uno sbalzo.
L'andamento del calore specifico, in funzione della temperatura, è rappresentato in figura:



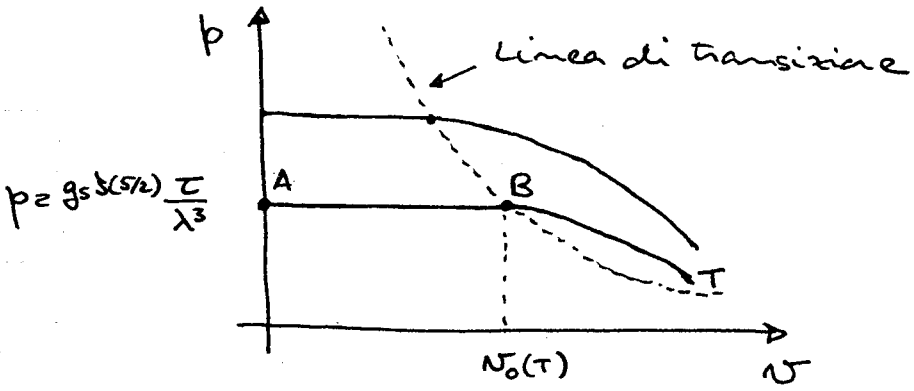
- La <u>pressione</u> del gas, alle basse temperature, può essere calcolata dalla relazione generale

$$pV = \frac{2}{3}E$$

Si ottiene allora:

$$p = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{N}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} T = g_s \zeta(5/2) \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{3/2} T \qquad (000)$$

Dunque, per $T < T_0$, la pressione è proporzionale a $T^{5/2}$ e non dipende dal volume. Ciò è conseguenza naturale del fatto che le particelle allo stato con $\varepsilon = 0$, non avendo impulso, non danno nessun contributo alla pressione. Le isoterme sono rappresentate in figura:



Nella parte orizzontale delle isoterme, ossia, per una data temperatura, al disotto del volume critico v_0, il sistema è una miscela delle due fasi, una composte di particelle nello stato fondamentale (condensato) e l'altra di particelle negli stati eccitati (gas). Le due fasi corrispondono ai punti segnati con A e B in figura. Quando le due fasi coesistono, la fase gassosa ha volume specifico v_0, che può essere determinato per ogni data temperatura dall'equazione (00):

$$v_0(T) = \frac{\lambda^3}{g_s \zeta(3/2)} = \frac{1}{g_s \zeta(3/2)} \left(\frac{h^2}{2\pi m T}\right)^{3/2}$$

La fase condensata ha invece volume specifico zero.

- La pressione $p(T)$, definita dall'eq. (000), rappresenta la tensione di vapore. Differenziando questa

equazione si ottiene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{5}{2} k g_s \zeta(5/2) \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} T^{3/2} = \frac{1}{T v_0(T)} \left[\frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} kT\right]$$

Questa equazione è l'equazione di Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T \Delta v}$$

dove $\Delta v = v_0$ rappresenta la differenza di volumi specifici delle due fasi, e

$$q = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} kT$$

è il calore latente di transizione. La transizione di Bose-Einstein è dunque una transizione di fase del primo ordine: le derivate prime dei potenziali termodinamici sono discontinue

$$\left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial p}\right)_T = \Delta v \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial T}\right)_p = -\Delta s \neq 0$$

La transizione è governata dall'equazione di Clapeyron con un calore latente $q = T\Delta s$, e le isoterme hanno un tratto orizzontale.

- L'entropia del gas di Bose degenere può essere calcolata semplicemente osservando che, poiché il potenziale chimico è nullo sia:

$$\Omega = F - \mu N = F = E - TS$$

D'altra parte $\Omega = -pV = -\frac{2}{3}E$, da cui si ottiene

$$TS = E - \Omega = E + \frac{2}{3}E = \frac{5}{3}E$$

ossia, utilizzando la (•):

$$\boxed{S = \frac{5}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} NK \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}}$$

per $T < T_0$. Pertanto $S = 0$ a temperatura nulla, in accordo con la terza legge della termodinamica. Questo significa che <u>la fase condensata</u>, che è quella che si ha per $T = 0$ <u>non ha entropia</u>. Il gas in questa fase occupa un solo stato quantistico. Viceversa, nella fase gassosa che si ha per $T = T_0$, l'entropia per particella è

$$\boxed{s = \frac{S(T_0)}{N} = \frac{5}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} K}$$

Ritroviamo che, effettivamente, il calore latente di transizione è

$$\boxed{q = T\Delta S = Ts}$$

in accordo con l'interpretazione della transizione di fase come transizione del primo ordine.

- La sola sostanza conosciuta che, a pressione atmosferica non solidifica fino alle più basse temperature osservate e, presumibilmente, fino allo zero assoluto è l'elio. In particolare lo <u>He^4</u> è un sistema di

bosoni, e alla temperatura di 2.18°K manifesta una transizione di fase, detta transizione λ, [redacted] È naturale supporre che questa transizione, sebbene del secondo ordine, sia la condensazione di Bose-Einstein modificata dalle interazioni molecolari. La transizione, infatti non avviene nell'He^3, i cui atomi obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac, mentre, trattando l'He^4 come un gas perfetto, si trova per la temperatura di condensazione il valore $T_0 = 3.14°K$, che è dello stesso ordine di grandezza della temperatura critica osservata nella transizione λ.

- La condensazione di Bose-Einstein è stata osservata sperimentalmente per la prima volta nel 1995 da due gruppi di Boulder in Colorado e del MIT. A tale scopo sono stati [redacted] utilizzati atomi di rubidio e di sodio, raffreddati fino a temperature dell'ordine del microkelvin e confinati con potenti campi magnetici (il confinamento è necessario per isolare termicamente il gas dall'ambiente esterno; a queste temperature gli atomi verrebbero assorbiti da qualunque superficie solida). Le osservazioni sperimentali, in particolare del rapporto N_0/N come funzione della temperatura risultano in buon accordo con le previsioni teoriche.

SPETTRO DEL CORPO NERO E FORMULA DI PLANCK (LL63, H12 K22)

- Consideriamo le proprietà della radiazione elettromagnetica in equilibrio termico in un volume V alla temperatura T. Questo sistema è noto come <u>cavità di corpo nero</u>
- Sperimentalmente, il sistema può essere realizzato praticando una cavità in un materiale qualunque, svuotata della completamente, e quindi riscaldando il materiale alla temperatura data. Gli atomi delle pareti della cavità emettono ed assorbono continuamente radiazione elettromagnetica. All'equilibrio, nella cavità, non vi sarà niente altro che una certa quantità di radiazione.
- Si può considerare il corpo nero come un <u>gas di fotoni</u>. La linearità delle equazioni dell'elettrodinamica riflette il fatto che i fotoni non interagiscono tra loro (principio di sovrapposizione del campo elettromagnetico). Se anche l'interazione tra il gas e la materia è sufficientemente debole (cosa che risulta verificata per tutto lo spettro tranne che per le frequenze vicine alle righe di assorbimento della materia) allora il gas di fotoni può essere considerato un <u>gas perfetto</u>. È da tener presente, d'altra parte, che la presenza di una pur piccola quantità di materia è in generale indispensabile perché l'equilibrio termico possa stabilirsi nella radiazione.
- I fotoni sono <u>particelle di massa nulla e spin 1</u>. Il gas di fotoni è quindi regolato dalla <u>statistica di Bose</u>. L'assenza di massa implica che nel vuoto i fotoni si muovano sempre alla velocità della luce e che il loro spin ha due sole orientazioni indipendenti parallelo od antiparallelo all'impulso.

- L'esistenza di 2 stati di spin, in luogo dei 3 stati possibili per una particella di spin 1 con massa ($g_S = 2S+1$), può essere spiegata con il seguente argomento relativistico. Una particella che si muove alla velocità della luce deve apparire la stessa in qualsiasi sistema di riferimento in moto uniforme. In queste condizioni, le sole orientazioni del vettore di spin che formano un'angolo invariante rispetto alla direzione di propagazione, sono le orientazioni parallela ed antiparallela alla direzione di propagazione.

- L'impulso e l'energia di un fotone sono legati al vettore d'onda $\vec{k}$ e alla frequenza ω della radiazione dalle relazioni

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$
$$\varepsilon = \hbar\omega = \hbar c k$$

Si verifica immediatamente che $\varepsilon = cp$, come predetto dalla teoria della relatività per

- Il meccanismo che garantisce l'equilibrio, nella cavità di corpo nero, consiste nell'assorbimento e nell'emissione di fotoni da parte della materia. Questo dà al gas di fotoni una particolarità specifica essenziale: in esso il numero N di particelle è una grandezza variabile e non una costante assegnata come nel gas ordinario. In altri termini, il numero totale di fotoni non è una quantità conservata, e deve essere determinato dalla condizione di equilibrio termico. Richiedendo che l'energia libera del gas sia minima, per T e V dati, otteniamo come una delle condizioni necessarie

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) = 0$$

Ma poiché $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$, troviamo che il potenziale chimico del gas di fotoni è uguale a zero:

$$\boxed{\mu = 0}$$

- La distribuzione dei fotoni nei diversi stati quantistici con determinati valori dell'impulso $\hbar\vec{k}$ ed energie $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar c k$, e con determinate polarizzazioni, è data quindi dalla distribuzione di Bose-Einstein con $\mu = 0$:

$$\boxed{\bar{n}_{\vec{k},s} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}} \qquad (\omega = ck)$$

Questa è la cosiddetta distribuzione di Planck.

- Assumendo il volume sufficientemente grande, possiamo sostituire, nel solito modo, la somma discreta sugli stati quantistici con un integrale sullo spazio delle fasi e, in definitiva, sulla frequenza ω:

$$\sum_{\vec{k},s} \to g_s \int \frac{d^3p\, d^3q}{(2\pi\hbar)^3} = 2\,\frac{V\,4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int dp\, p^2 \overset{p=\hbar k}{=}$$

$$= \frac{8\pi V}{8\pi^3\hbar^3}\hbar^3 \int dk\, k^2 \overset{\omega = ck}{=} \frac{V}{\pi^2 c^3} \int d\omega\, \omega^2 \qquad (o)$$

- Il numero di fotoni del gas si ottiene allora moltiplicando la precedente espressione per la distribuzione di Planck:

$$\boxed{N = \sum_{\vec{k},s} \bar{n}_{\vec{k}} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega\, \omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}} \qquad (oo)$$

- L'energia totale del gas è

$$E = \sum_{\vec{n},s} \bar{n}_{\vec{n},s}\, \varepsilon_{\vec{n}} = \sum_{\vec{n},s} \bar{n}_{\vec{n},s}\, \hbar\omega_{\vec{n}} = V \int_0^\infty d\omega\, u(\omega,T) \qquad (000)$$

dove

$$u(\omega,T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}$$

Questa formula, che dà la distribuzione spettrale della densità di energia del corpo nero, è detta formula di Planck.

- Per piccole frequenze, o alte temperature, $\hbar\omega \ll kT$, la formula di Planck dà

$$u(\omega,T) \simeq \frac{\omega^2 \tau}{\pi^2 c^3}$$

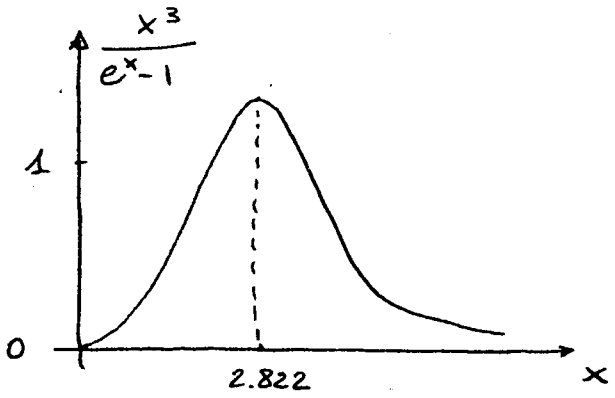
detta formula di Rayleigh-Jeans. Questa formula non contiene la costante quantistica $\hbar$ e può essere ottenuta moltiplicando il numero di oscillazioni proprie (ω) per τ; in questo senso essa corrisponde alla statistica classica, in cui ad ogni grado di libertà oscillatorio deve corrispondere l'energia τ (teorema di equipartizione dell'energia).

- Nel limite opposto di alte frequenze o basse temperature, $\hbar\omega \gg kT$, la formula di Planck dà

$$u(\omega,T) \simeq \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\, \omega^3 e^{-\hbar\omega/\tau}$$

detta formula di Wien

- Il grafico della funzione $x^3/(e^x-1)$, corrispondente alla formula di Planck, è



Pertanto, per una data temperatura, la distribuzione spettrale della densità di energia del corpo nero ha un massimo per la frequenza ω_M data da

$$\frac{\hbar\omega_M}{\tau} = 2.822$$

Al crescere della temperatura, quindi, il punto di massimo della distribuzione si sposta verso le frequenze più alte proporzionalmente alla temperatura T. Questa è la cosiddetta legge dello spostamento.

- L'energia totale del gas (di fotoni) può essere calcolata esplicitamente integrando l'eq. (∞∞):

$$E = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{d\omega\,\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau}-1} = \frac{V\tau^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty \frac{dx\,x^3}{e^x-1} =$$

$$= \frac{V\tau^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\,\Gamma(4)\,\zeta(4) = \frac{V\tau^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\,6\cdot\frac{\pi^4}{90} =$$

$$= \frac{V\pi^2\tau^4}{15\hbar^3c^3}$$

ossia

$$\boxed{\frac{E}{V} = 4\sigma T^4} \quad , \quad \boxed{\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^3}}$$

dove la costante σ è detta costante di Stefan-Boltzmann. Quindi l'energia totale del corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura (legge di Stefan-Boltzmann).

- Per il calore specifico si ottiene:

$$\boxed{C_V = 16 \sigma V T^3}$$

Il calore specifico non è limitato per $T \to \infty$ perché non c'è limite al numero di fotoni che possono crearsi dentro la cavità. Troviamo infatti che anche il numero totale di fotoni presenti nella cavità cresce con la terza potenza della temperatura. Dall'eq. (00) si ha:

$$N = \frac{V T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{dx\, x^2}{e^x - 1} = \frac{V T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \Gamma(3) \zeta(3) =$$

$$= \frac{V T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \cdot 2 \zeta(3) .$$

ossia:

$$\boxed{N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} V \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3} \qquad \boxed{\zeta(3) = 1.202\ldots}$$

- La dipendenza del calore specifico dalla temperatura è diversa anche da quella attesa per un gas di Bose di particelle massive nel limite di basse

temperature - In quel caso avevano ottenuto $C_V \simeq T^{3/2}$ - La differenza è dovuta al differente andamento della densità degli stati dell'energia, che a sua volta segue dalla differente relazione tra energia ed impulso: $\mathcal{E} = p^2/2m$ per particelle massive non relativistiche, ed $\mathcal{E} = cp$ per i fotoni di massa nulla.

- Osserviamo infine che per il gas di fotoni, pur obbedendo questi alla statistica di Bose, non si osserva il fenomeno della condensazione di Bose-Einstein. La ragione di ciò è che il numero totale di particelle del gas non è conservato - Alle basse temperature i fotoni non condensano nello stato di minima energia, ma piuttosto il loro numero decresce, in maniera proporzionale alla terza potenza della temperatura -

- Un importante fenomeno in cui è stata riscontrata la distribuzione spettrale predetta dalla formula di Planck, è la radiazione cosmica di fondo Nei primi istanti di vita dell'universo una significativa quantità di radiazione elettromagnetica era in interazione con la materia - L'espansione dell'universo ha portato al raffreddamento della radiazione e della materia in esso contenute e, quando è stata raggiunta una temperatura di circa 3000°K, la radiazione ha cessato di interagire significativamente con la materia, perché gli elettroni liberi si sono combinati con i nuclei per costituire gli atomi - Da quell'istante in poi l'universo è diventato trasparente alla radiazione, e la temperatura di quest'ultima ha cominciato a decrescere linearmente con le dimensioni dell'universo che la contiene - La radiazione residua oggi presente è stata studiata in grande dettaglio dal satellite COBE (Cosmic Background Explorer) della NASA - Lo spettro risulta

essere un perfetto accordo con lo spettro di corpo nero corrispondente ad una temperatura attuale di circa 2.735 °K. La radiazione cosmica di fondo conferma lo scenario del Big Bang e fornisce importanti informazioni sull'espansione dell'universo, così come sulle condizioni esistenti al tempo di disaccoppiamento tra radiazione e materia.

CALORI SPECIFICI DEI SOLIDI: TEORIA DI DEBYE

(H 12.2, LL 64, 65, 66)

- I solidi sono un altro oggetto cui si possono applicare con successo i metodi statistici per il calcolo delle grandezze termodinamiche
- La caratteristica dei solidi è che i loro atomi compiono solo delle piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio, che sono i nodi del reticolo cristallino
- Perché un corpo sia solido, la sua temperatura deve essere piccola in ogni caso rispetto all'energia di interazione tra gli atomi, che vincola questi alle loro posizioni di equilibrio. Alle temperature più alte, dove gli effetti di forze anarmoniche diventano rilevanti, i solidi fondono o si decompongono. Conseguentemente, le oscillazioni degli atomi del solido attorno alla loro posizione di equilibrio sono sempre piccole.
- Considerando i solidi, qui, trascureremo completamente i gradi di libertà "interni" (elettronici) degli atomi. Pertanto, se questi gradi di libertà sono essenziali (come può essere, ad esempio, nei metalli) tutte le formule che seguono si riferiranno solo a quella parte delle grandezze termodinamiche del solido che è legata alle oscillazioni degli atomi, detta parte reticolare. Per ottenere i valori totali di queste grandezze si deve aggiungere alla parte reticolare la parte elettronica.
- Indichiamo con N il numero totale di atomi del solido. Del numero totale $3N$ di gradi di libertà, 3 corrispondono al moto di traslazione e 3 al moto di rotazione del corpo. Pertanto il numero di gradi di libertà vibrazionali è $3N-6$; ma essendo $3N$ una quantità molto grande, si può trascurare il

numero 6 e ritenere il numero di gradi di libertà vibrazionali pari semplicemente a $3N$.

- Dal punto di vista meccanico, un sistema con $3N$ gradi di libertà vibrazionali si può considerare come un insieme di $3N$ oscillatori indipendenti, ciascuno dei quali corrisponde ad un'oscillazione normale (teorema delle piccole oscillazioni) (LL, Meccanica, 23). Le corrispondenti frequenze

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N}$$

sono dette frequenze caratteristiche del sistema, ed il loro valore dipende dalla natura del reticolo.

- Secondo la meccanica quantistica, i livelli di energia di ciascun oscillatore di frequenza ω_α sono della forma

$$E_\alpha = n_\alpha \hbar \omega_\alpha \qquad n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$$

dove conveniamo di misurare l'energia a partire dal livello più basso. Lo stato quantistico del cristallo risulta allora completamente determinato assegnando i valori dei numeri di eccitazione n_α ($\alpha = 1, \dots, 3N$).

- La funzione di partizione del solido è pertanto:

$$Z = \sum_{\text{stati}} e^{-\beta E_s} = \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_{\alpha=1}^{3N} n_\alpha \hbar \omega_\alpha} =$$

$$= \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_{\alpha=1}^{3N} e^{-\beta n_\alpha \hbar \omega_\alpha} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^{3N} e^{-\beta n_\alpha \hbar \omega_\alpha} =$$

$$= \prod_{\alpha=1}^{3N} \left(\sum_{n_\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta n_\alpha \hbar \omega_\alpha} \right)$$

ossia

$$Z = \prod_{\alpha=1}^{3N} \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}\right)^{-1}$$

- Dal punto di vista della meccanica statistica, dunque, un solido è equivalente completamente ad un gas di particelle non interagenti, dette fononi, i cui livelli di energia sono discreti e possono assumere i valori

$$\varepsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha$$

I numeri di eccitazione n_α rappresentano allora il numero di fononi che occupano ciascun livello di energia ε_α e sono pertanto anche detti numeri di occupazione. Poichè non c'è alcun limite sui possibili valori dei numeri di occupazione, i fononi soddisfano la statistica di Bose-Einstein. Inoltre, poichè il numero totale di fononi non si conserva, il gas ha potenziale chimico $\mu = 0$.

- Calcoliamo il numero medio di occupazione $\bar{n}_\alpha$, del livello di energia ε_α, in funzione della temperatura:

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{Z} \sum_{\{n_\alpha\}} n_\alpha e^{-\beta \sum_i n_i \hbar\omega_i} =$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_i n_i \hbar\omega_i} =$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} = -\frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} \ln Z =$$

$$= \frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}\right) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}$$

ossia:

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1}$$

Questo risultato è in accordo con la considerazione che i fononi seguono la distribuzione di Bose-Einstein con $\mu = 0$

- Calcoliamo l'energia media del solido

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}\right) =$$

$$= \sum_\alpha \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}} \hbar\omega_\alpha$$

ossia

$$E = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \bar{n}_\alpha \hbar\omega_\alpha \qquad (\star)$$

- I risultati sin qui ottenuti sono del tutto generali, e non dipendono dalla natura specifica del reticolo cristallino. Risultati più dettagliati possono essere solo ottenuti assumendo un modello per il solido, che definisca, in particolare, i valori delle frequenze caratteristiche ω_α. Un modello efficace, che risulta ben verificato tanto alle alte quanto alle basse temperature, è il modello di Debye (1912)

- Per un solido alle basse temperature, le oscillazioni rilevanti sono le oscillazioni di bassa frequenza. Queste non sono altro che le onde sonore ordinarie. Per un'onda sonora, la frequenza ω_α è legata al

modulo
Vettore d'onda $\vec{k}$ da una relazione lineare:

$$\boxed{\omega_k = v|\vec{k}|}$$

dove v è la velocità del suono. Debye assunse che questa relazione, valida in realtà solo per le basse frequenze, fosse soddisfatta su tutto lo spettro, e che lo spettro, partendo da $\omega = 0$, si interrompa per una certa frequenza finita $\omega = \omega_D$. La frequenza ω_D è determinata quindi dalla condizione di uguaglianza del numero totale di oscillazioni al valore esatto $3N$.

- Calcoliamo il numero totale di oscillazioni (con vettore d'onda $\vec{k}$ compreso) nell'intervallo tra $\vec{k}$ e $\vec{k}+d\vec{k}$. Un'onda che si propaga nella direzione x, con vettore d'onda k_x, è descritta dalla funzione $e^{ik_x x}$. Se consideriamo per il solido condizioni di contorno periodiche, allora il vettore d'onda k_x può assumere valori della forma

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n \qquad , \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

dove L è la lunghezza spaziale del solido. Il numero di oscillazioni proprie con vettore d'onda k_x compreso tra k_x e $k_x + dk_x$ è allora:

$$dn = \frac{dk_x}{(2\pi/L)} = \frac{L}{(2\pi)} dk_x$$

Considerando le tre direzioni spaziali del vettore d'onda, ed il fatto che per ciascun'onda di vettore $\vec{k}$ esistono 3 gradi di polarizzazione indipendenti (corrispondenti a 3 possibili orientazioni del versore di polarizzazione $\vec{\varepsilon}$), otteniamo per il numero totale di oscillazioni con vettore d'onda $\vec{k}$ compreso

in modulo tra k e $k+dk$ il valore

$$\boxed{\frac{3V}{(2\pi)^3} d^3k = \frac{3Vk^2dk}{2\pi^2}} \quad (*)$$

- Corrispondentemente, considerando la relazione $\omega = vk$ troviamo che il numero di oscillazioni proprie, con frequenza compresa tra ω ed $\omega + d\omega$ è

$$\boxed{\frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}}$$

- Calcoliamo allora il valore della frequenza massima ω_D, detta frequenza di Debye, imponendo che il numero totale di oscillazioni proprie compreso tra $\omega = 0$ ed $\omega = \omega_D$ sia pari al valore esatto $3N$:

$$N_{osc} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v^3} = 3N$$

da cui

$$\boxed{\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} v}$$

- L'energia media del solido, nel modello di Debye si ottiene sostituendo nell'espressione esatta (*) la somma su tutte le frequenze caratteristiche con un integrale sull'intervallo compreso tra 0 ed ω_D

$$E = \sum_\alpha \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \longrightarrow \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega\, \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} =$$

(*) N.B. Avevamo ottenuto lo stesso risultato nel caso dello

$$= \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{1}{\beta^4 \hbar^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dz \frac{z^3}{e^z - 1} =$$

$$= \frac{3VT}{2\pi^2 v^3} \frac{1}{(\beta\hbar\omega_D)^3} \frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} =$$

$$= 9NT \frac{1}{(\beta\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1}$$

Se definiamo la funzione di Debye $D(x)$ come

$$\boxed{D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{dz\, z^3}{e^z - 1}}$$

ed introduciamo la temperatura di Debye T_D come

$$\boxed{k T_D = \tau_D = \hbar\omega_D = \hbar \left(\frac{6\pi N}{V}\right)^{1/3} v}$$

otteniamo per l'energia l'espressione:

$$\boxed{E = 3NT\, D\left(\frac{T_D}{T}\right)}$$

- E' utile considerare l'espressione dell'energia del solido nei casi limiti di alte e basse temperature, rispetto alla temperatura di Debye. Nel limite di basse temperature, $T \ll T_D$ la funzione di Debye può essere approssimata come

$$D\left(\frac{T_D}{T}\right) = \frac{3T^3}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} \overset{T \ll T_D}{\simeq} 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} =$$

$$= 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \Gamma(4)\zeta(4) = 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \cdot 6\,\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

Dunque:

$$\boxed{E \simeq \frac{3\pi^4}{5} N \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 T} \qquad T \ll T_D$$

Nel limite opposto di alte temperature si ha invece

$$D\left(\frac{T_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} \overset{T \gg T_D}{\simeq} 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{dz\, z^3}{z(1+\dots)} \simeq 1$$

da cui:

$$\boxed{E \simeq 3NT} \qquad T \gg T_D$$

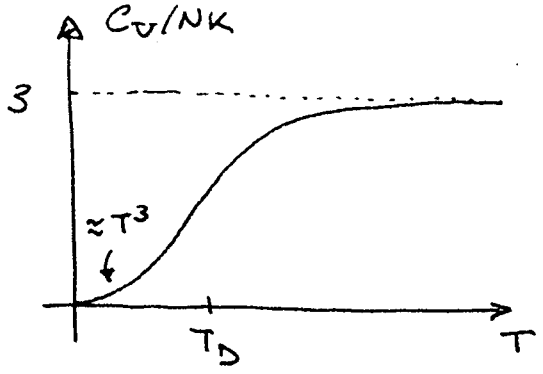
- Il <u>calore specifico</u> è dato da:

$$\boxed{C_V = 3NK\, D\left(\frac{T_D}{T}\right) - 3NK\,\frac{T_D}{T} D'\left(\frac{T_D}{T}\right)}$$

e nei due limiti di alte e basse temperature si trova:

$$\boxed{\begin{aligned} C_V &\simeq \frac{12\pi^4}{5} NK \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, && T \ll T_D \\ C_V &\simeq 3NK, && T \gg T_D \end{aligned}}$$

- L'andamento del calore specifico, in funzione della temperatura, è mostrato in figura:



Alle basse temperature il calore specifico si annulla come T^3, verificando in tal modo la terza legge della termodinamica - Quando la temperatura è molto maggiore della temperatura di Debye, il reticolo si comporta classicamente ed il calore specifico è in accordo con il valore predetto dal teorema di equipartizione dell'energia, $C_v \simeq 3NK$ - Questo risultato è noto come <u>legge di Dulong-Petit</u>. Per gran parte dei solidi la temperatura di Debye è dell'ordine di 200°K, e la legge di Dulong - Petit risulta valida anche a temperatura ambiente -

CRISI DELLA FISICA CLASSICA (G.1)

- Nel periodo che va dalla fine del diciannovesimo secolo ai primi anni del ventesimo secolo, una serie di risultati sperimentali, riguardanti fenomeni che avvengono su scala atomica, hanno portato ad una crisi della fisica classica. L'interpretazione di questi risultati ha richiesto un cambiamento radicale nelle concezioni e nelle leggi classiche fondamentali. Discutiamo qui di seguito alcuni di questi risultati che hanno evidenziato, in particolare, le proprietà corpuscolari della radiazione e, per contro, proprietà ondulatorie della materia.

LO SPETTRO DEL CORPO NERO

- Nel 1900, Max Planck derivò la sua famosa formula per lo spettro della radiazione di corpo nero (*) mediante un'ingegnosa interpolazione tra la formula di Wien

$$u(\omega,T) = C\omega^3 e^{-\beta\omega/T},$$

che risultava valida per alte frequenze, e la formula classica di Rayleigh-Jeans:

$$u(\omega,T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} KT$$

La formula suggerita da Planck

$$\boxed{u(\omega,T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/KT} - 1}}$$

risultò in perfetto accordo con le misure sperimentali. Il valore ottenuto per la costante di Planck è

$$\hbar = 1.054 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$$

- La formula classica di Rayleigh-Jeans era derivata semplicemente calcolando il numero di modi normali di oscillazione con frequenza compresa tra ω ed $\omega + d\omega$ ed associando a ciascun modo un'energia media KT, in accordo con la legge classica di equipartizione dell'energia. La formula di Rayleigh-Jeans non poteva comunque in generale essere corretta poichè conduce ad una densità di energia totale (integrata su tutte le frequenze) infinita (!).

[- Una deviazione dalla legge di equipartizione dell'energia non era, del resto, totalmente inaspettata. Già nel 1872, ad esempio, erano state osservate, nelle misure dei calori specifici dei solidi, deviazioni dalla legge classica di Dulong e Petit, basata appunto sulla legge di equipartizione.]

- Il perfetto accordo della sua formula con i risultati delle misure sperimentali indusse Planck a cercarne una spiegazione teorica. Egli trovò allora che la formula per lo spettro di corpo nero poteva essere derivata assumendo che l'energia associata con ciascun modo del campo elettromagnetico non può variare con continuità ma deve essere un mul-

plo intero di un "quanto" minima di energia ε, legato alla frequenza ω del modo normale da

$$\boxed{\varepsilon = \hbar\omega}$$

- In questo caso, infatti, l'energia media associata a ciascun modo normale a temperatura T è data da

$$\bar{E}(\omega) = \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{\tau}} \cdot n\hbar\omega =$$

$$= \frac{1}{Z}\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{\tau}} = \tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\ln Z =$$

$$= \tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}}\right) = -\tau^2\frac{\left(-e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}\right)}{1-e^{-\hbar\omega/\tau}}\frac{\hbar\omega}{\tau^2} =$$

$$= \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau}-1}$$

Questa energia, moltiplicata per il numero di modi normali per unità di volume con frequenza compresa tra ω ed $\omega+d\omega$, pari ad

$$\frac{\omega^2}{\pi^2c^3}$$

conduce alla formula di Planck.

- Lo spettro del corpo nero sembrava dunque indicare che <u>la radiazione elettromagnetica si comporta come se fosse costituita da un insieme di quanti di energia con energia $\hbar\omega$</u>

L'EFFETTO FOTOELETTRICO

- L'effetto fotoelettrico, scoperto nel 1887 da Hertz, venne spiegato da Einstein nel 1905 utilizzando il concetto di natura quantistica (corpuscolare) della luce.
- L'effetto fotoelettrico può essere riassunto nel modo seguente:
  1) Quando una superficie metallica viene investita da un'onda luminosa può emettere elettroni
  2) L'emissione o meno di elettroni dipende dalla frequenza della luce incidente. In generale esiste una soglia (che varia da metallo a metallo) per cui solo frequenze maggiori della soglia producono la corrente fotoelettrica
  3) L'intensità della corrente, quando esiste, è proporzionale all'intensità della radiazione luminosa
  4) L'energia dei fotoelettroni è indipendente dalla intensità della luce ma varia linearmente con la frequenza della luce incidente

- Classicamente, l'effetto fotoelettrico risulta inspiegabile. Secondo l'elettrodinamica classica, infatti, l'energia trasportata da un'onda elettromagnetica è proporzionale all'intensità dell'onda, ed indipendente dalla frequenza. Non è possibile pertanto spiegare perché l'effetto abbia una soglia dipendente dalla frequenza e perché l'energia dei fotoelettroni dipenda dalla frequenza.

- Per spiegare l'effetto fotoelettrico, Einstein partì dall'ipotesi che la radiazione luminosa è costituita da quanti di energia $\hbar\omega$, dove ω è la frequenza della luce.

- L'assorbimento da parte di un elettrone del metallo di un singolo quanto di luce, o fotone, come venne in seguito chiamato, accresce l'energia dell'elettrone di una quantità $\hbar\omega$.

- Una parte di questa energia, W, detta funzione lavoro, deve essere spesa per separare l'elettrone dal metallo. Questa energia varia da metallo a metallo.

- L'energia restante è disponibile come energia cinetica dell'elettrone fotoemesso

- La conservazione dell'energia nel processo implica pertanto la seguente relazione tra la velocità v dell'elettrone e la frequenza ω della luce

$$\frac{1}{2} m v^2 = \hbar\omega - W$$

La presenza di una soglia e la relazione lineare tra energia dell'elettrone e frequenza sono contenute in questa formula

- La proporzionalità tra corrente fotoelettrica ed intensità della sorgente luminosa può pure essere

spiegata in termini di quanti di luce: una sorgente di luce più intensa emette più fotoni e questi, a loro volta, liberano più elettroni.

- La correttezza della formula di Einstein venne verificata in una serie di esperimenti, in particolare da Millikan. L'effetto fotoelettrico venne così a costituire una delle forti evidenze sperimentali a favore della natura corpuscolare della luce.

L'EFFETTO COMPTON:

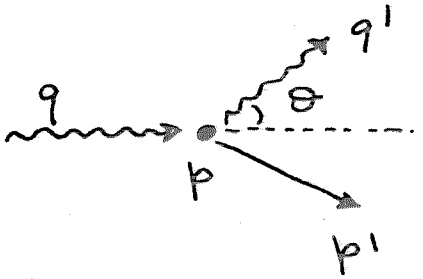
- L'effetto Compton è forse il fenomeno fisico che, più di ogni altro, ha fornito un'evidenza diretta della natura corpuscolare della luce.

- Compton scoprì che la radiazione di una certa lunghezza d'onda (nella regione dei raggi X), fatta incidere su di un foglio metallico, veniva diffusa con una lunghezza d'onda differente dalla lunghezza d'onda della luce incidente, e la differenza della lunghezza d'onda dipendeva dall'angolo di diffusione.

- Secondo l'elettrodinamica classica, la diffusione della luce è dovuta all'irraggiamento da parte degli elettroni atomici, che vengono posti in oscillazione forzata dalla luce incidente. In questo caso la lunghezza d'onda della luce diffusa è prevista essere uguale alla lunghezza d'onda della luce incidente, e l'intensità ha una dipendenza dall'angolo ϑ

di diffusione dato da $(1+\cos^2\theta)$ (Scattering Thomson)

- Lo spostamento osservato nella lunghezza d'onda della luce diffusa venne spiegato da Compton considerando la radiazione incidente come un fascio di fotoni di energia $\hbar\omega$. I singoli fotoni vengono diffusi elasticamente dai singoli elettroni



- Un fotone di frequenza ω e vettore d'onda $\vec{k}$ ha energia $E = \hbar\omega$ ed impulso $\vec{q} = \hbar\vec{k}$. La relazione relativistica $E = cq$, valida per particelle di massa nulla, implica $\omega = c|\vec{k}|$. I 4-vettori energia-impulso per il fotone incidente ed il fotone diffuso hanno dunque la forma

$$q = \left(\frac{\hbar\omega}{c}, \hbar\vec{k}\right), \quad q' = \left(\frac{\hbar\omega'}{c}, \hbar\vec{k}'\right)$$

e si ha:

$$q^2 = q'^2 = 0$$

- Poiché l'elettrone si trova inizialmente in quiete il suo 4-vettore energia-impulso è dato da

$$p = (mc, \vec{0}) \qquad p^2 = m^2c^2$$

- La legge di conservazione del 4-impulso nel process si scrive:

$$p + q = p' + q'$$

da cui

$$p'^2 = m^2c^2 = (p + q - q')^2 = p^2 + q^2 + q'^2 + 2pq - 2pq' - 2qq'$$

$$= m^2c^2 + 2m\hbar\omega - 2m\hbar\omega' - 2\frac{\hbar^2\omega\omega'}{c^2} + 2\hbar^2 kk' \cos\theta$$

ossia

$$\boxed{\omega - \omega' = \frac{\hbar}{mc^2}\omega\omega'(1 - \cos\theta)} \qquad (*)$$

- Esprimiamo questo risultato in termini delle lunghezze d'onda dei fotoni incidente e diffuso. Queste sono legate alle frequenze dalla relazione

$$\omega = ck = \frac{2\pi c}{\lambda} \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}}$$

Moltiplicando entrambi i membri dell'eq. (*) per $2\pi c/(\omega\omega')$ si ottiene:

$$\boxed{\lambda' - \lambda = \frac{\hbar}{mc}(1 - \cos\theta)}$$

che esprime lo spostamento della lunghezza d'onda del fotone diffuso, λ', in termini della lunghezza d'onda del fotone incidente λ. Questa previsione risultò in perfetto accordo con i dati sperimentali

- La quantità $\hbar/mc$, che ha le dimensioni di una lunghezza, è detta <u>lunghezza d'onda Compton dell'elettrone</u> e vale:

$$\frac{\hbar}{mc} = 2\pi \frac{e^2}{mc^2} \frac{\hbar c}{e^2} = \frac{2\pi r_0}{\alpha} \approx 2.4 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}$$

($r_0 = e^2/mc^2 \approx 2.82 \cdot 10^{-13}$ cm = raggio classico dell'elettrone - $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ = costante di struttura fine) -

- L'interpretazione dell'effetto Compton fornì l'<u>evidenza definitiva del comportamento corpuscolare della luce</u>. Poichè la radiazione elettromagnetica presenta anche proprietà ondulatorie, e dà luogo a fenomeni di interferenza e diffrazione, questi risultati dovevano portare ad un radicale cambiamento delle leggi classiche

DIFFRAZIONE DEGLI ELETTRONI

- <u>Nel 1923 De Broglie avanzò l'ipotesi che la natura duale onda-particella della radiazione avesse la sua controparte in una natura duale onda-particella della materia</u>

- Per un fotone la relazione tra impulso e lunghezza d'onda è data da

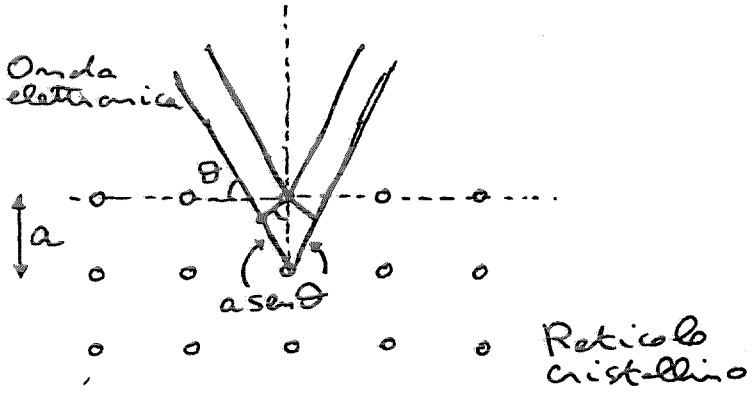
$$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}$$

De Broglie ipotizzò che la stessa relazione fosse

valida per le particelle della materia - In altri termini, una particella di impulso p si comporta, sotto certe condizioni, come un'onda di lunghezza d'onda

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

- Venne allora suggerito che l'ipotesi di De Broglie potesse essere verificata sperimentalmente osservando un fenomeno di <u>diffrazione degli elettroni</u>.
- La diffrazione degli elettroni venne osservata in una serie di <u>esperimenti</u> da <u>Davisson e Germer</u>, che studiarono la <u>diffusione degli elettroni da una superficie di un cristallo</u>:



La differenza di fase tra due onde diffuse da piani adiacenti del reticolo cristallino è data da:

$$\delta = k\Delta x = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2a \operatorname{sen}\theta$$

Si osserverà allora interferenza costruttiva quando questa differenza è pari ad un multiplo intero di 2π: $k\Delta x = 2\pi n$, ossia:

$$2a \sin\vartheta = m\lambda$$

- Una figura di diffrazione, i cui massimi si presenta in corrispondenza degli angoli definiti dalla precedente equazione, venne effettivamente osservata negli esperimenti. La lunghezza d'onda, associata agli elettroni di impulso p, risultò inoltre in accordo con la formula di De Broglie. Questa osservazione rappresentò pertanto un passo fondamentale nella formulazione della meccanica ondulatoria.

L'ESPERIMENTO DI RUTHERFORD E GLI SPETTRI ATOMICI

- Nel 1908 Rutherford effettuò un esperimento per studiare la struttura atomica. L'esperimento consisteva nel bombardare sottili fogli di metallo con particelle α, prodotte nel decadimento radioattivo. Il risultato inatteso dell'esperimento fu che una significativa frazione di particelle α veniva deviata a grandi angoli di diffusione.

- Il risultato dell'esperimento di Rutherford era inconsistente con le aspettative basate sul modello di Thomson dell'atomo. In questo modello si ipotizzava gli elettroni immersi in una distribuzione di carica positiva, la cui estensione determina le dimensioni dell'atomo. Tuttavia gli elettroni non

deviano le particelle α, avendo una massa circa 10^4 volte più piccola.

- Pertanto la sorgente che diffonde le particelle α deve essere la carica positiva, e grandi angoli di diffusione implicano che il potenziale alla superficie della distribuzione di carica è grande. Questo a sua volta implica che la carica positiva è confinata in una regione di spazio molto più piccola dell'atomo

- Rutherford propose un nuovo modello in grado di spiegare i dati. In questo modello tutta la carica positiva (e quasi tutta la massa) è concentrata in una piccola regione al centro dell'atomo. Questo nucleo di carica positiva attrae gli elettroni, carichi negativamente, e poichè la legge di forza ha un andamento $1/r^2$ gli elettroni si muovano in orbite circolari od ellittiche attorno al nucleo

- Sebbene in grado di spiegare i dati sperimentali relativi alla diffusione delle particelle α, il modello di Rutherford presentava due insuperabili difficoltà:
  - Manca un meccanismo per stabilizzare gli atomi: gli elettroni in orbite circolari od ellittiche sono costantemente accelerati e, secondo la teoria elettromagnetica classica, dovrebbero irradiare. La continua perdita di energia condurrebbe, in un tempo molto breve (dell'ordine di 10^{-10} sec), al collasso dell'atomo con gli elettroni che cadono sopra il nucleo

- Il modello non è in grado di spiegare gli spettri atomici, che si osservavano avere la struttura

$$\frac{1}{\lambda} = \text{cost.} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

dove n_1 ed n_2 sono numeri interi.

- Queste evidenti difficoltà teoriche nell'interpretazione dei risultati sperimentali relativi alla struttura atomica giocarono un ruolo fondamentale nello sviluppo della teoria quantistica.

$$\delta q_i = \varepsilon \frac{\partial G}{\partial p_i} \qquad \delta p_i = -\varepsilon \frac{\partial G}{\partial q_i}$$

$$-\delta q_i = \varepsilon \frac{\partial G}{\partial p_i} \qquad -\delta p_{yi} = -\varepsilon \frac{\partial G}{\partial q_i}$$

$$\delta G = -\int dp_i \, y_i \qquad q = y_i p_i + \overline{C}$$

$$\delta G = dq_i \, p_{yi}$$

PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA MECCANICA QUANTISTICA

PROBABILITÀ ED AMPIEZZE DI PROBABILITÀ - DUALISMO ONDA-PARTICELLA - PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE - UN ESPERIMENTO CON PALLOTTOLE, ONDE ED ELETTRONI (F 1.1-1.8, LL 1)

- La "meccanica quantistica" è la descrizione del comportamento della materia e della luce in tutti i suoi dettagli, ed in particolare di ciò che avviene su scala atomica

- Gli oggetti su scala molto piccola non si comportano come nessuna cosa di cui si possa avere diretta esperienza - Sotto alcuni aspetti si comportano come onde, sotto altri come particelle, ma in effetti non si comportano come nè l'una nè l'altra cosa.

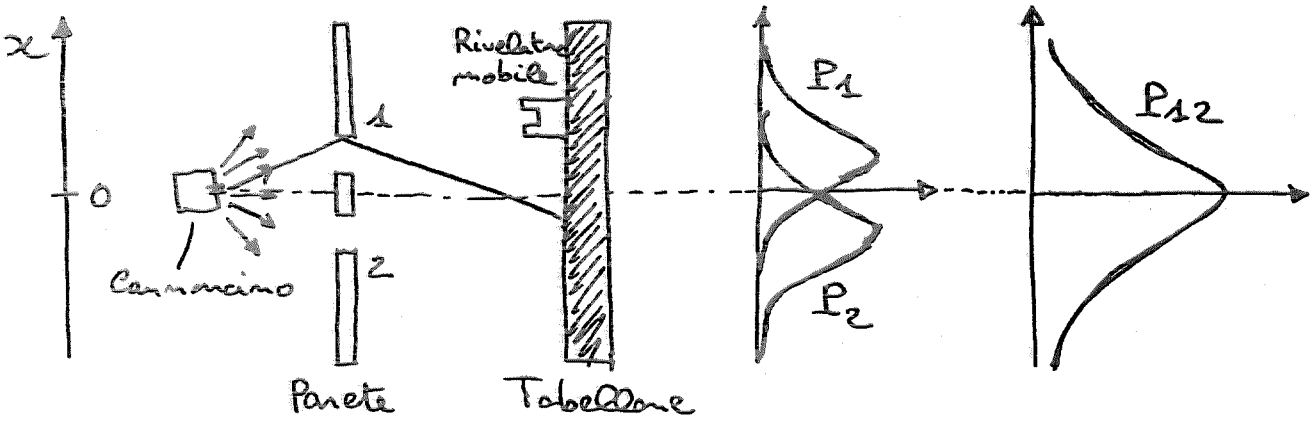
- D'altra parte, il comportamento quantistico degli oggetti atomici (elettroni, protoni, neutroni, fotoni, e così via) è lo stesso per tutti: sono tutti "onde-particelle", o qualunque altro nome gli si voglia dare

- Una descrizione coerente del comportamento della materia su scala microscopica venne data, negli anni 1926-27, principalmente da Schrödinger, Heisenberg e Born

- Considereremo qui le principali caratteristiche di tale descrizione descrivendo un "esperimento ideale", che

mette a confronto, in una particolare situazione sperimentale, il comportamento quantistico degli elettroni con il comportamento di particelle classiche, quali pallottole, ed onde classiche, del tipo di quelle che si formano nell'acqua.

UN ESPERIMENTO CON PALLOTTOLE



P_1 = probabilità che il proiettile giunga in x passando per il foro 1

P_2 = probabilità che il proiettile giunga in x passando per il foro 2

P_{12} = probabilità che il proiettile giunga in x passando per il foro 1 o per il foro 2

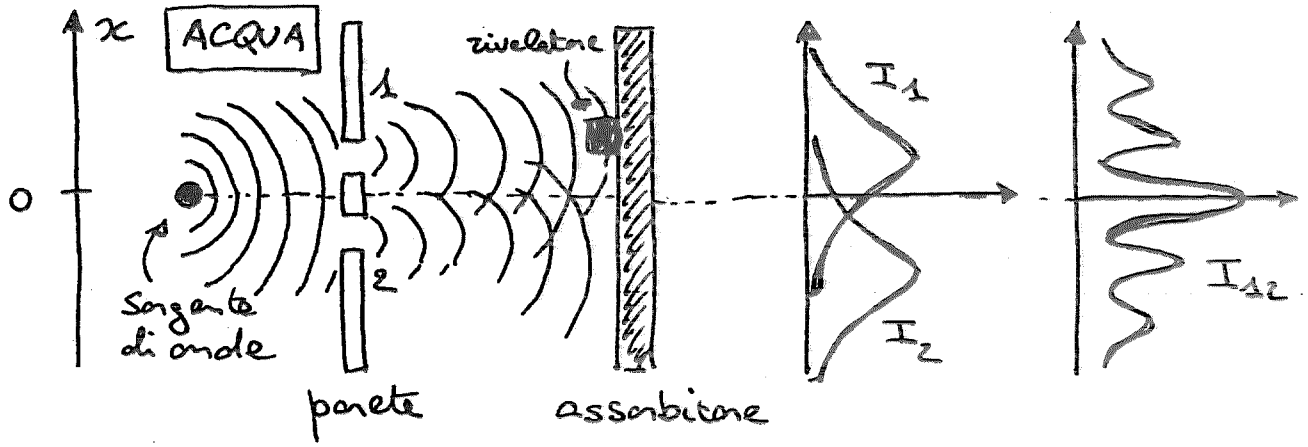
Risultato dell'esperimento:

- I proiettili arrivano sempre a blocchi identici e distinti
- L'effetto con entrambi i fori aperti è la somma degli effetti che si hanno quando è aperto ciascuno dei due fori da solo_ le probabilità vanno sommate:

$$P_{12} = P_1 + P_2$$

Non si osserva interferenza

- UN ESPERIMENTO CON ONDE (PRODOTTE IN ACQUA)



I_1 ≡ intensità misurata lasciando aperto solo il foro 1

I_2 ≡ intensità misurata lasciando aperto solo il foro 2

I_{12} ≡ intensità misurata lasciando aperti entrambi i fori

Risultato dell'esperimento:

- L'intensità può assumere qualsiasi valore; non possiede una struttura a "blocchi".
- L'intensità misurata quando entrambi i fori sono aperti non è la somma di I_1 ed I_2: si ha interferenza tra le due onde

* Matematica dell'interferenza (formalismo complesso)

$\mathrm{Re}(h_1 e^{i\omega t})$ = altezza istantanea al rivelatore dell'onda proveniente dal foro 1

$\mathrm{Re}(h_2 e^{i\omega t})$ = altezza istantanea al rivelatore dell'onda proveniente dal foro 2

$\mathrm{Re}((h_1+h_2) e^{i\omega t})$ = altezza istantanea al rivelatore dell'

L'intensità è proporzionale all'ampiezza quadratica media cioè, con il formalismo complesso, al modulo quadro dell'ampiezza. Tralasciando la costante di proporzionalità:

$$I_1 = |h_1|^2 \quad , \quad I_2 = |h_2|^2$$

$$I_{12} = |h_1 + h_2|^2 = |h_1|^2 + |h_2|^2 + 2|h_1||h_2|\cos\delta$$

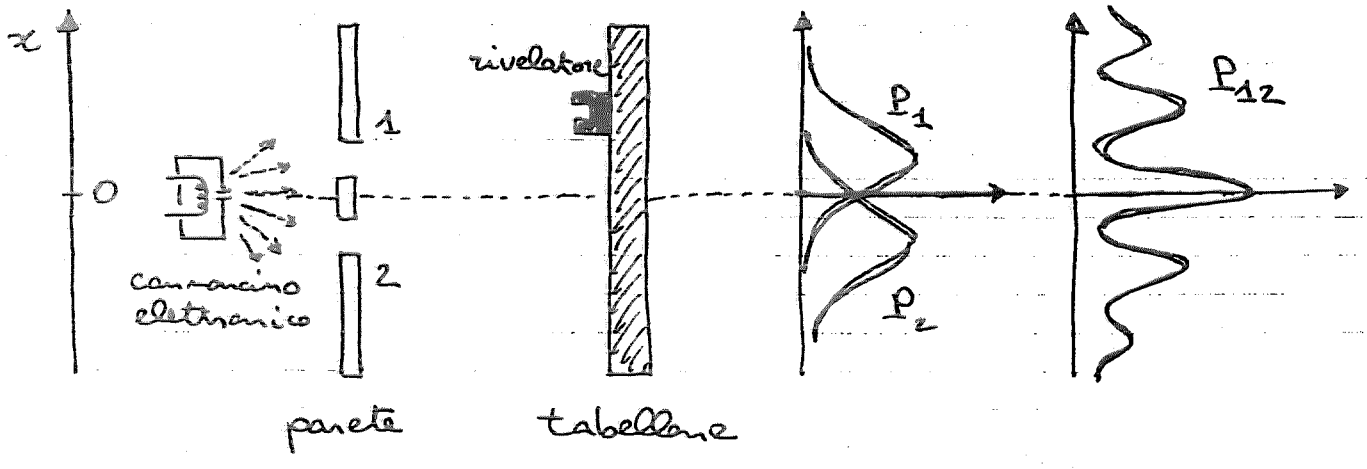
(δ = differenza di fase tra h_1 ed h_2, funzione di x)

Allora, in termini di intensità:

$$\boxed{I_{12} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos\delta}$$

L'ultimo termine in questa espressione è il "termine di interferenza"

- UN ESPERIMENTO CON ELETTRONI



$P_1 \equiv$ probabilità che un elettrone giunga in x passando per il foro 1 (con il foro 2 chiuso)

$P_2 \equiv$ probabilità che un elettrone giunga in x passando per il foro 2 (con il foro 1 chiuso)

$P_{12} \equiv$ probabilità che un elettrone giunga in x con entrambi i fori aperti

Risultato dell'esperimento:

- Gli elettroni arrivano sempre in granuli, tutti identici tra loro (come i proiettili)
- La probabilità P_{12} ottenuta con entrambi i fori aperti non è la somma di P_1 e P_2:

$$P_{12} \neq P_1 + P_2$$

- Se fosse vero che "ciascun elettrone o attraversa il foro 1 oppure attraversa il foro 2" allora la probabilità P_{12} dovrebbe essere la somma di P_1 e P_2
- Si potrebbe pensare che gli elettroni seguano percorsi complicati, passando magari più volte per ciascun foro. Ma nemmeno questo è possibile:

→ * Vi sono punti in cui arrivano meno elettroni quando sono aperti entrambi i fori, ossia la chiusura di un foro aumenta il numero di elettroni provenienti dall'altro

→ * Al centro della curva, P_{12} è maggiore della somma $P_1 + P_2$; è come se la chiusura di un foro diminisse il numero di elettroni che escono dall'altro

- Sebbene questi risultati siano incomprensibili, la loro descrizione matematica è estremamente semplice La curva P_{12} è proprio una curva di interferenza come I_{12} e la matematica è dunque quella dell'interferenza

- I risultati dell'esperimento possono essere descritti introducendo due numeri complessi, funzioni di x: ϕ_1 e ϕ_2. Si ha poi:

$$P_1 = |\phi_1|^2 \qquad P_2 = |\phi_2|^2$$

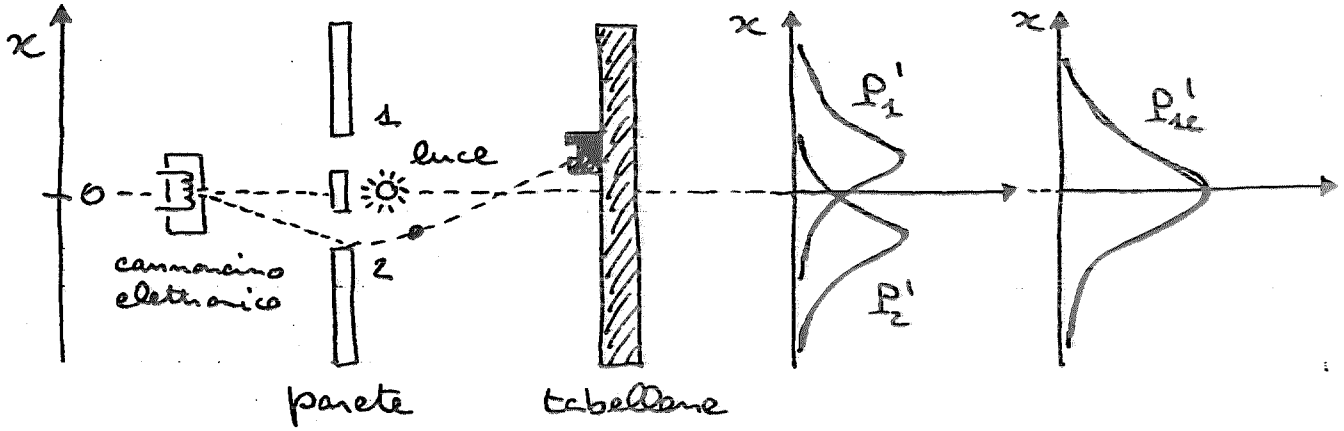
$$P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2$$

OSSERVAZIONE DEGLI ELETTRONI

- Poichè il numero di elettroni che arriva in un particolare punto non è uguale al numero di elettroni che arrivano passando dal foro 1 più quelli che passano dal foro 2 ci porta a concludere che non è vero che gli elettroni passano attraverso l'uno o l'altro dei fori 1 e 2. Verifichiamo questa conclusione con un esperimento.

- Aggiungiamo nell'apparato sperimentale una sorgente

di luce, posta dietro allo schermo a metà tra i due fori. Poichè le cariche elettriche diffondono la luce, quando un elettrone riesce ad attraversare lo schermo devierà verso il nostro occhio della luce e potremo "vedere" il cammino dell'elettrone stesso.



Risultato dell'esperimento:

- Gli elettroni che vengono osservati risultano essere passati o dal foro 1 oppure dal foro 2 ma mai da tutti e due insieme
- L'andamento di P_1' e P_2', costruiti lasciando entrambi i fori aperti ma osservando da quale foro sia passato l'elettrone è uguale all'andamento di P_1 e P_2 osservato nel precedente esperimento chiudendo uno dei due fori. Quindi gli elettroni che vediamo arrivare attraverso il foro 1 sono distribuiti nello stesso modo, indipendentemente dalla situazione del foro 2.
- La probabilità totale risulta dunque essere la somma delle probabilità

$$P_{12}' = P_1 + P_2$$

La distribuzione degli elettroni sullo schermo quando li osserviamo è differente da quella quando non li osserviamo

- Evidentemente la luce, nell'essere diffusa dagli elettroni, dà loro un colpo che ne fa mutare il movimento. Si può tentare allora di modificare l'esperimento in modo da osservare gli elettroni senza disturbarli troppo. Ma questo non risulta essere possibile. È impossibile costruire un apparecchio per determinare da quale foro è passato l'elettrone che allo stesso tempo non perturbi l'elettrone sufficientemente da distruggere l'interferenza. Se un apparecchio è capace di determinare da quale foro è passato l'elettrone, ma può essere così delicato da non alterarne in modo essenziale la distribuzione. Questo risultato è una conseguenza particolare del principio di indeterminazione.

PRINCIPI BASE DELLA MECCANICA QUANTISTICA: PROBABILITÀ E AMPIEZZE DI PROBABILITÀ

- Riassumiamo ora, in una forma generale, le principali conclusioni dell'esperimento sopra descritto:

SOMMARIO

1) La probabilità di un evento in un esperimento ideale è data dal quadrato del modulo di un numero complesso ϕ che viene detto ampiezza

di probabilità:

P = probabilità
ϕ = ampiezza di probabilità
$P = |\phi|^2$

2) Quando un evento può avvenire secondo varie alternative, l'ampiezza di probabilità per l'evento è la somma delle ampiezze di probabilità per le varie alternative considerate separatamente. Si ha perciò interferenza:

$\phi = \phi_1 + \phi_2$
$P = |\phi_1 + \phi_2|^2$

3) Se si effettua un'esperienza capace di determinare se una o l'altra delle possibili alternative è effettivamente realizzata, la probabilità per l'evento è la somma delle probabilità per ciascuna delle alternative. Non si ha più interferenza

$P = P_1 + P_2$

- Sottolineiamo una differenza molto importante tra la meccanica classica e la meccanica quantistica. Nella meccanica quantistica è impossibile prevedere esattamente ciò che accadrà in una data situazione

La sola cosa che è possibile prevedere è la probabilità di eventi differenti

IL PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE

- La presenza di interferenza nell'esperimento delle due fenditure, con gli elettroni, mette in risalto come, nel caso di particelle microspiche, il concetto di traiettoria, che sta a fondamento della meccanica classica, viene a perdere di significato nella meccanica quantistica.
- Tale circostanza trova la sua espressione nel cosiddetto principio di indeterminazione, uno dei principi basilari della meccanica quantistica, scoperto da Heisenberg nel 1927.
- Se, in seguito ad una misura, ad un elettrone venga assegnata coordinata determinata, esso allora non ha, in generale, nessuna velocità determinata. Viceversa, se è dotato di una velocità determinata, l'elettrone non potrà avere una posizione determinata nello spazio. Infatti, l'esistenza simultanea ad ogni istante della coordinata e della velocità significherebbe l'esistenza di una traiettoria determinata, che l'elettrone non ha.
- Di conseguenza nella meccanica quantistica le coordinate e la velocità dell'elettrone sono grandezze

che non possono essere misurate con precisione allo stesso istante, cioè non possono avere simultaneamente valori determinati. Si può dire che le coordinate e le velocità dell'elettrone sono grandezze non esistenti simultaneamente

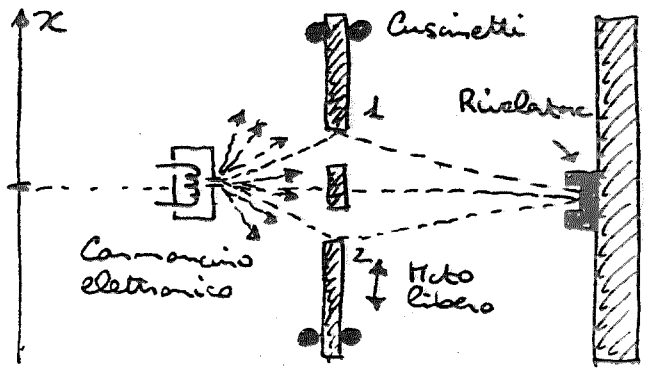
- Una formulazione matematica del principio di indeterminazione è data dalla relazione

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2}$$

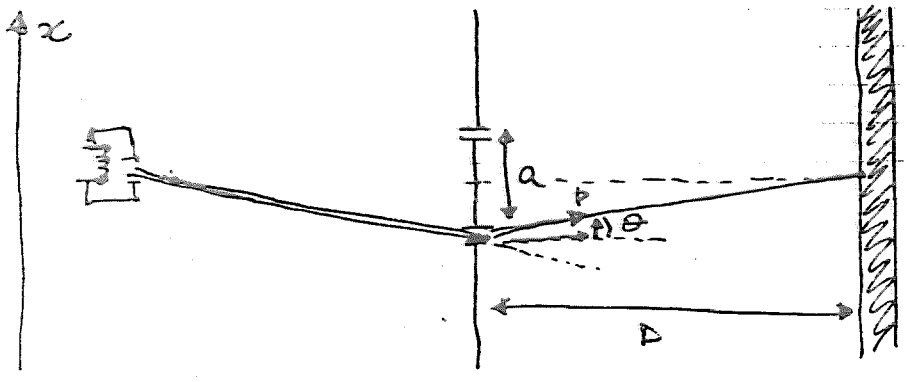
Il principio di indeterminazione e l'esperimento con le due fenditure

- Mostriamo, in un caso particolare, come il principio di indeterminazione di Heisenberg deve essere valido al fine di evitare situazioni inconsistenti.

- Immaginiamo di modificare l'esperimento di interferenza degli elettroni [redacted] sostituendo la parete fissa, con le due fenditure, con una lamina montata su cuscinetti che si può muovere liberamente in direzione dell'asse x:



- Osservando il moto della lamina possiamo misurare e determinare attraverso quale foro passa un elettrone. Consideriamo infatti il caso in cui il rivelatore è posto in $x = 0$. Ci aspettiamo che un elettrone che passi per il foro 1 debba essere deflesso verso il basso dalla lamina per poter arrivare al rivelatore. Poiché la componente verticale dell'impulso dell'elettrone è variata la lamina deve muoversi in direzione opposta con lo stesso impulso. La lamina riceverà quindi una spinta verso l'alto. Se invece l'elettrone passa attraverso il foro inferiore la lamina dovrebbe subire una spinta verso il basso. È chiaro che per ogni posizione del rivelatore l'impulso ricevuto dalla lamina avrà un valore differente a seconda che l'elettrone attraversi il foro 1 o il foro 2. Quindi, senza per nulla perturbare gli elettroni, ma solo osservando la lamina, possiamo determinare il percorso scelto dall'elettrone.
- Tuttavia, per poter determinare di quanto è variato l'impulso della lamina dopo il passaggio dell'elettrone occorre conoscere l'impulso di questa prima che l'elettrone lo attraversi. Calcoliamo l'impulso che l'elettrone trasmette alla lamina attraversando un foro



$$\operatorname{tg}\vartheta \simeq \vartheta \simeq \frac{a}{2D}$$

$$p_x = p \operatorname{sen}\vartheta \simeq \frac{pa}{2D}$$

L'impulso trasmesso è dell'ordine di

$$\Delta p \simeq 2p_x = 2p\sin\theta \simeq \frac{pa}{D}$$

e questa quantità rappresenta anche l'incertezza massima con la quale è necessario conoscere l'impulso della lamina prima che l'elettrone l'attraversi per poter distinguere se l'elettrone è passato attraverso il foro 1 oppure il foro 2

- In base al principio di indeterminazione, se l'impulso della lamina è noto con una precisione maggiore di Δp, allora la posizione della lamina stessa non può essere conosciuta con una precisione maggiore di:

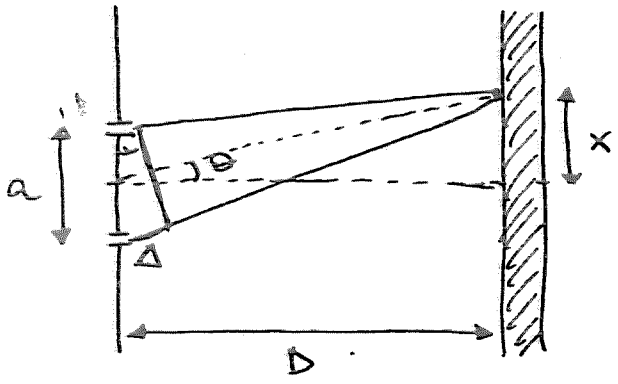


$$\Delta x \simeq \frac{h}{\Delta p} \simeq \frac{hD}{pa} = \frac{\lambda D}{a}$$

dove $\lambda = h/p$ è la lunghezza d'onda di De Broglie associata all'elettrone che si muove con impulso p.

- L'incertezza Δx è allora anche l'incertezza con cui è definita la posizione delle due fenditure, che saranno quindi in diverse posizioni per ogni elettrone che l'attraversi. Questo significa che il centro della frange di interferenza avrà una posizione differente per i vari elettroni
- Diciamo anche che [redacted] la lunghezza Δx, di cui oscillano lungo l'asse x le frange di interferenza, è circa uguale alla distanza tra due massimi vicini. Un tale movimento, che avviene

a caso è giusto sufficiente a distruggere le oscillazioni del grafico e quindi a farsi che non si osservi più interferenza.



$$\Delta = a\sin\theta \simeq a\theta \simeq \frac{ax}{D}$$

La differenza di fase tra le onde che giungono nel punto x dalle due fenditure è

$$\delta = k\Delta = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta = \frac{2\pi a x}{\lambda D}$$

I massimi di interferenza si hanno quando la differenza di fase δ è pari ad un multiplo intero di 2π, ossia nei punti di coordinate

$$x_m = m\frac{\lambda D}{a} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Due massimi consecutivi si trovano dunque a distanza

$$\boxed{\Delta x = \frac{\lambda D}{a}}$$

che coincide esattamente con lo spostamento tipico del centro delle frange di interferenza per ciascun elettrone.

- Il principio di indeterminazione garantisce quindi che l'aver osservato la fenditura attraverso la quale è passato l'elettrone porta alla scomparsa dell'interferenza.

FORMALISMO GENERALE DELLA MECCANICA QUANTISTICA: KET, BRA E OPERATORI - PRINCIPIO DI SOVRAPPOSIZIONE - ESPERIMENTI DI STERN E GERLACH RIPETUTI

(F. 5.1-5.8, 8.1-8.2; S: 1.1-1.3, 1.5)

- Introduciamo qui il formalismo generale della meccanica quantistica descrivendo, in termini completamente quantistici, ancora un esperimento ideale. Questo esperimento è una generalizzazione di un famoso esperimento, realizzato da Stern e Gerlach nel 1921, che ha evidenziato la quantizzazione del momento angolare

L'ESPERIMENTO DI STERN E GERLACH

- L'esperimento di Stern-Gerlach aveva come obiettivo la misura del momento magnetico degli atomi
- Esso consisteva nel far passare un fascio collimato di atomi di argento attraverso un campo magnetico non omogeneo
- Un atomo di momento magnetico $\vec{\mu}$, che si trova in un campo magnetico di intensità $\vec{B}$, diretto lungo l'asse z, acquista un'energia potenziale

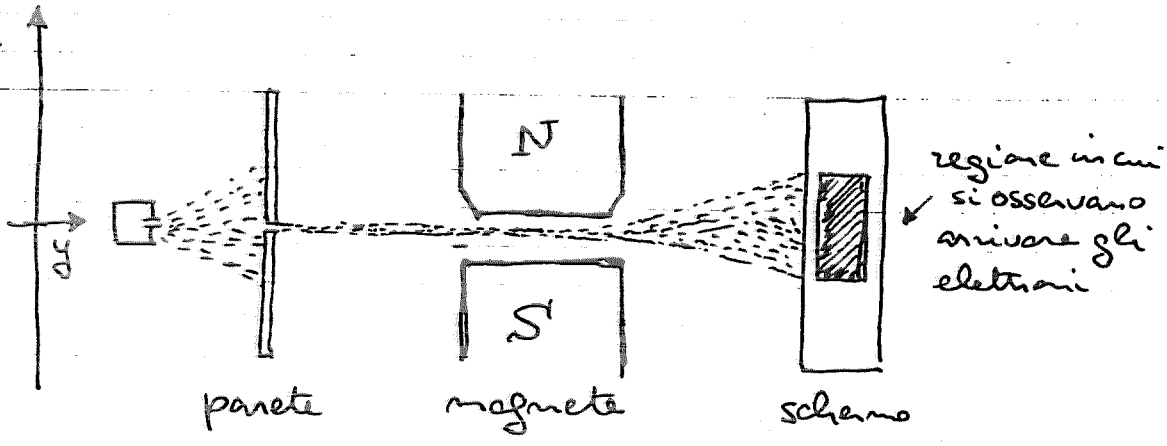
$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

- Se il campo magnetico non è omogeneo, ma la sua intensità varia lungo l'asse z, allora l'atomo è soggetto ad una forza

$$F_z = -\frac{\partial V}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

- Nell'esperienza di S.G. il campo magnetico era orientato perpendicolarmente alla direzione di propagazione del fascio, dimodochè la forza F devia gli atomi dalle loro traiettorie iniziali.

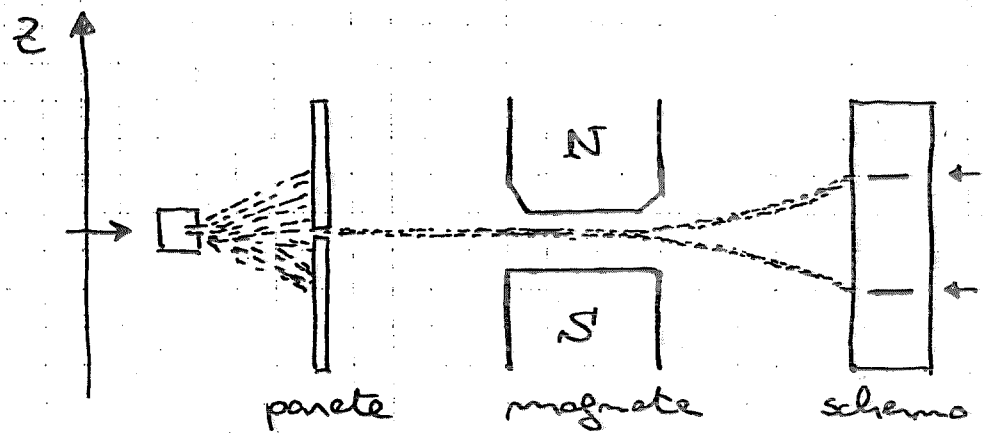
- Secondo la <u>teoria classica</u>, tutte le orientazioni del momento magnetico sono ugualmente possibili e la forza F può dunque assumere tutti i valori compresi tra $-\mu \frac{\partial B}{\partial z}$ e $+\mu \frac{\partial B}{\partial z}$. Atomi diversi verranno quindi differentemente deviati e si dovrebbe osservare, sullo schermo che intercetta il fascio, che questo si è uniformemente spalmato su una regione limitata tra un valore massimo e minimo di



PREVISIONI CLASSICHE

- Il <u>risultato dell'esperimento</u>, invece, fu completamente diverso dalle aspettative classiche: il fascio

di atomi si separò perfettamente in due. Si osservò cioè che il momento magnetico dell'atomo non può prendere che due orientazioni discrete: $\mu_z = \pm \mu$



RISULTATO DELL'ESPERIMENTO

- L'atomo di ~~[illegible]~~ argento è costituito da un nucleo e 47 elettroni, dei quali 46 possono essere visualizzati come una nube elettronica sommatica priva di momento angolare complessivo. Se ignoriamo lo spin nucleare (che è accoppiato molto debolmente con il campo magnetico), vediamo che l'atomo nel suo complesso ha un momento angolare dovuto unicamente al momento angolare di spin (ossia "intrinseco") del solo 47-esimo elettrone. Poichè il momento magnetico risulta proporzionale al momento angolare, il risultato dell'esperienza di S.G. dimostra che il momento angolare di spin dell'elettrone è quantizzato, e la sua componente z può assumere soltanto due valori discreti. Questi valori sono

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

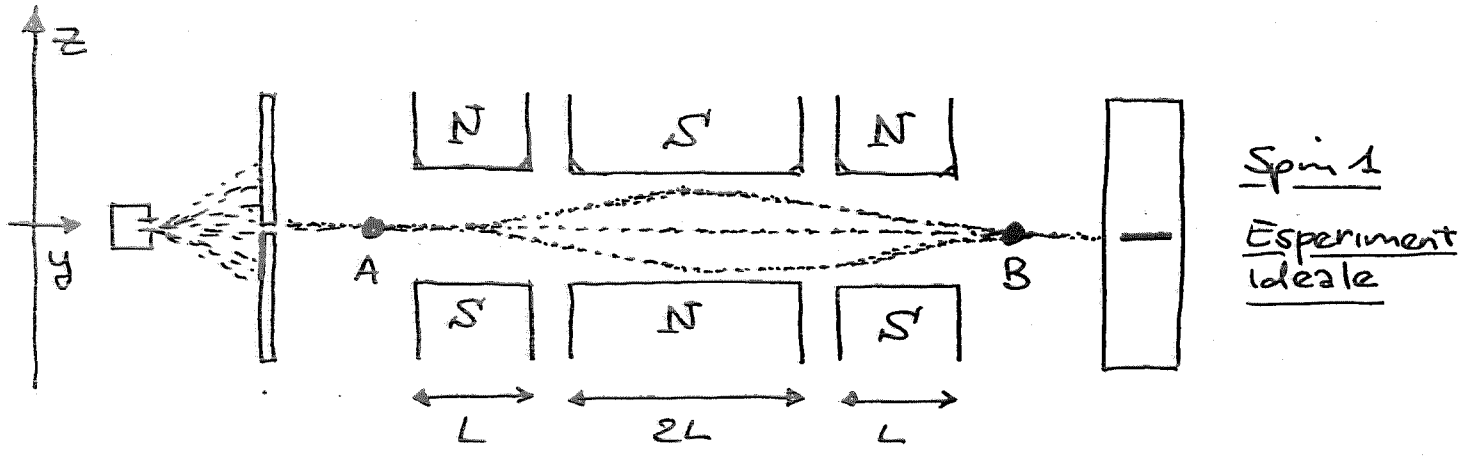
ESPERIMENTI DI STERN E GERLACH RIPETUTI

- Per discutere il formalismo generale della meccanica quantistica consideriamo una versione modificata e ideale dell'esperimento di S.G.

- Consideriamo in prima luogo particelle di Spin 1 che nell'attraversare un apparecchio di S.G., si separano in tre fasci: un fascio è deviato verso l'alto, uno verso il basso ed uno non viene affetto dall'asso. La componente z dello Spin della particella può assumere i valori

$$S_z = 0, \quad S_z = \pm\hbar$$

- Consideriamo poi una versione modificata dell'apparecchio di S.G., rappresentata in figura



Per la simmetria dell'apparecchio, il fascio di particelle che all'interno viene suddiviso in tre esce comunque riunito.

- Per concentrarci solo su fenomeni che dipendano dallo spin degli atomi, e non dover includere effetti

del moto sugli atomi che escano fuori, supponiamo che all'ingresso dell'apparecchio in A ci sia un meccanismo che fa partire gli atomi da fermi, e all'uscita dell'apparecchio in B ci sia un altro meccanismo atto a frenare gli atomi e a riportarli a riposo in B.

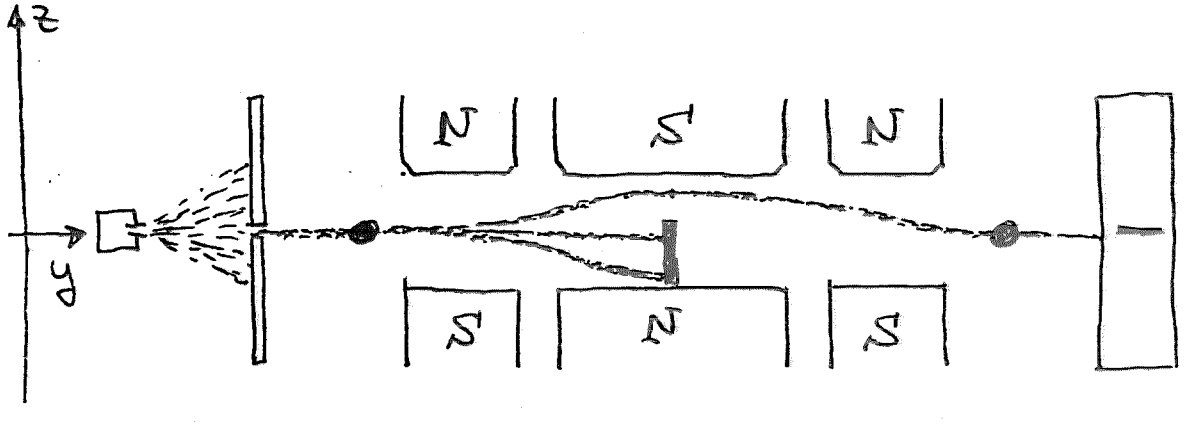
- Per brevità di notazione, conveniamo di indicare l'apparecchio di S.G. modificato con il simbolo

$$\left\{ \begin{matrix} + \\ 0 \\ - \end{matrix} \right\}$$

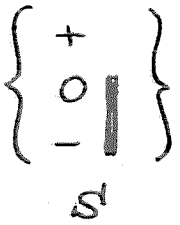
S

dove $+, 0, -$ indicano i tre diversi fasci in cui si suddivide, all'interno, il fascio originario. Poichè ci proponiamo di usare molti apparecchi insieme, e con diverse orientazioni, li distingueremo ognuno con una lettera in basso (S nell'esempio precedente).

- Con degli opportuni diaframmi è possibile bloccare all'interno dell'apparecchio uno o più dei tre fasci, permettendo solo agli altri il proseguimento del percorso. Indicheremo p.es. l'apparecchio



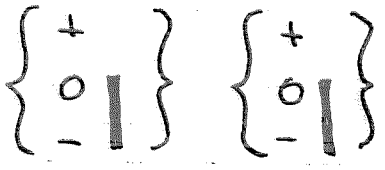
con il simbolo



(★)

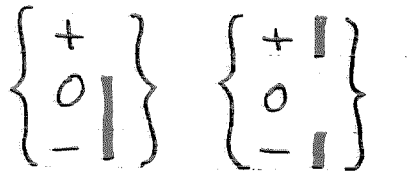
- Diremo che gli atomi che nell'apparecchio S passano nel fascio superiore sono "nello stato più rispetto ad S quelli che prendono il cammino di mezzo sono "nello stato zero rispetto ad S" e quelli che passano sotto "nello stato meno rispetto ad S".

- Un apparecchio di S.G. con diaframmi, quale quello indicato in (★), è in grado di selezionare uno stato puro rispetto ad S. Infatti con due apparecchi di S.G. consecutivi, nella combinazione

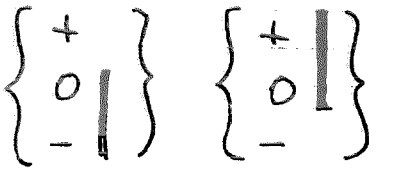


Sì (o)

osserviamo che tutte le particelle che hanno attraversato il primo apparecchio attraversano pure il secondo. D'altro canto, con le due combinazioni di apparecchi



NO (oo)



NO (ooo)

non si osserva nessuna particella uscire

- Abbiamo già discusso come, secondo la meccanica quantistica, la probabilità di un evento in un esperimento ideale è data dal modulo quadro di un numero complesso detto **ampiezza di probabilità**

- Per le ampiezze di probabilità utilizzeremo la notazione inventata da Dirac, ed applicata usualmente in meccanica quantistica, secondo cui si indica con

$$\langle \beta | \alpha \rangle$$

l'ampiezza che un atomo, inizialmente nello stato α, finisca nello stato β, o, come anche si dice, che un atomo dallo stato α si porti nello stato β.

- Così, ad esempio, l'ampiezza di probabilità che una particella che ha attraversato l'apparecchio S nel fascio O attraversi successivamente l'apparecchio T nel fascio + è indicata con $\langle +T | OS \rangle$. Il suo modulo quadro

$$|\langle +T | OS \rangle|^2$$

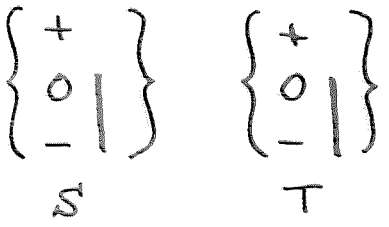
rappresenta la probabilità di attraversamento del secondo apparecchio nell'esperimento

$$\left\{ \begin{matrix} + \\ 0 \\ - \end{matrix} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{matrix} + \\ 0 \\ - \end{matrix} \right\} \xrightarrow{|\langle +T | OS \rangle|^2}$$

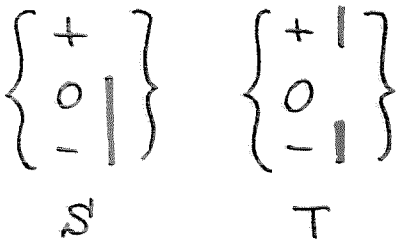
- le esperienze (o), (oo) e (ooo) indicano per le ampiezze le relazioni

$$\langle +S|+S\rangle = 1 \quad , \quad \langle oS|+S\rangle = 0 \quad , \quad \langle -S|+S\rangle = 0 \qquad (\blacktriangle)$$

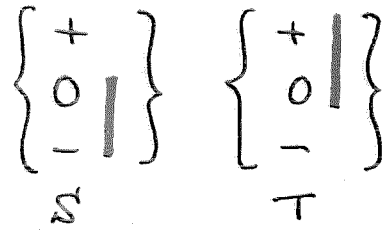
- Supponiamo ora di utilizzare due apparecchi di S.G. in serie dei quali il secondo sia ruotato di un angolo α intorno all'asse y. Eseguiamo quindi i seguenti esperimenti (T indica l'apparecchio ruotato):



sì $\qquad \langle +T|+S\rangle \neq 0$



sì $\qquad \langle oT|+S\rangle \neq 0$

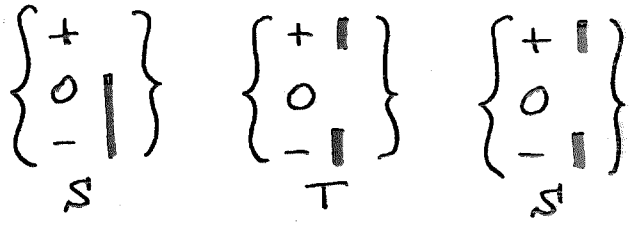


sì $\qquad \langle -T|+S\rangle \neq 0$

Ne segue che: gli atomi che sono in uno stato definito rispetto ad S non sono in uno stato definito rispetto a T.

- Si osserva inoltre che filtrare uno stato puro di T fa perdere l'informazione circa lo stato precedente della particella. Questo è uno stato ad es. si

dal seguente esperimento:



Sì (□)

o, in termini di ampiezze:

$$\langle 0S|0T\rangle\langle 0T|+S'\rangle \neq 0$$

In altri termini, gli atomi che escono da T sono nello stato (0T) e non hanno memoria del fatto che prima erano nello stato (+S).

- Questi risultati illustrano uno dei principi fondamentali della meccanica quantistica: ogni sistema che può essere analizzato, per mezzo di un processo di filtraggio, in un certo insieme di stati, chiamati stati di base. Il comportamento futuro degli atomi che si trovano in un determinato stato di base dipende solo dalla natura di questo stato ed è indipendente dalla storia precedente.

- Gli stati di base dipendono, come è chiaro dal filtro che si è usato. Per esempio i tre stati (+S), (0S) e (−S) sono un insieme di stati di base; i tre stati (+T), (0T) e (−T) un altro. Si parla comunemente di stati di base in una certa "rappresentazione".
- Osserviamo che la perdita di informazione nell'esperimento (□) è causata non dall'aver separato in

te il fascio nell'apparecchio T, ma dall'aver introdotto in T dei diaframmi. Infatti si ha:

$$\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}_S \quad \left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}_T \quad \left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}_S \qquad \underline{\underline{NO}} \qquad (\square\square)$$

In generale un apparecchio T, o un altro qualsiasi, non diaframmato non produce alcun cambiamento

- Abbiamo già discusso come, in meccanica quantistica quando un evento può avvenire secondo varie alternative, l'ampiezza di probabilità per l'evento è la somma delle ampiezze di probabilità per le varie alternative considerate separatamente. L'ampiezza di probabilità per l'esperimento (□□) si scrive allora

$$\sum_{i=+,0,-} \langle OS|iT\rangle\langle iT|+S\rangle$$

e questa ampiezza deve essere uguale a quella ottenuta rimuovendo dall'esperimento l'apparecchio T non diaframmato. Dunque:

$$\sum_{i=+,0,-} \langle OS|iT\rangle\langle iT|+S\rangle = \langle OS|+S\rangle \qquad (\blacktriangle\blacktriangle$$

- La perdita di informazione sullo stato iniziale della particella nell'esperimento (□) è dunque dovuta all'introduzione nell'apparecchio T dei diaframmi

di questo, ossia all'aver eseguito una misura dello stato T della particella. Questo risultato è generale (ce ne abbiamo visto un altro esempio nella discussione dell'esperimento di interferenza degli elettroni nel passaggio di due fenditure): il processo di misura nella meccanica quantistica influisce sempre sulla particella, oggetto della misura. Questa proprietà è dovuta al fatto che le caratteristiche della particella non si manifestano che come risultato della misura stessa.

- È questa proprietà essenziale del processo di misura che giustifica il paradosso cui si giunge confrontando i risultati (□) e (□□): lasciando aperti più canali passano meno atomi (si ha pertanto un esempio di interferenza distruttiva). Dal punto di vista matematico questo è conseguenza del fatto che in meccanica quantistica si sommano le ampiezze e non le probabilità. Nel caso dell'esperimento (□) abbiamo

$$P = |\langle OS|OT\rangle\langle OT|+S\rangle|^2 \neq 0$$

Nel caso (□□) invece

$$P = \left|\sum_{i=+,0,-} \langle OS|iT\rangle\langle iT|+S\rangle\right|^2 = 0$$

(la somma delle ampiezze è nulla nonostante ciascuna delle tre ampiezze è diversa da zero).

- Dimostriamo infine un'altra importante legge che soddisfano le ampiezze. Abbiamo già visto come un apparecchio senza diaframmi non abbia alcuna influenza sullo stato della particella. Abbiamo allora che:

$$\sum_{i=+,0,-} \langle +S|iT\rangle\langle iT|+S\rangle = \langle +S|+S\rangle = 1$$

D'altra parte la probabilità che una particella nello stato $|+S\rangle$ attraversando un apparecchio T vada a passare attraverso una qualsiasi dei tre fasci di T deve essere 1, cioè

$$\sum_{i=+,0,-} |\langle iT|+S\rangle|^2 = \sum_{i=+,0,-} \langle iT|+S\rangle^* \langle iT|+S\rangle = 1$$

Dal confronto delle ultime due equazioni ricaviamo che, per ogni i:

$$\boxed{\langle iT|+S\rangle^* = \langle +S|iT\rangle} \qquad (\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle)$$

- Riepiloghiamo, esprimendole in forma generale, <u>tre leggi importanti</u> ricavate per le ampiezze. Queste sono contenute nelle equazioni (▲), (▲▲) e (▲▲▲)

$$\boxed{\begin{aligned} &1)\quad \langle i|j\rangle = \delta_{ij} \\ &2)\quad \langle \chi|\varphi\rangle = \sum_i \langle \chi|i\rangle\langle i|\varphi\rangle \\ &3)\quad \langle \chi|\varphi\rangle = \langle \varphi|\chi\rangle^* \end{aligned}}$$

In queste equazioni i e j si riferiscono a tutti gli stati di base in una singola rappresentazione, mentre φ e χ rappresentano due stati arbitrari della particella.

VETTORI DI STATO BRA E KET. PRINCIPIO DI SOVRAPPOSIZIONE

- Le equazioni sin qui derivate per le ampiezze di probabilità quantistiche presentano una forte rassomiglianza formale con le proprietà del prodotto scalare di due vettori.

- Per esempio l'equazione

$$\langle \chi | \varphi \rangle = \sum_i \langle \chi | i \rangle \langle i | \varphi \rangle \qquad (\S)$$

$$\int \langle \chi | x' \rangle \langle x' | \varphi \rangle \, dx'$$

può essere pa

il prodotto

$$\vec{B} \cdot \qquad (\#$$

dove $\vec{e}_i$ s

x, y, z. [redacted]

$\vec{B} \cdot \vec{e}_3 = B_z$ (e analoghe per $\vec{A}$) e l'eq (#) è equivalente a:

$$\vec{B} \cdot \vec{A} = B_x A_x + B_y A_y + B_z A_z$$

- Confrontato le equazioni (§) e (#) si vede che gli stati φ e χ corrispondono ai due vettori $\vec{A}$ e $\vec{B}$ e

gli stati di base i corrispondono ai vettori di base $\vec{e}_i$

- Poiché i vettori di base $\vec{e}_i$ sono ortonormali, vale la relazione

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$$

Questa relazione ha il suo analogo nell'equazione

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

valida per le ampiezze di transizione tra stati di base

- C'è una differenza tra le ampiezze quantistiche ed il prodotto scalare. Per le prime si ha che

$$\langle \varphi | \chi \rangle = \langle \chi | \varphi \rangle^* \qquad (\S\S\S)$$

mentre, nell'algebra dei vettori,

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = \vec{B} \cdot \vec{A} \qquad (\#\#\#)$$

ossia, nel prodotto scalare l'ordinamento dei fattori è irrilevante.

- L'equazione (#), che esprime una proprietà del prodotto scalare di due vettori, è valida in generale per qualunque vettore $\vec{B}$. L'equazione può quindi essere scritta in forma vettoriale "eliminando" $\vec{B}$ da entrambi i membri. Si arriva così all'equazione

$$\vec{A} = \sum_i \vec{e}_i (\vec{e}_i \cdot \vec{A}) \equiv \sum_i A_i \vec{e}_i = A_x \vec{e}_x + A_y \vec{e}_y + A_z \vec{e}_z$$

- In modo analogo si può pensare di definire dalla relazione quantistica (§) l'analogo di un "vettore". Eliminando

il $\langle x|$ da entrambi i membri della (§) si ottiene

$$\boxed{|\varphi\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\varphi\rangle \equiv \sum_i c_i |i\rangle} \qquad (*)$$

In altri termini: la "parentesi" $\langle x|\varphi\rangle$ viene considerata come composta di due parti - la seconda parte, $|\varphi\rangle$, è detta ket mentre la prima, $\langle x|$, è detta bra - la notazione è di Dirac - insieme $\langle x|$ e $|\varphi\rangle$ compongono una bra-ket ("bracket" = parentesi in inglese) - I simboli $\langle x|$ e $|\varphi\rangle$ sono anche detti vettori di stato

- La differenza tra le equazioni (§§§) e (###) sta ad indicare che i vettori di stato ket ed i vettori bra sono definiti in uno spazio vettoriale complesso - In particolare, scriviamo l'equazione (*) per un vettore $|x\rangle$:

$$|x\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|x\rangle \equiv \sum_i d_i |i\rangle$$

Confrontiamo questa equazione con quella che si ottiene dalla (§) eliminando il ket $|\varphi\rangle$ ed utilizzando la proprietà (§§§):

$$\langle x| = \sum_i \langle x|i\rangle\langle i| = \sum_i d_i^* \langle i|$$

Vediamo dunque che vale la seguente regola di corrispondenza tra ket e bra:

$$\boxed{c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle \leftrightarrow c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta|}$$

- Sottolineiamo che mentre i vettori nello spazio a tre dimensioni sono rappresentabili per mezzo di tre versori mutuamente ortogonali, i vettori di base $|i\rangle$ per gli stati quantistici devono variare su quell'insieme completo che si adatta al particolare problema. A seconda dei casi, possono essere necessari due, o tre o anche un numero infinito di stati di base.

- Consideriamo l'interpretazione fisica dell'eq. (*). Essa afferma che, in meccanica quantistica, ogni stato $|\phi\rangle$ può essere espresso come combinazione lineare, o sovrapposizione, con opportuni coefficienti, di un insieme di stati di base. Viceversa, se lo stato $|\phi\rangle$ e lo stato $|X\rangle$ sono due stati accessibili per il sistema allora qualunque combinazione lineare di $|\phi\rangle$ e $|X\rangle$ è anche uno stato accessibile del sistema. Questo enunciato costituisce il cosiddetto principio di sovrapposizione degli stati e rappresenta uno dei principi fondamentali della meccanica quantistica.

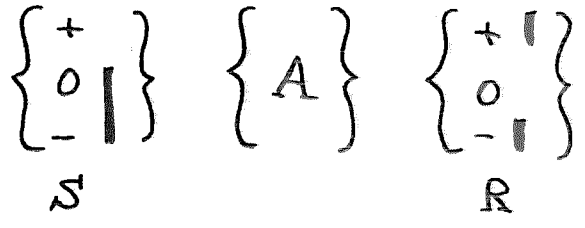
- La possibilità per un sistema di trovarsi in uno stato che è una sovrapposizione di più stati è un concetto puramente quantistico e non ha analogo classico. Così un atomo può trovarsi in una sovrapposizione di stati di spin, un fotone in una sovrapposizione di stati di polarizzazione, un elettrone in uno stato risultante dalla sovrapposizione di stati che definiscono il passaggio attraverso una o l'altra di due fenditure. È il principio di sovrapposizione che è dunque alla base di tutti

i fenomeni di interferenza sinqui considerati.

(G*) [Normalizzazione]

OPERATORI - RAPPRESENTAZIONI MATRICIALI E RELAZIONE DI COMPLETEZZA

- Per introdurre il concetto di "operatore" consideriamo nuovamente un esperimento di S.G. ideale costituito nel modo seguente:

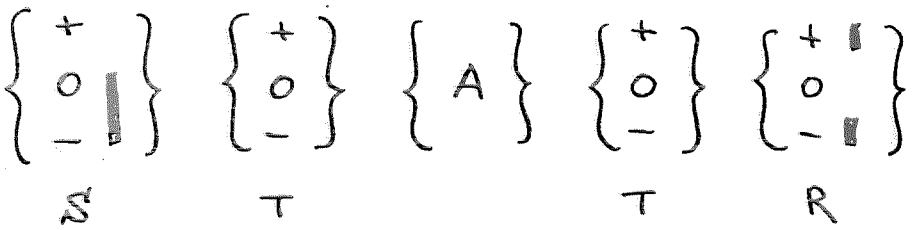


Con A si intende un qualunque insieme, comunque complicato, di apparecchi di S.G. - La corrispondente ampiezza di probabilità che la particella, inizialmente nello stato $|+S\rangle$ prima di entrare in A, ne esca nello stato $|OR\rangle$ si indica con

$$\langle OR|A|+S\rangle$$

- In generale A indica una qualunque operazione effettuata sullo stato della particella, e si dice che A è un operatore. Quando un operatore agisce su un vettore di stato lo trasforma in un altro vettore di stato.

- Per comprendere come l'apparecchio A agisce tra una coppia di stati arbitrari consideriamo il seguente esperimento



in cui ai lati dell'apparecchio A sono aggiunti due apparecchi T senza filtri. Poiché la presenza di apparecchi senza filtri non modifica la situazione dal punto di vista fisico, per le corrispondenti ampiezze abbiamo

$$\langle OR|A|+S\rangle = \sum_i \sum_j \langle OR|iT\rangle\langle iT|A|jT\rangle\langle jT|+S\rangle$$

Questa espressione non dipende evidentemente dalla specifica scelta dell'apparecchio T e dalla scelta degli stati iniziale e finale, $|+S\rangle$ e $\langle OR|$. Può quindi essere scritta nella forma generale

$$\boxed{\langle x|A|\varphi\rangle = \sum_{i,j} \langle x|i\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j|\varphi\rangle} \qquad (**)$$

- Il secondo membro dell'eq. (**) è in realtà più semplice del primo. Ci dice che <u>l'apparecchio A è completamente descritto dai nove numeri</u>

$$\boxed{\langle i|A|j\rangle} \qquad \forall_{i,j}$$

che danno la risposta di A relativa ai tre stati di base in una determinata rappresentazione. Una volta noti questi nove numeri è possibile calcolare

l'azione dell'operatore A tra due stati iniziali [illegible] e finali $|\varphi\rangle$ e $|\chi\rangle$ qualsiasi se definiamo ciascuno di essi per mezzo della sua ampiezza per la transizione a ($\langle j|\varphi\rangle$) o da ($\langle\chi|i\rangle$) ognuno dei tre stati di base.

- L'eq. (**) può essere anche scritta in forma vettoriale eliminando lo stato arbitrario $\langle\chi|$:

$$A|\varphi\rangle = \sum_{i,j} |i\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j|\varphi\rangle \qquad (*)$$

Questa equazione definisce completamente [illegible] lo sviluppo in termini dei vettori di base $|i\rangle$ del vettore di stato $A|\varphi\rangle$ ottenuto facendo agire l'operatore A sul ket $|\varphi\rangle$.

- Analogamente, eliminando lo stato $|\varphi\rangle$ nell'eq. (**), possiamo derivare l'effetto di un operatore A che agisce su un bra $\langle\chi|$ da destra:

$$\langle\chi|A = \sum_{i,j} \langle\chi|i\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j| \qquad (**)$$

Questa equazione definisce lo sviluppo del bra $\langle\chi|A$ in termini dei ket di base $\langle j|$.

- Risulta spesso conveniente raccogliere i diversi numeri complessi $\langle i|A|j\rangle$ che definiscono

• Tutti gli operatori che consideriamo qui sono operatori lineari

l'azione dell'operatore A nella forma di una matrice quadrata $N \times N$, dove N è in generale la dimensione dello spazio dei ket ($N=3$ per gli atomi di spin 1 nell'esperimento di S.G.):

$$A \doteq \begin{pmatrix} \langle 1|A|1\rangle & \langle 1|A|2\rangle & \dots \\ \langle 2|A|1\rangle & \langle 2|A|2\rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Il simbolo $\doteq$ sta per "è rappresentato da".

- Osserviamo che gli elementi di questa matrice dipendono evidentemente dalla particolare scelta effettuata per i vettori di base $|i\rangle$.
- I coefficienti dello sviluppo del vettore di stato

$$|\psi\rangle = A|\varphi\rangle$$

in termini dei ket di base

V possono essere ottenuti moltiplicando entrambi i membri dell'eq. (◇) a sinistra per un bra di base $\langle k|$:

$$\langle k|\psi\rangle = \langle k|A|\varphi\rangle = \sum_{i,j} \langle k|i\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j|\varphi\rangle =$$

$$= \sum_j \langle k|A|j\rangle\langle j|\varphi\rangle$$

dove si è utilizzata l'ortonormalità dei vettori di base: $\langle k|i\rangle = \delta_{ki}$. Ma questa equazione può essere vista come l'ordinario prodotto di una matrice per un vettore colonna quando i coefficienti dello sviluppo

dei vettori di stato $|\varphi\rangle$ e $|\psi\rangle = A|\varphi\rangle$ sono disposti nella forma di vettore colonna:

$$|\varphi\rangle \doteq \begin{pmatrix} \langle 1|\varphi\rangle \\ \langle 2|\varphi\rangle \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |\psi\rangle \doteq \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \langle 2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}$$

- Analogamente, i coefficienti dello sviluppo del bra

$$\langle \gamma| = \langle \chi|A$$

ottenuto facendo agire (da destra) l'operatore A sul bra $\langle \chi|$, possono essere ottenuti moltiplicando scalarmente l'eq. (◇◇) per le ket di base $|k\rangle$:

$$\langle \gamma|k\rangle = \langle \chi|A|k\rangle = \sum_{ij} \langle \chi|i\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j|k\rangle =$$

$$= \sum_i \langle \chi|i\rangle\langle i|A|k\rangle$$

Questa equazione può essere ora interpretata come l'ordinario prodotto di un vettore riga per una matrice quando convenciamo di rappresentare i bra $\langle \gamma|$ e $\langle \chi|$ in termini di vettori-riga:

$$\langle \chi| \doteq (\langle \chi|1\rangle, \langle \chi|2\rangle, \ldots) = (\langle 1|\chi\rangle^*, \langle 2|\chi\rangle^*, \ldots)$$

$$\langle \gamma| \doteq (\langle \gamma|1\rangle, \langle \gamma|2\rangle, \ldots) = (\langle 1|\gamma\rangle^*, \langle 2|\gamma\rangle^*, \ldots)$$

Si noti in questa espressione la comparsa dell'operazione di coniugazione complessa.

- Con una notazione matriciale può essere anche espresso il prodotto scalare di due vettori di stato $\langle\chi|$ e $|\varphi\rangle$. Scriviamo questo prodotto nella forma (eq. (5)):

$$\langle\chi|\varphi\rangle = \sum_i \langle\chi|i\rangle\langle i|\varphi\rangle \qquad (5)$$

Questo non è altro che il prodotto di un vettore riga per un vettore colonna:

$$\langle\chi|\varphi\rangle = \left(\langle 1|\chi\rangle^* \ \langle 2|\chi\rangle^* \ \ldots\right) \begin{pmatrix} \langle 1|\varphi\rangle \\ \langle 2|\varphi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

- Un operatore particolarmente semplice è l'operatore identità I, definito come l'operatore la cui azione su un qualunque vettore di stato è nulla:

$$\langle\chi|I|\varphi\rangle \equiv \langle\chi|\varphi\rangle$$

Confrontando questa relazione con l'eq. (5), se ne deduce che è possibile scrivere per gli stati di base

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = I$$

Questa equazione è nota come relazione di completezza

PRODOTTO DI OPERATORI

- Riferendoci nuovamente ad un esperimento di S.G. consideriamo un apparecchio, che chiameremo C, costituito da due apparecchi A e B posti in serie:

$$\{C\} = \{A\}\{B\}$$

- L'azione dell'apparecchio C può essere studiata inserendo un apparecchio senza filtri tra A e B. Per due stati iniziali e finali arbitrari, $|\varphi\rangle$ e $\langle\chi|$, si ha allora

$$\boxed{\langle\chi|C|\varphi\rangle = \sum_i \langle\chi|B|i\rangle\langle i|A|\varphi\rangle} \qquad (*)$$

- Questa equazione può essere espressa nella forma di un'identità operatoriale utilizzando la relazione di completezza e l'arbitrarietà degli stati estremi:

$$\boxed{C = B \cdot A}$$

L'operatore risultante dall'applicazione successiva di due operatori, A e B, è dunque il prodotto degli operatori $B \cdot A$.

- Sostituendo nell'eq.(*) gli stati estremi $\langle\chi|$ e $|\varphi\rangle$ con due vettori di base $\langle j|$ e $|k\rangle$ si ottenga

- La relazione di completezza, unita all'equazione

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

garantisce che gli stati $|i\rangle$ costituiscano un buon sistema di stati di base.

- Concludiamo questo paragrafo osservando che in generale è possibile definire il prodotto di un ket per un bra, nella forma

$$|\alpha\rangle\langle\beta|$$

e viene detto <u>prodotto esterno</u> (come contrapposto al prodotto scalare di un bra per un ket detto anche prodotto interno).

- Il prodotto esterno è evidentemente un operatore, ed i suoi elementi di matrice in una determinata rappresentazione si ottengono moltiplicando (come in ogni altro caso) l'operatore per il bra di base $\langle i|$ a sinistra ed il ket di base $|j\rangle$ a destra.

$$|\alpha\rangle\langle\beta| \doteq \begin{pmatrix} \langle 1|\alpha\rangle\langle 1|\beta\rangle^* & \langle 1|\alpha\rangle\langle 2|\beta\rangle^* & \cdots \\ \langle 2|\alpha\rangle\langle 1|\beta\rangle^* & \langle 2|\alpha\rangle\langle 2|\beta\rangle^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

mediante l'usuale prodotto righe per colonne degli elementi di matrice corrispondenti agli operatori B ed A rispettivamente:

$$\langle j|C|k\rangle = \sum_i \langle j|B|i\rangle\langle i|A|k\rangle$$

- Ne segue immediatamente che il prodotto di due operatori non gode della proprietà commutativa ossia, in generale

$$A \cdot B \neq B \cdot A$$

CAMBIAMENTI DI BASE E TRASFORMAZIONI UNITARIE

- Abbiamo già osservato come la scelta di un determinato insieme di vettori di base non è univoca ed in generale, anzi, esistono infinite possibili scelte di vettori di base o, come si dice anche, di rappresentazioni
- È evidente come due scelte differenti implichino la comparsa, nei calcoli, di diverse componenti di vettore per la rappresentazione degli stati, e di diversi elementi di matrice per la rappresentazione di operatori (ad esempio $\langle i|\psi\rangle$ o $\langle i|A|j\rangle$).
- Tuttavia, se il formalismo sin qui sviluppato è consistente la risposta finale circa il risultato

di una misura qualsiasi deve essere sempre la stessa -

- Discutiamo qui in dettaglio come si effettua un cambiamento di base e quali sono le relazioni tra elementi di vettori e di matrici in due basi differenti -
- Consideriamo due diverse possibili scelte di vettori di base che indicheremo, per poterli distinguere chiaramente, con

$$|a^{(1)}\rangle, |a^{(2)}\rangle, \ldots\ldots, |a^{(N)}\rangle$$

e

$$|b^{(1)}\rangle, |b^{(2)}\rangle, \ldots\ldots, |b^{(N)}\rangle$$

rispettivamente -

- Ci proponiamo in primo luogo di trovare un operatore U che trasforma i vettori di base $|a^{(i)}\rangle$ nei vettori di base $|b^{(i)}\rangle$, ossia

$$\boxed{|b^{(i)}\rangle = U|a^{(i)}\rangle} \quad \text{per ogni } i$$

La forma esplicita di questo operatore si ottiene prendendo il prodotto esterno di entrambi i membri di questa equazione con il bra $\langle a^{(i)}|$ e sommando su tutti gli i - Utilizzando la relazione di completezza troviamo allora:

$$\sum_i |b^{(i)}\rangle\langle a^{(i)}| = \sum_i U|a^{(i)}\rangle\langle a^{(i)}| = U$$

ossia

$$\boxed{U = \sum_i |b^{(i)}\rangle\langle a^{(i)}|}$$

- Calcoliamo esplicitamente la matrice rappresentativa dell'operatore U nella base $\{|a^{(i)}\rangle\}$:

$$\langle a^{(i)}|U|a^{(j)}\rangle = \sum_k \langle a^{(i)}|b^{(k)}\rangle\langle a^{(k)}|a^{(j)}\rangle$$

ossia, per la proprietà di ortonormalità $\langle a^{(k)}|a^{(j)}\rangle = \delta_{kj}$

$$\boxed{\langle a^{(i)}|U|a^{(j)}\rangle = \langle a^{(i)}|b^{(j)}\rangle}$$

La matrice quadrata costituita da $\langle a^{(i)}|U|a^{(j)}\rangle$ è detta <u>matrice di trasformazione</u> dalla base $\{|a^{(i)}\rangle\}$ alla base $\{|b^{(i)}\rangle\}$. Le righe di questa matrice sono costituite dai vettori rappresentativi degli stati di base $\{|b^{(i)}\rangle\}$ nella rappresentazione $\{|a^{(i)}\rangle\}$.

- In generale, dato un operatore arbitrario A, si definisce <u>operatore hermitiano coniugato</u> di A, e lo si indica con il simbolo $\underline{A^+}$, l'operatore tale che, per qualunque coppia di vettori $|\varphi\rangle$ e $|\chi\rangle$ soddisfa

$$\boxed{\langle\varphi|A^+|\chi\rangle = \langle\chi|A|\varphi\rangle^*} \qquad (a)$$

- Calcoliamo esplicitamente l'operatore hermitiano

coniugato dell'operatore U. Dalla definizione di hermitiano coniugato si ha:

$$\langle\varphi|U^+|\chi\rangle = \langle\chi|U|\varphi\rangle^* = \left(\sum_i \langle\chi|b^{(i)}\rangle\langle a^{(i)}|\varphi\rangle\right)^* =$$

$$= \sum_i \langle\varphi|a^{(i)}\rangle\langle b^{(i)}|\chi\rangle$$

da cui, per l'arbitrarietà degli stati $|\varphi\rangle$ e $|\chi\rangle$:

$$\boxed{U^+ = \sum_i |a^{(i)}\rangle\langle b^{(i)}|}$$

- Gli operatori U che effettuano le trasformazioni di base soddisfano l'importante proprietà

$$\boxed{UU^+ = U^+U = 1}$$

o, come si dice, sono <u>operatori unitari</u>. La dimostrazione è immediata:

$$UU^+ = \sum_{i,j} |b^{(i)}\rangle\langle a^{(i)}|a^{(j)}\rangle\langle b^{(j)}| = \sum_i |b^{(i)}\rangle\langle b^{(i)}| = 1$$

e analogamente per U^+U.

- <u>La condizione di unitarietà garantisce che anche i vettori di base $|b^{(i)}\rangle$, ottenuti con la trasformazione U dai vettori di base $|a^{(i)}\rangle$, risultano ortonormalizzati tra loro.</u> Per dimostrarlo, osserviamo in primo luogo che, in accordo con la definizione (□), vale la seguente regola di corrispondenza tra il ket $A|\varphi\rangle$ ed il suo bra:

$$A|\varphi\rangle \leftrightarrow \langle\varphi|A^+$$

Utilizzando questa proprietà, e l'unitarietà dell'operatore U, troviamo:

$$\langle b^{(i)}|b^{(j)}\rangle = \langle a^{(i)}|U^+U|a^{(j)}\rangle = \langle a^{(i)}|a^{(j)}\rangle = \delta_{ij} \qquad (U^+U=1)$$

che è quanto volevamo dimostrare.

- Con il formalismo sin qui sviluppato è semplice stabilire la relazione tra le componenti del vettore colonna rappresentativo di un determinato ket nella nuova e nella vecchia base. Si ha:

$$|\varphi\rangle = \sum_i |a^{(i)}\rangle\langle a^{(i)}|\varphi\rangle \qquad |\varphi\rangle = \sum_i |b^{(i)}\rangle\langle b^{(i)}|\varphi\rangle$$

con

$$\langle b^{(i)}|\varphi\rangle = \langle a^{(i)}|U^+|\varphi\rangle = \sum_j \langle a^{(i)}|U^+|a^{(j)}\rangle\langle a^{(j)}|\varphi\rangle$$

ossia

$$\begin{pmatrix} \langle b^{(1)}|\varphi\rangle \\ \langle b^{(2)}|\varphi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = U^+ \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\varphi\rangle \\ \langle a^{(2)}|\varphi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

- Analogamente possiamo derivare la relazione tra gli elementi di matrice di un operatore nelle due rappresentazioni:

$$\langle b^{(i)} | A | b^{(j)} \rangle = \langle a^{(i)} | U^+ A U | a^{(j)} \rangle =$$

$$= \sum_{k,e} \langle a^{(i)} | U^+ | a^{(k)} \rangle \langle a^{(k)} | A | a^{(e)} \rangle \langle a^{(e)} | U | a^{(j)} \rangle$$

ossia:

$$\begin{pmatrix} \langle b^{(1)}|A|b^{(1)}\rangle & \langle b^{(1)}|A|b^{(2)}\rangle & \cdots \\ \langle b^{(2)}|A|b^{(1)}\rangle & \langle b^{(2)}|A|b^{(2)}\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} =$$

$$= U^+ \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|A|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(1)}|A|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \langle a^{(2)}|A|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(2)}|A|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} U$$

- Ovviamente qualunque ampiezza di probabilità, del tipo $\langle \varphi | A | \chi \rangle$, e dunque il risultato di qualunque tipo di misura, non dipende dalla particolare rappresentazione o scelta di vettori di base utilizzata per calcolarla:

$$\sum_{i,j} \langle \varphi | a^{(i)} \rangle \langle a^{(i)} | A | a^{(j)} \rangle \langle a^{(j)} | \chi \rangle = \langle \varphi | A | \chi \rangle =$$

$$= \sum_{i,j} \langle \varphi | b^{(i)} \rangle \langle b^{(i)} | A | b^{(j)} \rangle \langle b^{(j)} | \chi \rangle$$

MISURE, OSSERVABILI E PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE (S1.4)

- OPERATORI, OSSERVABILI E VALORI DI ASPETTAZIONE

- Discutiamo qui la teoria quantistica della misura
- In meccanica quantistica, per un sistema che si trovi in un determinato stato iniziale $|\varphi\rangle$, una misura di una quantità fisica A non produce, in generale sempre lo stesso risultato - Piuttosto si possono ottenere differenti risultati, ciascuno con una ben determinata probabilità -
- Se indichiamo con a_i i possibili risultati di una misura dell'osservabile A e con P_i le relative probabilità (riferite ad un sistema che si trovi nello stato $|\varphi\rangle$) possiamo scrivere il valore medio dei risultati di una misura A come

$$\langle A \rangle = \sum_i a_i P_i$$

- Nella meccanica quantistica si associa ad ogni grandezza fisica A un operatore lineare che la rappresenta:

Grandezza fisica A	⟷	Operatore A

- L'operatore A viene definito in maniera tale che, per un sistema che si trovi in uno stato $|\varphi\rangle$, valga la relazione

$$\langle A \rangle = \langle \varphi | A | \varphi \rangle$$

ossia il valore medio dei possibili risultati di una misura di A è dato dal valore di aspettazione dell'operatore A sullo stato $|\varphi\rangle$.

- Naturalmente i valori medi di qualsiasi grandezza fisica reale, in qualunque stato, sono reali. Questa circostanza pone determinate limitazioni alle proprietà degli operatori che corrispondono, nella meccanica quantistica, alle grandezze fisiche. Assumiamo infatti che $\langle \varphi | A | \varphi \rangle$ sia reale per qualunque scelta del vettore di stato $|\varphi\rangle$. Consideriamo poi un vettore $|\varphi\rangle$ della forma

$$|\varphi\rangle = \alpha |u\rangle + \beta |v\rangle$$

dove α e β sono numeri complessi. Il valor di aspettazione di A su questo stato è dato da:

$$(\alpha^* \langle u| + \beta^* \langle v|) A (\alpha |u\rangle + \beta |v\rangle) =$$

$$= |\alpha|^2 \langle u|A|u\rangle + |\beta|^2 \langle v|A|v\rangle +$$

$$+ \alpha^* \beta \langle u|A|v\rangle + \alpha \beta^* \langle v|A|u\rangle$$

Per ipotesi, i primi due termini che entrano in questa espressione sono reali. Deve dunque essere reale anche la somma dei due secondi termini. Uguagliando questa somma al suo complesso coniugato otteniamo:

$$\alpha^* \beta \langle u|A|v\rangle + \alpha \beta^* \langle v|A|u\rangle =$$

$$= \alpha \beta^* \langle v|A^+|u\rangle + \alpha^* \beta \langle u|A^+|v\rangle$$

ossia, dal confronto dei due membri:

$$\langle u|A|v\rangle = \langle u|A^+|v\rangle$$

Ma poiché i vettori $|u\rangle$ e $|v\rangle$ sono arbitrari concludiamo che

$$\boxed{A = A^+}$$

ossia gli operatori che rappresentano le osservabili in meccanica quantistica sono operatori hermitiani.

- AUTOVALORI ED AUTOVETTORI DI OSSERVABILI:

- Cerchiamo di determinare i possibili valori della grandezza A e gli stati $|a'\rangle$ nei quali tale grandezza non può avere che un solo valore

determinato a'. Per tali stati lo scarto quadratico medio

$$\boxed{\langle (\Delta A)^2 \rangle \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}$$

deve essere nullo.

- Calcoliamo allora esplicitamente il valore di aspettazione di $(\Delta A)^2$ sullo stato $|a'\rangle$, ponendo dunque $\langle A \rangle = a'$. Utilizzando la relazione di completezza per un insieme arbitrario di stati di base, si ottiene:

$$0 = \langle a' | (\Delta A)^2 | a' \rangle = \langle a' | (A - a')(A - a') | a' \rangle =$$

$$= \sum_i \langle a' | (A - a') | i \rangle \langle i | (A - a') | a' \rangle =$$

$$= \sum_i \langle i | (A^\dagger - a') | a' \rangle^* \langle i | (A - a') | a' \rangle =$$

$$= \sum_i | \langle i | (A - a') | a' \rangle |^2$$

Poichè ciascun termine della sommatoria è positivo o nullo, questa condizione può essere soddisfatta solo se

$$\langle i | A - a' | a' \rangle = 0 \quad \text{per ogni } |i\rangle$$

Otteniamo quindi la relazione

$$\boxed{A|a'\rangle = a'|a'\rangle}$$

Questa equazione è detta equazione agli autovalori.

I numeri a' [redacted] sono detti autovalori dell'operatore A ed i corrispondenti stati $|a'\rangle$ prendono il nome di autostati od autovettori dell'operatore.

- Abbiamo così mostrato che se un sistema si trova in uno [redacted] stato corrispondente ad un autostato dell'operatore A con autovalore a', allora una misura dell'osservabile A produce con certezza il valore a'. Viceversa, se una misura dell'osservabile A in un determinato stato produce con certezza il valore a', allora lo stato in questione è un autostato di A corrispondente all'autovalore a'.

- In meccanica quantistica si postula inoltre che la totalità degli autovalori dell'operatore A è identica alla totalità di tutti i possibili risultati di una misura della grandezza A corrispondente

- E' utile sottolineare la distinzione tra autovalori e valori di aspettazione. Per esempio, per una particella di spin 1/2, i risultati di una misura della componente z dello spin possono assumere solo i valori $\pm \hbar/2$ (corrispondenti agli autovalori dell'operatore S_z) mentre il valore di aspettazione di S_z in un determinato stato può assumere in generale qualunque valore compreso tra $-\hbar/2$ e $+\hbar/2$.

AUTOVETTORI DI OSSERVABILI COME VETTORI DI BASE

- Consideriamo alcune proprietà degli operatori hermitiani

- **Gli autovalori di un operatore hermitiano sono reali.**
Indichiamo con a' un autovalore di A e con $|a'\rangle$ il corrispondente autovettore convenientemente normalizzato: $\langle a'|a'\rangle = 1$. Possiamo allora scrivere

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

D'altra parte, per l'hermitianità dell'operatore A si ha pure

$$\langle a'|A|a'\rangle = \langle a'|A|a'\rangle^* = a'^*$$

da cui segue

$$\boxed{a' = a'^*}$$

Questo risultato è consistente con l'assunzione degli autovalori di un operatore hermitiano A rappresentano i possibili risultati di una misura della grandezza fisica reale A

- **Gli autovettori di un operatore hermitiano corrispondenti ad autovalori distinti sono ortogonali.**
Indichiamo con a' ed a'' due autovalori distinti di A e con $|a'\rangle$ ed $|a''\rangle$ i corrispondenti autovettori. Si ha:

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

$$\langle a'|A|a''\rangle = \langle a''|A|a'\rangle^* = a'\langle a''|a'\rangle^* = a'\langle a'|a''\rangle$$

dove nella seconda equazione si è utilizzato il risultato secondo cui gli autovalori di un operatore hermitiano sono reali. Sottraendo allora membro a membro le due equazioni si ottiene

$$(a'' - a') \langle a' | a'' \rangle = 0$$

ossia

$$\boxed{\langle a' | a'' \rangle = 0 \quad \text{per } a' \neq a''}$$

- Osserviamo che in generale autostati associati ad uno stesso autovalore non sono ortogonali. Poiché però una qualunque combinazione lineare di autostati degeneri è ancora un autostato associato allo stesso autovalore, risulta sempre possibile scegliere tali autostati in modo che siano a due a due ortogonali.

- Per ogni operatore hermitiano A è possibile dunque definire un insieme ortonormale di autovettori, che soddisfa cioè la relazione

$$\boxed{\langle a' | a'' \rangle = \delta_{a'a''}}$$

e che rappresenta una base nello spazio dei vettori di stato; [illegible]

- Risulta allora possibile sviluppare un vettore di stato arbitrario $|\psi\rangle$ come combinazione lineare

di autostati dell'operatore A:

$$|\varphi\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle$$

- I coefficienti dello sviluppo si ottengono moltiplicando a sinistra per $\langle a''|$ ed utilizzando l'ortonormalità degli autostati di A:

$$c_{a'} = \langle a'|\varphi\rangle$$

- Cerchiamo il significato fisico delle ampiezze $c_{a'}$. In termini di queste ampiezze, il valore medio di A sullo stato $|\varphi\rangle$ si scrive

$$\langle A\rangle = \langle\varphi|A|\varphi\rangle = \sum_{a',a''} c^*_{a'} c_{a''} \langle a'|A|a''\rangle =$$

$$= \sum_{a',a''} c^*_{a'} c_{a''} a'' \langle a'|a''\rangle = \sum_{a'} |c_{a'}|^2 a'$$

Dall'altra parte, la condizione di normalizzazione del vettore di stato $|\varphi\rangle$ comporta:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = 1 = \sum_{a',a''} c^*_{a'} c_{a''} \langle a'|a''\rangle = \sum_{a'} |c_{a'}|^2$$

Dalle due uguaglianze:

$$\langle A\rangle = \sum_{a'} |c_{a'}|^2 a' \quad , \quad \sum_{a'} |c_{a'}|^2 = 1$$

si deduce che il modulo quadro della ampiezza $c_{a'}$ rappresenta la probabilità di trovare, in seguito ad una misura della grandezza fisica A il valore a':

$$\text{Probabilità per } a' = |c_{a'}|^2 = |\langle a'|\varphi\rangle|^2$$

(purché lo stato $|\varphi\rangle$ sia normalizzato).

- Questa interpretazione è del tutto naturale, nel formalismo che stiamo sviluppando: la quantità $\langle a'|\varphi\rangle$ rappresenta infatti l'ampiezza di probabilità che lo stato $|\varphi\rangle$ "si porti" nello stato $|a'\rangle$, stato in cui una misura di A produce con certezza il valore a'.

- Se su di un sistema nello stato $|\varphi\rangle$ si effettua una misura dell'osservabile A e si ottiene come risultato il valore a', allora, per effetto della misura, il sistema "precipita" nello stato $|a'\rangle$

$$|\varphi\rangle \xrightarrow[\text{A}]{\text{Misura di}} |a'\rangle$$

In questo senso il processo di misura, in meccanica quantistica, influisce sempre sullo stato del sistema. La sola eccezione è quando lo stato iniziale è già un autostato dell'osservabile che viene misurata.

- (*) [Misura selettiva]

OSSERVABILI COMPATIBILI ED OPERATORI COMMUTANTI

- Perché in uno stato due osservabili A e B abbiano simultaneamente valori ben determinati (ossia $\langle(\Delta A)^2\rangle = \langle(\Delta B)^2\rangle = 0$) è necessario che tale stato sia autovettore comune degli operatori A e B.

- È possibile mostrare che due operatori hanno una base di autostati in comune se e solo se i due operatori, diciamo A e B, commutano tra loro

$$[A, B] = 0$$

In questo caso le due osservabili si dicono compatibili. Se $[A,B] \neq 0$, le osservabili si dicono incompatibili.

- Dimostriamo in primo luogo che due osservabili che ammettono una base di autostati in comune commutano tra loro. Indichiamo con $|a', b'\rangle$ tali autostati per i quali

$$A|a',b'\rangle = a'|a',b'\rangle \qquad B|a',b'\rangle = b'|a',b'\rangle$$

si ha allora

$$AB|a',b'\rangle = Ab'|a',b'\rangle = a'b'|a',b'\rangle = Ba'|a',b'\rangle =$$
$$= BA|a',b'\rangle$$

ossia

$$[A,B]|a'b'\rangle = 0 \qquad \forall\, |a'b'\rangle$$

Poiché questa identità vale per qualunque autostato di base, allora vale anche per qualunque vettore di stato $|\psi\rangle$. Ma allora l'operatore $[A,B]$ deve essere identicamente nullo:

$$[A,B] = 0 \qquad \text{C.V.D.}$$

- Supponiamo ora che i due operatori A, B commutino tra loro. Dimostriamo che in questo caso ammettono una base di autostati in comune. Consideriamo l'elemento di matrice di $[A,B]$ tra due autostati dell'operatore A. Si ha:

$$0 = \langle a'|[A,B]|a''\rangle = \langle a'|(AB-BA)|a''\rangle =$$

$$= (a'-a'')\langle a'|B|a''\rangle$$

Ora, se tutti gli autovalori dell'operatore A sono diversi tra loro, si avrà $(a'-a'') \neq 0$ e dunque

$$\langle a'|B|a''\rangle = 0 \qquad \text{per } a' \neq a''$$

In altri termini, nella rappresentazione degli autostati di A anche la matrice B risulta diagonale. Se invece la matrice A è degenere, allora in generale qualcuno degli elementi non diagonali di B può risultare diverso da zero. Tuttavia in questo caso è sempre possibile scegliere come stati di base una combinazione lineare di autostati degenerei di A in modo tale che con tale scelta la matrice B risulti diagonale.

- In conclusione, abbiamo dimostrato che la commutatività degli operatori è condizione necessaria e sufficiente perché due grandezze fisiche possano avere simultaneamente valori determinati, ossia siano simultaneamente misurabili.

- Consideriamo la misura di A e B quando le due osservabili sono compatibili. Supponiamo di misurare A per prima e di ottenere il risultato a'. Successivamente possiamo misurare B ed ottenere il risultato b'. Una terza misura di A darà allora come risultato a' con certezza, cioè la seconda misura (B) non distrugge la precedente informazione contenuta nella prima misura (A). Questo è ovvio quando gli autovalori di A sono non degeneri.

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{Misura di A}} |a', b'\rangle \xrightarrow{\text{Misura di B}} |a', b'\rangle \xrightarrow{\text{Misura di A}} |a', b\rangle$$

Quando c'è degenerazione l'argomento è il seguente: dopo la prima misura di A, che dà a', il sistema precipita in qualche combinazione lineare

$$\sum_{i=1}^{n} c_{a'}^{(i)} |a', b^{(i)}\rangle$$

dove n è il grado di degenerazione ed i ket $|a', b^{(i)}\rangle$ sono autoket simultanei di A e B corrispondenti tutti allo stesso autovalore a' di A. La seconda misura (B) può selezionare proprio uno dei termini di questa combinazione lineare, diciamo $|a', b^{(i)}\rangle$, ma la terza misura applicata a questo stato fornisce ancora a'.

Pertanto, indipendentemente dalla presenza o meno di degenerazione, le misure di A e di B non interferiscono - Per questa ragione le osservabili vengono dette compatibili -

- In generale si possono avere diverse osservabili mutuamente compatibili (ossia più di due), cioè:

$$[A,B] = [B,C] = [A,C] = \dots = 0$$

Supponiamo allora di aver trovato un insieme massimale di osservabili che commutano - In questo caso gli autovalori dei singoli operatori A, B, C, ... possono avere degenerazioni, ma se specifichiamo una combinazione $(a', b', c', \dots)$ allora il corrispondente autoket simultaneo di A, B, C risulta univocamente determinato - In altri termini, uno stato di un sistema risulta completamente determinato dall'assegnazione di un insieme di numeri quantici di numero pari al numero massimo di osservabili mutuamente compatibili esistenti per il sistema -

- OSSERVABILI INCOMPATIBILI E RELAZIONE DI INDETERMINAZIONE

- Le osservabili incompatibili non ammettono un insieme completo di autostati in comune -

- È bene osservare, tuttavia, che possono esistere autostati simultanei di osservabili non compatibili -

Tali autostati, però, non costituiscono un insieme completo. (Ad esempio l'autostato di L^2 ed L_z corrispondente ad $l=m=0$ è anche autostato di L_x ed L_y, sebbene L_x, L_y, L_z non commutino tra loro).

- Per quanto detto, in generale, grandezze fisiche associate a due operatori non commutanti non possono essere determinate simultaneamente. Se si effettuano misure successive di due osservabili A e B incompatibili, allora la seconda misura (B) comporta una perdita di informazione circa lo stato del sistema a seguito della prima misura A

- Le affermazioni precedenti trovano una loro espressione quantitativa nella cosiddetta relazione di indeterminazione, secondo cui, per ogni stato, vale la seguente disuguaglianza

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [A,B] \rangle|^2 \qquad (0)$$

In altri termini: le dispersioni (o scarto quadratico medio) di due osservabili non commutanti non possono risultare (in generale) simultaneamente nulle.

- La relazione di indeterminazione non è altro che la forma generale della famosa relazione di indeterm

massione di Heisenberg

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2}$$

che costituisce l'espressione matematica del principio di indeterminazione.

- Per dimostrare la relazione di indeterminazione, consideriamo uno stato $|\varphi\rangle$ della forma

$$|\varphi\rangle = R|\alpha\rangle + i\lambda S|\alpha\rangle$$

dove R ed S sono due operatori hermitiani e λ una costante reale. L'ampiezza $\langle\varphi|\varphi\rangle$ è per definizione una quantità reale positiva o nulla. Questo implica

$$(\langle\alpha|R - i\lambda\langle\alpha|S)(R|\alpha\rangle + i\lambda S|\alpha\rangle) =$$

$$= \langle\alpha|R^2|\alpha\rangle + i\lambda\langle\alpha|RS|\alpha\rangle - i\lambda\langle\alpha|SR|\alpha\rangle + \lambda^2\langle\alpha|S^2|\alpha$$

$$= \langle\alpha|R^2|\alpha\rangle + \lambda\langle\alpha|i[R,S]|\alpha\rangle + \lambda^2\langle\alpha|S^2|\alpha\rangle \geq 0$$

ossia

$$\langle R^2\rangle + \lambda\langle i[R,S]\rangle + \lambda^2\langle S^2\rangle \geq 0 \qquad (*)$$

dove i valori medi possono essere calcolati su uno stato arbitrario.

(Per inciso: l'eq. (*) indica che il valore medio $\langle i[R,S]\rangle$ deve essere un numero reale. In altri termini l'operatore $i[R,S]$ è un operatore hermitiano, se R ed S sono operatori hermitiani, o,

equivalentemente, il commutatore è un operatore antihermitiano:

$$([R,S])^{+} = -[R,S] \qquad \text{se:} \quad \begin{matrix} R = R^{+} \\ S = S^{+} \end{matrix}$$

Questo risultato può essere anche dimostrato per verifica diretta).

La condizione (*) deve risultare soddisfatta per qualunque valore della variabile reale λ. A tale scopo è necessario richiedere che il discriminante dell'equazione sia negativo o nullo, dimodochè l'equazione con il segno di uguaglianza non ammetta soluzioni reali o al più ne ammetta una sola. Pertanto

$$\langle i[R,S] \rangle^2 - 4\langle R^2 \rangle \langle S^2 \rangle \leq 0$$

ossia

$$\langle R^2 \rangle \langle S^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [R,S] \rangle|^2$$

Scegliendo infine $R = \Delta A$ ed $S = \Delta B$ si ottiene la relazione di indeterminazione (o)

AUTOSTATI DELL'OPERATORE DI POSIZIONE, MISURE DI POSIZIONE E FUNZIONE D'ONDA

(S1.6, 1.7)

- Abbiamo assunto che le osservabili finora considerate abbiano uno spettro discreto di autovalori. In meccanica quantistica, tuttavia, vi sono osservabili con autovalori continui.

- Un caso particolarmente importante di osservabile con spettro continuo è rappresentato dalla posizione

- Consideriamo (per semplicità) una particella vincolata a muoversi in una dimensione e sia x l'asse lungo il quale è possibile il moto. Possiamo allora pensare di indicare [illegible] con il simbolo $|x\rangle$ lo stato in cui la particella si trova nella posizione x

- Una misura di posizione per una particella che si trovi nello stato $|x'\rangle$ fornisca (per definizione) con certezza il valore x'. In altri termini, lo stato $|x'\rangle$ deve essere un autostato dell'operatore di posizione corrispondente all'autovalore x':

$$x|x'\rangle = x'|x'\rangle$$

In questa equazione x' è semplicemente un numero mentre x rappresenta l'operatore posizione

- Così come uno stato qualsiasi può essere sviluppato in serie di autostati di una grandezza con spettro

discreto, allo stesso modo uno stato può essere sviluppato, questa volta in integrale, secondo un sistema completo di autostati di una grandezza con spettro continuo. Nel caso degli autostati dell'operatore posizione, questo sviluppo ha la forma

$$|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, |x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle \qquad (o)$$

- Contrariamente al caso di variabili con spettro discreto, il modulo quadro $|\langle x'|\alpha\rangle|^2$ non può essere interpretato come probabilità che una particella nello stato $|\alpha\rangle$ venga a trovarsi nella posizione x'. Infatti, per una variabile continua, tale probabilità è nulla.

- Il significato fisico dell'ampiezza $\langle x'|\alpha\rangle$ può essere derivato nel modo seguente. Supponiamo di effettuare, su una particella che si trovi nello stato $|\alpha\rangle$, una misura di posizione. Il risultato di una tale misura è l'osservazione della particella in un intervallo della forma $(x' - \Delta x'/2, \, x' + \Delta x'/2)$. Per effetto della misura lo stato della particella si modifica nel modo seguente:

$$|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx'' \, |x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \xrightarrow{\text{misura}} \int_{x' - \frac{\Delta x'}{2}}^{x' + \frac{\Delta x'}{2}} dx'' \, |x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \qquad (*)$$

L'analogo di questa equazione, nel caso di una

misura di una variabile con spettro discreto, è

$$|\alpha\rangle = \sum_{a''} |a''\rangle\langle a''|\alpha\rangle \xrightarrow{\text{misura}} |a'\rangle\langle a'|\alpha\rangle$$

La probabilità che il risultato della misura sia effettivamente a', nel caso discreto, si ottiene moltiplicando il secondo membro della precedente equazione a sinistra per $\langle\alpha|$, che fornisce infatti $|\langle a'|\alpha\rangle|^2$.
Nel caso continuo, la probabilità che una misura di posizione conduca all'osservazione della particella nell'intervallo $(x'-\Delta x'/2, x'+\Delta x'/2)$ si ottiene analogamente moltiplicando il secondo membro dell'eq. (*) a sinistra per $\langle\alpha|$, che fornisce

$$\int_{x'-\frac{\Delta x'}{2}}^{x'+\frac{\Delta x'}{2}} dx'' \langle\alpha|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \simeq |\langle x'|\alpha\rangle|^2 \Delta x'$$

assumendo che $\langle x'|\alpha\rangle$ non vari in modo apprezzabile in un piccolo intervallo. Per un intervallo infinitesimo, la probabilità che una particella nello stato $|\alpha\rangle$ si trovi compresa in un intervallo di larghezza dx' nell'intorno del punto x' è:

$$P\left(x'-\frac{dx'}{2}, x'+\frac{dx'}{2}\right) = |\langle x'|\alpha\rangle|^2 dx'$$

- La probabilità di registrare la particella in qualche punto compreso tra $-\infty$ e $+\infty$ è data da:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' |\langle x'|\alpha\rangle|^2$$

Dall' eq. (o) risulta che questa probabilità è correttamente normalizzata all'unità se lo stato $|\alpha\rangle$ è normalizzato:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' |\langle x'|\alpha\rangle|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \langle\alpha|x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle = \langle\alpha|\alpha\rangle = 1 \quad (o$$

- Solitamente il prodotto scalare $\langle x'|\alpha\rangle$ prende la denominazione di funzione d'onda $\psi_\alpha(x')$ per lo stato $|\alpha\rangle$:

$$\langle x'|\alpha\rangle = \psi_\alpha(x')$$

- L'eq. (δ) esprime la condizione di normalizzazione per la funzione d'onda:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' |\psi_\alpha(x')|^2 = 1$$

- Utilizzando l'eq. (o), che definisce la relazione di completezza degli autostati della posizione, è possibile esprimere una qualunque ampiezza $\langle\beta|\alpha\rangle$ in termini di un integrale di sovrapposizione delle funzioni d'onda per gli stati $|\beta\rangle$ ed $|\alpha\rangle$:

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \langle\beta|x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \psi_\beta^*(x') \psi_\alpha(x')$$

- Similmente, lo sviluppo di un vettore di stato $|\alpha\rangle$ in autostati di un osservabile con spettro discreto A,

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle\langle a'|\alpha\rangle \equiv \sum_{a'} c_{a'}|a'\rangle$$

può essere espresso in termini di uno sviluppo della funzione d'onda ψ_α in "autofunzioni" dell'operatore A. Moltiplicando la precedente equazione a sinistra per il bra $\langle x'|$ si ottiene infatti:

$$\boxed{\psi_\alpha(x') = \sum_{a'} c_{a'} u_{a'}(x')}$$

dove si sono introdotte le autofunzioni dell'operatore A corrispondenti agli autovalori a':

$$\boxed{u_{a'}(x') = \langle x'|a'\rangle}$$

- NORMALIZZAZIONE DEGLI AUTOSTATI DELL'OPERATORE DI POSIZIONE E FUNZIONE δ DI DIRAC

(S1.6, 1.7, 4.5)

- Più complessa che nel caso dello spettro discreto è la questione della normalizzazione degli autostati di osservabili con spettro continuo ed in particolare, dunque, dell'operatore di posizione.
- Per dedurre la condizione di normalizzazione moltiplichiamo a sinistra l'eq. (0) per un autostato della posizione:

$$\langle x'|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx'' \langle x'|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \qquad (\star)$$

Questa equazione deve valere per $\langle x'|\alpha\rangle$ arbitrari e deve quindi essere un'identità. A tale scopo è necessario, anzitutto, che il coefficiente di $\langle x''|\alpha\rangle$, cioè l'ampiezza $\langle x'|x''\rangle$ si annulli per tutti gli $x'' \neq x'$. Per $x'' = x'$, questa ampiezza deve diventare infinita; viceversa l'integrale in dx'' sarebbe semplicemente nullo. In tal modo, l'ampiezza $\langle x''|x''\rangle$ è una funzione della differenza $x'-x''$, che si annulla allorchè questa differenza è diversa da zero e diventa infinita allorchè questa è nulla. Indichiamo questa funzione con $\delta(x'-x'')$:

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

- Il modo in cui la funzione $\delta(x'-x'')$ diventa infinita per $x'-x''=0$ è determinato dall'eq. $(\star)$ che possiamo scrivere in forma generale come

$$\boxed{f(x_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \delta(x-x_0)\, f(x)}$$

È ovvio che a questo scopo si deve avere in particolare

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \delta(x-x_0) = 1}$$

La funzione così definita si chiama <u>funzione δ di Dirac</u>

- Riepiloghiamo le formule che la definiscono:

$$\delta(x) = 0 \quad \text{per } x \neq 0$$

$$\delta(0) = \infty$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \delta(x) = 1$$

E' ovvio che come limiti di integrazione nell'ultima equazione si possono prendere due altri valori qualsiasi tra cui è compreso il punto $x=0$.

OPERATORI NELLA RAPPRESENTAZIONE DELLE COORDINATE

- In precedenza abbiamo discusso come una qualsiasi ampiezza $\langle\beta|\alpha\rangle$ possa esprimersi in termini di un integrale di sovrapposizione delle funzioni d'onda ψ_β e ψ_α degli stati $|\beta\rangle$ ed $|\alpha\rangle$
- Esaminiamo ora come gli <u>elementi di matrice</u> $\langle\beta|A|\alpha\rangle$ possano essere scritti usando le funzioni d'onda ψ_β e ψ_α. Si ha evidentemente:

$$\langle\beta|A|\alpha\rangle = \int dx' \int dx'' \langle\beta|x'\rangle\langle x'|A|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle =$$

$$= \int dx' \int dx'' \psi^*_\beta(x') \langle x'|A|x''\rangle \psi_\alpha(x'')$$

L'ampiezza $\langle\beta|A|\alpha\rangle$ è dunque completamente determinata in termini di un integrale contenente le

funzioni d'onda ψ_α e ψ_β e gli elementi di matrice $\langle x'|A|x''\rangle$. Questi sono detti <u>elementi di matrice dell'operatore A nella rappresentazione delle coordinate</u> e sono, <u>in generale</u>, <u>una funzione delle due variabili</u> x' <u>ed</u> x''.

- Una notevole semplificazione si ha quando l'osservabile A è una funzione dell'operatore posizione x. Consideriamo per esempio il caso in cui

$$A = x^2$$

Abbiamo allora:

$$\langle x'|x^2|x''\rangle = \langle x'|(x''^2|x''\rangle) = x''^2\delta(x'-x'') = x'^2\delta(x'-x'')$$

dove si è usato il fatto che $|x''\rangle$ è un autostato dell'operatore x corrispondente all'autovalore x'' e la condizione di normalizzazione degli autostati di posizione. Sostituendo questo risultato nell'eq. (■), l'integrale doppio si riduce ad un integrale semplice, in virtù delle proprietà della funzione δ:

$$\langle\beta|x^2|\alpha\rangle = \int dx' \int dx'' \psi_\beta^*(x') x'^2 \delta(x'-x'') \psi_\alpha(x'') =$$

$$= \int dx' \psi_\beta^*(x') x'^2 \psi_\alpha(x')$$

- In generale per un operatore funzione del solo operatore posizione x si ha:

$$\boxed{\langle\beta|f(x)|\alpha\rangle = \int dx' \psi_\beta^*(x') f(x') \psi_\alpha(x')}$$

Si noti che $f(x)$ nel primo membro di questa equazione è un operatore, mentre $f(x')$ nel secondo membro non è un operatore.

REGOLE DI COMMUTAZIONE PER GLI OPERATORI DI POSIZIONE (S. I.6)

- Le proprietà dell'operatore posizione sin qui considerate possano essere facilmente generalizzate al caso di tre dimensioni spaziali.

- Possiamo indicare con il simbolo $|\vec{x}'\rangle$ il vettore di stato di una particella che si trovi nel punto di coordinate $\vec{x}' = (x', y', z')$

- Una misura di posizione per una particella che si trovi nello stato $|\vec{x}'\rangle$ fornisca con certezza i valori x', y' e z' per le tre coordinate spaziali rispettivamente. In altri termini il vettore di stato $|\vec{x}'\rangle$ è autostato simultaneo delle osservabili x, y e z:

$$x|\vec{x}'\rangle = x'|\vec{x}'\rangle, \quad y|\vec{x}'\rangle = y'|\vec{x}'\rangle, \quad z|\vec{x}'\rangle = z'|\vec{x}'\rangle$$

- Sappiamo che per poter considerare un autostato simultaneo di x, y e z dobbiamo assumere che le tre componenti del vettore posizione possano essere misurate simultaneamente con un grado di precisione arbitrario. Dobbiamo perciò avere

$$[x_i, x_j] = 0$$

dove x_1, x_2 ed x_3 stanno per x, y e z rispettivamente.

RICHIAMI DI MECCANICA CLASSICA. PARENTESI DI POISSON. TRASFORMAZIONI CANONICHE. IMPULSO, ENERGIA E MOMENTO ANGOLARE COME GENERATORI DELLE TRASLAZIONI SPAZIALI, TEMPORALI E ROTAZIONI

PARENTESI DI POISSON

(LL, Meccanica, §42)

Sia $f(p,q,t)$ una funzione delle coordinate degli impulsi e del tempo e calcoliamone la sua derivata totale rispetto al tempo

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

Utilizzando le equazioni di Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \,, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

possiamo scrivere:

$$\boxed{\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\}}$$

dove si è introdotta la notazione

$$\boxed{\{H, f\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right)}$$

La quantità $\{H, f\}$ è detta parentesi di Poisson di H con f - In generale

$$\boxed{\{f, g\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} \right)}$$

Se $f(p,q,t)$ è una costante del moto allora:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\} = 0 \qquad \left(\frac{df}{dt} = 0 \right)$$

Se l'integrale del moto non dipende esplicitamente dal tempo allora

$$\{H, f\} = 0$$

ossia la sua parentesi di Poisson con l'Hamiltoniana deve annullarsi.
Come esempio specifico consideriamo il caso in cui la funzione f è la stessa Hamiltoniana H del sistema. Si ha

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \{H, H\} = \frac{\partial H}{\partial t}$$

Per un sistema isolato l'Hamiltoniana H, in virtù dell'omogeneità del tempo non dipende esplicitamente dal tempo: $\partial H/\partial t = 0$. In questa caso risulta allora

$$\frac{dH}{dt} = 0 \qquad \text{Sistemi isolati}$$

che esprime la legge di conservazione dell'energia.
Consideriamo la parentesi di Poisson di una funzione f con una componente delle coordinate o degli impulsi:

$$\{f, q_\mu\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial q_\mu}{\partial q_i} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial q_\mu}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial f}{\partial p_\mu}$$

$$\{f, p_\mu\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial p_k}{\partial q_i} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial p_\mu}{\partial p_i} \right) = -\frac{\partial f}{\partial q_\mu}$$

Da queste segue allora anche

$$\{q_i, q_k\} = 0 \quad , \quad \{p_i, p_k\} = 0 \quad , \quad \{p_i, q_k\} = \delta_{ik}$$

TRASFORMAZIONI CANONICHE

(L, Meccanica, §45)

Nel formalismo lagrangiano la scelta delle coordinate non è limitata da alcuna condizione: la loro funzione può essere determinata da N grandezze qualsiasi che definiscano univocamente la posizione del sistema nello spazio. La forma delle equazioni di Lagrange non dipende da questa scelta. In altri termini, in luogo di un insieme di coordinate q che soddisfano le equazioni

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

posso scegliere un differente insieme Q, dove in generale

$$Q_i = Q_i(q, t) \qquad (*)$$

La nuova lagrangiana L' è definita dall'equazione

$$L'(Q, \dot{Q}, t) = L'(Q(q,t), \dot{Q}(q, \dot{q}, t), t) = L(q, \dot{q}, t)$$

e valgono le equazioni di Eulero-Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_i \frac{\partial L'}{\partial \dot{Q}_i}\right) - \sum_i \frac{\partial L'}{\partial Q_i} = 0$$

[DIMO: si utilizza $\dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial Q}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial \dot{Q}}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial Q}{\partial q}$ e si impone]

Queste trasformazioni lasciano manifestamente invariata anche la forma delle equazioni di Hamilton giacché queste possano essere dedotte a partire dalle equazioni di Eulero-Lagrange.
Nel formalismo Hamiltoniano, tuttavia, le coordinate e gli impulsi sono variabili indipendenti. È possibile allora considerare, in luogo delle trasformazioni (*), una classe di trasformazioni più ampia, della forma

$$\boxed{Q_i = Q_i(p, q, t) \quad , \quad P_i = P_i(p, q, t)} \qquad (**)$$

La possibilità di allargare la classe delle trasformazioni ammissibili rappresenta uno dei vantaggi sostanziali della formulazione hamiltoniana della meccanica.
In generale, tuttavia, trasformazioni della forma (**) non conducono ad equazioni di Hamilton nella forma canonica, ossia

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H'}{\partial P_i} \quad , \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H'}{\partial Q_i}$$

con una nuova H'.
Le classe di trasformazioni (**) per le quali ciò invece accade sono dette <u>trasformazioni canoniche</u>. Stabiliamo le condizioni per le quali le trasformazioni (**) risultano essere trasformazioni canoniche.
Poiché $L = \sum_i p_i \dot{q}_i - H$, le equazioni di Hamilton possano essere derivate dal principio di minima azione scritto nella forma:

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} \left[\sum_i p_i \dot{q}_i - H \right] dt = \delta \int \left[\sum_i p_i dq_i - H dt \right] = 0 \qquad (***)$$

Considerando le variazioni $p_i \to p_i + \delta p_i$, $q_i \to q_i + \delta q_i$ si ha infatti

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left[\delta p_i \dot{q}_i + p_i \delta \dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i \right] dt =$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left[\delta p_i \dot{q}_i - \dot{p}_i \delta q_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i \right] dt + \sum_i p_i \delta q_i \Big|_1$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left[\left(\dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \delta p_i - \left(\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \delta q_i \right] dt = 0$$

da cui

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Se le nuove variabili P_i e Q_i sono definite da trasformazioni canoniche, ossia soddisfano le equazioni di Hamilton, allora devono soddisfare anche un principio di minimizzazione della forma

$$\delta \int \left[\sum_i P_i dQ_i - H' dt \right] = 0 \qquad (****)$$

Le eq. (***) e (****) possono risultare simultaneamente soddisfatte solo se le espressioni integrande differiscono al più per il differenziale totale di una funzione F degli impulsi, delle coordinate e del tempo. In tal caso la differenza tra i due integrali, ossia la differenza dei valori della funzione F nei limiti di integrazione, sarà una costante ininfluente ai fini della variazione. Si ha pertanto:

$$\sum_i p_i dq_i - H dt = \sum_i P_i dQ_i - H' dt + dF$$

Ogni trasformazione canonica è caratterizzata da una sua funzione F, detta funzione generatrice della trasformazione.
Riscrivendo la precedente equazione nella forma

$$dF = \sum_i p_i dq_i - \sum_i P_i dQ_i + (H' - H) dt \qquad (\star)$$

vediamo che

$$p_i = \frac{\partial F}{\partial q_i} \;,\quad P_i = -\frac{\partial F}{\partial Q_i} \;,\quad H' = H + \frac{\partial F}{\partial t} \qquad (\circ)$$

dove si è posto che la funzione generatrice è data come funzione delle vecchie e delle nuove coordinate e del tempo:

$$F = F(q_i, Q_i, t)$$

Può essere utile esprimere la funzione generatrice non in termini delle variabili q e Q ma in termini delle coordinate q e dei nuovi impulsi P. Questo si ottiene effettuando una trasformata di Legendre nella $(\star)$:

$$d\overbrace{\left(F + \sum_i P_i Q_i\right)}^{\Phi} = \sum_i p_i dq_i + \sum_i Q_i dP_i + (H' - H) dt$$

Indicando con Φ la funzione $F + \sum_i P_i Q_i$ si ha in questo caso:

$$d(P_i Q_i) = Q_i dP_i + P_i dQ_i = \sum Q_i dP_i$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial q_i} = p_i \quad , \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = Q_i \quad , \quad \frac{\partial \Phi}{\partial t} = H' - H \qquad (oo)$$

con

$$\Phi = \Phi(q, P, t)$$

Analogamente si possono definire funzioni generatrici dipendenti dalle variabili (p, Q) o (p, P).
Osserviamo che se la funzione generatrice non dipende esplicitamente dal tempo,

$$\frac{\partial F}{\partial t} = 0 \Rightarrow H' = H$$

ossia la nuova Hamiltoniana H' si ottiene semplicemente da H sostituendo le vecchie variabili p e q in termini delle nuove variabili P e Q.

Come esempio particolare di <u>trasformazione canonica</u> consideriamo il caso in cui la funzione generatrice è:

$$F(q, Q) = \sum_i q_i Q_i$$

Si ha allora

$$p_i = \frac{\partial F}{\partial q_i} = Q_i \quad , \quad P_i = -\frac{\partial F}{\partial q_i} = -q_i$$

La trasformazione

$$Q_i = p_i \quad , \quad P_i = -q_i$$

è dunque una trasformazione canonica, che corrisponde essenzialmente al mettere tra loro il ruolo delle

• TRASFORMAZIONI INFINITESIME E CORRISPONDENTI GENERATORI

(Goldstein, 8.6 "Meccanica Classica" Ed. Zanichelli)

• Un caso particolarmente importante di trasformazioni canoniche è quello delle trasformazioni infinitesime (di contatto), in cui cioè le nuove coordinate differiscono dalle vecchie solo per quantità infinitesime:

$$\begin{aligned} Q_i &= q_i + \delta q_i \\ P_i &= p_i + \delta p_i \end{aligned} \qquad (\diamond)$$

• E' evidente che in questo caso la funzione generatrice differirà solo per una quantità infinitesima dalla funzione corrispondente alla trasformazione identità. E' semplice verificare, allora, che la funzione generatrice si può scrivere in generale nella forma:

$$\Phi(q, P, t) = \sum_i q_i P_i + \varepsilon G(q, P) \qquad (\diamond\diamond)$$

dove ε è un certo parametro infinitesimo della trasformazione. Utilizzando la eq.($\diamond\diamond$) si ottiene infatti

$$\begin{cases} p_i = \dfrac{\partial \Phi}{\partial q_i} = P_i + \varepsilon \dfrac{\partial G}{\partial q_i} \\ Q_i = \dfrac{\partial \Phi}{\partial P_i} = q_i + \varepsilon \dfrac{\partial G}{\partial P_i} \end{cases}$$

$\dfrac{\partial \Phi}{\partial q_i} = p_i$

$p_i = P_i + \varepsilon \dfrac{\partial G}{\partial q_i}$

dunque $\boxed{\delta p_i = \varepsilon \dfrac{\partial G}{\partial q_i}}$

Nel limite $\varepsilon \to 0$ la funzione [illegible] $(\diamond\diamond)$ si riduce alla funzione generatrice della trasformazione identità, e per ε infinitesima ma diverso da zero la funzione $(\diamond\diamond)$ genera una trasformazione infinitesima della forma $(\diamond)$ con

$$\boxed{\delta q_i = \varepsilon \frac{\partial G}{\partial p_i}}, \qquad \boxed{\delta p_i = -\varepsilon \frac{\partial G}{\partial q_i}} \qquad (\diamond\diamond\diamond)$$

- Quantunque il termine «funzione generatrice» sia strettamente riservato alla quantità Φ, è però di uso comune indicare con questo nome anche la [illegible] funzione G.
- Consideriamo ora alcuni esempi importanti di trasformazioni infinitesime. Un esempio sono le <u>traslazioni spaziali</u> lungo una direzione, definite dalle trasformazioni

$$\boxed{\begin{cases} \delta q_i = \varepsilon, \quad \delta q_j = 0 \text{ per } j \neq i \\ \delta p_i = 0 \end{cases}}$$

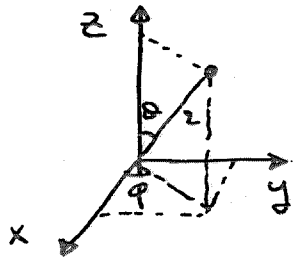
dove ε rappresenta dunque lo spostamento infinitesimo di q_i. Dalle eq $(\diamond\diamond\diamond)$ è evidente che la funzione generatrice che produce questa trasformazione

$$\boxed{G = p_i}$$

IMPORTANTE: IL MOMENTO CONIUGATO p_i è IL GENERATORE delle TRASLAZIONI SPAZIALI;

Dunque: il momento p_i, coniugato alla variabile q_i è il generatore delle traslazioni spaziali nella direzione di q_i.

- Consideriamo come altro esempio di trasformazione infinitesima, una rotazione infinitesima di un angolo $d\varphi$ attorno all'asse z. Introducendo un sistema di coordinate polari, per ciascuna particella del sistema



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

possiamo scrivere la trasformazione nella forma:

$$x_i' - x_i = \delta x_i = x_i - y_i d\varphi - x_i = -\varepsilon y_i$$

$$x' = r\sin\theta\cos(\varphi+d\varphi) \simeq x - r\sin\theta\sin\varphi\, d\varphi = x - y\,d\varphi$$

$$y' = r\sin\theta\sin(\varphi+d\varphi) \simeq y + r\sin\theta\cos\varphi\, d\varphi = y + x\,d\varphi$$

$$z' = r\cos\theta = z$$

la variazione infinitesima delle coordinate e dei momenti è allora

$$\boxed{\delta x_i = -\varepsilon y_i\,, \quad \delta y_i = +\varepsilon x_i\,, \quad \delta z_i = 0}$$

$$\boxed{\delta p_{xi} = -\varepsilon p_{yi} = \delta p_{yi} = +\varepsilon p_{xi}\,, \quad \delta p_{zi} = 0}$$

avendo uguagliato ad ε l'angolo infinitesimo di rotazione e considerato che i momenti si trasformano rispetto alle rotazioni, nello stesso modo delle componenti di posizione ($p_x' = m\dot{x}' = m\dot{x} - m\dot{y}\,d\varphi = \dots$).

La funzione generatrice di queste trasformazioni è

$$G = \sum_i (x_i p_{yi} - y_i p_{xi}) = L_z$$

dove L_z è la componente lungo z del momento angolare totale. È immediato verificare l'espressione di G per sostituzione diretta nella eq. (***). Così, il momento angolare lungo un determinato asse è il generatore delle rotazioni spaziali attorno a quell'asse.

- Come ultimo esempio, consideriamo le traslazioni temporali infinitesime, ossia le trasformazioni che cambiano i valori delle coordinate e dei momenti al tempo t nei valori che coordinate e momenti assumono al tempo t+dt. La forma di queste trasformazioni è definita dagli incrementi:

$$\delta q_i = q_i(t+dt) - q_i(t) = \dot{q}_i dt = \frac{\partial H}{\partial p_i} dt$$
$$\delta p_i = p_i(t+dt) - p_i(t) = \dot{p}_i dt = -\frac{\partial H}{\partial q_i} dt$$

Per confronto con la eq. (***), ponendo $\varepsilon = dt$, vediamo che

$$G = H(p,q)$$

ossia il generatore delle traslazioni temporali è l'hamiltoniana del sistema

- Stabiliamo ora un'importante connessione tra simmetrie e leggi di conservazione. Calcoliamo come varia una generica funzione $u(p,q)$ dei momenti e delle coordinate a seguito di una trasformazione infinitesima generata dalla funzione G. Utilizzando le eq. (000) e ricordando la definizione di parentesi di Poisson, troviamo:

$$\delta u = u(p+\delta p, q+\delta q) - u(p,q) =$$

$$= \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial p_i} \delta p_i + \frac{\partial u}{\partial q_i} \delta q_i \right) =$$

$$= \varepsilon \sum_i \left(-\frac{\partial u}{\partial p_i}\frac{\partial G}{\partial q_i} + \frac{\partial u}{\partial q_i}\frac{\partial G}{\partial p_i} \right) = -\varepsilon \{u, G\}$$

Scegliendo in particolare come funzione u l'hamiltoniana del sistema, e ricordando la relazione tra la parentesi di Poisson di una determinata funzione con l'hamiltoniana e la derivata totale rispetto al tempo di detta funzione, otteniamo:

$$\boxed{\delta H = -\varepsilon \{H, G\} = -\varepsilon \frac{dG}{dt}}$$

Risulta cioè che se un sistema fisico è simmetrico rispetto ad una determinata trasformazione, ossia se l'Hamiltoniana del sistema non cambia per effetto di tale trasformazione ($\delta H = 0$), allora il generatore di questa trasformazione è una quantità conservata

$$\boxed{\frac{dG}{dt} = 0}$$

- Riassumiamo quindi in una schema le trasformazioni infinitesime considerate e i corrispondenti generatori, ossia le quantità conservate in presenza di simmetria

TRASFORMAZIONE	GENERATORE
Traslazioni Spaziali	Impulso
Rotazioni Spaziali	Momento angolare
Traslazioni temporali	Hamiltoniana / Energia

ALL'INVARIANZA di UNA DATA TRASFORMAZIONE SEGUE LA CONSERVAZIONE del GENERATORE ad ESSA ASSOCIATO;

TRASLAZIONI E IMPULSO (S.1.6, LL15)

- La stretta connessione esistente in meccanica classica tra impulso e traslazioni spaziali vale anche nella meccanica quantistica.
- In meccanica quantistica, così come in meccanica classica, per un sistema che è invariante rispetto a traslazioni lungo un determinato asse, si conserva la componente dell'impulso parallela al dato asse. Inoltre anche in meccanica quantistica è possibile affermare che l'impulso è il generatore delle traslazioni spaziali.
- Per introdurre il concetto di traslazione spaziale in meccanica quantistica, consideriamo un sistema che sia ben localizzato nell'intorno di un punto $\vec{x}'$ dello spazio, e sia rappresentato pertanto dal vettore di stato $|\vec{x}'\rangle$. Consideriamo poi una trasformazione che cambia questo stato in un altro stato ben localizzato, questa volta attorno al punto $\vec{x}'+d\vec{x}'$. Tutti gli altri parametri da cui dipende lo stato del sistema restano immutati nella trasformazione. L'operatore che realizza questa trasformazione è detto operatore di traslazione infinitesima di $d\vec{x}'$ e lo indicheremo con $T(d\vec{x}')$. La sua azione sullo stato $|\vec{x}'\rangle$ è pertanto definita da:

$$T(d\vec{x}')\,|\vec{x}'\rangle = |\vec{x}'+d\vec{x}'\rangle$$

- Questa equazione definisce l'azione dell'operatore $T(d\vec{x}')$ su uno stato arbitrario $|\alpha\rangle$, giacché questo può essere sempre sviluppato in serie di autostati dell'operatore di posizione:

$$T(d\vec{x}')\,|\alpha\rangle = T(d\vec{x}') \int d^3x' \,|\vec{x}'\rangle\langle\vec{x}'|\alpha\rangle =$$

$$= \int d^3x' \,|\vec{x}'+d\vec{x}'\rangle\langle\vec{x}'|\alpha\rangle$$

ossia

$$T(d\vec{x}')\,|\alpha\rangle = \int d^3x' \,|\vec{x}'\rangle\langle\vec{x}'-d\vec{x}'|\alpha\rangle$$

Vediamo allora che la f.d.o. corrispondente allo stato traslato di $|\alpha\rangle$ si ottiene a partire dalla f.d.o dello stato $|\alpha\rangle$ mediante la sostituzione $\vec{x}' \to \vec{x}' - d\vec{x}'$.

- Sia il vettore di stato $|\alpha\rangle$ che il vettore di stato $T(d\vec{x}')|\alpha\rangle$ devono essere normalizzati, ossia

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\alpha|T(d\vec{x}')^{\dagger}\,T(d\vec{x}')|\alpha\rangle$$

In altri termini l'operatore di traslazione deve essere unitario:

$$T^{\dagger}(d\vec{x}')\,T(d\vec{x}') = 1$$

- È evidente che la condizione di unitarietà deve essere soddisfatta non solo dall'operatore di traslazione infinitesima ma anche dall'operatore di traslazione finita, così come, più in generale, da qualunque operatore che effettua trasformazioni tra vettori di stato.

- Nel limite di $d\vec{x}' \to 0$ l'operatore $T(d\vec{x}')$ deve ridursi ovviamente all'operatore identità. Inoltre, l'effetto combinato di due traslazioni successive di $d\vec{x}'$ e $d\vec{x}''$ rispettivamente, deve essere equivalente ad una traslazione del vettore $d\vec{x}' + d\vec{x}''$:

$$\boxed{T(d\vec{x}')\,T(d\vec{x}'') = T(d\vec{x}' + d\vec{x}'')}$$

- Queste considerazioni ci consentono di scrivere, al prim<u>o ordine in $d\vec{x}'$</u>:

$$\boxed{T(d\vec{x}') = 1 - i\vec{K}\cdot d\vec{x}'} \qquad (\Delta)$$

dove $\vec{K}$ è un operatore di componenti K_x, K_y e K_z.

- Il fattore i, introdotto nell'eq. (Δ), comporta che <u>l'operatore $\vec{K}$ è hermitiano</u>. Dalla condizione di unitarietà di T segue infatti

$$T^+(d\vec{x}')\,T(d\vec{x}') = (1 + i\vec{K}^+\cdot d\vec{x}')(1 - i\vec{K}\cdot d\vec{x}') =$$

$$= 1 - i(\vec{K} - \vec{K}^+)\cdot d\vec{x} + O(d\vec{x}'^2)$$

da cui

$$\boxed{\vec{k} = \vec{\kappa}^{+}}$$

- L'operatore $\vec{k}$, così come definito dall'eq. (Δ), è detto in meccanica quantistica il <u>generatore delle traslazioni</u>.

- Il significato fisico di $\vec{k}$ può essere derivato dalla meccanica classica. Una traslazione infinitesima in meccanica classica può essere considerata come una trasformazione canonica

$$\vec{X} = \vec{x} + \underbrace{d\vec{x}}_{\varepsilon}, \qquad \vec{P} = \vec{p} \quad \left\{ \text{conserva l'impulso;} \right.$$

ottenibile dalla funzione generatrice

FUNZIONE GENERATRICE DELLA TRASF IDENTITÀ

$$\Phi = \vec{x}\cdot\vec{P} + \underbrace{\vec{p}\cdot d\vec{x}}_{G\varepsilon} \qquad (\Delta\Delta)$$

Poiché $\vec{x}\cdot\vec{P}$ è la funzione generatrice della trasformazione identità, riconosciamo che l'eq. (ΔΔ) ha una stretta somiglianza con l'operatore di traslazione infinitesima definito dall'eq. (Δ). Siamo quindi indotti a formulare l'ipotesi che l'operatore $\vec{k}$ coincida, a meno di un fattore costante, con l'operatore impulso. La costante di proporzionalità deve avere le dimensioni dell'inverso di un'azione e risulta essere uguale alla costante di Planck $\hbar^{-1}$. Dunque:

$$\boxed{\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}}$$

- Con questa identificazione l'operatore di traslazione infinitesima si scrive

$$T(d\vec{x}') = 1 - \frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot d\vec{x}' \qquad (\Delta\Delta\Delta)$$

- Il valore numerico della costante universale $\hbar$, che dipende per altro dal sistema di unità di misura adottato, non può essere determinato sulla base di principi primi nella teoria quantistica ma può essere solo misurato negli esperimenti.

- E' semplice derivare, a partire dall'espressione ($\Delta\Delta\Delta$) dell'operatore di traslazione infinitesima, la forma esplicita dell'operatore che effettua traslazioni di una quantità finita. Consideriamo ad esempio una traslazione finita di una quantità $\Delta x'$ nella direzione dell'asse x. Questa traslazione può essere considerata come il prodotto di N traslazioni infinitesime, di una quantità $\Delta x'/N$, nella direzione dell'asse x, nel limite $N \to \infty$. Troviamo allora:

$$T(\Delta x'\hat{x}) = \lim_{N\to\infty}\left(T\left(\frac{\Delta x'}{N}\hat{x}\right)\right)^N = \lim_{N\to\infty}\left(1 - \frac{i p_x \Delta x'}{\hbar N}\right)^N =$$

$$= \lim_{N\to\infty} \exp\left[N \log\left(1 - \frac{i p_x \Delta x'}{\hbar N}\right)\right] = \exp\left[-i\frac{p_x \Delta x'}{\hbar}\right]$$

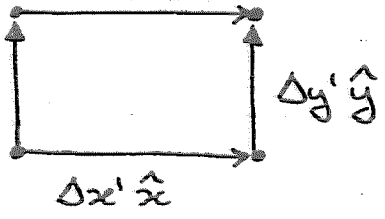
ossia

$$T(\Delta x'\hat{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar}p_x \Delta x'}$$

- LE REGOLE DI COMMUTAZIONE CANONICHE E LA RELAZIONE DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG (S16, 4.16)

- Poniamoci in primo luogo il problema di derivare le regole di commutazione tra le diverse componenti dell'operatore impulso

- Una proprietà fondamentale delle traslazioni è che traslazioni successive in direzioni diverse commutano. Così, ad esempio, l'effetto combinato di una traslazione di $\Delta x'$ lungo l'asse x ed una traslazione di $\Delta y'$ lungo l'asse y è lo stesso di quello ottenuto da una traslazione di $\Delta y'$ lungo l'asse y seguita da una traslazione di $\Delta x'$ lungo l'asse x:



Matematicamente questa circostanza si esprime come:

$$T(\Delta y' \hat{y})\, T(\Delta x' \hat{x}) = T(\Delta x' \hat{x})\, T(\Delta y' \hat{y})$$

(SONO OPERATORI)

o, equivalentemente

$$\boxed{[T(\Delta x' \hat{x}), T(\Delta y' \hat{y})] = 0}$$

- Espresso in termini dell'operatore quantità di moto, il commutatore delle due traslazioni si scrive:

$$0 = [T(\Delta x'\hat{x}), T(\Delta y'\hat{y})] =$$

$$= \left[\left(1 - \frac{i p_x \Delta x'}{\hbar} - \frac{p_x^2 \Delta x'^2}{2\hbar^2} + \dots\right), \left(1 - \frac{i p_y \Delta y'}{\hbar} - \frac{p_y^2 \Delta y'^2}{2\hbar^2} + \dots\right)\right] =$$

$$= -\frac{1}{\hbar^2}[p_x, p_y]\Delta x' \Delta y' + \dots$$

Ma per l'arbitrarietà degli spostamenti $\Delta x'$ e $\Delta y'$ questa condizione conduce a

$$[p_x, p_y] = 0$$

o, più in generale

$$\boxed{[p_i, p_j] = 0}$$

Questo significa che tutte e tre le componenti dell'impulso di una particella possono avere simultaneamente valori determinati

- Stabiliamo ora le regole di commutazione tra gli operatori impulso e gli operatori coordinate. A tale scopo deriviamo dapprima la regola di commutazione tra l'operatore di posizione e l'operatore di traslazione infinitesima. Applicando ad un generico autoket

della posizione separatamente l'operatore $\hat{x}\,T(d\vec{x}')$ o l'operatore $T(d\vec{x}')\,\hat{x}$ otteniamo:

$$\hat{x}\,T(d\vec{x}')\,|\vec{x}'\rangle = \hat{x}\,|\vec{x}'+d\vec{x}'\rangle = \underbrace{(\vec{x}'+d\vec{x}')}_{\text{Autovalore}}\,|\vec{x}'+d\vec{x}'\rangle$$

$$T(d\vec{x}')\,\hat{x}\,|\vec{x}'\rangle = \vec{x}'\,T(d\vec{x}')\,|\vec{x}'\rangle = \vec{x}'\,|\vec{x}'+d\vec{x}'\rangle$$

Un Autovalore

da cui, sottraendo membro a membro

$$[\hat{x}, T(d\vec{x}')]\,|\vec{x}'\rangle = d\vec{x}'\,|\vec{x}'\rangle$$

Ma poiché uno stato arbitrario $|\alpha\rangle$ può essere sempre espresso come combinazione lineare di autostati della posizione, la precedente equazione vale per uno stato arbitrario e può dunque essere considerata un'identità operatoriale:

$$\boxed{[\hat{x}, T(d\vec{x}')] = d\vec{x}'}$$

In termini dell'operatore impulso, il commutatore si scrive:

$$[\hat{x}, 1 - \tfrac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot d\vec{x}'] = -\tfrac{i}{\hbar}\left(\hat{x}\,\vec{p}\cdot d\vec{x}' - \vec{p}\cdot d\vec{x}'\,\hat{x}\right) = d\vec{x}'$$

Consideriamo allora la componente i-esima di questa equazione e consideriamo uno spostamento $d\vec{x}'$ nella direzione dell'asse j. Troviamo in tal modo:

$$-\tfrac{i}{\hbar}\,(x_i p_j - p_j x_i) = \delta_{ij}$$

ossia

$$[x_i, p_j] = i\hbar\,\delta_{ij}$$

Questa equazione dimostra che la coordinata e la componente dell'impulso di una particella non possono essere misurate simultaneamente lungo uno stesso asse. In particolare, allora, la particella non può trovarsi in un punto determinato dello spazio e, al tempo stesso, avere una quantità di moto determinata. D'altra parte, le precedenti relazioni di commutazione dimostrano che la coordinata della particella lungo uno degli assi può avere un valore determinato simultaneamente con le componenti dell'impulso secondo gli altri due assi.

- La relazione di indeterminazione generale

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

derivata precedentemente per una coppia qualunque di operatori hermitiani A e B, può essere applicata qui al caso ad esempio degli operatori x e p_x per ottenere

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

dove si è posto $\Delta x \equiv \sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}$ e $\Delta p_x \equiv \sqrt{\langle(\Delta p_x)^2\rangle}$. La precedente equazione costituisce la famosa relazione di indeterminazione di Heisenberg,

derivata da Heisenberg nel 1927.

- L'insieme delle regole di commutazione

$$[x_i, x_j] = 0 \qquad [p_i, p_j] = 0 \qquad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

vengono dette relazioni di commutazione canoniche e costituiscono uno dei fondamenti della meccanica quantistica.

- È evidente la somiglianza di queste relazioni con le relazioni

$$\{x_i, x_j\} = 0 \qquad \{p_i, p_j\} = 0 \qquad \{x_i, p_i\} = \delta_{ij}$$

valide per le parentesi di Poisson nella meccanica classica. Fu Dirac ad osservare per primo questa circostanza. Egli postulò allora che le varie relazioni di commutazione della meccanica quantistica possano essere ottenute dalle corrispondenti relazioni classiche semplicemente sostituendo alle parentesi di Poisson i commutatori nel modo seguente:

$$\{\,,\,\}_{\text{classica}} \longrightarrow \frac{i}{\hbar}[\,,\,]$$

Questa ipotesi è consistente con il fatto che quando si passa al limite classico, l'operatore $i[\,,\,]$ in

più approssimazione diventa zero.

- È evidente tuttavia che l'assunzione di Dirac non consente comunque di stabilire, sulla base del limite classico, le regole di commutazione per quelle quantità, quali lo spin, che non hanno analogo classico.

L'OPERATORE IMPULSO NELLA RAPPRESENTAZIONE DELLE COORDINATE. AUTOFUNZIONI DELL'IMPULSO

(S 1.7, LL 15)

- Consideriamo ora come si esprime l'operatore impulso nella rappresentazione delle coordinate.

- A tale scopo esaminiamo nuovamente l'azione dell'operatore di traslazione infinitesima su un generico vettore di stato $|\alpha\rangle$. Riferendoci per semplicità al caso di una singola dimensione spaziale ed indicando per convenienza con $\Delta x'$ lo spostamento infinitesimo, abbiamo:

$$T(\Delta x')|\alpha\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} p \Delta x'\right)|\alpha\rangle =$$

$$= \int dx' \, T(\Delta x')\,|x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle = \int dx' \,|x' + \Delta x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle =$$

$$= \int dx' \,|x'\rangle\langle x' - \Delta x'|\alpha\rangle =$$

$$= \int dx' \,|x'\rangle \left(\langle x'|\alpha\rangle - \Delta x' \frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|\alpha\rangle\right)$$

Questo implica evidentemente

$$p|\alpha\rangle = \int dx' |x'\rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|\alpha\rangle\right) \qquad (\bullet)$$

o anche

$$\langle x'|p|\alpha\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|\alpha\rangle \qquad (\bullet\bullet)$$

- Dall'eq. $(\bullet)$ possiamo derivare un'espressione esplicita per gli elementi di matrice $\langle\beta|p|\alpha\rangle$ in termini della f.d.o. degli stati $|\beta\rangle$ ed $|\alpha\rangle$:

$$\langle\beta|p|\alpha\rangle = \int dx' \langle\beta|x'\rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\right) \langle x'|\alpha\rangle =$$

$$= \int dx' \psi_\beta^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\right) \psi_\alpha(x') \qquad (\bullet\bullet\bullet)$$

- Frequentemente si usa indicare un operatore con la sua rappresentazione nella base delle coordinate. Nel caso dell'operatore impulso questa identificazione conduce alla

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \qquad (\circ)$$

o, nel caso generale di tre dimensioni

$$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

Questa identificazione va intesa esattamente nel senso indicato dall'equazione (...).

- Introduciamo ora gli <u>autostati dell'operatore impulso</u>, ossia gli stati <u>per i quali l'impulso della particella ha un valore determinato</u>. Continuando per semplicità a considerare il caso di una dimensione, questi stati <u>soddisfano l'equazione</u>

$$p|p'\rangle = p'|p'\rangle \qquad (\circ\circ)$$

AUTOFUNZIONI: funzioni d'onda corrispondenti agli Autostati dell'IMPULSO;

- Le funzioni d'onda <u>corrispondenti agli autostati dell'impulso</u>, ossia le ampiezze $\langle x'|p'\rangle$, saranno dette <u>autofunzioni dell'operatore impulso</u>. L'espressione esplicita per queste autofunzioni può essere ottenuta considerando l'eq. (••) nel caso in cui $|x\rangle$ sia un autostato dell'impulso:

TOV ALORE

$$\frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|p'\rangle = \langle x'|p|p'\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|p'\rangle$$

ossia

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|p'\rangle = p'\langle x'|p'\rangle \qquad (\circ\circ\circ)$$

- Vediamo allora che, in generale, l'autostato di un

operatore e la corrispondente autofunzione soddisfano la stessa equazione purché si intenda, nel secondo caso, identificare l'operatore con la sua espressione nella rappresentazione delle coordinate, come in eq. (o).

- La soluzione dell'equazione differenziale (ooo) per le autofunzioni dell'impulso è

$$\psi_{p'}(x') \equiv \langle x'|p'\rangle = N e^{\frac{i}{\hbar}p'x'} \qquad (\square)$$

dove N è una costante di normalizzazione da determinare. Il significato fisico di questo risultato è evidente: la probabilità che una particella che possiede un impulso determinato si trovi in una regione dello spazio compresa tra x ed x+dx è una costante indipendente da x:

$$P(x, x+dx) = |\psi_{p'}(x)|^2 dx = |N|^2 dx$$

In altri termini, in accordo con il principio di indeterminazione, una particella con impulso determinato ha un'indeterminazione totale sulla propria posizione nello spazio.

- L'equazione (□) fornisce anche la corretta interpretazione della relazione di de Broglie: una particella di

impulso p è descritta da una f.d.o. che è un'onda piana la cui lunghezza d'onda λ è legata all'impulso p dalla relazione

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}$$

• Per determinare la costante di normalizzazione delle autofunzioni dell'operatore impulso consideriamo l'identità:

$$\langle x'|x''\rangle = \int dp' \langle x'|p'\rangle\langle p'|x''\rangle$$

che segue dalla relazione di completezza per gli autostati dell'impulso. Il primo membro di questa equazione è $\delta(x'-x'')$. Il secondo membro può essere calcolato utilizzando l'espressione esplicita delle autofunzioni $\langle x'|p'\rangle$ e l'espressione integrale della funzione δ:

$$\delta(a) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{iax}$$

Si ottiene allora:

$$\delta(x'-x'') = |N|^2 \int dp' \, e^{\frac{i}{\hbar}p'(x'-x'')} = 2\pi\hbar\,|N|^2\,\delta(x'-x'')$$

Scegliendo per convenzione N reale e positivo si ottiene allora

$$\psi_{p'}(x') = \langle x'|p'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{\frac{i}{\hbar}p'x'}$$

FUNZIONI D'ONDA NELLA RAPPRESENTAZIONE DEGLI IMPULSI (S1.7, 45)

- Consideriamo lo sviluppo di un generico vettore di stato $|\alpha\rangle$ in autostati dell'operatore impulso:

$$|\alpha\rangle = \int dp' |p'\rangle\langle p'|\alpha\rangle$$

SVILUPPO IN AUTOSTATI dell'OPERATORE IMPULSO;

I coefficienti di questo sviluppo, ossia la funzione

$$\phi_\alpha(p') = \langle p'|\alpha\rangle$$

determinano dunque completamente lo stato $|\alpha\rangle$; la funzione $\phi_\alpha(p')$ è detta funzione d'onda nella rappresentazione degli impulsi, così come la funzione

$$\psi_\alpha(x') = \langle x'|\alpha\rangle$$

è la funzione d'onda nella rappresentazione delle coordinate.

- Come $|\psi_\alpha(x')|^2 dx'$ definisce la probabilità per il sistema di avere la coordinata nell'intervallo dato dx', così pure $|\phi_\alpha(p')|^2 dp'$ definisce la probabilità che i valori dell'impulso appartengano all'intervallo dato dp':

$$P(p', p'+dp') = |\langle p'|\alpha\rangle|^2 dp' = |\phi_\alpha(p')|^2 dp'$$

- Questa probabilità è normalizzata correttamente. Infatti, se lo stato $|\alpha\rangle$ è normalizzato, allora

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \int dp' \langle\alpha|p'\rangle\langle p'|\alpha\rangle = \int dp' |\langle p'|\alpha\rangle|^2 =$$
$$= \int dp' |\phi_\alpha(p')|^2 = 1$$

- E' semplice derivare la trasformazione che lega la f.d.o. nella rappresentazione degli impulsi alla f.d.o. nella rappresentazione delle coordinate. Si ha

$$\langle x'|\alpha\rangle = \int dp' \langle x'|p'\rangle\langle p'|\alpha\rangle =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp' \, e^{\frac{i}{\hbar} p'\cdot x'} \langle p'|\alpha\rangle$$

o, equivalentemente:

$$\psi_\alpha(x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp' \, e^{\frac{i}{\hbar} p'\cdot x'} \phi_\alpha(p')$$

- In modo analogo si deriva la trasformazione inversa:

$$\phi_\alpha(p') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx' \, e^{-\frac{i}{\hbar} p'\cdot x'} \psi_\alpha(x')$$

Queste equazioni corrispondono matematicamente alla trasformata e antitrasformata di Fourier.

PACCHETTI D'ONDA GAUSSIANI (S 1.7)

- Una particella che si propaga con impulso p definito è descritta, nella meccanica quantistica, da una f.d.o.:

$$\psi_p(x') = \langle x'|p'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}p'\cdot x'}$$

che ha la forma di un'onda piana. La probabilità di osservare la particella in una determinata posizione è la stessa per qualunque punto dello spazio.

- In una situazione fisica reale, tuttavia, una particella risulta sempre essere più o meno localizzata nello spazio. Questo comporta che anche il suo impulso non è perfettamente determinato, o, equivalentemente, che lo stato della particella è una sovrapposizione di stati con impulso definito. Le f.d.o. che descrivono tali stati vengono anche dette _pacchetti d'onde_

- Un esempio particolarmente importante di questo tipo è il _pacchetto d'onda gaussiano_, la cui f.d.o. nella rappresentazione delle coordinate è data da:

$$\psi_\alpha(x') = \langle x'|\alpha\rangle = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{\frac{i}{\hbar}p_0x' - \frac{x'^2}{4\sigma^2}}$$

- Per una particella che si trovi in questo stato,

La distribuzione di probabilità per la coordinata x è una gaussiana con valore aspettato nullo e varianza σ^2:

$$|\psi_\alpha(x')|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}}$$

- Possiamo calcolare esplicitamente i valori di aspettazione di $\hat{x}$ ed $\hat{x}^2$:

$$\langle x \rangle = \langle \alpha | \hat{x} | \alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \langle \alpha | \hat{x} | x' \rangle \langle x' | \alpha \rangle =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' x' \langle \alpha | x' \rangle \langle x' | \alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' x' |\psi_\alpha(x')|^2 = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' x'^2 |\psi_\alpha(x')|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' x'^2 e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}} =$$

$$= \frac{2\sigma^2}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} ds\, s^2 e^{-s^2}}_{\Gamma(3/2)} = \sigma^2$$

ossia

$$\langle x \rangle = 0 \quad , \quad \langle x^2 \rangle = \sigma^2$$

- Utilizzando l'espressione dell'operatore impulso nella rappresentazione delle coordinate possiamo calcolare anche i valori di aspettazione di p e p^2. Troviamo:

$$\langle \alpha | p | \alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \langle \alpha | x' \rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \langle x' | \alpha \rangle =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, \psi_\alpha^*(x') \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \psi_\alpha(x') =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, e^{-\frac{i}{\hbar} p_0 x' - \frac{x'^2}{4\sigma^2}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x' - \frac{x'^2}{4\sigma^2}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}} \left(p_0 + \frac{i\hbar}{2\sigma^2} x' \right) = p_0$$

e

$$\langle \alpha | p^2 | \alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, \psi_\alpha^*(x') \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right)^2 \psi_\alpha(x') =$$

[illegible]

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, e^{-\frac{i}{\hbar} p_0 x' - \frac{x'^2}{4\sigma^2}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \left(p_0 + \frac{i\hbar}{2\sigma^2} x' \right) \cdot$$

$$\cdot e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x' - \frac{x'^2}{4\sigma^2}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}} \left(\frac{\hbar^2}{2\sigma^2} + p_0^2 - \frac{\hbar^2}{4\sigma^4} x'^2 + \frac{i\hbar p_0}{\sigma^2} x' \right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\sigma^2} + p_0^2 - \frac{\hbar^2}{4\sigma^2} = p_0^2 + \frac{\hbar^2}{4\sigma^2}$$

ossia:

$$\boxed{\langle p \rangle = p_0 \quad , \quad \langle p^2 \rangle = p_0^2 + \frac{\hbar^2}{4\sigma^2}}$$

- Per una particella descritta da un pacchetto d'onde gaussiano, i valori della dispersioni della posizione e dell'impulso risultano:

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

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4\sigma^2}$$

- Possiamo allora verificare la relazione di indeterminazione di Heisenberg. In questo caso il prodotto delle indeterminazioni è dato da

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

(dove si è posto $\Delta x \equiv \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}$ e $\Delta p \equiv \sqrt{\langle (\Delta p)^2 \rangle}$) e non dipende da σ. Così per un pacchetto d'onde gaussiano abbiamo una relazione di uguaglianza, anziché la più generale relazione di disuguaglianza, ed il prodotto $\Delta x \Delta p$ assume il valore minimo possibile

- La funzione d'onda nella rappresentazione degli impulsi per un pacchetto d'onde gaussiano è

$$\phi_\alpha(p') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, e^{-\frac{i}{\hbar} p' x'} \psi_\alpha(x') =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, e^{-\frac{i}{\hbar}(p'-p_0)x' - \frac{x'^2}{4\sigma^2}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \, e^{-\left(\frac{x'}{2\sigma} + \frac{i}{\hbar}(p'-p_0)\sigma\right)^2 - \frac{(p'-p_0)^2}{\hbar^2}\sigma^2} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{16\sigma^4}{4\hbar^2 - 2\pi\sigma^2}\right)^{1/4} e^{-\frac{(p'-p_0)^2}{\hbar^2/\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \, e^{-s^2}$$

ossia

$$\boxed{\phi_\alpha(p') = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4} e^{-\frac{(p'-p_0)^2}{\hbar^2/\sigma^2}}}$$

Per un pacchetto d'onde gaussiano la funzione d'onda nella rappresentazione degli impulsi è pure una gaussiana. Il valore di aspettazione e la varianza di questa gaussiana sono p_0 e $\hbar^2/4\sigma^2$ rispettivamente.

- L'espressione ottenuta per la f.d.o. nella rappresentazione degli impulsi offre una via alternativa per calcolare i valori di aspettazione di p e p^2:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp' \, p' \, |\phi_\alpha(p')|^2 = p_0 \\ \langle p^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp' \, p'^2 \, |\phi_\alpha(p')|^2 = \hbar^2/4\sigma^2 \end{aligned}}$$

OPERATORE POSIZIONE NELLA RAPPRESENTAZIONE DEGLI IMPULSI

- Per derivare l'espressione dell'operatore posizione nella rappresentazione degli impulsi calcoliamo esplicitamente gli elementi di matrice $\langle p'|x|p''\rangle$ sia

$$\langle p'|x|p''\rangle = \int dx' \langle p'|x|x'\rangle\langle x'|p''\rangle =$$

$$= \int dx' \, x' \langle p'|x'\rangle\langle x'|p''\rangle =$$

$$= \int \frac{dx'}{2\pi\hbar} x' \, e^{-\frac{i}{\hbar}(p'-p'')x'} =$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\partial}{\partial p'} (i\hbar) \int dx' \, e^{-\frac{i}{\hbar}(p'-p'')x'} =$$

$$= i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p'-p'')$$

■ Dunque:

$$\boxed{\langle p'|x|p''\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p'-p'')}$$

- Siamo dunque in grado di esprimere, utilizzando la rappresentazione degli impulsi, l'elemento di matrice dell'operatore posizione tra due stati $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ arbitrari:

$$\langle \alpha | x | \beta \rangle = \int dp' dp'' \langle \alpha | p' \rangle \langle p' | x | p'' \rangle \langle p'' | \beta \rangle =$$

$$= \int dp' dp'' \langle \alpha | p' \rangle \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \right) \delta(p' - p'') \langle p'' | \beta \rangle \,.$$

ossia, effettuando l'integrale in dp'':

$$\boxed{\begin{aligned} \langle \alpha | x | \beta \rangle &= \int dp' \langle \alpha | p' \rangle \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \right) \langle p' | \beta \rangle = \\ &\equiv \int dp' \, \phi_\alpha(p')^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \right) \phi_\beta(p') \end{aligned}}$$

- Vediamo allora che per l'operatore posizione nella rappresentazione degli impulsi vale la relazione

$$\boxed{x = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}}$$

DINAMICA QUANTISTICA

- EVOLUZIONE TEMPORALE DEGLI STATI _ OPERATORE HAMILTONIANO ED EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

(Se.1, LL8)

- Nella meccanica quantistica il vettore di stato (o equivalentemente la funzione d'onda) determina in modo completo lo stato di un sistema fisico. Ciò significa che questo vettore, dato in un certo istante ne definisce anche il comportamento in tutti gli istanti successivi. Il problema che ci proponiamo qui di affrontare è lo studio dell'evoluzione dinamica dei vettori di stato.

- Consideriamo un sistema fisico descritto, ad un certo istante di tempo t_0, dal vettore di stato $|\alpha, t_0\rangle$. In generale lo stato del sistema evolverà nel tempo e sarà descritto, a ciascun istante di tempo successivo $t > t_0$, dal vettore $|\alpha, t\rangle$.

- Poichè il vettore di stato $|\alpha, t\rangle$ deve essere determinato univocamente dal vettore di stato al tempo iniziale $|\alpha, t_0\rangle$, possiamo definire una relazione tra i due vettori nella forma:

$$|\alpha, t\rangle = U(t, t_0)\,|\alpha, t_0\rangle$$

dove $U(t, t_0)$ è un operatore chiamato operatore di

Evoluzione temporale

- Per la conservazione della probabilità, il vettore di stato deve rimanere normalizzato ad uno a tutti gli istanti di tempo:

$$\langle \alpha, t | \alpha, t \rangle = \langle \alpha, t_0 | U^+(t, t_0)\, U(t, t_0) | \alpha, t_0 \rangle =$$

$$= \langle \alpha, t_0 | \alpha, t_0 \rangle = 1$$

Questo comporta pertanto che l'operatore di evoluzione temporale debba essere unitario:

$$\boxed{U^+(t, t_0)\, U(t, t_0) = 1}$$

- Evidentemente, nel limite $t \to t_0$ l'operatore di traslazione temporale deve ridursi all'operatore identità. Inoltre, l'evoluzione temporale da t_0 a t_1 seguita dall'evoluzione da t_1 a t_2 deve essere equivalente all'evoluzione dal tempo t_0 al tempo t_2 direttamente.

$$\boxed{U(t_2, t_1)\, U(t_1, t_0) = U(t_2, t_0)}$$

- Queste proprietà consentono di dedurre una semplice espressione per l'operatore di evoluzione temporale infinitesimo:

$U U = (1+i\Omega dt)(1-i\Omega dt) = 1 + (\Omega - \Omega)dt = 1$

$\Leftrightarrow \boxed{\Omega^\dagger = \Omega}$.

$$\boxed{U(t_0+dt, t_0) = 1 - i\Omega dt} \qquad (\circ)$$

dove, in virtù della condizione di unitarietà di U, l'operatore Ω è hermitiano:

$$\boxed{\Omega = \Omega^\dagger}$$

- Nella meccanica classica, una traslazione temporale infinitesima ▨ può essere considerata come una trasformazione canonica:

ANALOGO CON UNA TRASLAZIONE infinitesima in Meccanica Classica;

$$Q_i = q_i + \dot{q}_i dt \quad , \quad P_i = p_i + \dot{p}_i dt$$

ottenibile dalla funzione generatrice:

FUNZIONE GENERATRICE della funzione identità.

$$\Phi = \sum_i (q_i P_i) + H dt \qquad (\circ\circ)$$

Ricordando che $\sum_i q_i P_i$ è la funzione generatrice della trasformazione identità, dal confronto delle eq. $(\circ)$ e $(\circ\circ)$ siamo indotti a formulare l'ipotesi che l'operatore hermitiano Ω coincida, a meno di un fattore di proporzionalità, con l'operatore hamiltoniano del sistema. L'inverso della costante di proporzionalità ha le dimensioni di un'azione e risulta essere uguale alla costante di Planck $\hbar$. Dunque

$$\boxed{\Omega = \frac{H}{\hbar}}$$

e, con questa identificazione:

$$U(t_0+dt, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} H dt$$

- L'espressione derivata per l'operatore di evoluzione temporale infinitesima può essere convenientemente posta nella forma di un'equazione differenziale per l'operatore di evoluzione temporale finita, o, equivalentemente, per il vettore di stato del sistema. A tale scopo osserviamo che:

$$U(t+dt, t_0) - U(t, t_0) =$$

$$= U(t+dt, t)\, U(t, t_0) - U(t, t_0) =$$

$$= \left(1 - \frac{i}{\hbar} H dt\right) U(t, t_0) - U(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} H dt\, U(t, t_0)$$

Dividendo entrambi i membri di questa equazione per dt, e considerando il limite $dt \to 0$, si ottiene quindi

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H\, U(t, t_0) \qquad (0)$$

Questa equazione definisce completamente l'operatore di evoluzione temporale in termini dell'operatore hamiltoniano del sistema (con la condizione $U(t_0, t_0) = 1$)

- Ad un'analoga equazione per i vettori di stato

Si giunge applicando entrambi i membri della (c) al ket $|\alpha, t_0\rangle$:

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} U(t,t_0)\right) |\alpha, t_0\rangle = H U(t,t_0) |\alpha, t_0\rangle$$

Poichè $|\alpha, t_0\rangle$ non dipende dal tempo t, possiamo esprimere questa relazione in termini del vettore di stato al tempo t, $|\alpha, t\rangle = U(t,t_0)|\alpha, t_0\rangle$. Si ottiene così:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t\rangle = H |\alpha, t\rangle}$$

Questa equazione fondamentale della meccanica quantistica è detta <u>equazione di Schrödinger</u>. <u>Se si conosce la forma dell'operatore hamiltoniano, dall'equazione di Schrödinger consente di determinare i vettori di stato del sistema fisico dato.</u>

STATI STAZIONARI (§2.1, CC 10)

- <u>L'hamiltoniana di un sistema isolato, o di un sistema che si trova in un campo esterno costante e non variabile ma può contenere il tempo esplicitamente</u>. Ciò risulta dal fatto che tutti gli istanti di tempo sono equivalenti rispetto a tale sistema fisico.
- <u>Per tali sistemi, la soluzione dell'equazione di Schrödinger assume una forma particolarmente</u>

semplice. L'operatore di evoluzione temporale è infatti

$$U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}$$

ed i vettori di stato si scrivono nella forma

$$|\alpha,t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}|\alpha,t_0\rangle$$

Queste conclusioni possono essere verificate per sostituzione diretta nell'equazione di Schrödinger.

- Se l'hamiltoniano di un sistema fisico non dipende esplicitamente dal tempo, risulta possibile considerare, per tale sistema, gli stati in cui l'energia assume un valore determinato. Questi stati sono detti stati stazionari e corrispondono agli autostati dell'operatore hamiltoniano, soddisfano cioè l'equazione agli autovalori:

$$H|m\rangle = E_m|m\rangle$$

- Consideriamo l'equazione di Schrödinger per uno stato stazionario:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|m,t\rangle = H|m,t\rangle = E_m|m,t\rangle$$

Questa equazione può essere integrata direttamente rispetto al tempo, e dà

$$|M,t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_M t}\,|M,0\rangle \qquad (\square)$$

dove si è considerato, per semplicità, $t_0 = 0$. Allo stesso risultato si giunge ovviamente applicando l'operatore di evoluzione temporale allo stato $|M,0\rangle$:

$$|M,t\rangle = U(t,0)\,|M,0\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\,|M,0\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_M t}\,|M,0\rangle$$

- L'equazione (□) determina la dipendenza dal tempo dei vettori di stato corrispondenti agli stati stazionari. Essa indica, in particolare, che se il sistema si trova ad un determinato istante in un autostato dell'hamiltoniana, esso resta in tale autostato per tutti gli istanti seguenti. Equivalentemente, possiamo affermare che se, nello stato dato, l'energia ha un valore determinato, questo valore resta costante nel tempo. Questo risultato esprime in meccanica quantistica la legge di conservazione dell'energia per i sistemi isolati, o sistemi che si trovano in campi esterni non dipendenti dal tempo.

- Calcoliamo il valore di aspettazione di una generica osservabile A in uno stato stazionario, come funzione del tempo. Utilizzando l'eq. (□) troviamo:

$$\langle A \rangle_t = \langle m,t|A|m,t\rangle = \langle m,0| e^{\frac{i}{\hbar}E_m t} A\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t} |m,0\rangle$$

$$= \langle m,0|A|m,0\rangle = \langle A\rangle_0$$

Pertanto il valore di aspettazione di un'osservabile in un autostato dell'energia non cambia nel tempo. Per questo motivo tali stati vengono detti stati stazionari

- Un generico vettore di stato $|\alpha\rangle$ può essere sviluppato in autostati dell'energia. All'istante iniziale $t=0$ tale sviluppo ha la forma:

$$|\alpha, t=0\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|\alpha, t=0\rangle = \sum_m c_m(0)\,|m\rangle$$

- Questo sviluppo consente di derivare una semplice espressione per lo stato evoluto ad un tempo t successivo. A tale scopo è sufficiente applicare allo stato l'operatore di evoluzione temporale:

$$|\alpha, t\rangle = U(t,0)\,|\alpha, t=0\rangle = \sum_m c_m(0)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\,|m\rangle =$$

$$= \sum_m c_m(0)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}\,|m\rangle$$

In altre parole, il generico coefficiente dello sviluppo varia nel tempo come:

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

- I moduli quadri $|c_n(t)|^2$ dei coefficienti dello sviluppo rappresentano, come al solito, le probabilità dei diversi valori dell'energia del sistema. La precedente equazione mostra come tali probabilità restano costanti nel tempo.
- Il formalismo sin qui sviluppato si estende facilmente al caso in cui gli autovalori dell'energia formino uno spettro continuo.

- EQUAZIONE D'ONDA DI SCHRÖDINGER (§2.4, LL1)

- Esaminiamo l'evoluzione temporale dei vettori di stato nella rappresentazione delle coordinate. In altre parole studiamo il comportamento della funzione d'onda

$$\psi(\vec{x}', t) = \langle \vec{x}' | \alpha, t \rangle$$

come funzione del tempo.

- La forma specifica dell'equazione di Schrödinger a un sistema fisico è determinata dal suo hamiltoniano, che acquista perciò un'importanza fondamentale in tutto l'apparato della meccanica quantistica.

- In perfetta corrispondenza con l'espressione classica in meccanica quantistica l'hamiltoniano di una particella sottoposta ad un campo esterno è

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \qquad (*)$$

dove $V(\vec{x})$ è l'energia potenziale della particella nel campo esterno.

- L'equazione che determina l'evoluzione temporale della f.d.o. si ottiene moltiplicando a sinistra per il bra $\langle \vec{x}' |$ l'equazione di Schrödinger per i vettori di stato:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{x}' | \alpha, t \rangle = \langle \vec{x}' | H | \alpha, t \rangle$$

- Ricordando l'espressione dell'operatore impulso nella rappresentazione delle coordinate, possiamo scrivere il contributo dell'energia cinetica al secondo membro della precedente equazione nella forma $\vec{p} = -i\hbar\nabla$

$$\langle \vec{x}' | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \alpha, t \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 \langle \vec{x}' | \alpha, t \rangle$$

dove ∇'^2 è l'operatore di Laplace, o Laplaciano:

$$\nabla'^2 = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}$$

- Quanto al contributo dell'energia potenziale si ha semplicemente:

$$\langle \vec{x}' | V(\vec{x}) | \alpha, t \rangle = V(\vec{x}') \langle \vec{x}' | \alpha, t \rangle$$

dove $V(\vec{x}')$ non è più un operatore

- Raccogliendo i vari termini otteniamo l'equazione d'onda per una particella sottoposta ad un campo esterno:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 \psi + V(\vec{x}')\psi$$

con $\psi = \psi(\vec{x}', t)$. Questa è l'equazione nella forma derivata da Schrödinger nel 1926.

- Nella rappresentazione delle coordinate, l'equazione agli autovalori che determina gli stati stazionari si scrive

$$\langle \vec{x}' | H | n \rangle = E_n \langle \vec{x}' | n \rangle$$

- Indicando con

$$\psi_n(\vec{x}') = \langle \vec{x}' | n \rangle$$

le autofunzioni dell'operatore hamiltoniano corrispondenti agli autovalori E_n, ed assumendo per H l'espressione (■) otteniamo:

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n + V(\vec{x}')\psi_n = E_n\psi_n$$

Questa equazione per le autofunzioni dell'energia è detta equazione d'onda di Schrödinger indipendente dal tempo.

- Lo spettro degli autovalori dell'energia, determinato dall'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo può essere sia discreto che continuo. Lo stato stazionario dello spettro discreto corrisponde sempre ad un moto finito della particella, cioè ad un moto in cui la particella non si allontana all'infinito. La condizione di normalizzazione per gli autostati dello spettro discreto implica infatti:

$$\langle n|n\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}' \langle n|\vec{x}'\rangle\langle\vec{x}'|n\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}' |\psi_n(\vec{x}')|^2 = 1$$

Ciò significa in ogni caso che $|\psi_n|^2$ decresce in modo sufficientemente rapido e si annulla all'infinito. In altri termini la probabilità dei valori infiniti delle coordinate è nulla, cioè il sistema compie un moto finito o, come si dice anche, si trova in uno stato legato.

- La condizione di normalizzazione

$$\langle n|n'\rangle = \delta(E_n - E_{n'})$$

per gli autostati dello spettro continuo, implica

che l'integrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}' \, |\psi_m(\vec{x}')|^2$$

diverge per le autofunzioni dello spettro continuo. Il modulo quadro della f.d.o. $|\psi_m|^2$ non dà in questo caso direttamente la probabilità dei diversi valori delle coordinate e deve essere considerato solamente come una grandezza proporzionale a questa probabilità. La divergenza dell'integrale $\int d\vec{x}' |\psi_m|^2$ è sempre dovuta al fatto che $|\psi_m|^2$ non si annulla all'infinito (o comunque non si annulla con sufficiente rapidità). Si può affermare quindi che l'integrale $\int d\vec{x}' |\psi_m|^2$ calcolato all'esterno di una superficie chiusa arbitrariamente grande ma finita, continua ancora ad essere divergente. Ciò significa che, nello stato considerato, la particella si trova all'infinito.

- Consideriamo l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo per una particella libera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi$$

Questa equazione ha soluzioni finite in tutto lo spazio per qualunque valore positivo dell'energia. Queste soluzioni, per gli stati aventi direzioni di moto determinate, sono le autofunzioni dell'

operatore impulso, con $E = p^2/2m$:

$$\psi(\vec{x}') \propto e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}'} \qquad (*)$$

come si può stabilire per sostituzione diretta nell'equazione. Per la particella libera, l'operatore hamiltoniano e l'operatore impulso commutano fra loro

$$[H, \vec{p}] = \left[\frac{\vec{p}^2}{2m}, \vec{p}\right] = \vec{0}$$

ed ammettono pertanto una base di autostati in comune.

- Le f.d.o. totali (dipendenti dal tempo) degli stati stazionari della particella libera hanno la forma

$$\psi(\vec{x}, t) = C\, e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{x}')} \qquad (**)$$

(FREQUENZA; VETTORE D'ONDA)

$E = \vec{p}^2/2m$

Ogni funzione di questo tipo, descrivente un'onda piana, descrive uno stato in cui la particella ha energia E e quantità di moto $\vec{p}$ determinate. La frequenza di quest'onda ed il suo vettore d'onda sono

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

rispettivamente.

- Lo spettro energetico di una particella libera è

quindi continuo e si estende da zero a $+\infty$. Ciascuno di questi autovalori (ad eccezione del valore $E=0$) è degenere, e con ordine di degenerazione infinito. Infatti a ciascun valore di E non nullo corrisponde un'infinità di autofunzioni (**) che si distinguono per la direzione del vettore $\vec{p}$ di modulo fissato.

DENSITÀ DI CORRENTE ED EQUAZIONE DI CONTINUITÀ

(SLL, 4

- L'integrale del modulo quadro della f.d.o. estesa ad un volume finito è la probabilità di trovare la particella in questo volume. Pertanto la quantità

$$\rho(\vec{x},t) = |\psi(\vec{x},t)|^2 = |\langle \vec{x}|\alpha,t\rangle|^2$$

rappresenta in meccanica quantistica una densità di probabilità.

- Calcoliamo la derivata di questa grandezza rispetto al tempo:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi + \psi^*\frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Sostituiamo in questa espressione l'equazione di Schrödinger e la sua complessa coniugata:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^* + V\psi^*$$

Si ottiene allora

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = \left(-\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi^* + \frac{i}{\hbar}V\psi^*\right)\psi +$$

$$+ \psi^*\left(\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi - \frac{i}{\hbar}V\psi\right) =$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*\right) =$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\vec{\nabla}\cdot\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right)$$

Ponendo

$$\boxed{\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right) = \frac{\hbar}{m}\,\mathrm{Im}\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi\right)}$$

troviamo che il vettore $\vec{j}$ e la densità di probabilità ρ soddisfano l'equazione

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{j} = 0}$$

analoga all'<u>equazione</u> classica <u>di continuità</u>.

- Integrando l'equazione di continuità su un volume

finito V ed applicando il teorema di Gauss-Ostrogradsky

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho\, dV = -\int_V \vec{\nabla}\cdot\vec{j}\, dV = -\int_S \vec{j}\cdot\vec{n}\, dS$$

Da qui si vede che il vettore $\vec{j}$ ha il significato di una densità di corrente di probabilità ed è indicato di solito semplicemente con il nome di densità di corrente

- L'interpretazione fisica dell'equazione di continuità può risultare più chiara se si considera che $\rho = \psi^* \psi$ può essere trattato alla stessa maniera di una densità media di particelle. Il vettore $\vec{j}$ acquista allora il significato di un flusso medio di particelle ossia di numero medio di particelle che attraversa, nell'unità di tempo, una superficie unitaria nell'unità di tempo. Si può allora considerare l'equazione di continuità come espressione della legge di conservazione del numero di particelle.

- Per la f.d.o. della particella libera libera, normalizzata a

$$\boxed{\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{x})}}$$

la densità di corrente risulta

$$\boxed{\vec{j} = \frac{\hbar}{m}\,\mathrm{Im}(\psi^* \vec{\nabla}\psi) = \frac{\vec{p}}{m}}$$

Questa scelta della normalizzazione corrisponde ad aver fissato ad uno il numero di particelle per unità di volume:

$$\int_{V=1} \rho \, dV = \int_{V=1} |\psi|^2 dV = 1$$

- Un'altra possibile scelta per la normalizzazione dell'onda piana è

$$\boxed{\psi = \sqrt{\frac{m}{p}} \, e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{x})}}$$

che descrive la corrente di particelle con flusso unitario ossia una particella attraversa in media l'unità di superficie nell'unità di tempo. In questo caso la densità di corrente è infatti

$$\boxed{\vec{j} = \frac{\vec{p}}{p}}$$

ossia il vettore unitario nella direzione del moto.

PROBLEMI UNIDIMENSIONALI

- PROPRIETÀ GENERALI DELL'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER (LL18)

- La funzione d'onda deve essere monodroma e continua in tutto lo spazio
- le derivate della f.d.o. sono continue ovunque, anche su superfici di discontinuità del potenziale, eccetto il caso in cui V diventa infinito al di fuori di tali superfici.
- Una particella non può penetrare, in generale in una regione dello spazio dove $V = \infty$, cioè dappertutto in questa regione la f.d.o. è nulla. La continuità della f.d.o. esige che essa si annulli sul contorno di questa regione; quanto alle derivate della f.d.o., esse subiscono allora, in generale, un salto.
- Se il potenziale V è ovunque finito, anche la f.d.o. deve essere finita in tutto lo spazio (questa condizione deve essere ugualmente soddisfatta nei casi in cui V diventa infinito in un punto ma non troppo rapidamente: come $1/z^s$ con $s < 2$).
- Tutti gli autovalori dell'energia sono maggiori del minimo valore assunto dal potenziale V, cioè:

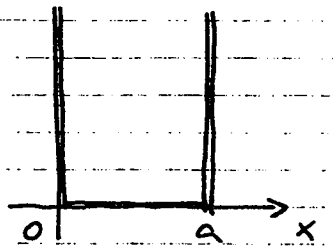
$$E_n > V_{min} \quad , \quad \text{per ogni } n$$

- Allo stesso tempo, una particella in meccanica quantistica può venire anche a trovarsi nelle regioni dello spazio in cui $E < V$. Anche se la probabilità $|\psi|^2$ di presenza di presenza della particella tende rapidamente a zero all'interno di una tale regione, essa è però differente da zero a tutte le distanze finite.

- PARTICELLA SU UN SEGMENTO (BUCA DI POTENZIALE INFINITA) (G4, LL22)

- Consideriamo una particella nel campo di potenziale

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x<0 \\ 0, & 0<x<a \\ \infty, & x>a \end{cases}$$



(buca di potenziale infinita).

- Il moto della particella può avvenire soltanto nel segmento $(0,a)$, giacché non è possibile che questa penetri in una regione in cui $V=\infty$. Allora

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & x<0 \\ 0, & x>a \end{cases}$$

- All'interno della buca, dove $V(x)=0$, l'eq. di Schrödinger ha la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad \rightarrow \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$$

che deve essere risolta con le condizioni al contorno

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

richieste dalla continuità della f.d.o. in $x=0$ ed $x=a$.

- E' facile verificare che l'equazione non ha soluzioni corrispondenti ad $E<0$, in accordo con la proprietà generale secondo cui gli autovalori dell'energia sono sempre maggiori del minimo del potenziale, in questo caso $V_{min}=0$. Infatti, per $E<0$ si può porre:

$$\lambda^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

e l'equazione di Schrödinger diventa

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \lambda^2 \psi$$

le soluzioni di questa equazione sono della forma

$$\psi(x) = A e^{\lambda x} + B e^{-\lambda x}$$

La condizione $\psi(0)=0$ implica

$$\psi(0) = A + B = 0 \quad \Rightarrow \quad B = -A$$

ossia

$$\psi(x) = 2A \operatorname{senh}(\lambda x)$$

e la condizione $\psi(a)=0$ non risulta mai soddisfatta.

- Considerando allora $E>0$, e ponendo

$$\boxed{k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}}$$

otteniamo per l'equazione di Schrödinger

l'espressione:

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi}$$

- La soluzione generale di questa equazione è

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$$

La condizione $\psi(0) = 0$ richiede

$$\psi(0) = A + B = 0 \Rightarrow B = -A$$

ossia

$$\psi(x) = 2iA \operatorname{Sen} kx$$

La condizione $\psi(a) = 0$ implica

$$\boxed{k_n a = n\pi} \qquad \underline{n = 1, 2, 3, \ldots}$$

Questa è la condizione che determina gli <u>autovalori discreti dell'energia</u>:

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi n^2}{2ma^2}} \qquad \underline{n = 1, 2, 3, \ldots}$$

le corrispondenti autofunzioni sono:

$$\psi_n(x) = 2iA_n \operatorname{Sen} k_n x \Rightarrow 2A_n \operatorname{Sen} k_n x$$

dove abbiamo eliminato il fattore di fase irrilevante i

La costante complessa A_n può essere determinata dalla condizione di normalizzazione:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, |\psi_n(x)|^2 = 1$$

Si trova:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, |\psi_n(x)|^2 = \int_0^a dx\, 4|A_n|^2 \operatorname{sen}^2 k_n x =$$

$$= 4|A_n|^2 \int_0^a dx \left(\frac{e^{ik_n x} - e^{-ik_n x}}{2i}\right)^2 =$$

$$= -|A_n|^2 \int_0^a dx \left(e^{2ik_n x} + e^{-2ik_n x} - 2\right) =$$

$$= |A_n|^2 \left[2a - 2\int_0^a dx \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right] =$$

$$= |A_n|^2 \left[2a - \frac{a}{n\pi}\int_0^{2n\pi} dx \cos x\right] = 2a|A_n|^2 = 1$$

Scegliendo la fase arbitraria della f.d.o. in modo tale che A_n risulti reale e positivo otteniamo

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2a}}$$

ossia, in definitiva:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} k_n x = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a}$$

$0 \le x \le a$

- È semplice verificare che le autofunzioni sono ortogonali tra loro:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi_n^*(x)\, \psi_m(x) = \delta_{nm}$$

come previsto in generale per le autofunzioni di un operatore hermitiano.

- Una qualunque f.d.o. $\psi(x)$, soluzione dell'equazione di Schrödinger può essere espressa come combinazione lineare delle autofunzioni dell'hamiltoniana:

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} k_n x$$

- L'ortonormalità delle autofunzioni può essere utilizzata per esprimere i coefficienti c_n dello sviluppo come

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi_n^*(x)\, \psi(x)$$

Si ha infatti:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi_n^*(x)\, \psi(x) = \sum_m c_m \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi_n^*(x)\, \psi_m(x) = c_n$$

- I moduli quadri $|c_n|^2$ rappresentano la probabilità che una misura dell'energia fornisca come risultato il valore $E = E_n$.

- Il valore medio dell'energia nello stato descritto dalla f.d.o. ψ è:

$$\langle H \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(x) H \psi(x) = \sum_n c_n \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(x) H \psi_n(x) =$$

$$= \sum_n c_n E_n \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(x) \psi_n(x) = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

- Se $\psi(x)$ rappresenta la f.d.o. della particella al tempo $t=0$, la f.d.o. ad un tempo t successivo è data da

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x)$$

- I risultati ottenuti consentono di derivare semplicemente gli autovalori dell'energia e le autofunzioni per una particella in una scatola, ossia in una buca di potenziale tridimensionale descritta dal campo

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 \text{ per } 0 \le x \le a,\ 0 \le y \le b,\ 0 \le z \le c \\ \infty \text{ fuori} \end{cases}$$

- L'equazione di Schrödinger per la particella

all'interno della buca di potenziale si scrive

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\psi$$

- L'hamiltoniana si separa nella somma di tre termini, ciascuno dei quali è la hamiltoniana di una particella libera unidimensionale:

$$H = H_x + H_y + H_z \qquad H_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \dots$$

- le autofunzioni si scompongono allora nel prodotto di tre autofunzioni per la buca di potenziale unidimensionale:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \psi_{n_x}(x)\,\psi_{n_y}(y)\,\psi_{n_z}(z) =$$

$$= \sqrt{\frac{8}{abc}}\,\operatorname{sen}\frac{\pi n_x x}{a}\,\operatorname{sen}\frac{\pi n_y y}{b}\,\operatorname{sen}\frac{\pi n_z z}{c}$$

- Gli autovalori dell'energia sono dati dalla somma dei corrispondenti autovalori del caso unidimensionale. Scrivendo esplicitamente l'equazione agli autovalori si trova infatti:

$$H\psi = (H_x + H_y + H_z)\,\psi_{n_x}\psi_{n_y}\psi_{n_z} =$$

$$= (E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z})\,\psi_{n_x}\psi_{n_y}\psi_{n_z} = E\psi$$

ossia, esplicitamente:

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)}$$

$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \ldots$

OPERATORE DI PARITÀ (G4, S4.2)

- Risulta spesso utile considerare l'operatore di parità $\hat{P}$, definito come l'operatore unitario che effettua una trasformazione di inversione spaziale: $\vec{x} \to -\vec{x}$. Applicato ad un generico vettore di stato $|\alpha\rangle$, l'operatore di parità produce un nuovo stato $|\alpha'\rangle$

$$\boxed{|\alpha\rangle \to |\alpha'\rangle = \hat{P}|\alpha\rangle}$$

che rappresenta lo stato spazialmente invertito rispetto ad $|\alpha\rangle$

- Una richiesta ovvia, cui deve soddisfare l'operatore di parità, è che il valore di aspettazione di $\vec{x}$, sullo stato spazialmente invertito, sia uguale e di segno opposto al valore di aspettazione di $\vec{x}$ sullo stato originario:

$$\langle\alpha'|\vec{x}|\alpha'\rangle = \langle\alpha|\hat{P}^\dagger \vec{x} \hat{P}|\alpha\rangle = -\langle\alpha|\vec{x}|\alpha\rangle$$

ossia

$$\boxed{\hat{P}^\dagger \vec{x} \hat{P} = -\vec{x}}$$

Equivalentemente:

$$\boxed{\hat{P}\vec{x} + \vec{x}\hat{P} = 0} \Rightarrow \boxed{\{\hat{P}, \vec{x}\} = 0}$$

- Questa condizione è sufficiente a determinare l'azione dell'operatore di parità sugli autostati

della posizione. Applicando infatti l'operatore $\vec{x}$ sullo stato trasformato $P|\vec{x}'\rangle$ si trova:

$$\vec{x} P|\vec{x}'\rangle = -P\vec{x}|\vec{x}'\rangle = -\vec{x}' P|\vec{x}'\rangle$$

Pertanto $P|\vec{x}'\rangle$ è ancora un autostato dell'operatore di posizione con autovalore $-\vec{x}'$. Dunque $P|\vec{x}'\rangle$ differisce dallo stato $|-\vec{x}'\rangle$ al più per un fattore di fase. Scegliendo per convenzione questo fattore di fase uguale ad 1 poniamo

$$\boxed{P|\vec{x}'\rangle = +|-\vec{x}'\rangle}$$

- Applicando due volte consecutive l'operatore di parità si deve ottenere la trasformazione identità, giacchè una doppia inversione spaziale non può produrre alcun cambiamento. Pertanto:

$$\boxed{P^2 = 1} \qquad (\bullet)$$

- Poichè l'operatore di parità è per definizione anche unitario, $PP^+ = 1$ e dunque, dal confronto con la precedente equazione,

$$\boxed{P = P^+}$$

ossia l'operatore di parità è un operatore hermitiano

- Indichiamo con $|\alpha_\lambda\rangle$ un autostato dell'operatore parità corrispondente all'autovalore λ:

$$P|\alpha_\lambda\rangle = \lambda|\alpha_\lambda\rangle$$

Applicando P^2 allo stato $|\alpha_\lambda\rangle$ e considerando l'eq.(*) troviamo:

$$P^2|\alpha_\lambda\rangle = P\lambda|\alpha_\lambda\rangle = \lambda^2|\alpha_\lambda\rangle = |\alpha_\lambda\rangle$$

ossia

$$\boxed{\lambda^2 = 1}$$

Gli autovalori dell'operatore di parità possono dunque valere solo ± 1:

$$\boxed{P|\alpha_\pm\rangle = \pm|\alpha_\pm\rangle}$$

- Consideriamo le proprietà di una funzione d'onda rispetto alla parità. Sia $\psi(\vec{x}')$ la f.d.o. di una particella (senza spin) il cui vettore di stato è $|\alpha\rangle$:

$$\psi(\vec{x}') = \langle \vec{x}'|\alpha\rangle$$

La f.d.o. dello stato spazialmente invertito, rappresentato dal vettore di stato $P|\alpha\rangle$ è:

$$\boxed{\langle \vec{x}'|P|\alpha\rangle = \langle -\vec{x}'|\alpha\rangle = \psi(-\vec{x}')}$$

- Da questo segue in particolare che se lo stato $|\alpha\rangle_\pm$ è un autostato dell'operatore di parità corrispondente ad autovalori $+1$ o -1, la relativa f.d.o è pari o dispari:

$$\psi_\pm(\vec{x}') = \langle \vec{x}' | \alpha_\pm \rangle = \pm \langle \vec{x}' | \mathcal{P} | \alpha_\pm \rangle = \pm \psi_\pm(-\vec{x}')$$

- Un'operazione di inversione spaziale produce al contempo un'inversione dell'impulso del sistema, ossia l'operatore di parità anticommuta con l'operatore impulso. Questa circostanza segue direttamente dalle rappresentazioni degli operatori parità e impulso nella base delle coordinate:

$$\langle \vec{x}' | \mathcal{P} | \alpha \rangle = \langle -\vec{x}' | \alpha \rangle \equiv \psi_\alpha(-\vec{x}')$$

$$\langle \vec{x}' | \vec{p} | \alpha \rangle = -i\hbar \vec{\nabla} \langle \vec{x}' | \alpha \rangle = -i\hbar \vec{\nabla} \psi_\alpha(\vec{x}')$$

Si ha infatti:

$$\langle \vec{x}' | \vec{p}\,\mathcal{P} | \alpha \rangle = \langle \vec{x}' | \vec{p} | \alpha' \rangle = -i\hbar \vec{\nabla}(\psi_\alpha(\vec{x}')) = -i\hbar \vec{\nabla}(\psi_\alpha(-\vec{x}')) =$$

$$= +i\hbar (\vec{\nabla}\psi_\alpha)(-\vec{x}') = -\langle -\vec{x}' | \vec{p} | \alpha \rangle = -\langle \vec{x}' | \mathcal{P}\vec{p} | \alpha \rangle$$

ossia

$$\boxed{\vec{p}\,\mathcal{P} + \mathcal{P}\vec{p} = 0} \Rightarrow \boxed{\{\mathcal{P}, \vec{p}\} = 0} \quad (o)$$

- Per quanto concerne un generico operatore $f(\vec{x})$,

funzione delle sole coordinate spaziali, è facile vedere che esso commuta con l'operatore di parità, oppure anticommuta, se la funzione $f(\vec{x})$ è rispettivamente pari o dispari. Si ha infatti in generale:

$$\langle \vec{x}' | P f(\vec{x}) | \alpha \rangle = \langle -\vec{x}' | f(\vec{x}) | \alpha \rangle = f(-\vec{x}') \langle -\vec{x}' | \alpha \rangle =$$

$$= f(-\vec{x}') \langle \vec{x}' | P | \alpha \rangle = \langle \vec{x}' | f(-\vec{x}) P | \alpha \rangle$$

ossia

$$\boxed{P f(\vec{x}) - f(-\vec{x}) P = 0} \qquad (oo)$$

Questa relazione si riduce in particolare ad una relazione di commutazione od anticommutazione nei casi in cui la funzione $f(\vec{x})$ è rispettivamente pari o dispari.

- Da quanto detto segue immediatamente che se una particella è soggetta ad un campo di forze esterne il cui potenziale è una funzione pari delle coordinate, allora l'hamiltoniana che descrive la particella commuta con l'operatore di parità:

$$\boxed{[H, P] = 0 \quad \text{se} \quad V(-\vec{x}) = V(\vec{x})}$$

Infatti dall'equazione (o) si deduce che l'operatore

di parità commuta con l'operatore p^2 e dunque con l'energia cinetica $T = p^2/2m$, giacché:

$$\hat{P} p^2 = - p \hat{P} p = + p^2 \hat{P} \quad \Rightarrow \quad [\hat{P}, p^2] = 0$$

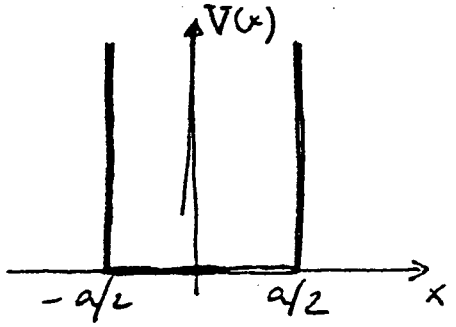
Dall'eq.(oo) segue poi che l'operatore di parità commuta con l'operatore energia potenziale $V(\vec{x})$ se questa è una funzione pari delle coordinate.

- Se l'operatore di parità commuta con l'hamiltoniano del sistema, allora $\hat{P}$ ed H ammettono una base di autostati in comune. In altri termini gli autostati dell'hamiltoniana possono sempre essere scelti come autostati anche dell'operatore di parità, e le corrispondenti autofunzioni risultano essere funzioni pari o dispari delle coordinate:

$$H \psi_n(\vec{x}) = E_n \psi_n(\vec{x}), \qquad \psi_n(-\vec{x}) = \pm \psi_n(\vec{x})$$

Esempio:

- Come esempio di quanto discusso consideriamo il caso unidimensionale di una buca di potenziale infinita centrata nell'origine delle coordinate:



$$\begin{cases} V(x) = 0, & -a/2 \le x \le a/2 \\ V(x) = \infty, & \text{fuori} \end{cases}$$

- In questo caso, infatti, il potenziale è una funzione pari della coordinata e l'operatore hamiltoniano commuta con l'operatore di parità (1-dimensionale)

$$\boxed{[H, P] = 0}$$

- le autofunzioni di questa hamiltoniana si possono ottenere a partire dalle autofunzioni calcolate nel caso della buca di potenziale infinita tra $x=0$ ed $x=a$ semplicemente traslando di $-a/2$ il valore della coordinata. Pertanto si trova:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{Im}\left(e^{\frac{in\pi x}{a}} e^{-\frac{in\pi}{2}}\right) =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{a}} \left[\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]$$

Si presentano allora due casi, a seconda che n sia pari o dispari:

$$\begin{cases} \psi_n(x) = (-1)^{n/2} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), & n = 2, 4, 6, \ldots \\ \psi_n(x) = (-1)^{\frac{n+1}{2}} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right), & n = 1, 3, 5, \ldots \end{cases}$$

Senza perdere di generalità possiamo omettere in queste espressioni i fattori di fase irrilevanti e scrivere dunque:

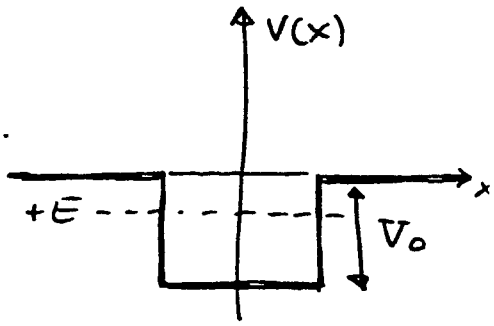
$$\begin{cases} \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \;, & n = 2,4,6,\ldots \\ \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \;, & n = 1,3,5,\ldots \end{cases}$$

Vediamo dunque che le autofunzioni dell'hamiltoniana [redacted] sono funzioni pari o dispari delle coordinate, ossia [redacted] risultano simultaneamente autofunzioni dell'operatore di parità.

BUCA DI POTENZIALE: STATI LEGATI (GS, LL22)

- Consideriamo il moto di una particella nel campo di potenziale:

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



(buca di potenziale finita)

- Discutiamo in particolare le soluzioni dell'equazione di Schrödinger corrispondenti agli stati legati della particella, ossia a valori negativi dell'energia, $E<0$.

- Nelle regioni in cui il potenziale è rispettivamente nullo o pari a $-V_0$ l'equazione di Schrödinger si scrive:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = -|E|\psi & , x < -a,\ x > a \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = (V_0 - |E|)\psi & , -a < x < a \end{cases}$$

- Ponendo:

$$\lambda^2 = \frac{2m}{\hbar^2}|E| \quad , \qquad q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - |E|)$$

dove q e λ sono parametri reali, possiamo riscrivere l'equazione di Schrödinger nella forma

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \lambda^2\psi & , \quad x<-a, \; x>a \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -q^2\psi & , \quad -a<x<a \end{cases}$$

- Il potenziale cui è soggetta la particella è simmetrico rispetto allo scambio $x \to -x$:

$$V(x) = V(-x)$$

L'operatore hamiltoniano commuta allora con l'operatore di parità:

$$[H, \mathbb{P}] = 0$$

e <u>le autofunzioni di H possono essere scelte simultaneamente come autofunzioni dell'operatore di parità</u>

- Nella regione al di fuori della buca di potenziale le soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono della forma $e^{\pm\lambda x}$. La richiesta che queste autofunzioni siano limitate all'infinito implica allora:

$$\begin{cases} \psi(x) = A e^{\lambda x} & , \quad x < -a \\ \psi(x) = A' e^{-\lambda x} & , \quad x > a \end{cases}$$

- All'interno della buca di potenziale le autofunzioni sono della forma $e^{\pm iqx}$, le cui combinazioni pari e dispari sono rispettivamente $\cos(qx)$ e $\sin(qx)$
- Consideriamo allora dapprima le <u>autofunzioni pari</u>, ossia le autofunzioni della forma:

$$\begin{cases} \psi(x) = A e^{\lambda x} & , \quad x < -a \\ \psi(x) = B \cos qx & , \quad -a < x < a \\ \psi(x) = A e^{-\lambda x} & , \quad x > a \end{cases}$$

- Per la simmetria della f.d.o. è sufficiente imporre la condizione di continuità della funzione e della sua derivata prima nel solo punto $x = -a$. Automaticamente la stessa condizione risulterà soddisfatta nel punto $x = +a$. Si ha allora

$$\begin{cases} A e^{-\lambda a} = B \cos qa \\ A \lambda e^{-\lambda a} = +Bq \sin qa \end{cases}$$

Dividendo membro a membro le due equazioni si ottiene

$$q \tan qa = \lambda \qquad (*)$$

Questa equazione determina implicitamente i possibili autovalori dell'energia.

- Studiamo graficamente le soluzioni dell'eq. (*). Poniamo per convenienza

$$y = qa$$

e

$$k = \frac{2m_1 V_0 a^2}{\hbar^2}$$

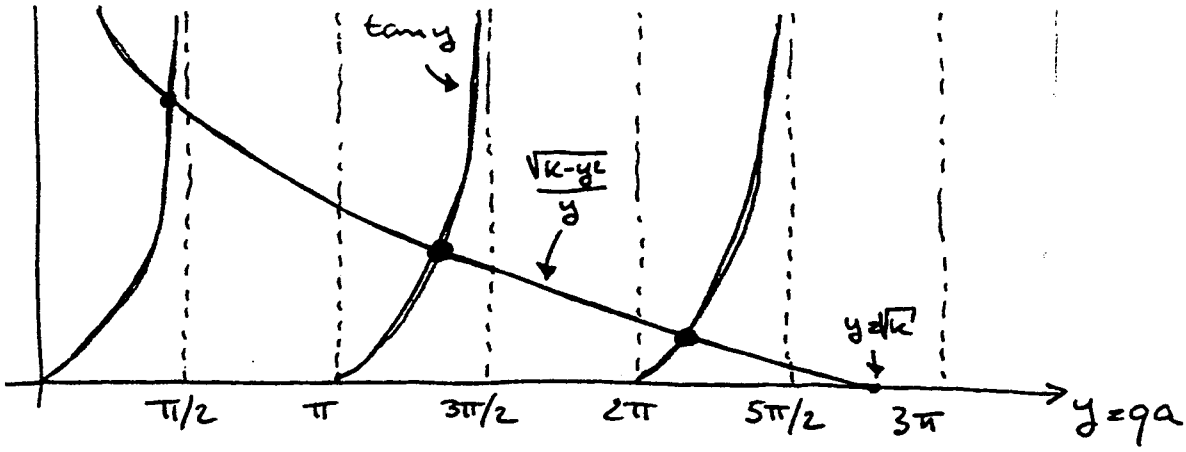
Poiché:

$$\lambda^2 a^2 = \frac{2m}{\hbar^2}|E|a^2 = k - q^2a^2 = k - y^2$$

l'eq (*) si riscrive come

$$\tan y = \frac{\sqrt{k-y^2}}{y} \qquad (y^2 \leq k)$$

le soluzioni dell'eq. (*) sono dunque le intersezioni delle curve $\tan y$ e $\sqrt{k-y^2}/y$. Come appare dalla figura seguente, i livelli di energia sono discreti:



- Si noti come il numero di intersezioni cresca al crescere di k, ossia <u>esistono tanti più stati legati quanto più la buca di potenziale è profonda</u>
- Inoltre esiste sempre almeno una intersezione (ed in particolare una sola per $k<\pi$), ossia <u>esiste sempre almeno uno stato legato per la particella</u>
- Consideriamo ora le <u>autofunzioni dispari</u>, della forma

$$\begin{cases} \psi(x) = A' e^{\lambda x} & , \ x<-a \\ \psi(x) = B' \sin qx & , \ -a<x<a \\ \psi(x) = -A' e^{-\lambda x} & , \ x>a \end{cases}$$

- In questo caso le condizioni di continuità della f.d.o. e della sua derivata nel punto $x=-a$ si scrivono:

$$\begin{cases} A' e^{-\lambda a} = -B' \sin qa \\ A' \lambda e^{-\lambda a} = B' q \cos qa \end{cases}$$

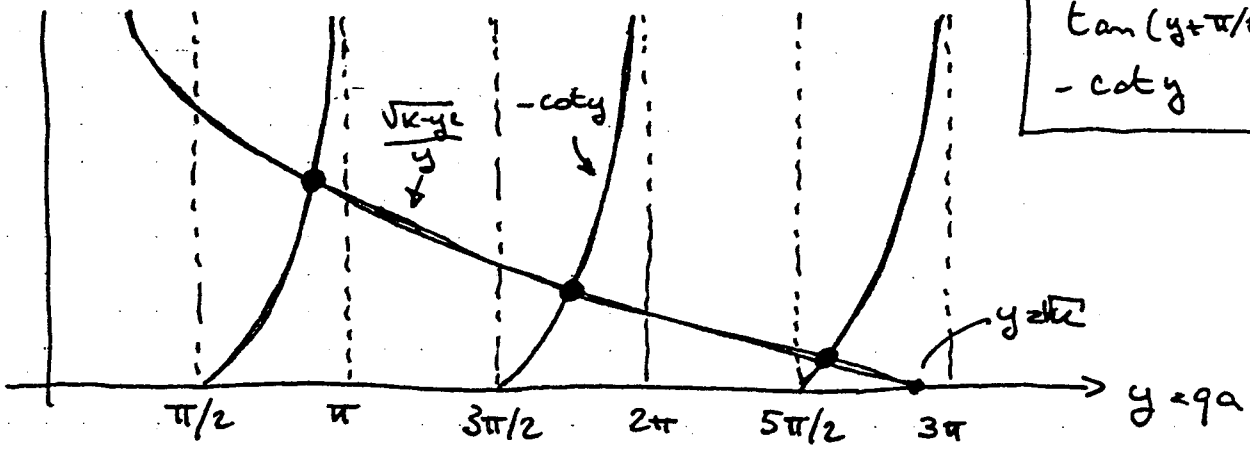
e forniscano la condizione

$$q \cot q a = -\lambda \qquad (**)$$

- Espressa in termini di y e k questa equazione si scrive:

$$\frac{\sqrt{k-y^2}}{y} = -\cot y \qquad (y^2 \leq k)$$

e le soluzioni si ottengono graficamente dalle intersezioni qui rappresentate:



N.B:
$\tan(y + \pi/2) = -\cot y$

- Si noti come, anche in questo caso, il numero di intersezioni cresce al crescere di k, ossia <u>il numero di stati legati cresce al crescere della profondità della buca</u>.

- Tuttavia <u>l'eq. (**) ammette soluzioni solo se $k \geq \pi^2/4$</u> ossia:

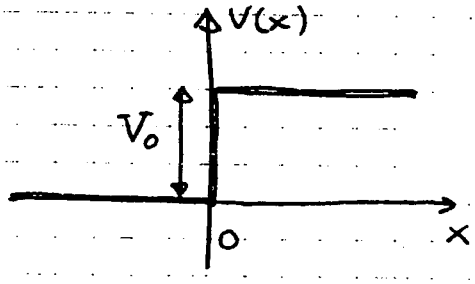
$$\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \geq \frac{\pi^2}{4}$$

Se questa condizione non è soddisfatta, esiste solo uno stato legato corrispondente ad un'autofunzione pari.

GRADINO DI POTENZIALE (G5, LL25)

- Consideriamo un campo di forze il cui potenziale presenta una discontinuità, della forma:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x < 0 \\ V_0 & \text{per } x > 0 \end{cases}$$



- Secondo la meccanica classica, una particella con energia $E > V_0$, che si muove in un tale campo da sinistra verso destra, arrivata alla barriera di potenziale continua a muoversi nella stessa direzione, ma con velocità minore. Se invece la sua energia è $E < V_0$, arrivata alla barriera la particella si riflette da essa e riprende il moto in direzione opposta.

- Nella meccanica quantistica compare un fenomeno nuovo: anche per $E > V_0$ la particella può essere riflessa dalla barriera di potenziale. Ricaviamo tale risultato.

- L'equazione di Schrödinger in presenza del potenziale è:

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

ossia:

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

- Considerando il caso $\underline{\underline{E > V_0}}$ e ponendo:

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \qquad q^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}$$

ottenia per l'equazione di Schrödinger nelle due regioni $x<0$ ed $x>0$ la forma

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi & x<0 \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -q^2\psi & x>0 \end{cases}$$

- Se assumiamo che la particella incidente giunga da sinistra verso destra, possiamo scrivere la soluzione dell'equazione di Schrödinger nella forma

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad x<0$$
$$\psi(x) = Ce^{iqx}, \quad x>0$$

Ovviamente nella regione $x>0$ non esiste un'onda di ritorno. Le componenti Be^{-ikx} e Ce^{iqx} rappresentano invece l'<u>onda riflessa</u> e l'<u>onda trasmessa</u> dal gradino di potenziale.

- La f.d.o. deve essere continua in tutto lo spazio, ed in particolare dunque nel punto $x=0$. Inoltre, malgrado la discontinuità del potenziale nel punto $x=0$, possiamo dimostrare che anche la derivata prima della f.d.o. deve essere continua in questo punto. Si ha infatti:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{\varepsilon}-\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{-\varepsilon}\right]=\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}dx\,\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)=$$

$$=\lim_{\varepsilon\to 0}-\frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}dx\,(E-V(x))\psi(x)=0$$

dove l'ultima uguaglianza segue dal fatto che l'integrale di una funzione finita tende a zero nel limite in cui la larghezza dell'intervallo di integrazione tende a zero.

- Imponendo la continuità della f.d.o. e della sua derivata prima nel punto $x=0$ si ottiene:

$$\begin{cases} A+B=C & \text{(Continuità di } \psi \text{ in } x=0) \\ K(A-B)=qC & \text{(Continuità di } \psi' \text{ in } x=0) \end{cases}$$

Da queste due condizioni risultano determinate due costanti, B e C, mentre la terza, A, dipende dalla normalizzazione della f.d.o., ossia del flusso incidente.

- Moltiplicando la prima equazione per q e sottraendo da questa la seconda si ottiene:

$$(q-k)A + (q+k)B = 0$$

da cui:

$$\boxed{B = \frac{k-q}{k+q} A} \qquad (\bullet)$$

- Similmente, moltiplicando la prima equazione per k e sommando a questa la seconda equazione si ottiene:

$$2kA = (k+q)C$$

ossia:

$$\boxed{C = \frac{2k}{k+q} A} \qquad (\bullet\bullet)$$

- le equazioni (•) e (••) risolvono completamente il problema posto.

- Definiamo il <u>coefficiente di riflessione R</u> come il rapporto tra la densità di corrente dell'onda riflessa (Be^{iqx}) e la densità di corrente dell'onda incidente (Ae^{ikx}):

$$\boxed{R = \frac{|j_z|}{j_i}}$$

- Analogamente si definisce il <u>coefficiente di trasmissione T</u> come il rapporto tra la densità

di corrente dell'onda trasmessa (Ce^{iqx}) e la densità di corrente dell'onda incidente (Ae^{ikx}):

$$T = \frac{j_t}{j_i}$$

- I coefficienti di riflessione e di trasmissione rappresentano allora le probabilità che la particella incidente sul gradino di potenziale venga rispettivamente riflessa oppure trasmessa

- Per una generica onda piana della forma

$$\psi = Ae^{ikx}$$

la densità di corrente è data da:

$$j = \frac{\hbar}{m} \mathrm{Im}\left(\psi^* \frac{d\psi}{dx}\right) = |A|^2 \frac{\hbar k}{m}$$

I coefficienti di riflessione e trasmissione risultano allora:

$$R = \frac{|j_r|}{j_i} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k-q}{k+q}\right)^2$$

$$T = \frac{j_t}{j_i} = \frac{|C|^2 q}{|A|^2 k} = \frac{4kq}{(k+q)^2}$$

- Un valore di R differente da zero indica una corrispondente probabilità non nulla che la particella venga riflessa dal gradino di potenziale

in completo contrasto con le previsioni classiche. Tuttavia, in accordo con l'intuizione, nel limite in cui l'energia della particella è molto maggiore della altezza del gradino, $E \gg V_0$ ossia $k \simeq q$, la probabilità di riflessione tende a zero:

$$\boxed{R \simeq 0 \quad \text{per } E \gg V_0}$$

- Osserviamo che ovviamente è verificata la relazione

$$\boxed{R + T = 1} \qquad (\Delta)$$

in accordo con l'interpretazione probabilistica dei coefficienti di riflessione e trasmissione

- L'eq. (0) può essere vista come conseguenza generale dell'equazione di continuità

$$\frac{\partial(\psi^* \psi)}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0$$

che esprime appunto la conservazione della probabilità. Poiché infatti non vi è alcuna dipendenza dal tempo nel problema, questa equazione implica che $j(x)$ è indipendente da x. Quindi il flusso in $x<0$ deve essere uguale al flusso in $x>0$. Si ha

$$j(x<0) = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x}\right)\Big|_{x<0} =$$

$$= \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im}\left[\left(A^* e^{-iqx} + B^* e^{iqx}\right) iq \left(A e^{iqx} - B e^{-iqx}\right)\right] =$$

$$= \frac{\hbar k}{m} \mathrm{Im}\left[i \left(|A|^2 - |B|^2 + AB^* e^{2ikx} - A^* B e^{-2ikx} \right) \right] =$$

$$= \frac{\hbar k}{m} \mathrm{Im}\left[i \left(|A|^2 - |B|^2 + 2i \, \mathrm{Im}\left(AB^* e^{2ikx} \right) \right) \right] =$$

$$= \frac{\hbar k}{m} \left(|A|^2 - |B|^2 \right) = j_i - |j_R|$$

e

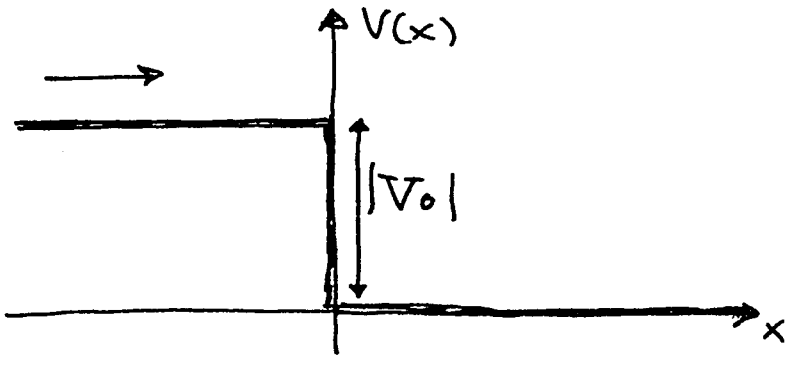
$$j(x>0) = |C| \frac{\hbar q}{m} = j_t$$

Pertanto vale la condizione

$$\boxed{j_i = |j_R| + j_t}$$

che equivale all'eq. (5) per i coefficienti di riflessione e trasmissione.

- Un fenomeno puramente quantistico si osserva quando il potenziale V_0 è negativo ed in modulo molto grande:



$V_0 < 0$

$|V_0| \gg E$

- Classicamente la particella proveniente da sinistra verso destra, giunta al salto di potenziale prosegue nella sua direzione con maggiore velocità.

- La previsione della meccanica quantistica è invece la seguente: poiché

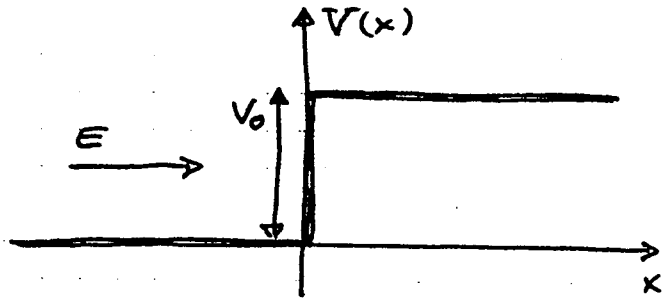
$$q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + |V_0|) \gg \frac{2mE}{\hbar^2} = k^2$$

si trova:

$$\boxed{R = \left(\frac{q-k}{q+k}\right)^2 \simeq 1} \quad , \quad \boxed{T = \frac{4qk}{(q+k)^2} \simeq 0}$$

ossia <u>la particella viene riflessa</u> con probabilità quasi uno.

- Un'altro caso che interessa considerare è quello in cui la particella incide sul gradino di potenziale con energia minore dell'altezza del gradino:



$\underline{E < V_0}$

In questo caso:

$$q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0) < 0$$

ossia q è immaginario. La soluzione dell'equazione di Schrödinger, nella regione $x > 0$, è della forma

$$\boxed{\psi(x) = C e^{-|q|x} \quad , \quad x > 0}$$

(giacché la soluzione $Ce^{+i|q|x}$ diverge all'infinito).

- Tutti i risultati ottenuti precedentemente si modificano allora per la sostituzione

$$q \to i|q|$$

e quindi, in particolare, per i coefficienti B e C si ha

$$B = \frac{k - i|q|}{k + i|q|} A \quad , \quad C = \frac{2k}{k + i|q|}$$

le coefficiente di riflessione R risulta allora

$$\boxed{R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k - i|q|}{k + i|q|}\right)\left(\frac{k + i|q|}{k - i|q|}\right) = 1}$$

mentre il coefficiente di trasmissione è nullo,

$$\boxed{T = 0}$$

essendo sempre nulla la densità di corrente associata ad una f.d.o. reale.

- Pertanto, come in meccanica classica, si ha in questo caso riflessione totale. Ciò nonostante osserviamo che la f.d.o. non si annulla nella regione classicamente proibita e vi è dunque una probabilità non nulla di osservare la particella in questa regione. Come vedremo in seguito, questo fenomeno puramente quantistico di penetrazione in una regione classicamente proibita consente

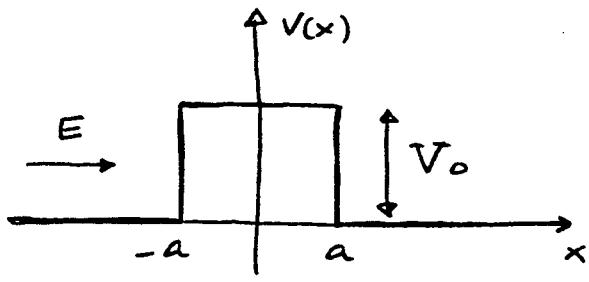
il cosiddetto <u>effetto tunnel</u>, ossia l'attraversamento di una barriera di potenziale che bloccherebbe completamente le particelle secondo la descrizione classica.

BARRIERA DI POTENZIALE - EFFETTO TUNNEL

(G5, LL25)

- Consideriamo un campo di forze il cui potenziale ha l'andamento

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



- Studiamo il moto della particella che giunge da sinistra con energia $E < V_0$ - Classicamente la particella, giunta alla barriera, viene riflessa e torna indietro

- Consideriamo invece la descrizione quantistica - L'equazione di Schrödinger è

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi & , x < -a \text{ e } x > a \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi & , -a \le x \le a \end{cases}$$

- Ponendo:

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \qquad \lambda^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)$$

dove k e λ sono parametri reali, possiamo scrivere l'equazione di Schrödinger nella forma:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2\psi}{dx} = -k^2\psi \;, & x<-a \\ & x>+a \\ \dfrac{d^2\psi}{dx^2} = \lambda^2\psi \;, & -a<x<a \end{cases}$$

- le soluzioni di queste equazioni differenziali con la condizione al contorno che in assenza di barriera di potenziale lo stato è rappresentato da un'onda piana che si propaga nella direzione della x positive sono:

$$\begin{cases} \psi(x) = e^{ikx} + A e^{-ikx} \;, & x<-a \\ \psi(x) = B e^{\lambda x} + C e^{-\lambda x} \;, & -a<x<a \\ \psi(x) = D e^{ikx} \;, & x>a \end{cases}$$

- La normalizzazione scelta corrisponde col aver fissato a [redacted]

$$j_i = \frac{\hbar k}{m}$$

il flusso dell'onda incidente.

- Imponendo la continuità della f.d.o. e della sua derivata prima nei punti $x = \pm a$ si ottiene il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} e^{-ika} + Ae^{ika} = Be^{-\lambda a} + Ce^{\lambda a} \\ ik(e^{-ika} - Ae^{ika}) = \lambda(Be^{-\lambda a} - Ce^{\lambda a}) \\ Be^{\lambda a} + Ce^{-\lambda a} = De^{ika} \\ \lambda(Be^{\lambda a} - Ce^{-\lambda a}) = ikDe^{ika} \end{cases}$$

- Moltiplichiamo la prima equazione per ik e sommiamo e sottraiamo la seconda equazione. Eseguiamo poi le stesse operazioni sulla terza e quarta equazione. Si ottiene in tal modo:

$$\begin{cases} 2ike^{-ika} = B(ik+\lambda)e^{-\lambda a} + C(ik-\lambda)e^{\lambda a} \\ 2ikAe^{ika} = B(ik-\lambda)e^{-\lambda a} + C(ik+\lambda)e^{\lambda a} \\ B(ik+\lambda)e^{\lambda a} + C(ik-\lambda)e^{-\lambda a} = 2ikDe^{ika} \\ B(ik-\lambda)e^{\lambda a} + C(ik+\lambda)e^{-\lambda a} = 0 \end{cases}$$

- La prima e la quarta di queste equazioni costituiscono un sistema di due equazioni nelle due incognite B e C. Moltiplicando la prima equazione per $(ik+\lambda)e^{-\lambda a}$ e la quarta per $(ik-\lambda)e^{\lambda a}$ e sottraendo poi la quarta dalla prima si ottiene

$$B[(ik+\lambda)^2 e^{-2\lambda a} - (ik-\lambda)^2 e^{2\lambda a}] = 2ik(ik+\lambda)e^{(ik+\lambda)a}$$

da cui

$$B[(-k^2+\lambda^2+2ik\lambda)e^{-2\lambda a} - (-k^2+\lambda^2-2ik\lambda)e^{2\lambda a}] =$$

$$= 2ik(ik+\lambda)e^{-(ik+\lambda)a}$$

e infine

$$B = \frac{ik(ik+\lambda)\, e^{-(ik+\lambda)a}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda \cosh(2\lambda a)}$$

- le coefficiente C si ottiene da B scambiando $\lambda \to -\lambda$:

$$C = \frac{-ik(ik-\lambda)\, e^{-(ik-\lambda)a}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda \cosh(2\lambda a)}$$

- I coefficienti A e D si ottengono infine sostituendo questi risultati nella seconda e terza equazione del sistema. Si trova

$$2Aike^{ika} = B(ik-\lambda)e^{-\lambda a} + C(ik+\lambda)e^{\lambda a} =$$

$$= \frac{ik(-k^2-\lambda^2)e^{-2\lambda a}e^{-ika} - ik(-k^2-\lambda^2)e^{2\lambda a}e^{-ika}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda\cosh(2\lambda a)} =$$

$$= \frac{2ik(k^2+\lambda^2)\sinh(2\lambda a)\, e^{-ika}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda\cosh(2\lambda a)}$$

e

$$2Dike^{ika} = B(ik+\lambda)e^{\lambda a} + C(ik-\lambda)e^{-\lambda a} =$$

$$= \frac{ik(-k^2+\lambda^2+2ik\lambda)e^{-ika} + ik(-k^2+\lambda^2-2ik\lambda)e^{-ika}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda\cosh(2\lambda a)}.$$

$$= \frac{-2ik^2\lambda\, e^{-ika}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda\cosh(2\lambda a)}$$

ossia

$$\boxed{A = \frac{(k^2+\lambda^2)\sinh(2\lambda a)\, e^{-2ika}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda\cosh(2\lambda a)}}$$

e

$$\boxed{D = \frac{2ik\lambda\, e^{-2ika}}{(k^2-\lambda^2)\sinh(2\lambda a) + 2ik\lambda\cosh(2\lambda a)}}$$

- La quantità che ci interessa calcolare è il coefficiente di trasmissione

$$\boxed{T = \frac{j_t}{j_i} = |D|^2}$$

che risulta dunque valere

$$T = \frac{4k^2\lambda^2}{(k^2-\lambda^2)^2\sinh^2(2\lambda a) + 4k^2\lambda^2\cosh^2(2\lambda a)}$$

ossia

$$\boxed{T = \frac{4k^2\lambda^2}{(k^2+\lambda^2)^2\sinh^2(2\lambda a) + 4k^2\lambda^2}}$$

Il risultato per questo coefficiente (diverso da zero)

implica che vi è una probabilità non nulla che la particella attraversi la barriera di potenziale. Questo fenomeno, puramente quantistico, è noto con il nome di effetto tunnel

- Frequentemente risulta soddisfatta la condizione

$$\boxed{2\lambda a \gg 1}$$

Poiché:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE(V_0/E - 1)}} = \frac{\hbar/p}{\sqrt{V_0/E - 1}}$$

questa condizione equivale a:

$$\boxed{2a \gg \frac{\hbar/p}{(V_0/E - 1)^{1/2}}}$$

ossia la lunghezza della barriera risulta molto maggiore della lunghezza d'onda di De Broglie della particella divisa per il fattore $(V_0/E - 1)^{1/2}$ (tipicamente di $O(1)$).

- In queste condizioni, nell'espressione del coefficiente di trasmissione possiamo trascurare $e^{-2\lambda a}$ ed 1 rispetto ad $e^{2\lambda a}$ per ottenere

$$T \overset{\lambda a \gg 1}{\simeq} \left(\frac{4k\lambda}{k^2+\lambda^2}\right)^2 e^{-4\lambda a} = \left(\frac{4\lambda/k}{1+\lambda^2/k^2}\right)^2 e^{-4\lambda a} =$$

$$= 16\,\frac{(V_0/E - 1)}{(V_0/E)^2}\, e^{-4a\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}}$$

ossia

$$T \simeq 16 \left(\frac{E}{V_0}\right)\left(1-\frac{E}{V_0}\right) e^{-2a\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)}}$$

Questa espressione mostra come la probabilità di trasmissione della particella attraverso la barriera di potenziale decresce esponenzialmente con la lunghezza della barriera ($2a$) e quanto più l'altezza della barriera (V_0) eccede l'energia della particella (E).

- le stesse conclusioni continuano a valere in condizioni più generali. Utilizzando la cosiddetta approssimazione WKB, o approssimazione quasi classica, è possibile infatti derivare per il coefficiente di trasmissione l'espressione

$$T \approx e^{-2\int_{\text{barriera}} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[V(x)-E]}}$$

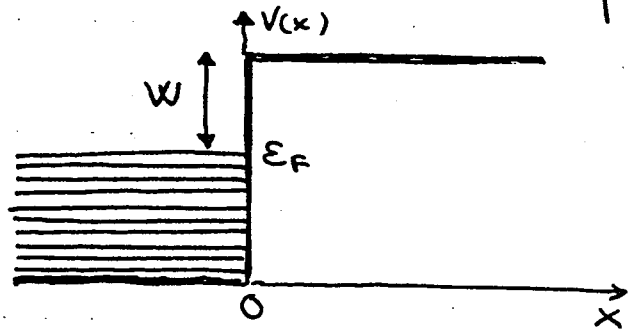
valida per potenziali $V(x)$ non troppo rapidamente variabili nello spazio.

- Gli esempi di effetto tunnel sono abbastanza comuni nella fisica atomica e nucleare. Discutiamo qui di seguito due esempi brevemente:

- EMISSIONE FREDDA:
L'emissione fredda è un fenomeno che consiste

nell'emissione di [redacted] elettroni da parte della superficie di un metallo quando all'esterno della superficie viene applicato un campo elettrico $\mathcal{E}$

- Il fenomeno può essere spiegato nel modo seguente. Gli elettroni in un metallo sono confinati all'interno da un potenziale che in prima approssimazione può essere descritto da una buca di profondità finita:



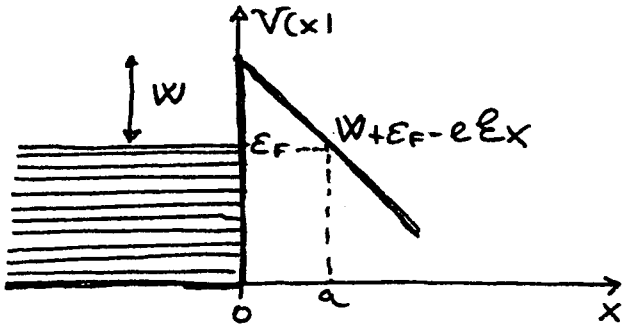
- Nello stato fondamentale del metallo tutti i livelli di energia di singolo elettrone sono riempiti fino all'energia di Fermi. La differenza tra l'energia di Fermi e la cima della buca rappresenta l'energia necessaria per estrarre un elettrone dal metallo, ossia la funzione lavoro W.

- Gli elettroni possono essere estratti dal metallo trasferendogli energia, o mediante fotoni o [redacted] per riscaldamento

- Tuttavia è anche possibile estrarre elettroni dal metallo senza fornire a questi alcuna energia, ma applicando un campo elettrico $\mathcal{E}$ all'esterno del metallo

- In questo caso, infatti, il potenziale visto da un elettro

ne che si trova al livello di Fermi cambia, per effetto del campo esterno, da $W+\varepsilon_F$ a $W+\varepsilon_F - e\mathcal{E}x$:



$$W+\varepsilon_F - e\mathcal{E}a = \varepsilon_1$$

$$\boxed{a = W/(e\mathcal{E})}$$

L'elettrone può allora essere emesso per effetto tunnel

- La probabilità di emissione è:

$$T \approx \exp\left[-2\int_0^a dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\underbrace{W+\varepsilon_F-e\mathcal{E}x}_{V(x)} - \underbrace{\varepsilon_F}_{E}\right)}\right]$$

Calcoliamo l'integrale:

$$\int_0^a dx\,(W-e\mathcal{E}x)^{1/2} = -\frac{1}{e\mathcal{E}}(W-e\mathcal{E}x)^{3/2}\cdot\frac{2}{3}\Big|_0^a = \frac{2}{3}\frac{W^{3/2}}{e\mathcal{E}}$$

Pertanto:

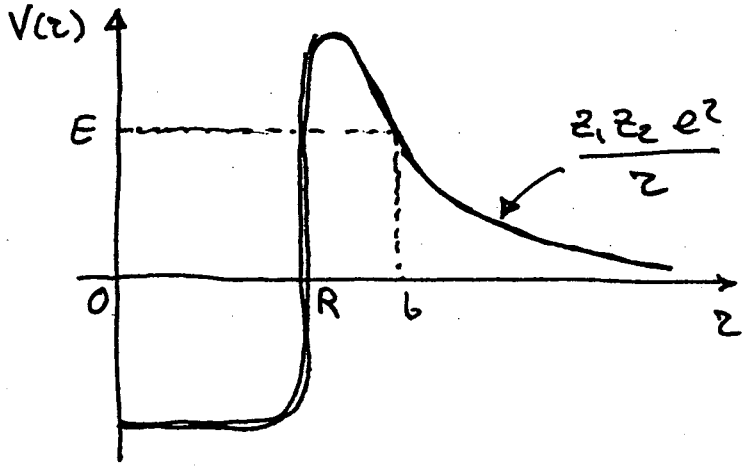
$$\boxed{T \approx \exp\left[-\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{W^{3/2}}{e\mathcal{E}}\right]}$$

- DECADIMENTO α:

- L'esperienza mostra che gli elementi di numero atomico $Z>81$ sono radioattivi, ossia decadono emettendo particelle α (nuclei di elio) o β (elettroni) e trasformandosi così in altri elementi.

- Indichiamo qui un <u>semplice modello per descrivere i decadimenti α</u> le cui previsioni risultano in buon accordo con le osservazioni sperimentali.

- In questo modello il decadimento del nucleo in una particella α ed un nucleo "prodotto" è descritto come l'emissione, per effetto tunnel, della particella α attraverso una barriera di potenziale causata dall' interazione coulombiana tra il nucleo prodotto e la particella α:



$\frac{Z_1 Z_2 e^2}{b} = E$

- Il raggio R definisce le dimensioni del nucleo. Per $r < R$ la particella risente del potenziale all'interno del nucleo, schematizzato da una buca. Per $r > R$ il potenziale è coulombiano: $V(r) = Z_1 Z_2 e^2/r$ dove Z_1 è la carica del nucleo prodotto e $Z_2 = 2$ la carica della particella α.

- Affinché il decadimento α (per effetto tunnel) possa avere luogo, la particella α all'interno del nucleo in questo modello deve avere energia E positiva, ossia non deve trovarsi in uno stato legato.

- La probabilità di emissione della particella α per effetto tunnel è:

$$T \approx \exp\left[-2\int_R^b dz \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\left(\frac{z_1 z_2 e^2}{z} - E\right)}\right]$$

- Calcoliamo l'integrale:

$$\int_R^b dz \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{z} - E\right)^{1/2} = (z_1 z_2 e^2)^{1/2} \int_R^b dz \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{b}\right)^{1/2} =$$

$$= (z_1 z_2 e^2)^{1/2} \int_R^b \frac{dz}{\sqrt{z}} \left(1 - \frac{z}{b}\right)^{1/2} =$$

$$= (z_1 z_2 e^2 b)^{1/2} \int_{R/b}^1 ds\, s^{-1/2} (1-s)^{1/2} \qquad (z = \sqrt{s})$$

$$= (z_1 z_2 e^2 b)^{1/2}\, 2 \int_{\sqrt{R/b}}^1 dz\, (1-z^2)^{1/2} \qquad (z = \operatorname{sen}\alpha)$$

$$= (z_1 z_2 e^2 b)^{1/2}\, 2 \int_{\operatorname{arcsen}\sqrt{R/b}}^{\pi/2} d\alpha \cos^2\alpha =$$

$$= (z_1 z_2 e^2 b)^{1/2}\, 2 \int_{\operatorname{arcsen}\sqrt{R/b}}^{\pi/2} d\alpha \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos 2\alpha\right) =$$

$$= (z_1 z_2 e^2 b)^{1/2} \left(\alpha + \frac{1}{2}\operatorname{sen} 2\alpha\right)_{\operatorname{arcsen}\sqrt{R/b}}^{\pi/2} =$$

$$= (z_1 z_2 e^2 b)^{1/2} \left(\alpha + \operatorname{sen}\alpha\sqrt{1-\operatorname{sen}^2\alpha}\right)_{\operatorname{arcsen}\sqrt{R/b}}^{\pi/2} =$$

$$= (z_1 z_2 e^2 b)^{1/2} \left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arcsen}\sqrt{\frac{R}{b}} - \sqrt{\frac{R}{b}}\sqrt{1-\frac{R^2}{b^2}}\right)$$

Nel limite $b \gg R$ il solo termine che dà contributo nella parentesi tonda è $\pi/2$ e si trova:

$$T \approx \exp\left[-2\left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{1/2}(Z_1 Z_2 e^2 b)^{1/2}\frac{\pi}{2}\right] =$$

$$= \exp\left[-\pi\left(\frac{2M}{\hbar^2} Z_1 Z_2 e^2 \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E}\right)^{1/2}\right] = \quad \left(E = \frac{Mv^2}{2}\right)$$

$$= \exp\left[-\frac{2\pi Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v}\right]$$

ossia

$$\boxed{T \approx \exp\left[-2\pi\alpha Z_1 Z_2 \left(\frac{c}{v}\right)\right]}$$

- La probabilità di decadimento $\propto$ dell'ordine, T, è evidentemente proporzionale all'inverso della vita media τ. Dalla precedente espressione si ricava allora:

$$\boxed{\log \tau = \log\left(\frac{1}{T}\right) + C = C' + C'' \frac{Z_1}{\sqrt{E}}}$$

andamento che risulta essere ben confermato dalle misure sperimentali.

OSCILLATORE ARMONICO (S2.3, LL23, G5)

- Consideriamo una particella che compie piccole oscillazioni unidimensionali (il cosiddetto oscillatore armonico). L'energia potenziale di tale particella è uguale a $m\omega^2 x^2/2$, dove ω rappresenta nella meccanica classica la frequenza propria delle oscillazioni. L'hamiltoniana dell'oscillatore è quindi:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \qquad (0)$$

- Poiché l'energia potenziale diventa infinita per $x = \pm\infty$, la particella può compiere soltanto un moto finito e, di conseguenza, tutto lo spettro energetico dell'oscillatore sarà discreto.
- I livelli energetici dell'oscillatore armonico si possono determinare risolvendo l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

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

con le condizioni al contorno

$$\lim_{x\to\pm\infty} \psi(x) = 0$$

- Noi invece risolveremo il problema della determinazione dei livelli energetici, e dei relativi autostati, seguendo un elegante metodo operatoriale sviluppato da Dirac.

- A tale scopo è conveniente in primo luogo introdurre degli operatori adimensionali, dividendo entrambi i membri dell'eq.(o) per $\hbar\omega$:

$$\frac{H}{\hbar\omega} = \frac{p^2}{2m\hbar\omega} + \frac{m\omega x^2}{2\hbar}$$

Definendo allora:

$$\hat{H} = \frac{H}{\hbar\omega}, \qquad \hat{p} = \frac{p}{\sqrt{m\hbar\omega}}, \qquad \hat{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x \qquad (oo)$$

possiamo scrivere la precedente equazione nella forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2) \qquad (ooo)$$

- Calcoliamo il commutatore tra $\hat{p}$ ed $\hat{x}$:

$$[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,[p, x] = \frac{1}{\hbar}(-i\hbar)$$

ossia

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i \qquad (\bullet)$$

- In termini degli operatori $\hat{p}$ ed $\hat{x}$ risulta poi conveniente definire due operatori non hermitiani

$$\boxed{\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}) \\ a^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{p}) \end{aligned}} \qquad (\bullet\bullet)$$

o, più esplicitamente:

$$\boxed{\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + i\frac{p}{m\omega}\right) \\ a^+ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{ip}{m\omega}\right) \end{aligned}}$$

- Facendo uso della regola di commutazione canonica (•) possiamo calcolare il commutatore tra a ed a^+:

$$[a, a^+] = \frac{1}{2}[\hat{x} + i\hat{p},\ \hat{x} - i\hat{p}] = \frac{1}{2}\left((+i)[\hat{p},\hat{x}] - i[\hat{x},\hat{p}\right.$$

$$= i[\hat{p},\hat{x}]$$

e dunque

$$\boxed{[a, a^+] = 1} \qquad (\bullet\bullet\bullet)$$

- Esprimiamo l'operatore $\hat{H}$ in termini degli operatori a ed a^+. A tale scopo invertiamo le eq. (••) per ottenere:

$$\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^+) \quad , \quad \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(a - a^+) \qquad (\Delta)$$

Si trova allora:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2) = \frac{1}{4}\left[-(a-a^+)^2 + (a+a^+)^2\right] =$$

$$= \frac{1}{4}(aa^+ + a^+a) \cdot 2 = \frac{1}{2}(aa^+ + a^+a) =$$

$$= \frac{1}{2}([a, a^+] + 2a^+a) = \frac{1}{2}(1 + 2a^+a)$$

ossia

$$\hat{H} = a^+a + \frac{1}{2}$$

Equivalentemente:

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

- Per comprendere il significato degli operatori a ed a^+ supponiamo di conoscere un autovalore E_m dell'energia ed il corrispondente autostato $|m\rangle$:

$$H|m\rangle = E_m|m\rangle$$

Consideriamo quindi l'applicazione di H allo stato ottenuto applicando l'operatore a ad $|m\rangle$

$$H a|m\rangle = [H,a]|m\rangle + aH|m\rangle = ([H,a] + E_m a)|m$$

Calcoliamo il commutatore $[H,a]$:

$$[H,a] = \hbar\omega\left[a^\dagger a + \tfrac{1}{2}, a\right] = \hbar\omega\,[a^\dagger a, a] =$$

$$= \hbar\omega\,(a^\dagger a a - a a^\dagger a) = \hbar\omega\,[a^\dagger, a]\,a = -\hbar\omega a$$

Allora:

$$\boxed{H a|m\rangle = (E_m - \hbar\omega) a|m\rangle}$$

Pertanto, se $|m\rangle$ è un autostato dell'hamiltoniana con autovalore E_m allora anche $a|m\rangle$ è un autostato dell'hamiltoniana con autovalore $E_m - \hbar\omega$. Per questa ragione l'operatore a è anche detto operatore di distruzione

- Similmente possiamo considerare l'applicazione di H sullo stato $a^\dagger|m\rangle$.

$$H a^\dagger|m\rangle = [H, a^\dagger]|m\rangle + a^\dagger H|m\rangle = ([H,a^\dagger] + E_m a^\dagger)|m$$

Il commutatore di H con $a^\dagger$ risulta

$$[H, a^\dagger] = \hbar\omega\left[a^\dagger a + \tfrac{1}{2}, a^\dagger\right] = \hbar\omega\,[a^\dagger a, a^\dagger] =$$

$$= \hbar\omega\,(a^\dagger a a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a) = \hbar\omega\, a^\dagger\,[a, a^\dagger] = \hbar\omega a^\dagger$$

Allora:

$$\boxed{H a^\dagger|m\rangle = (E_m + \hbar\omega)\, a^\dagger|m\rangle}$$

ossia Se $|m\rangle$ è un autostato dell'hamiltoniana con autovalore E_m allora anche $a^+|m\rangle$ è un autostato dell'hamiltoniana con autovalore $E_m + \hbar\omega$. Per questa ragione l'operatore a^+ è anche detto operatore di creazione.

- Questi risultati indicano che i livelli di energia sono discreti e differiscono tra loro per un numero intero di unità $\hbar\omega$

- Un'altra importante osservazione è che gli autovalori dell'energia devono essere sempre positivi, ed anzi, più precisamente, maggiori od uguali di $\hbar\omega/2$. Si ha infatti:

$$E_m = \langle m|H|m\rangle = \hbar\omega\langle m|\left(a^+a + \tfrac{1}{2}\right)|m\rangle =$$

$$= \hbar\omega\left(\langle m|a^+a|m\rangle + \tfrac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\underbrace{\langle m'|m'\rangle}_{|m'\rangle \equiv a|m\rangle} + \tfrac{1}{2}\right) \geq$$

$$\geq \frac{1}{2}\hbar\omega$$

giacché per qualunque ket $|m'\rangle$ si ha $\langle m'|m'\rangle \geq 0$.

- Deve dunque esistere uno stato fondamentale, il cui vettore di stato indicheremo con $|0\rangle$, la cui energia E_0 è maggiore o uguale di $\hbar\omega/2$. Poiché poi l'operatore a, se applicato ad un autostato, produce l'autostato di energia inferiore deve valere la relazione:

$$a|0\rangle = 0 \qquad (\Delta\Delta\Delta)$$

- L'energia del livello fondamentale può essere facilmente calcolata:

$$H|0\rangle = \hbar\omega\left(a^+a + \frac{1}{2}\right)|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle$$

ossia

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

- I livelli di energia dell'oscillatore armonico risultano dunque dati da:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (\star$$

- L'eq. (ΔΔ) implica che gli autostati $|n\rangle$ dell'hamiltoniana sono autostati simultanei dell'operatore a^+a. L'espressione (★) per gli autovalori dell'energia E_n indica inoltre che i corrispondenti autovalori dell'operatore a^+a sono i numeri interi n. Per tale ragione l'operatore hermitiano a^+a è anche detto operatore numero

$$N = a^+a$$

e si ha

$$N|n\rangle = n|n\rangle$$

- Discutiamo ora come gli autostati $|n\rangle$ dell'hamiltoniana possano essere costruiti a partire dall'autostato $|0\rangle$ corrispondente allo stato fondamentale dell'oscillatore.

- Il ruolo degli operatori a ed a^+ come operatori di distruzione e creazione rispettivamente implica che gli stati $a|n\rangle$ ed $a^+|n\rangle$ coincidano, a meno di una costante di normalizzazione, con gli autostati $|n-1\rangle$ ed $|n+1\rangle$. Possiamo pertanto scrivere

$$\begin{cases} a|n\rangle = c_n |n-1\rangle \\ a^+|n-1\rangle = d_n |n\rangle \end{cases}$$

- Per ricavare le costanti c_n e d_n osserviamo innanzitutto che:

$$c_n = \langle n-1|a|n\rangle = \langle n|a^+|n-1\rangle^* = d_n^*$$

- Inoltre, applicando l'operatore numero allo stato $|n\rangle$ troviamo

$$N|n\rangle = n|n\rangle = a^+a|n\rangle = c_n a^+|n-1\rangle =$$

$$= c_n d_n |n\rangle = |c_n|^2 |n\rangle$$

ossia

$$|c_n|^2 = n$$

- Scegliendo per convenzione C_m reale e positivo (tale scelta essendo sempre possibile giacché i vettori di stato sono definiti a meno di un fattore di fase arbitrario) vediamo allora che $C_m = \sqrt{m}$. In definitiva abbiamo dimostrato le relazioni

$$\begin{cases} a|m\rangle = \sqrt{m}\,|m-1\rangle \\ a^+|m-1\rangle = \sqrt{m}\,|m\rangle \end{cases} \qquad (**)$$

- Queste relazioni consentono in particolare di costruire tutti gli autostati dell'hamiltoniana applicando in successione l'operatore a^+ allo stato fondamentale $|0\rangle$. Otteniamo:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= a^+|0\rangle \\ |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,a^+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(a^+)^2|0\rangle \\ |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,a^+|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\,(a^+)^3|0\rangle \\ &\vdots \\ |m\rangle &= \frac{1}{\sqrt{m!}}\,(a^+)^m|0\rangle \end{aligned} \qquad (***)$$

- Il metodo operatoriale di Dirac consente anche di ricavare le f.d.o. nello spazio delle coordinate corrispondenti agli autostati dell'energia.

- Consideriamo in prima luogo lo stato fondamentale definito dall'eq. (888). Moltiplicando a sinistra questa equazione per il bra $\langle x'|$ troviamo:

$$\langle x'|a|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\langle x'|\left(x+\frac{ip}{m\omega}\right)|0\rangle = 0$$

Ricordando le espressioni degli operatori x e p nella rappresentazione delle coordinate otteniamo l'equazione

$$\boxed{\left(x'+\frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx'}\right)\psi_0(x') = 0} \qquad (\square)$$

dove si è indicata con

$$\boxed{\psi_0(x') = \langle x'|0\rangle}$$

l'autofunzione corrispondente allo stato fondamentale dell'oscillatore.

- L'eq. ($\square$) si integra facilmente per separazione di variabili. Ponendo

$$\boxed{x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}}$$

si trova:

$$\frac{d\psi_0}{dx'} = -\frac{x'}{x_0^2}\psi_0 \Rightarrow \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{x'dx'}{x_0^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \psi_0 = -\frac{1}{2}\frac{x'^2}{x_0^2} + \text{Cost.}$$

ossia

$$\boxed{\psi_0(x') = C\, e^{-\frac{1}{2}\frac{x'^2}{x_0^2}}}$$

- La costante C è determinata dalla condizione di normalizzazione:

$$\boxed{\langle 0|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \langle 0|x'\rangle\langle x'|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' |\psi_0(x')|^2 = 1}$$

Troviamo in tal modo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' |\psi_0(x')|^2 = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{-\frac{x'^2}{x_0^2}} = |C|^2 x_0 \sqrt{\pi} = 1$$

da cui, scegliendo C reale e positivo,

$$C = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{x_0}}$$

Pertanto l'autofunzione normalizzata corrispondente allo stato fondamentale dell'oscillatore armonico

$$\boxed{\psi_0(x') = \langle x'|0\rangle = \left(\frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{x_0}}\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{x'^2}{x_0^2}}}$$

- Le equazioni (***) consentono poi di valutare le autofunzioni dell'energia per gli stati eccitati

$$\psi_1(x') = \langle x'|1\rangle = \langle x'|a^+|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}x_0}\langle x'|\left(x - \frac{ip}{m\omega}\right)|0\rangle =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}x_0}\left(x' - x_0^2\frac{d}{dx'}\right)\langle x'|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}x_0}\left(x' - x_0^2\frac{d}{dx'}\right)\psi_0(x')$$

$$\psi_2(x') = \langle x'|2\rangle = \langle x'|\frac{a^+}{\sqrt{2!}}|1\rangle =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}}\frac{1}{\sqrt{2}x_0}\left(x' - x_0^2\frac{d}{dx'}\right)\psi_1(x') =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}x_0}\right)^2\left(x' - x_0^2\frac{d}{dx'}\right)^2\psi_0(x')$$

e, in generale:

$$\psi_m(x') = \langle x'|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{m!}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}x_0}\right)^m\left(x' - x_0^2\frac{d}{dx'}\right)^m\psi_0(x') =$$

$$= \left(\frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^m m!}}\right)\left(\frac{1}{x_0^{m+1/2}}\right)\left(x' - x_0^2\frac{d}{dx'}\right)^m e^{-\frac{x'^2}{2x_0^2}} \qquad (\square)$$

- Le funzioni $H_m(\xi)$ definite dall'equazione

$$\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^m e^{-\xi^2/2} = H_m(\xi)\, e^{-\xi^2/2}$$

sono dei polinomi di grado m in ξ contenenti potenze della stessa parità del numero m. Queste funzioni sono dette polinomi di Hermite. L'eq. ($\square$) si scrive allora, in termini di questi polinomi:

$$\psi_m(x') = \left(\frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^m m! x_0}}\right) H_m(x'/x_0)\, e^{-\frac{x'^2}{2x_0^2}}$$

Oscillatore Armonico

Polinomi di Hermite

```
Do[Print["H[",n,",x] = ", HermiteH[n,x]], {n,0,5}]
```

$H[0,x] = 1$

$H[1,x] = 2x$

$H[2,x] = -2 + 4x^2$

$H[3,x] = -12x + 8x^3$

$H[4,x] = 12 - 48x^2 + 16x^4$

$H[5,x] = 120x - 160x^3 + 32x^5$

Funzioni d' onda

```
psi[n_,x_]:=1/Sqrt[Pi^(1/2) 2^n n!] HermiteH[n,x] Exp[-x^2/2]
```

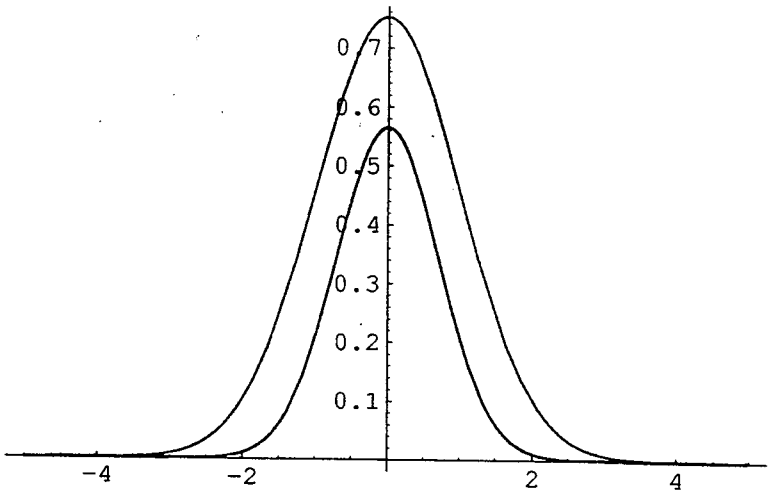
Normalizzazione

```
n = 0;
Integrate[Expand[psi[n, x]^2], {x, -Infinity, Infinity}]
```

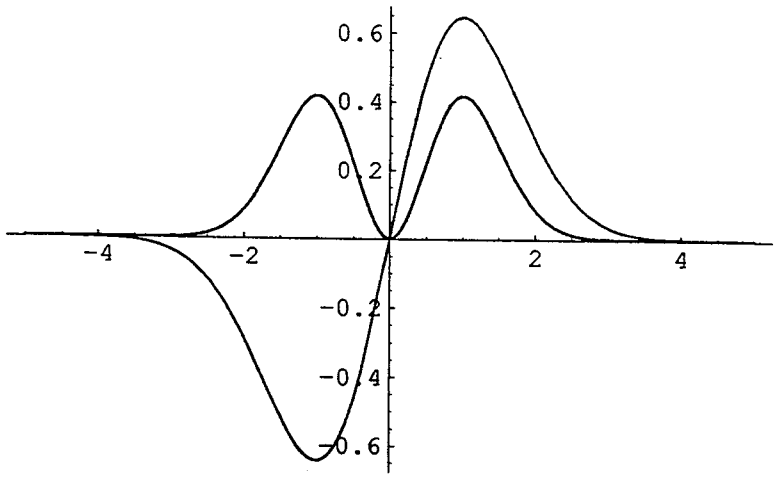
1

Grafici

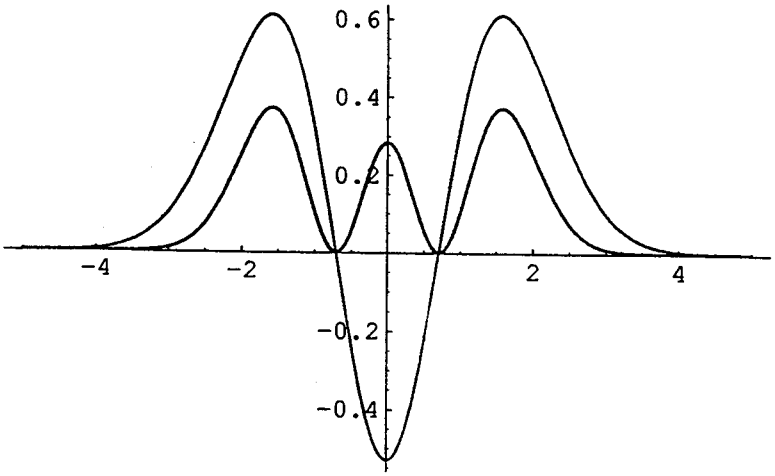
```
n=0;
Plot[{psi[n,x],psi[n,x]^2}, {x,-5,5},PlotStyle -> {RGBColor[1,0,0], RGBColor[0,0,1]}]
```




```
n=1;
Plot[{psi[n,x],psi[n,x]^2}, {x,-5,5},PlotStyle -> {RGBColor[1,0,0], RGBColor[0,0,1]}]
```




```
n=2;
Plot[{psi[n,x],psi[n,x]^2}, {x,-5,5},PlotStyle -> {RGBColor[1,0,0], RGBColor[0,0,1]}]
```



SIMMETRIE E LEGGI DI CONSERVAZIONE

DERIVATA DI UN'OPERATORE RISPETTO AL TEMPO (LLS

- Il concetto di derivata di una grandezza fisica rispetto al tempo non può essere definito in meccanica quantistica nel senso che esso ha in meccanica classica. Infatti, la definizione della derivata in meccanica classica è legata alla considerazione dei valori della grandezza in due istanti vicini ma differenti. Nella meccanica quantistica, invece, una grandezza avente un valore determinato in un certo istante non ha, in generale, valore determinato negli istanti successivi. In altri termini, se il vettore di stato del sistema considerato è un autostato di una ~~osservabile~~ determinata osservabile ad un certo istante, negli istanti successivi il vettore di stato non sarà più, in generale, autostato della stessa osservabile.

- Dunque, il concetto di derivata rispetto al tempo deve essere definito in meccanica quantistica in modo diverso. È naturale definire la derivata dA/dt di A come grandezza il cui valore medio è uguale alla derivata rispetto al tempo del valor medio $\langle A \rangle$. Si ha dunque, per definizione:

$$\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle A \rangle$$

- Partendo da questa definizione non è difficile ottenere l'espressione dell'operatore quantistico dA/dt corrispondente alla grandezza dA/dt

$$\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle = \langle \alpha, t | \frac{dA}{dt} | \alpha, t \rangle = \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{d}{dt} \langle \alpha, t | A | \alpha, t \rangle =$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \alpha, t | \right) A | \alpha, t \rangle + \langle \alpha, t | \frac{\partial A}{\partial t} | \alpha, t \rangle +$$

$$+ \langle \alpha, t | A \left(\frac{\partial}{\partial t} | \alpha, t \rangle \right) \qquad (\cdot)$$

In questa espressione $\partial A/\partial t$ è un operatore dedotto per derivazione dell'operatore A rispetto al tempo, dal quale quest'ultimo può dipendere come da un parametro

- Utilizzando l'equazione di Schrödinger per il ket $|\alpha, t\rangle$ e per il bra corrispondente, $\langle \alpha, t |$:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \alpha, t \rangle = H | \alpha, t \rangle \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \alpha, t | = \langle \alpha, t | H \end{cases}$$

ottenuta dall'eq. $(\cdot)$:

$$\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \alpha, t | HA | \alpha, t \rangle + \langle \alpha, t | \frac{\partial A}{\partial t} | \alpha, t \rangle -$$

$$- \frac{i}{\hbar} \langle \alpha, t | AH | \alpha, t \rangle =$$

$$= \langle \alpha, t | \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, A] \right) | \alpha, t \rangle$$

- Per definizione di valore medio, l'espressione tra parentesi rappresenta l'operatore cercato dA/dt:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[H,A] \qquad (\cdot\cdot$$

- È istruttivo confrontare questo risultato con l'equazione del moto classica nella forma di parentesi di Poisson. In meccanica classica, per la derivata totale rispetto al tempo di una grandezza f, che è funzione delle coordinate e dei momenti generalizzati q_i e p_i del sistema, si ha:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial f}{\partial p_i} \right) =$$

$$= \frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\}$$

Nuovamente riscontriamo che la regola di corrispondenza di Dirac

$$\{\,,\,\}_{\text{classica}} \leftrightarrow \frac{i}{\hbar}[\,,\,]$$

porta all'equazione corretta in meccanica quantistica. È bene sottolineare, tuttavia, come l'eq. $(\cdot\cdot)$ risulti valida anche quando la grandezza A non ha analogo classico.

- Una classe molto importante di grandezze fisiche è costituita da quelle grandezze i cui operatori non dipendono esplicitamente dal tempo e che, inoltre, commutano con l'hamiltoniana in modo tale che

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[H, A] = 0}$$

Tali grandezze si chiamano conservative

- Per le grandezze conservative

$$\boxed{\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt}\langle A \rangle = 0}$$

cioè

$$\boxed{\langle A \rangle = \text{costante}}$$

In altri termini il valore medio della grandezza resta costante nel tempo. Si può ugualmente affermare che se, nello stato dato, la grandezza A ha un valore determinato (cioè se lo stato è un autostato dell'operatore A) essa avrà anche negli istanti successivi un valore determinato ed esattamente lo stesso

- L'hamiltoniana di un sistema isolato (anche di un sistema che si trova in un campo esterno costante e non variabile) non può contenere il

tempo esplicitamente. Ciò risulta dal fatto che tutti gli istanti sono equivalenti relativamente a tale sistema fisico. Pertanto, per un tale sistema

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

D'altra parte, poichè ogni operatore, come è ovvio, commuta con se stesso possiamo concludere che l'energia di un sistema che non si trova in un campo esterno variabile si conserva:

$$\boxed{\frac{dH}{dt} = 0}$$

Pertanto in meccanica quantistica la legge di conservazione dell'energia significa che, se nello stato dato l'energia ha un valore determinato, questo valore resterà costante nel tempo.

SIMMETRIE E LEGGI DI CONSERVAZIONE IN MECCANICA QUANTISTICA (S22, 4.1)

- La legge di conservazione dell'energia, discussa nel paragrafo precedente, rappresenta un esempio specifico di connessione tra simmetrie e leggi di conservazione. Questa legge può essere infatti enunciata dicendo che, se un sistema fisico è invariante rispetto a traslazioni temporali, allora il corrispondente generatore della trasformazione, ossia l'hamilt

mica H, è una quantità conservata.

- Così come in meccanica classica, anche in meccanica quantistica la connessione tra Simmetrie e leggi di conservazione può essere stabilita in forma del tutto generale.

- Per discutere questa connessione consideriamo una generica trasformazione che è rappresentata, in meccanica quantistica, da un operatore unitario agente sui vettori di stato:

$$|\alpha\rangle \rightarrow U|\alpha\rangle \qquad (0)$$

Possiamo pensare che U rappresenti l'operatore di traslazione spaziale $T(d\vec{x})$ oppure l'operatore di evoluzione temporale, $U(t,t_0)$.

- Consideriamo come cambia, per effetto della trasformazione, un generico elemento di matrice di un operatore X tra due stati $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$:

$$\langle\beta|X|\alpha\rangle \rightarrow \langle\beta|U^{\dagger}XU|\alpha\rangle$$

- Vediamo allora che la trasformazione può essere pensata o come una trasformazione (0) sui vettori di stato, che lascia gli operatori invariati, o come una trasformazione sugli operatori:

$X \to U^+ X U$

(oo)

lasciando invariati i vettori di stato. Formalmente i due approcci sono completamente equivalenti.

• Come esempio discutiamo il caso di una traslazione spaziale infinitesima operata dall'operatore $T(d\vec{x}')$. Nell'approccio utilizzato in precedenza, la trasformazione era pensata come una trasformazione sui vettori di stato che lascia invariati gli operatori. Così ad esempio:

$$|\alpha\rangle \to \left(1 - \frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot d\vec{x}'\right)|\alpha\rangle$$

$$\vec{x} \to \vec{x}$$

Tuttavia possiamo considerare la trasformazione come una trasformazione degli operatori, che lascia invariati i vettori di stato:

$$|\alpha\rangle \to |\alpha\rangle$$

$$\vec{x} \to \left(1 + \frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot d\vec{x}'\right)\vec{x}\left(1 - \frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot d\vec{x}\right) \simeq$$

$$\simeq \vec{x} + \frac{i}{\hbar}[\vec{p}\cdot d\vec{x}', \vec{x}] =$$

$$= \vec{x} + d\vec{x}'$$

È immediato mostrare come entrambi gli approcci portano allo stesso risultato per il valore di aspetta

zione di $\vec{x}$:

$$\langle \vec{x} \rangle \rightarrow \langle \vec{x} \rangle + \langle d\vec{x}' \rangle$$

- Nel discutere la connessione tra simmetrie e leggi di conservazione è conveniente considerare le trasformazioni come agenti sugli operatori.

- Consideriamo allora una generica trasformazione operata dall'operatore unitario U e supponiamo che il sistema fisico considerato sia invariante rispetto a tale trasformazione, ossia che la trasformazione rappresenti una simmetria del sistema. In particolare, allora, dovrà risultare invariante per tale trasformazione l'hamiltoniana H del sistema, che ne descrive la dinamica. Per quanto discusso questo comporta

$$\boxed{U^+ H U = H}$$

o, equivalentemente:

$$\boxed{[H, U] = 0} \qquad (\text{II})$$

- Se consideriamo una trasformazione infinitesima, sappiamo che l'operatore unitario U può essere scritto nella forma

$$U = 1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} G$$

dove G è il generatore hermitiano della trasformazione considerata. In questo caso l'eq. (□) equivale a

$$[H, G] = 0$$

Per l'eq. (••) si ha allora

$$\frac{dG}{dt} = 0$$

e quindi G è una costante del moto. Questo risultato stabilisce la connessione tra simmetrie e leggi di conservazione nella meccanica quantistica.

- Consideriamo ad esempio un sistema isolato non soggetto a campi esterni. Poichè tutte le posizioni di tale sistema in blocco sono equivalenti nello spazio, si può affermare che l'hamiltoniana del sistema non cambia in uno spostamento arbitrario del sistema. In altri termini l'hamiltoniana commuta con l'operatore di traslazione

$$[H, T(d\vec{x}')] = 0$$

Ma questo equivale a dire che l'hamiltoniana commuta con l'operatore impulso $\vec{p}$ del sistema

o ancora che l'impulso $\vec{p}$ del sistema è una quantità conservata:

$$\boxed{\frac{d\vec{p}}{dt} = 0}$$

- Possiamo quindi affermare che in meccanica quantistica, come in meccanica classica, la legge di conservazione dell'impulso per un sistema isolato è una diretta conseguenza dell'omogeneità dello spazio.

- In seguito mostreremo che, come conseguenza dell'invarianza rispetto a rotazioni spaziali di un sistema isolato non soggetto a campi esterni, si conserva in meccanica quantistica, come in meccanica classica, il momento angolare del sistema. La legge di conservazione del momento angolare è dunque una conseguenza dell'isotropia dello spazio

- L'invarianza di un sistema isolato, o di un sistema non soggetto a campi esterni variabili nel tempo, rispetto a traslazioni temporali è conseguenza dell'omogeneità del tempo. La conservazione dell'energia è dunque una diretta conseguenza di tale simmetria.

- Sin qui abbiamo discusso in particolare il caso delle simmetrie continue, ossia delle simmetrie

associate a trasformazioni che possano essere ottenute applicando successivamente trasformazioni infinitesime. Esistono tuttavia trasformazioni che non godono di questa proprietà, e che sono associate a cosiddette simmetrie discrete. In questo caso non esiste alcun generatore hermitiano associato alla trasformazione e dunque potrebbe non esistere alcuna osservabile corrispondente ad una quantità conservata.

- Per alcune simmetrie discrete, tuttavia, lo stesso operatore unitario U che opera la trasformazione può essere, al tempo stesso, un operatore hermitiano. In virtù dell'eq. (□), allora, l'operatore U corrisponde ad una quantità osservabile conservata. Questo è il caso, ad esempio, della trasformazione di inversione spaziale o parità. Abbiamo già discusso come la parità sia infatti una quantità conservata per sistemi in cui il campo di forze esterne è descritto da un potenziale simmetrico rispetto ad inversione degli assi.

TEOREMA DI EHRENFEST (S2.2, LL 19)

- Consideriamo l'operatore di Hamilton per una particella:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x})$$

- Calcoliamo l'operatore $d\vec{x}/dt$. Poiché l'operatore di posizione $\vec{x}$ non dipende esplicitamente dal

tempo, in virtù dell'eq.(••) si ha:

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[H, \vec{x}]$$

• L'unico operatore tra i componenti di H che non commuta con l'operatore di posizione è $\vec{p}^2$. Si ha allora

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[\frac{p_i^2}{2m}, x_i\right] = \frac{i}{2m\hbar}(p_i^2 x_i - x_i p_i^2) =$$

$$= \frac{i}{2m\hbar}\left[p_i^2 x_i - ([x_i, p_i] + p_i x_i) p_i\right] =$$

$$= \frac{i}{2m\hbar}\left[p_i^2 x_i + i\hbar p_i - p_i([x_i, p_i] + p_i x_i)\right] =$$

$$= \frac{i}{2m\hbar}\left[\cancel{p_i^2 x_i} - i\hbar p_i - i\hbar p_i - \cancel{p_i^2 x_i}\right] = \frac{p_i}{m}$$

ossia

$$\boxed{\frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}} \qquad (\blacktriangle)$$

• Calcoliamo ora l'operatore $d\vec{p}/dt$. Otteniamo facilmente il risultato cercato utilizzando per gli operatori la loro espressione nella rappresentazione delle coordinate:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[H, \vec{p}] = \frac{i}{\hbar}[V(\vec{x}), \vec{p}] = \frac{i}{\hbar}[V(\vec{x}), -i\hbar\vec{\nabla}].$$

$$= \left(V(\vec{x})\vec{\nabla} - \vec{\nabla}V(\vec{x}) \right) = V(\vec{x})\vec{\nabla} - (\vec{\nabla}V(\vec{x})) - V(\vec{x})\vec{\nabla}.$$

ossia

$$\boxed{\frac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla}V(\vec{x})} \qquad (\blacktriangledown)$$

- Le due equazioni, ($\blacktriangle$) e ($\blacktriangledown$), possono essere combinate insieme per ottenere:

$$\boxed{m\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla}V(\vec{x})}$$

che esprime, in forma operatoriale, la legge di Newton. Questo risultato è noto come <u>teorema di Ehrenfest</u>.

- RAPPRESENTAZIONI DI SCHRÖDINGER E DI HEISENBERG ED EQUAZIONI DEL MOTO DI HEISENBERG (S2.2, LL13)

- Nel discutere la dinamica in meccanica quantistica, abbiamo considerato come i vettori di stato evolvano nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger. Questo significa che abbiamo considerato la trasformazione di evoluzione temporale come una trasformazione applicata ai vettori di stato, che lascia invariati gli operatori. Questo approccio è noto come <u>rappresentazione di Schrödinger</u>.

- In accordo con la precedente discussione generale, passiamo considerare la trasformazione di evoluzione temporale nell'approccio alternativo, e completamente equivalente, secondo cui la trasformazione è applicata agli operatori, mentre i vettori di stato restano invariati nel tempo. Questo approccio è noto come <u>rappresentazione di Heisenberg</u>

- Consideriamo allora l'operatore di evoluzione temporale $U(t,t_0)$ e poniamo per semplicità $t_0=0$:

$$U(t) \equiv U(t, t_0=0) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$$

- <u>Nella rappresentazione di Schrödinger gli stati evolvono nel tempo e gli operatori restano invariati</u>:

$$|\alpha, t_0=0\rangle_S \rightarrow |\alpha, t\rangle_S = U(t)\,|\alpha, t=0\rangle_S$$
$$A^{(S)} \rightarrow A^{(S)}$$

- <u>Nella rappresentazione di Heisenberg, viceversa, gli stati restano invariati e gli operatori evolvono nel tempo</u>:

$$|\alpha\rangle_H \rightarrow |\alpha\rangle_H$$
$$A^{(H)}(t_0=0) \rightarrow A^{(H)}(t) = U^\dagger(t)\,A^{(H)}(t_0=0)\,U(t)$$

- Per definizione i vettori di stato e gli operatori coincidono nelle rappresentazioni di Schrödinger e di Heisenberg al tempo $t_0 = 0$:

$$|\alpha\rangle_H = |\alpha, t_0=0\rangle_S$$
$$A^{(H)}(t_0=0) = A^{(S)}$$

- Il valore di aspettazione di un generico operatore A in qualunque stato $|\alpha\rangle$ è ovviamente identico nelle due rappresentazioni

$$\langle \alpha, t | A^{(S)} | \alpha, t \rangle_S = \langle \alpha, t_0=0 | U^\dagger(t) A^{(S)} U(t) | \alpha, t_0=0 \rangle_S =$$
$$= \langle \alpha | A^{(H)}(t) | \alpha \rangle_H$$

- Così come nella rappresentazione di Schrödinger l'evoluzione temporale degli stati è definita dall'equazione di Schrödinger, in modo analogo è possibile derivare, nella rappresentazione di Heisenberg un'equazione fondamentale che definisce l'evoluzione temporale degli operatori. Questa equazione può essere derivata derivando rispetto al tempo l'operatore $A^{(H)}(t)$ nella rappresentazione di Heisenberg:

$$\frac{dA^{(H)}(t)}{dt} = \frac{d}{dt}\left[U^\dagger(t) A^{(H)}(t_0=0) U(t)\right] =$$

$$= \frac{\partial U^+(t)}{\partial t} A^{(H)}(t_0=0)\, U(t) + U^+(t)\, A^{(H)}(t_0=0)\, \frac{\partial U(t)}{\partial t} =$$

$$= \frac{i}{\hbar} H U^+(t) A^{(H)}(t_0=0)\, U(t) + U^+(t)\, A^{(H)}(t_0=0)\left(-\frac{i}{\hbar}\right) H U(t) =$$

$$= \frac{i}{\hbar} H A^{(H)}(t) - \frac{i}{\hbar} A^{(H)}(t) H$$

dove si è supposto che l'operatore A, così come l'hamiltoniana H, non dipendano esplicitamente (ossia parametricamente) dal tempo. Dunque:

$$\boxed{\frac{dA^{(H)}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}\,[H, A^{(H)}(t)]} \qquad (\Delta\nabla)$$

Questa equazione è nota come <u>equazione del moto di Heisenberg</u>.

- Osserviamo come l'equazione del moto di Heisenberg è fondamentalmente analoga all'eq. (••) ma il suo significato è alquanto differente: l'eq. (••) rappresenta la definizione dell'operatore dA/dt della grandezza fisica corrispondente dA/dt, mentre il primo membro dell'equazione del moto di Heisenberg contiene la derivata rispetto al tempo dell'operatore della grandezza stessa A.

- Osserviamo anche che l'operatore hamiltoniano coincide nelle rappresentazioni di Schrödinger e di Heisenberg: $U^+ H U = H$. Per questa ragione nell'eq. $(\Delta\nabla)$ non abbiamo specificato la rappresentazione

MOMENTO ANGOLARE

- ROTAZIONI, MOMENTO ANGOLARE E REGOLE DI COMMUTAZIONE PER GLI OPERATORI MOMENTO ANGOLARE (S3.1, LL26)

- Nella meccanica quantistica, così come nella meccanica classica, il momento angolare è il generatore delle rotazioni infinitesime.

- Se indichiamo con $D_{\hat{n}}(d\varphi)$ l'operatore unitario che induce una rotazione di un angolo infinitesimo $d\varphi$ attorno all'asse caratterizzato dal versore $\hat{n}$, abbiamo allora

$$D_{\hat{n}}(d\varphi) = 1 - \frac{i}{\hbar} \vec{J} \cdot \hat{n}\, d\varphi$$

dove $\vec{J}$ è l'operatore momento angolare. Questa equazione può essere considerata la definizione nella meccanica quantistica dell'operatore momento angolare.

- Una rotazione finita si può ottenere associando successivamente rotazioni infinitesime attorno allo stesso asse. Così ad esempio, per una rotazione finita di un angolo ϕ attorno all'asse z, otteniamo

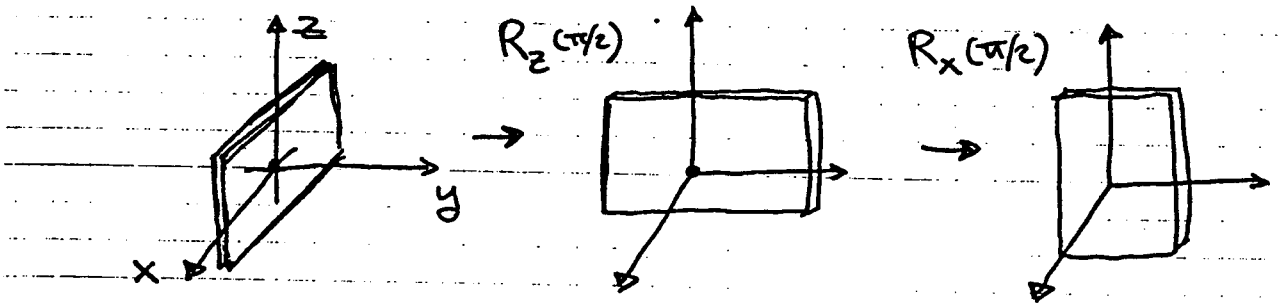
$$D_z(\phi) = \lim_{N\to\infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar} J_z \frac{\phi}{N}\right)^N =$$

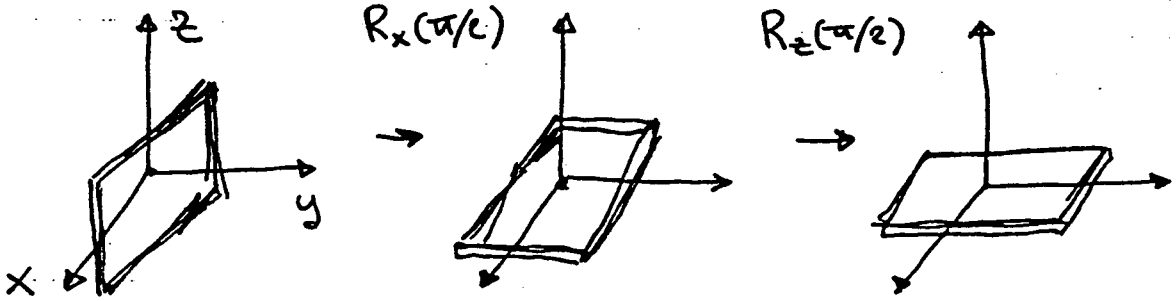
$$= \lim_{N\to\infty} e^{N \log\left(1 - \frac{i}{\hbar} J_z \frac{\phi}{N}\right)} = \lim_{N\to\infty} e^{N\left(-\frac{i}{\hbar} J_z \frac{\phi}{N}\right)}$$

ossia

$$\boxed{D_z(\phi) = e^{-\frac{i}{\hbar} J_z \phi}}$$

- È una proprietà ben nota delle rotazioni il fatto che <u>rotazioni attorno ad uno stesso asse commutano</u>, <u>mentre rotazioni attorno ad assi diversi non commutano</u>. Così ad esempio una rotazione di $\pi/2$ attorno all'asse z seguita da una rotazione di $\pi/2$ attorno all'asse x produce un risultato diverso di quello ottenuto con una rotazione di $\pi/2$ attorno all'asse x seguita da una rotazione di $\pi/2$ attorno all'asse z:





- In termini dell'azione degli operatori di rotazione su un generico vettore di stato $|\alpha\rangle$ questo implica

$$D_x(\pi/2)\, D_z(\pi/2)\, |\alpha\rangle \neq D_z(\pi/2)\, D_x(\pi/2)\, |\alpha\rangle$$

o equivalentemente, per l'arbitrarietà dello stato $|\alpha\rangle$,

$$[D_x(\pi/2),\, D_z(\pi/2)] \neq 0$$

- Per stabilire quantitativamente le regole di commutazione degli operatori di rotazione attorno ad assi diversi, dobbiamo considerare con maggior dettaglio le proprietà di commutazione delle rotazioni.

- A tale scopo ricordiamo che a ciascuna rotazione, diciamo di un angolo ϕ attorno ad un asse definito dal versore $\hat{n}$, può essere associata una <u>matrice ortogonale $R_{\hat{n}}(\phi)$</u>. Il significato di questa matrice è che un vettore $\vec{v}$ di componenti (v_x, v_y, v_z) (che può rappresentare ad esempio la posizione di una particella nello spazio), viene trasformato, a seguito della rotazione nel vettore $\vec{v}'$ legato a $\vec{v}$ dalla relazione

$$\boxed{\vec{v}' = R_{\hat{n}}(\phi)\, \vec{v}}$$

L'ortogonalità della matrice R segue dal fatto che le rotazioni lasciano invariati i moduli dei

vettori:

$$\vec{v}'\cdot\vec{v}' = \vec{v}\,R^T R\,\vec{v} = \vec{v}\cdot\vec{v} \Rightarrow \boxed{R^T R = 1}$$

- È semplice derivare l'espressione della matrice di rotazione associata ad esempio ad una rotazione di un angolo $\delta\varphi$ attorno all'asse z. Esprimendo le componenti del vettore $\vec{v}$ in coordinate polari,

$$\begin{cases} v_x = v \operatorname{sen}\vartheta \cos\varphi \\ v_y = v \operatorname{sen}\vartheta \operatorname{sen}\varphi \\ v_z = v \cos\vartheta \end{cases}$$

si ha che il vettore $\vec{v}$ si trasforma, per effetto della rotazione, nel vettore $\vec{v}'$ di componenti:

$$\begin{cases} v_x' = v \operatorname{sen}\vartheta \cos(\varphi+\delta\varphi) = v_x \cos\delta\varphi - v_y \operatorname{sen}\delta\varphi \\ v_y' = v \operatorname{sen}\vartheta \operatorname{sen}(\varphi+\delta\varphi) = v_x \operatorname{sen}\delta\varphi + v_y \cos\delta\varphi \\ v_z' = v\cos\vartheta = v_z \end{cases}$$

La matrice $R_z(\delta\varphi)$ ha dunque la forma:

$$R_z(\delta\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\delta\varphi & -\operatorname{sen}\delta\varphi & 0 \\ \operatorname{sen}\delta\varphi & +\cos\delta\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Per studiare le proprietà di commutazione delle rotazioni è conveniente considerare rotazioni infinitesi

me. Ponendo $\varepsilon = \delta\varphi$ e sviluppando la precedente matrice fino al secondo ordine in ε troviamo:

$$R_z(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1+\varepsilon^2/2 & -\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 1-\varepsilon^2/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + O(\varepsilon^3)$$

- Le corrispondenti matrici di rotazione attorno agli assi x ed y si possono ottenere con permutazioni cicliche di x, y, z:

$$x \to y, \quad y \to z, \quad z \to x$$

si trova in tal modo:

$$R_x(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-\varepsilon^2/2 & -\varepsilon \\ 0 & \varepsilon & 1-\varepsilon^2/2 \end{pmatrix} + O(\varepsilon^3)$$

$$R_y(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1-\varepsilon^2/2 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ -\varepsilon & 0 & 1-\varepsilon^2/2 \end{pmatrix} + O(\varepsilon^3)$$

- Consideriamo ora una rotazione di angolo ε attorno all'asse y seguita da una rotazione di angolo ε attorno all'asse x. La corrispondente matrice di rotazione è:

$$R_x(\varepsilon)\,R_y(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1-\varepsilon^2/2 & 0 & \varepsilon \\ \varepsilon^2 & 1-\varepsilon^2/2 & -\varepsilon \\ -\varepsilon & \varepsilon & 1-\varepsilon^2 \end{pmatrix} + O(\varepsilon^3)$$

- Se consideriamo invece una rotazione di angolo ε attorno all'asse x seguita da una rotazione di angolo ε attorno all'asse y otteniamo la matrice di rotazione

$$R_y(\varepsilon)R_x(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1-\varepsilon^2/2 & \varepsilon^2 & \varepsilon \\ 0 & 1-\varepsilon^2/2 & -\varepsilon \\ -\varepsilon & \varepsilon & 1-\varepsilon^2 \end{pmatrix} + O(\varepsilon^3)$$

- Dal confronto di questi risultati vediamo che

$$R_x(\varepsilon)R_y(\varepsilon) - R_y(\varepsilon)R_x(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 0 & -\varepsilon^2 & 0 \\ \varepsilon^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} =$$

$$= R_z(\varepsilon^2) - 1 + O(\varepsilon^3)$$

che definisce la proprietà di commutazione di due rotazioni successive infinitesime attorno agli assi x ed y.

- La stessa proprietà deve essere soddisfatta dagli operatori che inducono le corrispondenti rotazioni dei vettori di stato in meccanica quantistica; ossia:

$$D_x(\varepsilon)\,D_y(\varepsilon) - D_y(\varepsilon)D_x(\varepsilon) = D_z(\varepsilon^2) - 1 + O(\varepsilon^3)$$

- In termini degli operatori momento angolare, questa relazione implica:

$$D_x(\varepsilon) D_y(\varepsilon) - D_y(\varepsilon) D_x(\varepsilon) =$$

$$= \left(1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} J_x - \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2} J_x^2\right)\left(1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} J_y - \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2} J_y^2\right) - (x \leftrightarrow y) =$$

$$= \left(1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} J_x - \frac{i\varepsilon}{\hbar} J_y - \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2} J_x^2 - \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2} J_y^2 - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} J_x J_y\right) - (x \leftrightarrow y)$$

$$= -\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (J_x J_y - J_y J_x) =$$

$$= D_z(\varepsilon^2) - 1 = \left(1 - \frac{i\varepsilon^2}{\hbar} J_z - 1\right) = -\frac{i\varepsilon^2}{\hbar} J_z$$

ossia

$$\boxed{[J_x, J_y] = i\hbar J_z}$$

- Utilizzando le permutazioni cicliche di x, y e z possiamo derivare le regole di commutazione per le altre componenti del momento angolare:

$$\boxed{[J_y, J_z] = i\hbar J_x}, \qquad \boxed{[J_z, J_x] = i\hbar J_y}$$

o in forma compatta per due componenti arbitrarie ie

$$\rightarrow \boxed{[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k} \qquad (\bullet)$$

Queste equazioni sono note come le <u>relazioni fondamentali di commutazione del momento angolare</u>

- Sottolineiamo come queste relazioni di commutazione seguano solamente dall'assunzione che J_k è il generatore della rotazione attorno all'asse k-esimo e dalla proprietà di non commutatività delle rotazioni.

- Le relazioni di commutazione (•) implicano che, in generale, le tre componenti del momento angolare non possono avere simultaneamente valori determinati. A questo proposito il momento angolare differisce essenzialmente dall'impulso, le cui tre componenti sono misurabili simultaneamente.

- Con gli operatori J_x, J_y, J_z formiamo l'operatore del quadrato del momento angolare:

$$\boxed{J^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2}$$

- Questo operatore commuta con ciascuno degli operatori J_x, J_y, J_z:

$$\boxed{[J^2, J_k] = 0} \qquad (k=1,2,3) \qquad (\bullet\bullet)$$

Infatti, considerando ad esempio il caso $k=3$ ed utilizzando le relazioni di commutazione$^{(\bullet)}$ otteniamo:

$$[J^2, J_z] = [J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, J_z] = [J_x^2, J_z] + [J_y^2, J_z] =$$

$$= J_x [J_x, J_z] + [J_x, J_z] J_x + J_y [J_y, J_z] + [J_y, J_z] J_y =$$

$$= J_x (-i\hbar J_y) + (-i\hbar J_y) J_x + J_y (i\hbar J_x) + (i\hbar J_x) J_y$$

$$= 0$$

(N.B.: abbiamo usato la proprietà generale dei commutatori

$$[AB, C] = A[B,C] + [A,C]B \qquad)$$

- Dal punto di vista fisico, le relazioni (••) significano che il quadrato del momento angolare (cioè il suo valore assoluto) può avere valori determinati contemporaneamente con una delle sue componenti.

AUTOVALORI ED ELEMENTI DI MATRICE DEGLI OPERATORI DI MOMENTO ANGOLARE (S3.5, LL27)

- Consideriamo il problema di determinare gli autovalori e gli autovettori simultanei del quadrato del momento angolare J^2 e di una sua componente lungo un determinato asse, diciamo J_z. Indichiamo rispettivamente con a e b questi autovalori cerchiamo cioè le soluzioni delle equazioni

$$\boxed{\begin{aligned} J^2 |a,b\rangle &= a|a,b\rangle \\ J_z |a,b\rangle &= b|a,b\rangle \end{aligned}}$$

- A tale scopo risulta conveniente introdurre, in

Luogo degli operatori J_x e J_y le loro combinazioni complesse

$$\boxed{J_\pm \equiv J_x \pm i J_y}$$

- Utilizzando le relazioni di commutazione (•) per le componenti del momento angolare possiamo calcolare

$$[J_+, J_-] = [J_x + iJ_y, J_x - iJ_y] =$$
$$= -i[J_x, J_y] + i[J_y, J_x] = 2\hbar J_z$$

e

$$[J_z, J_\pm] = [J_z, J_x \pm iJ_y] = [J_z, J_x] \pm i[J_z, J_y] =$$
$$= i\hbar J_y \pm i(-i\hbar J_x) = \pm\hbar(J_x \pm iJ_y) = \pm\hbar J_\pm$$

Dunque:

$$\boxed{\begin{aligned}[J_+, J_-] &= 2\hbar J_z \\ [J_z, J_\pm] &= \pm\hbar J_\pm\end{aligned}} \qquad (\bullet\bullet\bullet)$$

- Dalle relazioni di commutazione (••) segue anche immediatamente

$$\boxed{[J^2, J_\pm] = 0} \qquad (\bullet\bullet\bullet\bullet)$$

- Per determinare il significato fisico degli operatori $J_\pm$ esaminiamo l'azione di J_z sugli stati $J_\pm |a,b\rangle$:

$$J_z J_\pm |a,b\rangle = ([J_z, J_\pm] + J_\pm J_z)|a,b\rangle =$$

$$= (b \pm \hbar) J_\pm |a,b\rangle$$

dove abbiamo fatto uso delle relazioni (•••). Ciò prova che gli stati $J_\pm|a,b\rangle$ sono ancora (a meno di una costante di normalizzazione) autostati dell'operatore J_z corrispondenti agli autovalori $(b \pm \hbar)$. Per questa ragione gli operatori $J_\pm$ sono anche noti con il nome di operatori "a scala".

- Applichiamo ora agli stati $J_\pm|a,b\rangle$ l'operatore J^2. Utilizzando le regole di commutazione (••••) troviamo:

$$J^2 J_\pm |a,b\rangle = ([J^2, J_\pm] + J_\pm J^2)|a,b\rangle = a J_\pm |a,b\rangle$$

In altri termini, gli stati $J_\pm|a,b\rangle$ sono ancora autostati dell'operatore J^2 corrispondenti allo stesso autovalore a.

- In conclusione possiamo scrivere:

$$\boxed{J_\pm |a,b\rangle = C_\pm |a, b \pm \hbar\rangle} \qquad (\Delta)$$

dove le costanti $C_\pm$ sono da determinare imponendo la corretta normalizzazione dei vettori di stato.

- Supponiamo ora di applicare più volte, in successione l'operatore J_+ ad un autostato $|a,b\rangle$. Ad ogni applicazione l'autovalore di J_z aumenta di $\hbar$, mentre l'autovalore di J^2 è invariato. Questo processo, tuttavia, non può continuare in modo indefinito giacché, per un fissato valore a di J^2, deve esistere un valore massimo, b_{MAX}, per J_z. Questo segue dal fatto che la differenza $J^2 - J_z^2 = J_x^2 + J_y^2$ è l'operatore di una grandezza fisica essenzialmente positiva e i suoi autovalori non possono essere negativi:

$$\langle a,b | J^2 - J_z^2 | a,b\rangle = (a - b^2) =$$

$$= \langle a,b | J_x^2 + J_y^2 | a,b\rangle =$$

$$= (\langle a,b | J_x^+)(J_x |a,b\rangle) + (\langle a,b | J_y^+)(J_y |a,b\rangle) \geq 0$$

Dunque

$$\boxed{b^2 \leq a} \qquad (*)$$

Deve allora esistere un b_{MAX} tale che:

$$\boxed{J_+ |a, b_{MAX}\rangle = 0}$$

- Per calcolare il valore di b_{MAX} possiamo applicare l'operatore J_- alla precedente equazione ed osservare che:

$$J_- J_+ = (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y] =$$

ossia

$$J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \qquad (\Delta\Delta)$$

Si ha allora:

$$0 = J_- J_+ |a, b_{MAX}\rangle = (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z)|a, b_{MAX}\rangle =$$

$$= (a - b_{MAX}^2 - \hbar b_{MAX})|a, b_{MAX}\rangle$$

ossia

$$b_{MAX}(b_{MAX} + \hbar) = a \qquad (\circ)$$

- Similmente, l'eq. (★) implica anche l'esistenza di un valore minimo di b, b_{MIN}, definito dall'equazione

$$J_- |a, b_{MIN}\rangle = 0$$

- Tale valore si può calcolare applicando l'operatore J_+ alla precedente equazione ed osservando che

$$J_+ J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y]$$

ossia

$$J_+ J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z \qquad (\Delta\Delta\Delta)$$

Si trova allora

$$0 = J_+ J_- |a, b_{MIN}\rangle = (J^2 - J_z^2 + \hbar J_z)|a, b_{MIN}\rangle =$$

$$= (a - b_{MIN}^2 + \hbar b_{MIN})|a, b_{MIN}\rangle$$

da cui

$$\boxed{b_{MIN}(b_{MIN} - \hbar) = a} \qquad (00)$$

- Dal confronto delle eq. (0) e (00) (con l'ipotesi $b_{MAX} > b_{MIN}$) vediamo che

$$\boxed{b_{MAX} = -b_{MIN}}$$

e dunque i valori possibili per b sono compresi nell'intervallo

$$\boxed{-b_{MAX} \leq b \leq b_{MAX}}$$

- Osserviamo che l'autostato corrispondente all'autovalore massimo di J_z, $|a, b_{MAX}\rangle$, può essere ottenuto applicando un numero n (intero) di volte l'operatore J_+ all'autostato corrispondente all'autovalore minimo, $|a, -b_{MAX}\rangle$. Questo implica

$$b_{MAX} = -b_{MAX} + n\hbar$$

cioè:

$$\boxed{b_{MAX} = \frac{n\hbar}{2}}, \quad \underline{n \text{ intero}}$$

- Solitamente il valore di b_{MAX} in unità $\hbar$ è indicato con j, così che

$$\boxed{j = \frac{b_{MAX}}{\hbar} = \frac{n}{2}}, \quad \underline{n \text{ intero}}$$

L'eq. (□) indica poi che

$$\boxed{a = \hbar^2 j(j+1)}$$

- Definiamo anche m come il generico autovalore di J_z in unità $\hbar$:

$$\boxed{b = m\hbar}$$

Il numero m può assumere allora tutti i valori compresi tra $-j$ e j e distanziati tra loro di $\hbar$.

- Possiamo quindi riassumere i risultati derivati per gli autovalori di J^2 e J_z nella forma seguente:

$$\boxed{\begin{aligned} J^2 |j,m\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j,m\rangle \\ J_z |j,m\rangle &= \hbar m |j,m\rangle \end{aligned}}$$

dove j può assumere tutti i valori interi o semiinteri positivi, incluso lo zero, ed m può prendere i valori:

$$\boxed{m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j}$$

- E' importante osservare come la quantizzazione del momento angolare è una diretta conseguenza

della sola regola di commutazione del momento angolare che a loro volta discendono dalle proprietà delle rotazioni e dalla definizione di $\vec{J}$ come generatore delle rotazioni.

- Per concludere questo studio deduciamo le espressioni per gli elementi di matrice delle componenti J_x e J_y del momento angolare nella base degli autostati di J^2 e J_z.

- È conveniente a tale proposito considerare dapprima gli elementi di matrice degli operatori scala J_+ e J_-. Scriviamo allora le equazioni (4) nella forma:

$$\begin{cases} J_+ |j,m\rangle = c^+_{jm} |j,m+1\rangle \\ J_- |j,m\rangle = c^-_{jm} |j,m-1\rangle \end{cases}$$

- Utilizzando le equazioni (44) e (444) otteniamo:

$$|c^+_{jm}|^2 = \langle j,m | J_- J_+ | j,m\rangle = \langle j,m | J^2 - J_z^2 - \hbar J_z | j,m\rangle$$
$$= \hbar^2 \left(j(j+1) - m(m+1) \right)$$

e

$$|c^-_{jm}|^2 = \langle j,m | J_+ J_- | j,m\rangle = \langle j,m | J^2 - J_z^2 + \hbar J_z | j,m\rangle$$
$$= \hbar^2 \left(j(j+1) - m(m-1) \right)$$

- le precedenti equazioni determinano i coefficienti C^+ e C^- a meno di un fattore di fase. In genere si usa scegliere C^+ e C^- reali e positivi, definendo in tal modo la fase (arbitraria) degli autostati $|j,m\rangle$ di J^2 e J_z. Si trova quindi:

$$\boxed{\begin{aligned} J_+ |j,m\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\, |j, m+1\rangle \\ J_- |j,m\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\, |j, m-1\rangle \end{aligned}} \qquad (\blacktriangle)$$

- Poiché le componenti J_x e J_y del momento angolare sono legate agli operatori a scala dalle semplici relazioni:

$$\boxed{J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-)} \quad , \quad \boxed{J_y = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-)}$$

le equazioni $(\blacktriangle)$ ci consentono di ricavare immediatamente le espressioni cercate per gli elementi di matrice di J_x e J_y:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle j, m-1 | J_x | j, m\rangle &= \langle j, m | J_x | j, m-1\rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \\ \\ \langle j, m-1 | J_y | j, m\rangle &= -\langle j, m | J_y | j, m-1\rangle = \\ &= \frac{i\hbar}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \end{aligned}}$$

Tutti gli altri elementi di matrice sono invece nulli.

- Osserviamo in particolare che nelle matrici J_x e J_y gli elementi diagonali sono tutti nulli. Poiché l'elemento di matrice diagonale dà il valore medio della grandezza nello stato corrispondente, ciò significa che negli stati con valori determinati di J_z, i valori medi di J_x e J_y sono nulli:

$$\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0$$

MOMENTO ANGOLARE ORBITALE ~~E. AUTOFUNZIONI SFERICHE~~ (S 3.6, LL 26~~[illegible]~~, G~~[illegible]~~)

- Abbiamo introdotto il momento angolare definendolo come il generatore delle rotazioni infinitesime. ~~Ma~~ Quando il momento angolare di spin è nullo (o può comunque essere ignorato), il momento angolare per una particella coincide con il momento angolare orbitale, definito da

$$\vec{L} = \vec{x} \wedge \vec{p} \qquad (*)$$

- Per il momento angolare orbitale, le regole di commutazione ~~[illegible]~~ fondamentali

$$[L_i, L_j] = i \varepsilon_{ijk} L_k$$

segue anche direttamente dalla regola di commutazione degli operatori di posizione e impulso. Si ha infatti, ad esempio,

$$[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] =$$

$$= [yp_z, zp_x] + [zp_y, xp_z] =$$

$$= yp_x [p_z, z] + p_y x [z, p_z] =$$

$$= -i\hbar (yp_x - xp_y) = i\hbar L_z$$

e analoghe per le altre componenti.

- Possiamo anche mostrare esplicitamente come l'operatore momento angolare orbitale, definito dall'eq. (#), coincida, per particelle di spin nullo, con il <u>generatore delle rotazioni infinitesime</u>. Applichiamo infatti l'operatore:

$$\left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi L_z\right)$$

su un autostato arbitrario della posizione, e mostriamo come lo stato risultante sia ancora un autostato della posizione ma ruotato, rispetto allo stato di partenza di un angolo $\delta\varphi$ attorno all'asse z. Questo risultato segue dalla considerazione che l'impulso è il generatore delle traslazioni infinitesime. Si ha infatti:

$$\left(1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi L_z\right)|x',y',z'\rangle = \left[1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\,(x'p_y - y'p_x)\right]|x';y';z'\rangle$$
$$= |x'-y'\delta\varphi,\ y'+x'\delta\varphi,\ z'\rangle \qquad (b)$$

che è quanto volevamo dimostrare. Lo stesso risultato può essere convenientemente espresso utilizzando, per definire l'autostato della posizione, un sistema di coordinate polari:

$$\left(1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi L_z\right)|r,\theta,\varphi\rangle = |r,\theta,\varphi+\delta\varphi\rangle \qquad (\#\#)$$

- Proponiamoci ora di derivare l'<u>espressione dell'operatore L_z nella rappresentazione delle coordinate</u>. Utilizzando sempre un sistema di coordinate polari, e tenendo conto dell'eq. (##), troviamo:

$$\langle r,\theta,\varphi|\left(1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi L_z\right)|\alpha\rangle = \langle r,\theta,\varphi|\left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\varphi L_z\right)^{+}|\alpha\rangle$$
$$= \langle r,\theta,\varphi-\delta\varphi|\alpha\rangle =$$
$$= \langle r,\theta,\varphi|\alpha\rangle - \delta\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\langle r,\theta,\varphi|\alpha\rangle$$

Per l'arbitrarietà dello stato $|\alpha\rangle$, questo risultato implica:

$$\langle r,\theta,\varphi|L_z|\alpha\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\langle r,\theta,\varphi|\alpha\rangle$$

ossia nella rappresentazione delle coordinate

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad (6)$$

OSSERVAZIONE Osserviamo anche come allo stesso risultato si può giungere altrettanto facilmente utilizzando l'espressione nella rappresentazione delle coordinate dell'operatore impulso.

- In modo analogo possiamo derivare l'espressione dell'operatore L_x nella rappresentazione delle coordinate. A tale scopo, consideriamo una rotazione di un angolo $\delta\varphi_x$ attorno all'asse x. Effettuando una permutazione ciclica delle coordinate nell'eq. (6) vediamo che:

$$\left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\varphi_x L_x\right) |x', y', z'\rangle = |x', y' - z'\delta\varphi_x, z' + y'\delta\varphi_x\rangle \qquad (6b)$$

Per esprimere questo risultato in coordinate polari dobbiamo ricavare a quale variazione degli angoli θ e φ corrisponde una rotazione di un angolo $\delta\varphi_x$ attorno all'asse x. Poniamo allora:

$$\begin{cases} x' = r \operatorname{sen}\theta \cos\varphi \\ y' = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi \\ z' = r \cos\theta \end{cases}$$

Per effetto di una generica variazione di $\delta\theta$ e $\delta\varphi$ degli angoli θ e φ, le coordinate x', y' e z' variano delle quantità:

$$\begin{cases} \delta x' = r\cos\theta\cos\varphi\,\delta\theta - r\sin\theta\sin\varphi\,\delta\varphi \\ \delta y' = r\cos\theta\sin\varphi\,\delta\theta + r\sin\theta\cos\varphi\,\delta\varphi \\ \delta z' = -r\sin\theta\,\delta\theta \end{cases}$$

Questi incrementi devono essere uguagliati alla variazione che compaiono a secondo membro dell'eq. (bb), ossia

$$\begin{cases} \delta x' = 0 \\ \delta y' = -z'\,\delta\varphi_x = -r\cos\theta\,\delta\varphi_x \\ \delta z' = y'\,\delta\varphi_x = r\sin\theta\sin\varphi\,\delta\varphi_x \end{cases}$$

Troviamo allora che <u>una rotazione di un angolo $\delta\varphi_x$ attorno all'asse x corrisponde agli incrementi</u>

$$\boxed{\begin{aligned} \delta\theta &= -\sin\varphi\,\delta\varphi_x \\ \delta\varphi &= -\operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\,\delta\varphi_x \end{aligned}}$$

Si ha quindi, per uno stato generico $|\alpha\rangle$:

$$\langle r,\theta,\varphi|\left(1-\tfrac{i}{\hbar}\delta\varphi_x L_x\right)|\alpha\rangle = \langle r,\theta,\varphi|\left(1+\tfrac{i}{\hbar}\delta\varphi_x L_x\right)^{+}|\alpha\rangle =$$

$$= \langle r,\theta+\sin\varphi\,\delta\varphi_x,\ \varphi+\operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\,\delta\varphi_x|\alpha\rangle =$$

$$= \langle r,\theta,\varphi|\alpha\rangle + \left(\delta\varphi_x\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \delta\varphi_x\operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\cdot$$

$$\cdot\langle r,\theta,\varphi|\alpha\rangle$$

da cui:

$$\langle r,\vartheta,\varphi|L_x|\alpha\rangle = i\hbar\left(\operatorname{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\langle r,\vartheta,\varphi|\alpha\rangle$$

Pertanto, nella rappresentazione delle coordinate:

$$L_x = i\hbar\left(\operatorname{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad (\infty)$$

- Un calcolo analogo consente di ottenere per l'operatore L_y nella rappresentazione delle coordinate, l'espressione

$$L_y = i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\operatorname{ctg}\vartheta\operatorname{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad (\infty\infty)$$

- Facendo uso delle definizioni

$$L_\pm \equiv L_x \pm iL_y$$

per gli operatori scala del momento angolare orbitale possiamo ricavare le relative espressioni nella rappresentazione delle coordinate

$$L_\pm = i\hbar\left[\left(\operatorname{sen}\varphi \mp i\cos\varphi\right)\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\operatorname{ctg}\vartheta\left(\cos\varphi\pm i\operatorname{sen}\varphi\right)\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] =$$

$$= i\hbar\left[\mp i\left(\cos\varphi\pm i\operatorname{sen}\varphi\right)\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\operatorname{ctg}\vartheta\left(\cos\varphi\pm i\operatorname{sen}\varphi\right)\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

e, in definitiva:

$$L_\pm = \hbar\, e^{\pm i\varphi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \qquad (0000)$$

- Risulta infine utile determinare l'espressione, nella rappresentazione delle coordinate, del quadrato del momento angolare orbitale. È conveniente partire dalla relazione (00) che si scrive, nel caso del momento angolare orbitale,

$$L_- L_+ = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z$$

Ricavando L^2 da questa relazione, e sostituendovi le espressioni (0) e (0000) per L_z ed $L_\pm$, otteniamo:

$$L^2 = L_- L_+ + L_z^2 + \hbar L_z =$$

$$= \hbar^2\left[e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - i\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] =$$

$$= \hbar^2\left[\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} - \mathrm{ctg}\,\theta + i\,\mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - i\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] =$$

$$= \hbar^2\left[-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - i\left(\frac{\partial\,\mathrm{ctg}\,\theta}{\partial\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\varphi} - i\,\mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} - \mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \right.$$

$$\left. - i\,\mathrm{ctg}^2\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi} + i\,\mathrm{ctg}\,\theta\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\theta} - \mathrm{ctg}^2\theta\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - i\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

Considerando le relazioni:

$$1 + \mathrm{ctg}^2\vartheta = 1 + \frac{\cos^2\vartheta}{\mathrm{sen}^2\vartheta} = \frac{1}{\mathrm{sen}^2\vartheta}$$

$$\frac{\partial\, \mathrm{ctg}\vartheta}{\partial\vartheta} = \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{\cos\vartheta}{\mathrm{sen}\vartheta}\right) = \frac{-\mathrm{sen}^2\vartheta - \cos^2\vartheta}{\mathrm{sen}^2\vartheta} = -\frac{1}{\mathrm{sen}^2\vartheta}$$

possiamo scrivere

$$L^2 = \hbar^2\left[-\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} - \mathrm{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{1}{\mathrm{sen}^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

o, equivalentemente:

$$\boxed{L^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\mathrm{sen}^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\mathrm{sen}\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\mathrm{sen}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\right]}$$

- Osserviamo che, a meno d'un fattore, l'operatore L^2 è la parte angolare dell'operatore di Laplace-

AUTOVALORI DEL MOMENTO ANGOLARE ORBITALE E ARMONICHE SFERICHE (S3.6, LL 27, 28, G 11)

- Consideriamo gli autostati simultanei degli operatori L^2 ed L_z, definiti dalle equazioni:

$$\boxed{\begin{aligned} L^2|\ell,m\rangle &= \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell,m\rangle \\ L_z|\ell,m\rangle &= \hbar m|\ell,m\rangle \end{aligned}} \qquad (\cdot)$$

Seguendo una pratica usuale abbiamo qui indicat

con l il numero quantico j riferito al momento angolare orbitale. La componente z del momento angolare può quindi assumere i valori definiti da

$$m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$$

- L'assegnazione dei valori di l ed m non definisce completamente lo stato della particella. Ciò è evidente già dal fatto che le espressioni degli operatori L^2 ed L_z, in coordinate sferiche, contengono solamente gli angoli θ e φ, così che le loro autofunzioni possono contenere un fattore arbitrario dipendente da r. In questo contesto ci limiteremo allora solo a considerare la parte dipendente dagli angoli θ e φ degli autostati di posizione; in altri termini, indicheremo con $|\theta,\varphi\rangle$ il vettore di stato di una particella che si trova in un punto dello spazio individuato dagli angoli θ e φ, ma a distanza r arbitraria dall'origine delle coordinate.

- Moltiplichiamo scalarmente entrambi i membri delle equazioni (•) per il bra $\langle\theta,\varphi|$:

$$\langle\theta,\varphi|L^2|l,m\rangle = \hbar^2 l(l+1)\langle\theta,\varphi|l,m\rangle$$
$$\langle\theta,\varphi|L_z|l,m\rangle = \hbar m\langle\theta,\varphi|l,m\rangle$$

le funzioni

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) \equiv \langle \theta,\varphi | \ell, m \rangle$$

sono dunque le autofunzioni simultanee degli operatori L^2 ed L_z e sono note con il nome di armoniche sferiche. Fisicamente, queste funzioni rappresentano l'ampiezza di probabilità che un sistema, caratterizzato dai valori ℓ ed m dei numeri quantici del momento angolare, si trovi in una posizione la cui direzione è definita dai valori θ e φ degli angoli delle coordinate polari.

- le espressioni derivate in precedenza per gli operatori del momento angolare nella rappresentazione delle coordinate, ci consentono di scrivere esplicitamente le equazioni agli autovalori che definiscono le armoniche sferiche:

$$L^2 Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right] Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

$$= \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

$$L_z Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

(••)

- Dalla condizione di normalizzazione degli autostati $|\ell,m\rangle$ e dalla completezza degli autostati $|\theta,\varphi\rangle$

della posizione, segue la condizione di normalizzazione delle armoniche sferiche:

$$\langle \ell', m' | \ell, m \rangle = \int d\Omega \, \langle \ell', m' | \theta, \varphi \rangle \langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

ossia:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\theta) \, Y^*_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \, Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

- le equazioni differenziali (••) che definiscono le armoniche sferiche ammettono una soluzione per separazione delle variabili θ e φ, della forma:

$$Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \, \Phi_m(\varphi)$$

dove le funzioni $\Theta_{\ell m}$ e Φ_m sono separatamente normalizzate:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \, |\Phi_m(\varphi)|^2 = 1$$

$$\int_{-1}^{1} d(\cos\theta) \, |\Theta_{\ell m}(\theta)|^2 = 1$$

- La seconda delle eq.(••) indica che le funzioni Φ_m sono in particolare le autofunzioni della componente z del momento angolare, mentre le funzioni $\Theta_{\ell m}$ non sono di per sè autofunzioni di qualche operatore

del momento angolare.

- La seconda delle eq(••), che possiamo scrivere nella forma:

$$-i\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi_m(\varphi) = m\,\Phi_m(\varphi)$$

ha come soluzioni normalizzate le funzioni

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,e^{im\varphi} \qquad (\square)$$

- La condizione che la funzione d'onda sia monodroma (ossia ad un solo valore) implica in particolare

$$\Phi_m(0) = \Phi_m(2\pi)$$

e dunque <u>l'autovalore m può assumere solo valori interi</u> (positivi o negativi):

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Poiché i valori di m sono anche definiti dalla relazione

$$m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$$

ne segue che anche <u>il numero l può assumere solo valori interi</u> (positivi, incluso lo zero):

$$l = 0, 1, 2, \ldots$$

- Sottolineiamo come le regole di commutazione del momento angolare implichino soltanto la condizione che j (o l), e dunque, m siano numeri interi o semi-interi. La condizione che l ed m siano invece numeri interi è una condizione aggiuntiva valida specificatamente per il momento angolare orbitale e che non si applica pertanto al momento angolare di spin.

- La determinazione delle funzioni $\Theta_{lm}(\theta)$ può essere effettuata risolvendo l'equazione agli autovalori per l'operatore L^2 e sostituendo per $\Phi_m(\varphi)$ la sua espressione (0). Risulta tuttavia conveniente seguire un altra strada[(*)]. Consideriamo un primo luogo l'autostato corrispondente ad $m = l$. Questo stato soddisfa l'equazione

$$\boxed{L_+ |l,l\rangle = 0}$$

la cui espressione, nella rappresentazione delle coordinate si ottiene moltiplicando l'equazione per il bra $\langle \theta, \varphi |$ ed utilizzando per l'operatore L_+ la sua rappresentazione (000). Si ottiene in tal modo:

$$\boxed{L_+ Y_{ll}(\theta,\varphi) = \hbar e^{i\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] Y_{ll}(\theta,\varphi) = 0}$$

(*) Il procedimento qui esposto è il cosiddetto metodo matriciale, analogo a quello discusso per le autofunzioni dell'oscillatore armonico

- Sostituendo nella precedente equazione

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi}\, \Theta_{ll}(\theta)$$

ottenuta per Θ_{ll} l'equazione

$$\boxed{\frac{d\Theta_{ll}}{d\theta} - l\,\mathrm{ctg}\,\theta\, \Theta_{ll}(\theta) = 0}$$

la cui soluzione si ricava facilmente:

$$\frac{d\Theta_{ll}}{\Theta_{ll}} = l\,\mathrm{ctg}\,\theta\, d\theta \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \Theta_{ll} = l \int d\theta \frac{\cos\theta}{\mathrm{sen}\,\theta} + \mathrm{cost} = +l \int \frac{d(\mathrm{sen}\,\theta)}{\mathrm{sen}\,\theta} + \mathrm{cost} =$$

$$= +l \log \mathrm{sen}\,\theta + \mathrm{cost}$$

ossia

$$\boxed{\Theta_{ll}(\theta) = c_l\, \mathrm{sen}^l\theta}$$

- La costante c_l si ricava (a meno di una fase arbitraria) dalla condizione di normalizzazione:

$$\int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\, |\Theta_{ll}(\theta)|^2 = |c_l|^2 \int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\, (\mathrm{sen}\,\theta)^{2l} = 1$$

Per determinare il valore dell'integrale effettuiamo in primo luogo un'integrazione per parti:

$$\int_{-1}^{1} d(\cos\theta)(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell} = \int_0^{\pi} d\theta \operatorname{sen}\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell} =$$

$$= -\cos\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell}\Big|_0^{\pi} + 2\ell \int_0^{\pi} d\theta \cos^2\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell-1} =$$

$$= 2\ell \int_0^{\pi} d\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell-1} - 2\ell \int_0^{\pi} d\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell+1}$$

Vediamo allora che

$$\int_0^{\pi} d\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell+1} = \frac{2\ell}{2\ell+1} \int_0^{\pi} d\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell-1}$$

Applicando ricorsivamente questa formula otteniamo:

$$\int_0^{\pi} d\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell+1} = \frac{2\ell\cdot(2\ell-2)}{(2\ell+1)(2\ell-1)} \int_0^{\pi} d\theta\,(\operatorname{sen}\theta)^{2\ell-3} =$$

$$= \frac{2\ell\,(2\ell-2)\ldots 2}{(2\ell+1)(2\ell-1)\ldots 3} \int_0^{\pi} d\theta \operatorname{sen}\theta =$$

$$= \frac{[2\ell(2\ell-2)\ldots 2]^2}{(2\ell+1)(2\ell)(2\ell-1)\ldots 2\cdot 1}\cdot 2 = \frac{[2^{\ell}\cdot \ell(\ell-1)(\ell-2)\ldots 1]^2}{(2\ell+1)!}\cdot 2 =$$

$$= \frac{2\,[2^{\ell}\,\ell!]^2}{(2\ell+1)!}$$

L'inverso di questo integrale è pari a $|C_\ell|^2$. La fase di C_ℓ è scelta per convenzione uguale a $(-1)^\ell$, così che in definitiva si ottiene

$$\boxed{\Theta_{\ell\ell}(\theta) = (-1)^{\ell}\sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{2}}\,\frac{1}{2^{\ell}\ell!}\operatorname{sen}^{\ell}\theta}$$

e, per l'autofunzione completa l'espressione

$$\boxed{Y_{\ell\ell}(\theta,\varphi) = (-1)^{\ell}\sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}\frac{1}{2^{\ell}\ell!}\,e^{i\ell\varphi}\,\mathrm{sen}^{\ell}\theta}$$

- Le autofunzioni $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ con $m<\ell$ possano essere determinate mediante successive applicazioni dell'operatore a scala L_-. Dalla relazione

$$L_-|\ell,m+1\rangle = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)-m(m+1)}\,|\ell,m\rangle =$$
$$= \hbar\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\,|\ell,m\rangle$$

vediamo che

$$(L_-)^2|\ell,m+2\rangle = \hbar^2\sqrt{(\ell-m)(\ell-m-1)(\ell+m+1)(\ell+m+2)}\,|\ell,m\rangle$$

e dunque

$$(L_-)^{\ell-m}|\ell,\ell\rangle = (\hbar)^{\ell-m}\sqrt{\frac{(\ell-m)!\,(2\ell)!}{(\ell+m)!}}\,|\ell,m\rangle$$

Moltiplicando scalarmente questa relazione per il bra $\langle\theta,\varphi|$ otteniamo per le autofunzioni del momento angolare

$$\boxed{Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \frac{(L_-)^{\ell-m}}{(\hbar)^{\ell-m}}\sqrt{\frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!\,(2\ell)!}}\,Y_{\ell\ell}(\theta,\varphi)}$$

Questa formula, insieme all'espressione (0000) dell'operatore L_- nella rappresentazione delle

condotto, risolve completamente il problema posto

- E' anche possibile derivare una formula esplicita per l'applicazione successiva dell'operatore L_-. Secondo questa formula:

$$\frac{1}{(\hbar)^{\ell-m}} (L_-)^{\ell-m} \left(e^{i\ell\varphi} f(\theta)\right) = \frac{e^{im\varphi}}{(\sin\theta)^m} \frac{d^{\ell-m}}{(d\cos\theta)^{\ell-m}} (\sin^\ell\theta f(\theta))$$

Utilizzando questo risultato si ottiene allora:

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{\sin^m\theta} \frac{d^{\ell-m}}{(d\cos\theta)^{\ell-m}} (\sin\theta)^{2\ell}$$

- La dipendenza dall'angolo θ delle funzioni armoniche sferiche è rappresentata da una classe speciale di polinomi in $\cos\theta$, detti polinomi associati di Legendre, indicati solitamente con il simbolo $P_\ell^m(\cos\theta)$. In particolare, per i valori di m positivi si ha

$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi}$$

$m>0$

Le armoniche sferiche con valori negativi di m si possono poi scrivere, in termini delle armoniche sferiche con m positivo, nella forma

$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = (-1)^{|m|} \left(Y_{\ell|m|}(\theta,\varphi)\right)^* \qquad m<0$$

Armoniche Sferiche e Polinomi di Legendre

■ Armoniche Sferiche

■ SphericalHarmonicY[l, m, θ, ϕ] gives the spherical harmonic $Y_l^m(\theta, \phi)$.

■ The spherical harmonics are orthogonal with respect to integration over the surface of the unit sphere .

■ For $l \geq 0$, $Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{(2l+1)/(4\pi)}\ \sqrt{(l-m)!/(l+m)!}\ P_l^m(\cos(\theta))\ e^{i m \phi}$ where P_l^m is the associated Legendre function .

■ For $l \leq -1$, $Y_l^m(\theta, \phi) = Y_{-(l+1)}^m(\theta, \phi)$.

■ l = 0

```
Print["Y[0,0] = ", SphericalHarmonicY[0,0,θ,ϕ]]
```

$$Y[0,0] = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

■ l = 1

```
Do[Print["Y[1,",m,"] = ", SphericalHarmonicY[1,m,θ,ϕ]], {m,1,-1,-1}]
```

$$Y[1,1] = \frac{-1}{2} E^{I\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}}\ \text{Sin}[\theta]$$

$$Y[1,0] = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\ \text{Cos}[\theta]$$

$$Y[1,-1] = \frac{1}{2} E^{-I\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}}\ \text{Sin}[\theta]$$

■ l = 2

```
Do[Print["Y[2,",m,"] = ", SphericalHarmonicY[2,m,θ,ϕ]], {m,2,-2,-1}]
```

$$Y[2,2] = \frac{1}{4} E^{2I\phi} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}\ \text{Sin}[\theta]^2$$

$$Y[2,1] = \frac{-1}{2} E^{I\phi} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}\ \text{Cos}[\theta]\ \text{Sin}[\theta]$$

$$Y[2,0] = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\,(-1+3\,\mathrm{Cos}[\theta]^2)$$

$$Y[2,-1] = \frac{1}{2}E^{-I\phi}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\mathrm{Cos}[\theta]\,\mathrm{Sin}[\theta]$$

$$Y[2,-2] = \frac{1}{4}E^{-2I\phi}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\mathrm{Sin}[\theta]^2$$

■ Polinomi associati di Legendre

- LegendreP[n, x] gives the Legendre polynomial $P_n(x)$.
- LegendreP[n, m, x] gives the associated Legendre polynomial $P_n^m(x)$.

- The Legendre polynomials satisfy the differential equation
  $(1-x^2)\,(d^2y/dx^2) - 2x(dy/dx) + n(n+1)\,y = 0$.
- The Legendre polynomials are orthogonal with unit weight function .
- The associated Legendre polynomials are defined by

$$P_n^m(x) = (-1)^m\,(1-x^2)^{m/2}\,(d^m/dx^m)\,P_n(x)$$

■ l = 0

```
Print["P[0,0] = ", LegendreP[0,0,x]]
```

P[0,0] = 1

■ l = 1

```
Do[Print["P[1,",m,"] = ", LegendreP[1,m,x]], {m,1,0,-1}]
```

$P[1,1] = -\sqrt{1-x^2}$

P[1,0] = x

■ l = 2

```
Do[Print["P[2,",m,"] = ", LegendreP[2,m,x]], {m,2,0,-1}]
```

$P[2,2] = -3\,(-1+x^2)$

$P[2,1] = -3\,x\sqrt{1-x^2}$

$P[2,0] = \frac{-1}{2} + \frac{3x^2}{2}$

SPIN (CT 54,55, S 3.2)

- Nella meccanica quantistica si deve assegnare ad ogni particella un momento angolare "intrinseco" non legato con il suo moto nello spazio. Questa proprietà delle particelle è squisitamente quantistica (essa scompare nel passaggio al limite $\hbar \to 0$) e, di conseguenza, non ammette un'interpretazione classica.

- Il momento angolare intrinseco di una particella è chiamato spin della particella, a differenza del momento angolare legato al moto della particella nello spazio, che è detto momento angolare orbitale

- Lo spin [illegible] di una particella, misurato in unità $\hbar$, sarà indicato con S. Gli operatori [illegible] delle componenti del momento angolare di spin, trattandosi di operatori di momento angolare, soddisfano le regole di commutazione

$$[S_i, S_j] = i \varepsilon_{ijk} \hbar S_k \qquad (\bullet)$$

con tutte le conseguenze fisiche che ne derivano.

- In particolare gli autovalori del quadrato dello spin, S^2, sono uguali a:

$$\hbar^2 S(S+1)$$

dove S può essere o un numero intero (compreso lo zero) o un numero semintero.

- Per un dato S la componente S_z dello spin può prendere i valori

$$-S, -S+1, \ldots, S-1, S$$

in unità $\hbar$, in totale $2S+1$ valori.

- Poichè S è per ogni tipo di particella un numero dato, nel passaggio al limite classico ($\hbar \to 0$) il momento angolare di spin $\hbar S$ si annulla. Per il momento angolare orbitale questo ragionamento non ha senso, poichè l può avere valori arbitrari. Il passaggio alla meccanica classica significa che, contemporaneamente, $\hbar$ tende a zero e l all'infinito cosicchè il prodotto $\hbar l$ resta finito.

- Per le particelle aventi uno spin, la descrizione dello stato mediante la funzione d'onda deve determinare non soltanto le probabilità delle sue diverse posizioni nello spazio, ma anche le probabilità delle diverse orientazioni possibili del suo spin. In altre parole, la funzione d'onda deve dipendere non soltanto da tre variabili continue, cioè dalle coordinate della particella, ma anche da una variabile di spin discreta che

determina il valore della proiezione dello spin su una direzione scelta nello spazio (asse z) e suscettibile di un numero limitato di valori discreti (che indicheremo con la lettera σ). Tale funzione d'onda si scrive

$$\psi_\sigma(\vec{x}') = \langle \vec{x}', \sigma | \alpha \rangle$$

Essa rappresenta sostanzialmente un insieme di funzioni delle coordinate, che corrispondono a diversi valori di σ. Queste funzioni sono dette <u>componenti di spin della funzione d'onda</u>.

- Frequentemente, le diverse componenti di spin della funzione d'onda sono arrangiate in un vettore colonna:

$$\begin{pmatrix} \psi_{\sigma_1}(\vec{x}') \\ \psi_{\sigma_2}(\vec{x}') \\ \vdots \\ \psi_{2s+1}(\vec{x}') \end{pmatrix}$$

- Il modulo quadro

$$|\psi_\sigma(\vec{x}')|^2$$

rappresenta la <u>densità di probabilità di trovare la particella nella posizione $\vec{x}'$ con un determinato valore di σ</u>. Pertanto la probabilità che la particella

abbia un determinato valore di σ è determinata dall'integrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}' \, |\psi_\sigma(\vec{x}')|^2$$

Quanto alla probabilità della particella di trovarsi nell'elemento di volume $d\vec{x}'$, ma con un valore arbitrario di σ, essa è:

$$\sum_\sigma |\psi_\sigma(\vec{x}')|^2 d\vec{x}'$$

- È evidente che, per una particella dotata di spin, la condizione di normalizzazione della funzione d'onda si scrive nella forma:

$$\sum_\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}' \, |\psi_\sigma(\vec{x}')|^2 = \sum_\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}' \, \langle \alpha | \vec{x}', \sigma \rangle \langle \vec{x}', \sigma | \alpha \rangle = 1$$

Questo risultato segue direttamente anche dalla relazione di completezza

$$\sum_\sigma \int d\vec{x} \, |\vec{x}', \sigma\rangle\langle\vec{x}', \sigma| = 1$$

valida per i vettori di stato rappresentativi di particelle con spin.

OPERATORI DI SPIN E FORMALISMO DI PAULI PER SPIN 1/2

- In questo capitolo non ci interesseremo, e non indicheremo pertanto esplicitamente, la dipendenza dalle coordinate spaziali dei vettori di stato.

- Gli operatori di spin agiscono appunto sulla variabile di spin σ e si possono rappresentare in forma di <u>matrici di dimensione $(2s+1)$</u>

- Consideriamo gli elementi di matrice degli operatori di spin nella base in cui il quadrato dello spin S^2 e la sua componente lungo l'asse z, S_z, sono diagonali. Questa base è definita dagli autovettori $|s,\sigma\rangle$ che soddisfano:

$$\boxed{\begin{aligned} S^2|s,\sigma\rangle &= \hbar^2 s(s+1)|s,\sigma\rangle \\ S_z|s,\sigma\rangle &= \hbar\sigma|s,\sigma\rangle \end{aligned}}$$

- Gli elementi di matrice degli operatori S_x ed S_y in questa base sono espressi dalle relazioni derivate nella discussione generale della teoria del momento angolare:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle s,\sigma-1|S_x|s,\sigma\rangle &= \langle s,\sigma|S_x|s,\sigma-1\rangle = \frac{\hbar}{2}\sqrt{s(s+1)-\sigma(\sigma-1)} \\ \langle s,\sigma-1|S_y|s,\sigma\rangle &= -\langle s,\sigma|S_y|s,\sigma-1\rangle = \frac{i\hbar}{2}\sqrt{s(s+1)-\sigma(\sigma-1)} \end{aligned}}$$

- Nel caso più importante in cui lo <u>spin</u> è uguale a <u>1/2</u>

Le matrici rappresentative degli operatori di spin hanno dimensione 2 e sono della forma

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$$

dove

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

le matrici $\vec{\sigma}$ si chiamano <u>matrici di Pauli</u>.

- In accordo con le regole (•), le matrici di Pauli soddisfano le <u>relazioni di commutazione</u>

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\,\varepsilon_{ijk}\,\sigma_k$$

- Possiamo inoltre derivare, con un calcolo diretto, le seguenti proprietà specifiche delle matrici di Pauli:

$$\sigma_i^2 = \mathbb{1} \; ; \quad \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 0 \quad \text{per } i \neq j$$

Queste relazioni sono ovviamente equivalenti alle <u>relazioni di anticommutazione</u>:

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}$$

- Quanto all'operatore S^2, la sua rappresentazione in questa base risulta:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) =$$

$$= \frac{3}{4}\hbar^2 \doteq \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

in accordo con il fatto che per una particella di spin 1/2 gli autostati $|S, \sigma\rangle$ sono autostati dell'operatore S^2 con autovalore $\hbar^2 S(S+1) = \frac{3}{4}\hbar^2$.

- Gli autostati $|S,\sigma\rangle$ per una particella di spin 1/2 corrispondenti agli autovalori $\sigma = \pm \hbar/2$ vengono frequentemente indicati con i simboli $|+\rangle$ e $|-\rangle$ (o anche $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$). Quanto alla loro rappresentazione matriciale nella base da essi stessa costituita questa è ovviamente

$$|+\rangle \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \chi_+ \quad , \quad |-\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv \chi_-$$

e per i corrispondenti vettori bra:

$$\langle +| \doteq (1\ 0) \equiv \chi_+^+ \quad , \quad \langle -| \doteq (0\ 1) \equiv \chi_-^+$$

- Un generico vettore di stato $|\alpha\rangle$ è esprimibile come combinazione lineare dei due stati di base $|+\rangle$ e $|-\rangle$ nella forma:

$$|\alpha\rangle = c_+|+\rangle + c_-|-\rangle \doteq \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = c_+\chi_+ + c_-\chi_-$$

dove i coefficienti complessi corrispondono alle ampiezze di probabilità:

$$c_+ = \langle +|\alpha\rangle, \qquad c_- = \langle -|\alpha\rangle$$

- Il vettore colonna $\begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}$ è chiamato <u>spinore</u> a due componenti.

COMPOSIZIONE DI MOMENTI ANGOLARI

(S 3.7, CC 31)

- Consideriamo un sistema composto di due parti. Il momento angolare totale di questo sistema, $\vec{J}$, può essere scritto come la somma dei momenti angolari $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$ delle sue parti:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \qquad (\bullet)$$

- Se le due parti che costituiscono il sistema interagiscono tra loro, la legge di conservazione del momento angolare si applica soltanto al momento angolare totale $\vec{J}$, e non ai momenti angolari $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$ presi separatamente.

- Considerazioni analoghe possono essere effettuate per un sistema con momento angolare di spin $\vec{S}$ diverso da zero. Per un tale sistema la legge di conservazione del momento angolare si applica (in generale) soltanto al momento angolare totale del sistema, composto dalla componente orbitale e dalla componente di spin:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

- Nello studio di tali sistemi si pone il problema della <u>legge di composizione dei momenti angolari</u>.

Quali sono i valori possibili di j dati i valori di j_1 e j_2?

- Quanto alla <u>legge di composizione delle proiezioni del momento angolare</u>, essa è evidente: dal fatto che $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ segue che anche

$$\boxed{m = m_1 + m_2} \qquad (\bullet\bullet)$$

- Per dedurre la legge di composizione dei quadrati dei momenti angolari, ragioniamo nel modo seguente. <u>Prendiamo come sistema completo di grandezze fisiche le grandezze</u>

$$\boxed{J_1^2,\ J_2^2,\ J_{1z},\ J_{2z}}$$

e una serie di altre grandezze che, con le quattro indicate, costituiscano un sistema completo. (Poichè queste altre grandezze non intervengono nei ragionamenti successivi, per abbreviare le espressioni non le consideriamo affatto).

- Ogni stato sarà determinato allora dai numeri j_1, j_2, m_1, m_2 e lo indicheremo pertanto con

$$\boxed{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle}$$

- Per j_1 e j_2 dati, i numeri m_1, m_2 assumono

rispettivamente $(2j_1+1)$ e $(2j_2+1)$ valori, cosicché si hanno in tutto

$$N = (2j_1+1)(2j_2+1) \qquad (0)$$

Stati diversi con gli stessi j_1 e j_2.

- In luogo delle quattro grandezze indicate si possono prendere anche, come sistema completo, le quattro grandezze:

$$J^2,\ J_z,\ J_1^2,\ J_2^2$$

Si trova infatti che, ad esempio, l'operatore J_1^2 commuta con J^2, come risulta evidente dall'espressione

$$J^2 = (\vec{J}_1+\vec{J}_2)^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2(J_{1x}J_{2x} + J_{1y}J_{2y} + J_{1z}J_{2z})$$

(Sottolineiamo che gli operatori $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$, agendo su diversi sottospazi, commutano tra loro).

- In questo caso ogni stato sarà caratterizzato dai valori dei numeri $j_1 m_1 j_1 j_2$ e lo indicheremo con:

$$|j_1 m_1 j_1 j_2\rangle$$

- Dati j_1 e j_2 si debbono avere, ovviamente, come prima $N = (2j_1+1)(2j_2+1)$ stati diversi, cioè dati j_1 e j_2 la coppia di numeri $j_1 m$ può prendere

$(2j_1+1)(2j_2+2)$ coppie di valori. Il ragionamento seguente permette di determinare questi valori.

- Il valore massimo possibile di m, in accordo con l'eq. (••), è $m = j_1 + j_2$ e a questo corrisponde un solo stato $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ (coppia di valori m_1, m_2). Pertanto, il valore massimo possibile di m negli stati $|j, m, j_1, j_2\rangle$ e, di conseguenza, il valore massimo di j è $j_1 + j_2$.

	m_1	m_2	m	j	
1)	j_1	j_2	j_1+j_2	j_1+j_2	1)

- Esistano inoltre due stati $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ con $m = j_1 + j_2 - 1$. Di conseguenza, ci debbono essere ugualmente due stati $|j, m, j_1, j_2\rangle$ con questo valore di m. Uno di essi è lo stato con $j = j_1 + j_2$ (con $m = j-1$) e l'altro con $j = j_1 + j_2 - 1$ (per $m = j$)

Stati $\|j_1+j_2, m_1, m_2\rangle$		m_1	m_2	m	j		Stati $\|j_1+j_2-1, m_1, m_2\rangle$
	1	j_1	j_2-1	j_1+j_2-1	j_1+j_2	1)	
	2)	j_1-1	j_2		j_1+j_2-1	2)	

- Per il valore $m = j_1 + j_2 - 2$ esistano tre diversi stati $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$. Ciò significa che altre

di valore $j = j_1 + j_2$, $j = j_1 + j_2 - 1$ è possibile anche il valore $j = j_1 + j_2 - 2$

Stati $\lvert j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle$		m_1	m_2	m	j		Stati $\lvert j, m \rangle$
	1)	j_1	$j_2 - 2$		$j_1 + j_2$	1)	
	2)	$j_1 - 1$	$j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 1$	2)	
	3)	$j_1 - 2$	j_2		$j_1 + j_2 - 2$	3)	

- Questo ragionamento si può continuare nello stesso modo finché diminuendo m di 1 aumenta di 1 il numero di stati con il dato valore di m. È facile capire che ciò si verifica finché, assumendo ad esempio $j_1 \geq j_2$, m non raggiunge il valore $j_1 - j_2$. Diminuendo ulteriormente m, il numero di stati cessa di crescere, restando uguale a $2j_2 + 1$; il valore di m_2 infatti, non può essere minore di $-j_2$. Ciò significa che $j_1 - j_2$, o in generale $|j_1 - j_2|$, è il valore minimo possibile di j.

- Così siamo giunti al risultato che, dati j_1 e j_2, il numero j può prendere i valori:

$$j = |j_1 - j_2|,\ |j_1 - j_2| + 1,\ \ldots\ldots,\ j_1 + j_2 - 1,\ j_1 + j_2 \quad (*)$$

cioè in totale $2j_2 + 1$ valori diversi (supponendo che $j_2 \leq j_1$).

- Tenendo conto che per ogni valore di j esistono $(2j+1)$ stati $|j, m, j_1, j_2\rangle$ corrispondenti ai diversi possibili valori di m possiamo verificare che il numero totale di stati è (per $j_2 \leq j_1$):

$$N = \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) = \qquad (k = j-(j_1-j_2))$$

$$= \sum_{k=0}^{2j_2} [2(k+j_1-j_2)+1] =$$

$$= 2 \sum_{k=0}^{2j_2} k + [2(j_1-j_2)+1](2j_2+1) =$$

$$= 2 \cdot j_2 (2j_2+1) + [2(j_1-j_2)+1](2j_2+1) =$$

$$= (2j_1+1)(2j_2+1)$$

in accordo con il risultato (o).

- Il risultato ottenuto per i possibili valori di j (eq. (...)) può essere illustrato mediante il cosiddetto modello vettoriale. Se introduciamo due vettori $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$ con moduli j_1 e j_2, i valori di j saranno rappresentati come moduli interi dei vettori $\vec{J}$, ottenuti componendo vettorialmente $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$. Il valore massimo (j_1+j_2) di j si ottiene allorché $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$ sono paralleli, e il valore minimo $(|j_1-j_2|)$ allorché essi sono antiparalleli.

COEFFICIENTI DI CLEBSCH-GORDAN (§3.7)

- Consideriamo la trasformazione unitaria che connette la base degli autostati di $J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z}$ alla base degli autostati di J^2, J_z, J_1^2, J_2^2.

$$|j_1 m, j_1 j_2\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 m, j_1 j_2\rangle$$

(A)

- Per scrivere questa relazione abbiamo utilizzato la relazione di completezza

$$\sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2| = 1$$

dove il secondo membro è l'operatore identità nello spazio dei vettori di stato con j_1 e j_2 assegnati

- Gli elementi della matrice unitaria che effettua il cambiamento di base, ossia le grandezze

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 m_1 j_1 j_2\rangle$$

sono detti coefficienti di Clebsch-Gordan.

- Dalle leggi di composizione del momento angolare totale e della sua componente z segue ovviamente che i coefficienti di C.G. sono zero a meno che

$$m = m_1 + m_2 \quad \text{e} \quad |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

- Per convenzione i coefficienti di C.G. sono definiti reali:

$$\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j, m, j_1, j_2 \rangle = \langle j', m', j_1, j_2 | j_1, j_2, m', m_2 \rangle$$

- La condizione di ortogonalità degli autostati $|j, m, j_1 j_2\rangle$ applicata all'eq. (*), unitamente alla condizione di realtà dei coefficienti di C.G., fornisce:

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2, m_1 m_2 | j' m', j_1 j_2 \rangle \langle j_1 j_2, m_1 m_2 | j, m, j_1 j_2 \rangle = \delta_{j j'} \delta_{m m'}$$

che coincide con la condizione di unitarietà della matrice dei coefficienti di C.G. In particolare, per $j = j'$ ed $m = m'$ si ottiene

$$\sum_{m_1 m_2} |\langle j_1 j_2, m_1 m_2 | j, m, j_1 j_2 \rangle|^2 = 1$$

che non è altro che la condizione di normalizzazione degli stati $|j, m, j_1 j_2\rangle$.

- Un metodo conveniente per determinare i coefficienti di C.G. consiste nell'utilizzare gli operatori a scala, secondo la seguente procedura.
Nella composizione di due momenti angolari $\vec{J}_1$ e $\vec{J}_2$

lo stato corrispondente al valore massimo della componente z del momento angolare, ossia $m_z = j_1 + j_2$ e dunque $j = j_1 + j_2$ [redacted] coincide necessariamente, a meno di un fattore di fase, con lo stato avente $m_1 = j_1$ ed $m_2 = j_2$. Il fattore di fase è posto per convenzione uguale ad 1. Allora

$$|j = j_1 + j_2,\ m = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$$

Applicando ad entrambi i membri di questa equazione l'operatore $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ si può determinare lo stato con $j = j_1 + j_2$ ed $m = j_1 + j_2 - 1$ in termini degli stati con $(m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2)$ e $(m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1)$. Lo stato con lo stesso valore di m ma $j = j_1 + j_2 - 1$ è poi costruito imponendo l'ortogonalità con il precedente. In questo modo si possano determinare tutti i coefficienti di C.G. del sistema considerato.
Consideriamo questa procedura discutendo un esempio specifico importante.

COMPOSIZIONE DI DUE MOMENTI ANGOLARI DI SPIN 1/2. STATI DI TRIPLETTO E DI SINGOLETTO. (§3.7)

- [redacted] Consideriamo la composizione dei momenti angolari di spin per due particelle di spin 1/2. Il momento angolare momento angolare di spin totale delle due particelle,

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

può assumere in questo caso solo due valori, corrispondenti ad:

$$\boxed{S = 0, 1}$$

in accordo con la legge di composizione (...).

- Nella base degli autostati comuni degli operatori S_1^2, S_2^2, S_{1z}, S_{2z} esistono quattro vettori di stato che possiamo indicare con

$$\boxed{|++\rangle,\ |+-\rangle,\ |-+\rangle,\ |--\rangle}$$

dove, ad esempio,

$$|++\rangle \equiv |s_1 = 1/2,\ s_2 = 1/2,\ \sigma_{1z} = +1/2,\ \sigma_{2z} = +1/2\rangle$$

e analoghe.

- Corrispondentemente esistono quattro stati di base corrispondenti agli operatori S^2, S_z, S_1^2, S_2^2. Possiamo indicare questi stati con

$$\boxed{|1,1\rangle,\ |1,0\rangle,\ |1,-1\rangle,\ |0,0\rangle}$$

dove

$$|1,1\rangle \equiv |S = 1,\ \sigma = 1,\ s_1 = 1/2,\ s_2 = 1/2\rangle$$

ecc...

- Gli stati corrispondenti a momento angolare di spin totale $S = 1$ sono detti <u>stati di tripletto</u>

allora

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+-\rangle - |-+\rangle \right)$$

- In definitiva, abbiamo trovato:

$$\begin{cases} |1,1\rangle = |++\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+-\rangle + |-+\rangle \right) & \text{Tripletto} \\ |1,-1\rangle = |--\rangle \end{cases}$$

$$\{ |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+-\rangle - |-+\rangle \right) \quad \text{Singoletto}$$

COMPOSIZIONE DEI MOMENTI ANGOLARI ORBITALE E DI SPIN PER UNA PARTICELLA DI SPIN 1/2

(S.3.7)

- Consideriamo la composizione del momento angolare orbitale e del momento angolare di spin per una particella di spin 1/2
- Se la particella si trova in un autostato del quadrato del momento angolare orbitale L corrispondente all'autovalore $\hbar^2 l(l+1)$, allora i valori possibili per il numero quantico j, corrispondente al momento angolare totale $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ sono dati da:

Lo stato corrispondente a momento angolare $S=0$ stato di singoletto.

- Calcoliamo i coefficienti di Clebsch-Gordan che consentono di esprimere gli autostati di S^2 ed S_z in termini degli autostati di $S_1^2, S_{1z}, S_2^2, S_{2z}$.
- Lo stato con $\sigma=1$ si può ottenere solo per $\sigma_1=\sigma_2=1/2$. Pertanto

$$|1,1\rangle = |++\rangle$$

- Applichiamo ad entrambi i membri di questa equazione l'operatore a scala S_-:

$$S_-|1,1\rangle = \sqrt{S(S+1)-\sigma(\sigma-1)}\,|1,0\rangle = \sqrt{2}\,|1,0\rangle =$$

$$= (S_{1-}+S_{2-})|++\rangle = \sqrt{\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)-\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}-1\right)}\,(|+-\rangle+|-+\rangle)$$

$$= |+-\rangle + |-+\rangle$$

ossia

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(|+-\rangle + |-+\rangle)$$

- Lo stato $|1,-1\rangle$ si può ottenere mediante una seconda applicazione dell'operatore scala $-$. Ma in questo caso si ottiene evidentemente

$$|1,-1\rangle = |--\rangle$$

- Infine, lo stato $|0,0\rangle$ si può ottenere imponendo l'ortogonalità con lo stato $|1,0\rangle$. Si trova

$$\boxed{j = \ell \pm 1/2} \qquad \underline{(\ell > 0)}$$

(Il caso $\ell = 0$, ossia assenza di momento angolare orbitale, corrisponde a $\vec{J} = \vec{S}$ e non verrà qui considerato).

- Determiniamo i coefficienti di Clebsch-Gordan che definiscono lo sviluppo delle autofunzioni $\mathcal{Y}_{j,j_z}$ di J^2 e J_z in termini delle autofunzioni $Y_{\ell m}$ di L^2, L_z e $\chi_\pm$ di S^2 ed S_z.

- La proiezione:

$$\boxed{j_z = m + m_s} \qquad \begin{matrix} (m_s = \pm 1/2) \\ (m = -\ell, \ell+1, \dots, \ell) \end{matrix}$$

del momento angolare totale può assumere solo valori semiinteri. In particolare, un determinato valore $j_z = m + 1/2$ può essere ottenuto solo dalle combinazioni $\ell_z = m$, $s_z = 1/2$ o $\ell_z = m+1$, $s_z = -1/2$. Devono allora valere gli sviluppi ortogonali:

$$\boxed{\begin{aligned} \mathcal{Y}_{j=\ell+1/2,\, j_z = m+\frac{1}{2}} &= C_+ Y_{\ell,m} \chi_+ + C_- Y_{\ell,m+1} \chi_- \\ \mathcal{Y}_{j=\ell-1/2,\, j_z = m+\frac{1}{2}} &= -C_- Y_{\ell,m} \chi_+ + C_+ Y_{\ell,m+1} \chi_- \end{aligned}} \qquad (\circ)$$

$C_\pm$ rappresentano i coefficienti di Clebsch-Gordan cercati.

- Per determinare questi coefficienti, consideriamo in partenza lo stato [illegible] in cui la proiezione J_z del momento angolare totale, assume il suo valore massimo: $j_z = l + 1/2$. Questo stato corrisponde evidentemente alla combinazione:

$$\boxed{Y_{j=l+1/2,\, j_z=l+1/2} = Y_{ee}\, \chi_+} \qquad (\bullet)$$

- Applichiamo ad entrambi i membri di questa equazione l'operatore a scala $J_- = L_- + S_-$. Ricordando il risultato:

$$\boxed{\begin{aligned} J_- Y_{j,j_z} &= \sqrt{j(j+1) - j_z(j_z-1)}\; Y_{j,\,j_z-1} = \\ &= \sqrt{(j+j_z)(j-j_z+1)}\; Y_{j,\,j_z-1} \end{aligned}} \qquad (\circ\circ)$$

(e le espressioni analoghe per L_- ed S_-), otteniamo dal primo membro dell'eq. $(\bullet)$:

$$J_- Y_{j=l+1/2,\, j_z=l+1/2} = \sqrt{2l+1}\; Y_{j=l+1/2,\, j_z=l-1/2} \qquad (\bullet\bullet)$$

- Per ottenere l'autofunzione corrispondente ad $j_z = m + 1/2$ <u>dobbiamo applicare l'operatore J_- $(l-m)$ volte</u>. Una seconda applicazione di J_- all'equazione $(\bullet\bullet)$ fornisce:

$$(J_-)^2\, Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell+\frac{1}{2}} = \sqrt{(2\ell+1)}\; J_-\, Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell-\frac{1}{2}} =$$

$$= \sqrt{(2\ell+1)\cdot 2\cdot 2\ell}\; Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell-\frac{3}{2}}$$

ed una terza applicazione di J_- conduce a:

$$(J_-)^3\, Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell+\frac{1}{2}} = \sqrt{2\cdot(2\ell+1)(2\ell)}\; J_-\, Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell-\frac{3}{2}} =$$

$$= \sqrt{2\cdot 3\cdot(2\ell+1)(2\ell)(2\ell-1)}\; Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell-\frac{5}{2}}$$

- Risulta allora chiaro come il coefficiente che si ottiene applicando J_- un numero k di volte sulla autofunzione iniziale $Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell+\frac{1}{2}}$ è:

$$\sqrt{2\cdot 3\cdot \ldots \cdot k\;(2\ell+1)(2\ell)\ldots(2\ell+2-k)} = \sqrt{\frac{k!\,(2\ell+1)!}{(2\ell+1-k)!}}$$

ossia

$$\boxed{(J_-)^k\, Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{k!\,(2\ell+1)!}{(2\ell+1-k)!}}\; Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell+\frac{1}{2}-k}}$$

(000)

- In particolare, scegliendo $k=\ell-m$, si trova:

$$\boxed{(J_-)^{\ell-m}\, Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=\ell+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{(\ell-m)!\,(2\ell+1)!}{(\ell+m+1)!}}\; Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=m+\frac{1}{2}}}$$

(Δ)

- Dobbiamo ora considerare l'applicazione dell'operatore $(J_-)^{\ell-m} = (L_- + S_-)^{\ell-m}$ sul secondo membro dell'eq. (•).

- A tale scopo osserviamo che l'applicazione successiva dell'operatore (S_-) un numero ≥ 2 di volte sullo stato χ_+ produce un risultato nullo:

$$\boxed{(S_-)^2 \chi_+ = 0}$$

Si ha pertanto:

$$(L_- + S_-)^{\ell-m} Y_{\ell\ell} \chi_+ = \left[(L_-)^{\ell-m} + (\ell-m)(L_-)^{\ell-m+1} (S_-) \right] \cdot Y_{\ell\ell} \chi_+ =$$

$$= (L_-)^{\ell-m} Y_{\ell,\ell} \chi_+ + (\ell-m)(L_-)^{\ell-m+1} Y_{\ell,\ell} \chi_- \qquad (\blacksquare)$$

- L'eq. (000), con la sostituzione $\ell \to \ell - 1/2$, ci fornisce direttamente il risultato dell'applicazione dell'operatore $(L_-)^\kappa$ sull'autofunzione $Y_{\ell\ell}$. Si ha:

$$\boxed{(L_-)^\kappa Y_{\ell,\ell} = \sqrt{\frac{\kappa!\,(2\ell)!}{(2\ell-\kappa)!}}\, Y_{\ell,\ell-\kappa}} \qquad (\blacksquare\blacksquare)$$

- Utilizzando questo risultato, possiamo allora riscrivere l'eq. (■) nella forma:

$$(L_- + S_-)^{\ell-m} Y_{\ell,\ell} \chi_+ =$$

$$= \sqrt{\frac{(\ell-m)!\,(2\ell)!}{(\ell+m)!}}\, Y_{\ell,m}\chi_+ + (\ell-m)\sqrt{\frac{(\ell-m+1)!\,(2\ell)!}{(\ell+m+1)!}}\, Y_{\ell,m+1}\chi_-$$

(AA)

- I coefficienti di Clebsch-Gordan definiti dall'eq. (o) si ottengono in definitiva applicando ad entrambi i membri dell'eq. (o) l'operatore $(J_-)^{\ell-m} = (L_- + S_-)^{\ell-m}$ ed utilizzando i risultati (A) e (AA). In tal modo si trova:

$$C_+ = \sqrt{\frac{(\ell-m)!\,(2\ell)!}{(\ell+m)!}} \cdot \sqrt{\frac{(\ell+m+1)!}{(\ell-m)!\,(2\ell+1)!}} = \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}}$$

$$C_- = (\ell-m)\sqrt{\frac{(\ell-m-1)!\,(2\ell)!}{(\ell+m+1)!}}\sqrt{\frac{(\ell+m+1)!}{(\ell-m)!\,(2\ell+1)!}} = \sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}}$$

da cui risulta:

$$Y_{j=\ell+\frac{1}{2},\, j_z=m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}}\, Y_{\ell,m}\chi_+ + \sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}}\, Y_{\ell,m+1}\chi_-$$

$$\rightarrow \quad Y_{j=\ell-\frac{1}{2},\, j_z=m+\frac{1}{2}} = -\sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}}\, Y_{\ell,m}\chi_+ + \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}}\, Y_{\ell,m+1}\chi_-$$

E' immediato verificare come queste autofunzioni siano ortogonali tra loro e correttamente normalizzate

ATOMO DI IDROGENO

IL PROBLEMA DEI DUE CORPI E IL MOTO IN UN CAMPO CENTRALE (LL 32, G 10)

- Il problema del moto di due particelle interagenti nella meccanica quantistica può essere ridotto al problema di una sola particella, in modo analogo a come può essere fatto in meccanica classica.
- L'hamiltoniana di due particelle (con masse m_1 ed m_2) che interagiscano secondo la legge $V(r)$, dove r è la distanza tra le particelle, ha la forma:

$$H = \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

- Introduciamo in luogo dei raggi vettori delle particelle, $\vec{r}_1$ ed $\vec{r}_2$, le nuove variabili

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}, \qquad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$\vec{R}$ è il raggio vettore del centro di massa delle particelle, $\vec{r}$ è il vettore della distanza mutua

- Con un semplice calcolo possiamo ottenere le espressioni dell'operatore di energia cinetica

in termini degli impulsi coniugati alle variabili $\vec{R}$ ed $\vec{r}$. Si ha:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial R_1}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial R_1} + \frac{\partial R_2}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial R_2} + \frac{\partial R_3}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial R_3} +$$

$$+ \frac{\partial r_1}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial r_2}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial r_3}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial r_3} =$$

$$= \frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial R_1} + \frac{\partial}{\partial r_1}$$

e dunque

$$\vec{\nabla}_1 = \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{\nabla}_R + \vec{\nabla}_2$$

Analogamente si trova:

$$\vec{\nabla}_2 = \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{\nabla}_R - \vec{\nabla}_2$$

Prendendo il quadrato di queste espressioni otteniamo per i laplaciani

$$\nabla_1^2 = \frac{m_1^2}{(m_1+m_2)^2}\nabla_R^2 + \nabla_2^2 + \frac{2m_1}{m_1+m_2}\vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_2$$

$$\nabla_2^2 = \frac{m_2^2}{(m_1+m_2)^2}\nabla_R^2 + \nabla_2^2 - \frac{2m_2}{m_1+m_2}\vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_2$$

Allora:

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{(m_1+m_2)}\nabla_R^2 + \left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\nabla_2^2$$

- L'hamiltoniana delle due particelle prende allora, in termini delle variabili del centro di massa e del moto relativo, la forma

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$$

dove

$$\vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla}_R \quad , \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}_r$$

ed abbiamo introdotto la massa totale del sistema

$$M = m_1 + m_2$$

e la massa ridotta:

$$m = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{-1} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- L'hamiltoniana si scompone quindi nella somma di due parti indipendenti. Partendo da questo fatto, si può cercare la soluzione dell'equazione di Schrödinger del sistema nella forma:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi(\vec{R})\,\psi(\vec{r})$$

dove la funzione $\varphi(\vec{R})$ descrive il moto del centro di massa, come moto libero di una particella

di massa $M = m_1 + m_2$, e $\psi(\vec{r})$ descrive il moto relativo della particella come moto di una particella di massa m in un campo a simmetria centrale $V = V(r)$.

- L'equazione di Schrödinger del moto di una particella nel campo a simmetria centrale ha la forma

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

In questa equazione $E = E_{tot} - \vec{P}^2/2M$ è l'energia interna del sistema delle due particelle, ossia l'energia restante a seguito della sottrazione dell'energia cinetica associata al moto traslatorio del sistema nel suo insieme

- Risulta conveniente studiare l'eq. (*) in coordinate polari. A tale scopo deriviamo in primo luogo una relazione tra l'operatore laplaciano ed il quadrato L^2 del momento angolare orbitale. Si ha:

$$L^2 = (\vec{r} \wedge \vec{p})^2 = -\hbar^2 (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})^2 = -\hbar^2 (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})_i (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})_i =$$

$$= -\hbar^2 \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ilm} r_j \partial_k r_l \partial_m =$$

$$= -\hbar^2 (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) r_j \partial_k r_l \partial_m =$$

$$= -\hbar^2 (r_j \partial_k r_j \partial_k - r_j \partial_k r_k \partial_j) =$$

$$[\, \partial_k r_j = r_j \partial_k + \delta_{kj} \,]$$

$$= -\hbar^2 \left(x_j x_j \partial_k \partial_k - x_j x_k \partial_k \partial_j + x_j \partial_j - 3 x_j \partial_j \right) =$$

$$= -\hbar^2 \left(x_j x_j \partial_k \partial_k - x_j x_k \partial_k \partial_j - 2 x_j \partial_j \right)$$

Consideriamo anche il quadrato del prodotto scalare tra $\vec{x}$ e $\vec{p}$:

$$(\vec{x} \cdot \vec{p})^2 = -\hbar^2 (\vec{x} \cdot \vec{\nabla})^2 = -\hbar^2 x_j \partial_j x_k \partial_k =$$

$$= -\hbar^2 \left(x_j x_k \partial_j \partial_k + x_j \partial_j \right)$$

Vediamo allora che

$$(\vec{x} \wedge \vec{p})^2 + (\vec{x} \cdot \vec{p})^2 = -\hbar^2 \left(x_j x_j \partial_k \partial_k - x_j \partial_j \right) =$$

$$= -\hbar^2 x^2 \nabla^2 + \hbar^2 \vec{x} \cdot \vec{\nabla} = x^2 \vec{p}^2 + i\hbar \vec{x} \cdot \vec{p}$$

o, equivalentemente:

$$\boxed{\vec{p}^2 = \frac{1}{x^2} \left[(\vec{x} \cdot \vec{p})^2 - i\hbar (\vec{x} \cdot \vec{p}) + L^2 \right]} \qquad (4)$$

- D'altra parte il prodotto scalare $\vec{x} \cdot \vec{p}$ coincide, a meno di un fattore moltiplicativo, con la proiezione dell'operatore gradiente nella direzione del raggio vettore $\vec{x}$, ossia con la derivata rispetto a x. Si ha infatti, esplicitamente:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} =$$

$$= \frac{1}{x} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{1}{x} \vec{x} \cdot \vec{\nabla}$$

ossia:

$$(\vec{r}\cdot\vec{p}) = -i\hbar\,(\vec{r}\cdot\vec{\nabla}) = -i\hbar\, r\frac{\partial}{\partial r} \qquad (\Delta\Delta)$$

- Sostituendo questa espressione nella relazione (Δ), giungiamo infine all'espressione del laplaciano, in coordinate polari, in termini dell'operatore L^2:

$$\vec{p}^{\,2} - \hbar^2\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2}\left[\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + r\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2}L^2\right]$$

- L'equazione di Schrödinger del moto di una particella nel campo a simmetria centrale si scrive allora nella forma

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left[\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + r\frac{\partial}{\partial r}\right]\psi + \left[\frac{L^2}{2mr^2} + V(r)\right]\psi = E\psi$$

- Tutta la dipendenza dagli angoli delle coordinate polari, in questa equazione, è contenuta nell'operatore L^2, che dunque commuta con l'hamiltoniana. Ne segue pertanto che nel moto in un campo a simmetria centrale il momento angolare orbitale si conserva.

- Consideriamo ora le autofunzioni simultanee dell'hamiltoniana e dell'operatore L^2, ossia le f.d.o. degli stati stazionari del sistema con valori determinati del momento angolare l e della sua

proiezione su lungo l'asse z. Queste funzioni sono della forma

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

dove Y_{lm} sono le funzioni armoniche sferiche.

- Poiché $L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$, per la f.d.o. radiale $R(r)$ si ottiene l'equazione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R(r) + \\ + [V(r) - E] R(r) = 0$$

- Questa equazione non contiene affatto il valore di $L_z = m$, da cui segue che <u>i livelli di energia sono $(2l+1)$ volte degeneri rispetto alle direzioni del momento angolare</u>

- Effettuiamo nella equazione d'onda per il moto radiale la sostituzione

$$R(r) = \frac{1}{r}\chi(r)$$

Poiché:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial R}{\partial r} = \frac{1}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial \chi}{\partial r} - \frac{1}{r^2}\chi\right) = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial r} - \frac{1}{r}\chi\right)$$

e

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial R}{\partial r}\right) = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial \chi}{\partial r} - \frac{1}{2}\chi\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} - \frac{1}{2^2}\frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{1}{2^3}\chi =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} - \frac{1}{2}\frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{1}{2^2}\chi\right)$$

l'equazione radiale si riduce a:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) - E\right]\chi = 0}$$

- Questa equazione coincide formalmente con l'<u>equazione di Schrödinger unidimensionale</u> per il moto in un campo con energia potenziale

$$\boxed{V_e(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}}$$

uguale alla somma dell'energia $V(r)$ e del termine

$$\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} = \frac{L^2}{2mr^2}$$

che si può chiamare energia centrifuga. Il problema del moto in un campo a simmetria centrale si riduce, quindi, al problema unidimensionale in una regione semilimitata, $r \geq 0$.

- Carattere unidimensionale ha anche la condizione di normalizzazione della funzione $\chi(r)$, che è definita dall'integrale:

$$\int_0^\infty dr\, r^2 |R(r)|^2 = \int_0^\infty dr\, |\chi(r)|^2$$

- È possibile dimostrare che nel moto unidimensionale in una regione semi-limitata i livelli energetici non sono degeneri. Si può allora affermare che l'assegnazione del valore dell'energia determina completamente la parte radiale della funzione d'onda. Tenendo anche conto che la parte angolare della f.d.o. è data completamente dai valori di l ed m, concludiamo che nel moto in un campo a simmetria centrale la f.d.o. è definita completamente dai valori di E, l, m. In altri termini l'energia, il quadrato del momento angolare e la sua proiezione costituiscono un sistema completo di grandezze fisiche per tale moto.

CAMPO COULOMBIANO (436, 612)

- Un caso molto importante di moto in un campo a simmetria centrale è quello del moto in un campo coulombiano

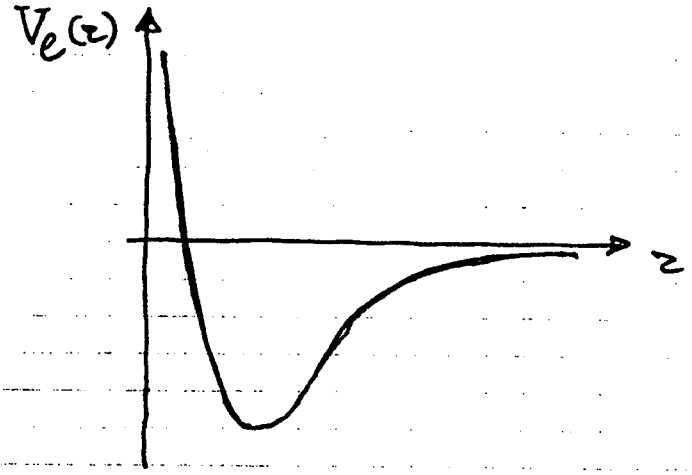
$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

($Z = 1$ per l'atomo di idrogeno).

- Dalle considerazioni fatte sappiamo che il moto si riduce formalmente ad un moto unidimensionale con energia potenziale efficace

$$V_e(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

- Riportiamo qui di seguito un grafico di tale potenziale



(per $l \neq 0$)

Si vede allora che lo spettro degli autovalori negativi dell'energia è discreto e corrisponde agli stati legati del sistema, mentre quello delle energie positive è continuo ed il moto corrispondente si estende da zero all'infinito.

- Consideriamo qui in particolare il caso dello Spettro discreto, ossia degli stati legati degli atomi idrogenoidi.

- L'equazione di Schrödinger per le funzioni radiali si scrive:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d}{dr}\right)+\frac{1}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)-$$

$$-\left(\frac{Ze^2}{r}+E\right)R(r)=0 \qquad (\bullet)$$

- Per risolvere questa equazione risulta conveniente introdurre in primo luogo delle <u>variabili adimensionali</u>. Dalla precedente equazione risultano evidenti le seguenti uguaglianze "dimensionali":

$$[E]=\left[\frac{Ze^2}{r}\right]=\left[\frac{\hbar^2}{mr^2}\right]$$

ossia

$$\boxed{[r]=\left[\frac{\hbar^2}{mZe^2}\right]}, \qquad \boxed{[E]=\left[\frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2}\right]}$$

- Introduciamo allora, in luogo dell'energia, una nuova variabile definita da

$$\boxed{E=-\frac{1}{2n^2}\frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2}} \qquad (\bullet)$$

Per energie negative n è un numero reale positivo

- In luogo del raggio r introduciamo poi la variabile adimensionale ρ definita da

$$\boxed{r=\frac{n}{2}\frac{\hbar^2}{mZe^2}\rho} \qquad (\bullet\bullet)$$

Sostituendovi (•) e (••), l'equazione (o) diventa:

$$+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2mZe^2}{n\hbar^2}\right)^2\left[\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\left(\rho\frac{d}{d\rho}\right)+\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]R+$$

$$+\left[\frac{2m(Ze^2)^2}{n\hbar^2}\frac{1}{\rho}-\frac{m(Ze^2)^2}{2n^2\hbar^2}\right]R=0$$

ossia, dividendo per $2M(Ze^2)^2/n^2\hbar^2$ ed esplicitando le derivate:

$$\boxed{\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\left[-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}+\frac{n}{\rho}-\frac{1}{4}\right]R=0} \quad (oo)$$

- Consideriamo dapprima le <u>soluzioni asintotiche</u> dell'equazione (oo) valide per $\rho\to 0$ (che è un punto singolare) e $\rho\to\infty$.
- Nel limite $\rho\to 0$ l'eq. (oo) si riduce a:

$$\boxed{\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}R=0} \quad (\Delta)$$

- Cerchiamo una soluzione di questa equazione nella forma

$$\boxed{R(\rho)=\text{costante}\cdot\rho^s}$$

- Sostituendo questa espressione nell'equazione (Δ) si ottiene:

$$s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) = 0$$

ossia

$$\boxed{s(s+1) = \ell(\ell+1)}$$

che ha come soluzioni

$$s = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4\ell(\ell+1)}}{2} = \frac{-1 \pm (2\ell+1)}{2} = \begin{cases} \ell \\ -(\ell+1) \end{cases}$$

- La soluzione $s = -(\ell+1)$ deve essere scartata perché conduce ad una f.d.o. divergente nell'origine. Nell'intorno dell'origine si ha quindi

$$\boxed{R(\rho) \sim \rho^{\ell}} \qquad (\rho \to 0)$$

- Osserviamo che questo risultato rimane valido per ogni potenziale che nell'origine diverge più lentamente del potenziale centrifugo, ossia più lentamente di $1/r^2$. Il suo significato è che quanto più grande è il valore del momento angolare, tanto più piccola è la probabilità di trovare la particella nell'origine. Questo risultato è in accordo anche con le previsioni classiche.

- Studiamo ora l'equazione per grandi ρ, ossia nel limite $\rho \to \infty$. In tale approssimazione l'eq. (oo) si riduce a.

$$\boxed{\frac{d^2R}{d\rho^2} - \frac{1}{4}R = 0} \qquad (\Delta\Delta)$$

la cui soluzione è

$$R(\rho) = e^{\pm \rho/2}$$

- la soluzione che si annulla all'infinito, la sola fisicamente accettabile, è:

$$\boxed{R(\rho) \sim e^{-\rho/2}}$$

- In definitiva concludiamo che la soluzione cercata è della forma

$$\boxed{R(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2} w(\rho)} \qquad (\square)$$

dove w è una funzione da determinare che deve divergere all'infinito non più rapidamente di una potenza finita di ρ e deve essere finita per $\rho = 0$.

- Sostituendo la f.d.o. $(\square)$ nell'equazione radiale $(\circ\circ)$ e considerando che

$$\frac{dR}{d\rho} = \rho^{\ell-1} e^{-\rho/2} \left[\ell w - \frac{1}{2}\rho w + \rho w'\right]$$

e

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} = \rho^{\ell-2} e^{-\rho/2} \left[\rho^2 w'' + (2\ell - \rho)\rho w' + \right.$$
$$\left. + (\ell(\ell-1) - \ell\rho + \frac{1}{4}\rho^2) w\right]$$

ottenia per w l'equazione

$$\rho\, w'' + (2\ell + 2 - \rho) w' + (n - \ell - 1)\, w = 0$$

- Cerchiamo per la soluzione $w(\rho)$ un'espressione per serie, ponendo cioè

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

- Sostituendo nell'equazione di w otteniamo:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[a_{k+1} k(k+1) + (2\ell+2)(k+1) a_{k+1} - k a_k + \right.$$
$$\left. + (n-\ell-1) a_k\right] \rho^k = 0$$

- Perché la serie sia nulla per ogni valore di ρ devono essere separatamente nulli i coefficienti di ogni potenza di ρ, si deve cioè avere

$$a_{k+1} = \frac{k - n + \ell + 1}{(k+1)(k+2\ell+2)} a_k$$

- L'andamento asintotico dei coefficienti della serie, per grandi valori di k, risulta tale che

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \simeq \frac{1}{k}$$

Pertanto:

$$a_{k+1} = \frac{a_{k+1}}{a_k}\frac{a_k}{a_{k-1}}\frac{a_{k-1}}{a_{k-2}}\cdots\frac{a_1}{a_0}a_0 \simeq$$

$$\simeq \frac{1}{k}\frac{1}{k-1}\frac{1}{k-2}\cdots a_0 \simeq \frac{a_0}{k!}$$

Ma in questo caso

$$\| \quad w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \simeq a_0 \sum_k \frac{\rho^k}{k!} \simeq a_0 e^{\rho}$$

- La funzione $w(\rho)$ così trovata non soddisfa però la condizione di contorno all'infinito - Perchè $w(\rho)$ diverga all'infinito come una potenza finita di ρ deve essere $(n-l-1)$ un numero intero positivo o nullo - In tal caso la serie viene interrotta e $w(\rho)$ si riduce ad un polinomio di grado $(n-l-1)$. Siamo così giunti alla conclusione che il numero n deve essere un intero positivo e, per l dato, si deve avere:

$$\boxed{n \geq l+1}$$

- Ricordando la definizione del parametro n troviamo

$$E_n = -\frac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2 n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Lo spettro discreto in un campo coulombiano è costituito dunque da un'infinità di livelli compresi tra il livello fondamentale

$$E_1 = -\frac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2} = Z^2 \cdot (13.6\ eV)$$

e zero. Gli intervalli tra due livelli consecutivi diminuiscono al crescere di n. I livelli si infittiscono man mano che ci si avvicina al valore E=0 dove lo spettro discreto si connette con quello continuo

- Il numero intero n è detto <u>numero quantico principale</u>. Per un numero quantico principale dato, il numero l può assumere i valori:

$$l = 0, 1, \ldots, n-1$$

in totale n valori diversi.

- Nell'espressione dell'energia entra solo il numero n. Pertanto tutti gli stati con l diversi, ma con n uguali hanno la stessa energia. Ogni autovalore è quindi degenere non soltanto rispetto al

numero quantico m (come per qualsiasi moto in un campo a simmetria centrale), ma anche rispetto al numero l. Quest'ultima degenerazione, detta accidentale, è specifica del campo coulombiano. Ad ogni valore di l dato corrispondono $2l+1$ valori differenti di m. Pertanto l'ordine di degenerazione dell'n-esimo livello energetico è, considerando anche la degenerazione di spin:

$$2\left[\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)\right] = 2\left[2\,\frac{(n-1)n}{2} + n\right]$$

ossia

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

- I polinomi che si ottengono integrando la serie che esprime $W(\rho)$ sono i cosiddetti polinomi generalizzati di Laguerre. Le f.d.o. radiali complete normalizzate con la condizione:

$$\boxed{\int_0^\infty d\rho\, \rho^2\, R_{nl}(\rho)^2 = 1}$$

hanno la forma:

$$\boxed{R_{nl}(\rho) = \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}\; e^{-\frac{\rho}{n}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right)}$$

dove $L_k^a(x)$ sono i polinomi generalizzati di Laguerre

e

$$\bar{r} = \frac{Z r}{a_0} \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

- La grandezza a_0 è detta raggio di Bohr e vale

$$a_0 \simeq 5.29 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$$

La decrescita esponenziale delle f.d.o. radiali indica che $n a_0 / Z$ rappresenta la tipica dimensione radiale delle orbite stazionarie per un dato valore del numero quantico principale n. Pertanto il raggio delle orbite cresce al crescere di n. Inoltre le orbite sono tanto più vicine al nucleo quanto più alto è la carica elettrica Z di quest'ultimo

PARTICELLE IDENTICHE (S 6.1, 6.2, 6.3; LL 61, 68)

- Nella meccanica classica le particelle identiche (per esempio elettroni), malgrado l'identità delle loro proprietà fisiche, non perdono però una loro "individualità": si può immaginare di numerare in un certo istante le particelle di un sistema fisico dato e seguire poi il moto di ciascuna di esse lungo la sua traiettoria; sarà allora possibile identificare la particella in qualsiasi istante
- Nella meccanica quantistica, invece, la situazione è completamente diversa. In virtù del principio di indeterminazione, il concetto di traiettoria della particella perde completamente significato. Di conseguenza, localizzate e numerate le particelle ad un certo istante, questo non ci dà la possibilità di identificarle negli istanti successivi.
- Così nella meccanica quantistica non esiste, in linea di principio, alcuna possibilità di seguire separatamente ciascuna delle particelle identiche, e quindi di distinguerle. L'identità delle particelle relativa alle loro proprietà fisiche ha quindi un significato molto profondo: essa porta alla indistinguibilità totale delle particelle.
- Questo principio di indistinguibilità delle particelle identiche ha un ruolo fondamentale nella teoria

quantistica dei sistemi formati da particelle identiche.

- Consideriamo, per iniziare, un sistema formato da due sole particelle identiche. Siano $|a\rangle$, $|b\rangle$, ... i vettori di stato di ciascuna particella considerata da sola come un sistema dinamico. Possiamo ottenere un vettore di stato per il sistema costituito dalle due particelle prendendo il prodotto di ket per ciascuna particella considerata da sola. Per esempio:

$$|a\rangle|b\rangle \qquad (\cdot)$$

rappresenta lo stato in cui la prima particella si trova nello stato a e la seconda particella nello stato b.

- Nella $(\cdot)$ possiamo scambiare il ruolo delle due particelle ed ottenere un'altro vettore di stato per il sistema costituito dalle due particelle, ossia il vettore di stato:

$$|b\rangle|a\rangle \qquad (\cdot\cdot)$$

Questo rappresenta lo stato in cui la prima particella si trova nello stato $|b\rangle$ e la seconda nello stato a.

- Il processo di scambiare tra loro le due particelle è un operatore lineare che può essere applicato ai vettori di stato del sistema costituito dalle

due particelle. Indicando con P_{12} questo operatore si ha ad esempio:

$$P_{12}|a\rangle|b\rangle = |b\rangle|a\rangle$$

- Supponiamo di effettuare una misura sul sistema costituito dalle due particelle e di trovare che una particella si trova nello stato a e l'altra nello stato b. Tuttavia non sappiamo a priori se lo stato sia $|a\rangle|b\rangle$, $|b\rangle|a\rangle$ oppure una qualsiasi combinazione lineare dei due, della forma

$$|\psi\rangle = c_1|a\rangle|b\rangle + c_2|b\rangle|a\rangle \qquad (\cdots)$$

In altri termini, tutti i vettori di stato della forma $(\cdots)$ portano allo stesso insieme di autovalori quando si esegue la misura. Ciò è noto come degenerazione di scambio STESSI AUTOVALORI

- La degenerazione di scambio sembra rappresentare una difficoltà, poiché, contrariamente al caso di una particella singola, l'assegnazione degli autovalori di un insieme completo di osservabili non determina completamente il vettore di stato.

- Tuttavia il principio di indistinguibilità delle particelle identiche implica che gli stati del sistema che si ottengono l'uno dall'altro semplicemente scambiando le due particelle devono

essere fisicamente del tutto equivalenti. Questo significa che, come risultato dello scambio, il vettore di stato del sistema può variare soltanto di un fattore di fase inessenziale. Ossia:

$$\boxed{P_{12}|\psi\rangle = e^{i\alpha}|\psi\rangle} \qquad (\alpha)$$

dove α è una costante reale.

- Scambiando ancora una volta le due particelle si deve ritornare, evidentemente, allo stato iniziale. L'operatore P_{12} soddisfa cioè:

$$\boxed{P_{12}^2 = 1}$$

L'applicazione dell'operatore P_{12}^2 allo stato $|\psi\rangle$ equivale a moltiplicare il vettore di stato per $e^{2i\alpha}$. Ne segue che $e^{2i\alpha} = 1$, ossia $e^{i\alpha} = \pm 1$. Di conseguenza

$$\boxed{P_{12}|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle} \qquad (\alpha\alpha)$$

- Siamo quindi giunti al risultato fondamentale che esistono in tutto due possibilità: o il vettore di stato di un sistema costituito da due particelle identiche è simmetrico, cioè non cambia nello scambio delle due particelle, o esso è antisimmetrico, cioè nello scambio cambia di segno.

le due combinazioni corrispondano rispettivamente agli stati:

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|a\rangle|b\rangle + |b\rangle|a\rangle \right)$$
$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|a\rangle|b\rangle - |b\rangle|a\rangle \right) \qquad (0)$$

- È evidente, inoltre, che i vettori di stato rappresentativi di tutti gli stati dello stesso sistema devono godere della stessa simmetria - Se così non fosse, infatti, il vettore di stato che rappresenta la sovrapposizione di stati con diverse simmetrie non sarebbe né simmetrico né antisimmetrico -

- Questo risultato si generalizza immediatamente ai sistemi formati da un numero qualsiasi di particelle identiche - Infatti, a causa dell'identità delle particelle, è chiaro che se una coppia di queste particelle gode della proprietà di poter essere descritta, per esempio, da vettori di stato simmetrici tutte le altre coppie di particelle avranno la stessa proprietà - Quindi il vettore di stato della particella identiche deve o restare assolutamente immutato per lo scambio di qualsiasi coppia di particelle, o cambiare di segno per lo scambio di ogni coppia

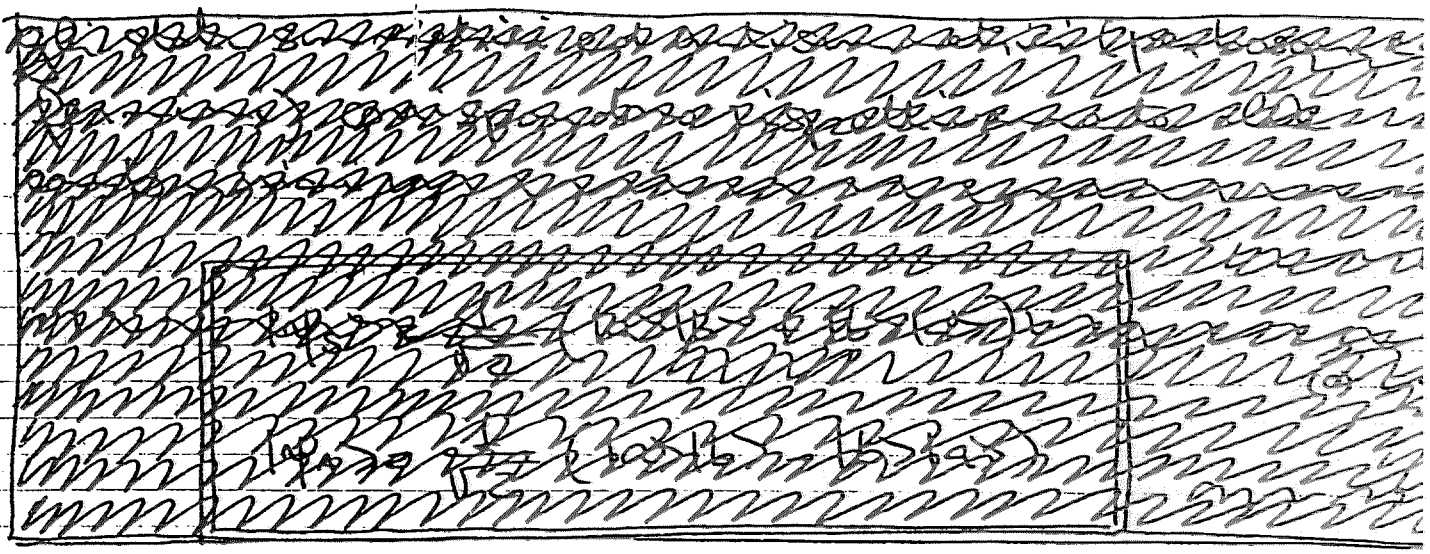
- La proprietà del sistema di poter essere descritto da vettori di stato simmetrici o antisimmetrici dipende dalla natura delle particelle che lo compongono. Della particella descritte da vettori di stato simmetrici si dice che ubbidiscono alla statistica di Bose-Einstein, o che sono bosoni. delle particelle descritte da vettori di stato antisimmetrici si dice che ubbidiscono alla statistica di Fermi-Dirac, ovvero che sono fermioni. Così, indicando con P_{ij} l'operatore che scambia la i-esima e la j-esima particella si ha:

$$P_{ij}\,|N \text{ bosoni identici}\rangle = +\,|N \text{ bosoni identici}\rangle$$

$$P_{ij}\,|N \text{ fermioni identici}\rangle = -\,|N \text{ fermioni identici}\rangle$$

- Utilizzando le leggi della meccanica quantistica relativistica è possibile mostrare che la statistica cui obbediscono le particelle è univocamente legata al loro spin: le particelle con spin intero sono bosoni, quelle con spin semintero sono fermioni.

- È semplice generalizzare le espressioni (o) al caso di sistemi con un numero arbitrario di particelle identiche.



- Nel caso generale di un sistema con un numero arbitrario di N bosoni identici il vettore di stato normalizzato è:

$$|\psi_S\rangle = \left(\frac{N_1!\, N_2! \cdots}{N!}\right)^{1/2} \sum |p^1\rangle_1 |p^2\rangle_2 \cdots |p^N\rangle_N$$

dove $|p^{(k)}\rangle_i$ rappresenta il ket della particella i-esima che si trova nello stato $p^{(k)}$, la somma è estesa a tutte le permutazioni distinte degli indici $p^{(1)}, \ldots, p^{(N)}$, e il numero N_k indica quante volte il valore $p^{(k)}$ compare nella combinazione sotto il segno di somma.

- Per un sistema di N fermioni identici il vettore di stato è la combinazione antisimmetrica dei prodotti $|p^1\rangle_1 \cdots |p^N\rangle_N$. Questa combinazione può essere scritta sotto forma di determinante:

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |p_1\rangle_1 & |p_1\rangle_2 & \dots & |p_1\rangle_N \\ |p_2\rangle_1 & |p_2\rangle_2 & \dots & |p_2\rangle_N \\ \vdots & & & \vdots \\ |p_N\rangle_1 & |p_N\rangle_2 & \dots & |p_N\rangle_N \end{vmatrix} \qquad (\star)$$

Allo scambio di due particelle corrisponde in questo caso lo scambio di due colonne del determinante, ciò che causa il cambiamento di segno di quest'ultimo.

- Dall'espressione (★) segue un risultato importante: se fra gli indici $p_1, p_2, \dots$ ve ne sono due identici, due righe del determinante risulteranno identiche e quindi esso si annulla identicamente. Di conseguenza in un sistema di fermioni identici due (o più) particelle non possono trovarsi in uno stesso stato. Questo è il cosiddetto principio di Pauli. Nel caso particolare di un sistema costituito da due soli fermioni identici, ad esempio, l'espressione (o) mostra come il vettore di stato antisimmetrico si annulla identicamente quando i due fermioni si trovano nello stesso stato: $|a\rangle = |b\rangle$.

- La proprietà di simmetria di un vettore di stato per un sistema di particelle identiche deve conservarsi invariata nel tempo. Così, ad esempio

un vettore di stato simmetrico all'istante iniziale $t=0$, deve risultare simmetrico a qualunque istante di tempo successivo. Questa circostanza è garantita dal fatto che l'operatore hamiltoniano per un sistema composto da N particelle identiche commuta con l'operatore di scambio P_{ij} di una coppia qualunque di particelle i e j del sistema.

$$[H, P_{ij}] = 0$$

- Per dimostrare questa relazione limitiamoci a considerare, per semplicità, un sistema costituito da una sola coppia di particelle identiche. Indichiamo poi con ξ_1 e ξ_2 gli insiemi delle tre coordinate e della proiezione dello spin di ciascuna delle particelle. Possiamo allora introdurre la funzione d'onda del sistema

$$\psi_\alpha(\xi_1, \xi_2) = \langle \xi_1, \xi_2 | \alpha \rangle$$

e l'espressione dell'hamiltoniana del sistema nella rappresentazione delle coordinate e dello spin:

$$\langle \xi_1, \xi_2 | H | \alpha \rangle = H(\xi_1, \xi_2) \langle \xi_1, \xi_2 | \alpha \rangle = H(\xi_1, \xi_2)\, \psi_\alpha(\xi_1, \xi_2)$$

- L'espressione dell'operatore $H(\xi_1, \xi_2)$ sarà della forma:

$$H(\xi_1, \xi_2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(\vec{x}_1, s_1) + V(\vec{x}_2, s_2) + U(\vec{x}_1, \vec{x}_2, s_1, s_2)$$

- È evidente che, in virtù dell'identità delle particelle, l'operatore $H(\xi_1, \xi_2)$ dovrà essere simmetrico rispetto allo scambio simultaneo delle coordinate spaziali e delle variabili di spin delle due particelle:

$$H(\xi_1, \xi_2) = H(\xi_2, \xi_1)$$

- Questa proprietà comporta allora:

$$\langle \xi_1, \xi_2 | P_{12} H | \alpha \rangle = \langle \xi_2, \xi_1 | H | \alpha \rangle = H(\xi_2, \xi_1) \langle \xi_2, \xi_1 | \alpha \rangle$$
$$= H(\xi_1, \xi_2) \langle \xi_1 \xi_2 | P_{12} | \alpha \rangle = \langle \xi_1 \xi_2 | H P_{12} | \alpha \rangle$$

Poiché questa relazione risulta valida per un vettore di stato arbitrario $|\alpha\rangle$ essa deve corrispondere ad un'identità operatoriale, che possiamo scrivere quindi nella forma

$$[H, P_{12}] = 0$$

• In virtù di questa relazione, per un vettore di stato al tempo generico t, ottenuto evolvendo un vettore di stato rispettivamente simmetrico o antisimmetrico al tempo iniziale $t=0$, troviamo

$$P_{12}|\psi_{S,A}(t)\rangle = P_{12}\, e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi_{S,A}(0)\rangle =$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} P_{12}|\psi_{S,A}(0)\rangle = \pm e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi_{S,A}(0)\rangle$$

ossia:

$$\boxed{P_{12}|\psi_{S,A}(t)\rangle = \pm |\psi_{S,A}(t)\rangle}$$

le proprietà di simmetria dei vettori di stato restano dunque costanti nel tempo.

- <u>FUNZIONI D'ONDA PER UN SISTEMA COMPOSTO DA DUE PARTICELLE IDENTICHE ED INTERAZIONE DI SCAMBIO</u>

• Consideriamo le f.d.o. $\psi_{S,A}(\xi_1,\xi_2)$ per un sistema composto da due particelle identiche rispettivamente bosoni o fermioni. Possiamo osservare che valgono le seguenti relazioni:

$$\psi_S(\xi_2,\xi_1) = \langle \xi_2,\xi_1|\psi_S\rangle = \langle \xi_1,\xi_2|P_{12}|\psi_S\rangle = \langle \xi_1\xi_2|\psi_S$$

$$\psi_A(\xi_2,\xi_1) = \langle \xi_2\xi_1|\psi_A\rangle = \langle \xi_1\xi_2|P_{12}|\psi_A\rangle = -\langle \xi_1\xi_2|\psi_A$$

da cui

$$\psi_S(\xi_2, \xi_1) = \psi_S(\xi_1, \xi_2)$$
$$\psi_A(\xi_2, \xi_1) = -\psi_A(\xi_1, \xi_2)$$

Pertanto le f.d.o. corrispondenti agli stati simmetrici ed antisimmetrici dei sistemi costituiti da una coppia di particelle identiche risultano rispettivamente simmetriche ed antisimmetriche rispetto allo scambio simultaneo delle coordinate spaziali e delle variabili di spin delle due particelle.

- Osserviamo che per un sistema di particelle interagenti elettricamente, in assenza di campo magnetico, l'hamiltoniana non dipende dagli operatori di spin. Quindi l'equazione di Schrödinger è soddisfatta da ogni componente di spin della funzione d'onda. In altre parole, la funzione d'onda di un sistema di particelle identiche può essere scritta in forma di prodotto di una funzione $\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots)$, dipendente soltanto dalle coordinate delle particelle, e di una funzione $\chi(\sigma_1, \sigma_2, \ldots)$ dipendente soltanto dallo spin. Per un sistema di due particelle identiche si ha cioè

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\, \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

In questi casi l'equazione di Schrödinger determina soltanto la funzione delle coordinate q.

- Sebbene l'interazione elettrica delle particelle sia indipendente dal loro spin, esiste tuttavia una dipendenza peculiare dell'energia del sistema dal suo spin totale che è originata, in ultima analisi, dal principio di indistinguibilità delle particelle identiche

- Consideriamo un sistema composto da due particelle identiche per il quale l'hamiltoniana sia indipendente dagli operatori di spin delle particelle. Risolvendo l'eq. di Schrödinger troviamo una serie di livelli energetici a ciascuno dei quali corrisponderà determinata f.d.o. delle coordinate simmetrica o antisimmetrica:

$$\varphi_{S,A}(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \pm \varphi_{S,A}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

Infatti, a causa dell'identità delle particelle, l'hamiltoniana è invariante rispetto allo scambio di esse.

- Supponiamo dapprima che le particelle abbiano spin nullo. Il fattore di spin per tali particelle non esiste affatto, e la f.d.o. si riferisce alla sola funzione delle coordinate $\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$, che deve essere simmetrica perché le particelle ubbidiscano alla

statistica di Bose. Così non tutti i livelli energetici che si ottengono dalla soluzione formale della equazione di Schrödinger possono realmente esistere. Quelli di essi, a cui corrispondono funzioni ψ antisimmetriche, sono impossibili per il sistema considerato.

- Supponiamo ora che il sistema sia costituito da due particelle con spin 1/2 (per esempio da elettroni). Allora la f.d.o. totale del sistema (cioè il prodotto della funzione $\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ con la funzione di spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ deve essere necessariamente antisimmetrica rispetto allo scambio delle due particelle. Quindi se la funzione della coordinata è simmetrica la funzione di spin deve essere antisimmetrica e viceversa.

- Sappiamo che per un sistema costituito da due particelle di spin 1/2 la funzione d'onda di spin simmetrica descrive un sistema con spin totale uguale ad 1 ("tripletto") e la funzione antisimmetrica corrisponde allo spin 0 ("singoletto"). Si hanno quindi le seguenti possibilità

$$\varphi_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\, \chi_A(\sigma_1, \sigma_2) \qquad \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+\chi_- - \chi_-\chi_+)$$

$$\varphi_A(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\, \chi_S(\sigma_1, \sigma_2) \qquad \chi_S = \begin{cases} \chi_+\chi_+ \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+\chi_- + \chi_-\chi_+) \\ \chi_-\chi_- \end{cases}$$

In altri termini, i livelli energetici ai corrispondono le soluzioni simmetriche dell'equazione di Schrödinger possono di fatto esistere se lo spin totale totale del sistema è uguale a zero, mentre i livelli energetici corrispondenti a funzioni antisimmetriche richiedono che lo spin totale sia uguale ad 1.

- La circostanza per cui i valori energetici possibili di un sistema di elettroni risultano dipendenti dallo spin totale ci permette di parlare di una interazione peculiare delle particelle che porta a questa dipendenza. Tale interazione si chiama interazione di scambio

TEORIA DELLE PERTURBAZIONI INDIPENDENTI DAL TEMPO

(LL 38, 39; S 5.1, 5.2; G 16)

- La soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger può essere trovata solamente per un numero relativamente piccolo di casi molto semplici.

- Tuttavia, nelle condizioni del problema fisico spesso grandezze piccole trascurabili le quali il problema si semplifica in modo tale da rendere possibile una soluzione esatta. Allora il primo passo nella risoluzione del problema fisico posto consiste nel trovare la soluzione esatta del problema semplificato e il secondo nel calcolare, in modo approssimato, le correzioni dovute ai termini piccoli trascurati nel problema semplificato

- Il metodo generale che permette di calcolare queste correzioni si chiama teoria delle perturbazioni

- Supponiamo che l'hamiltoniana del sistema fisico considerato abbia la forma

$$H = H_0 + V$$

dove V è una piccola correzione (perturbazione) dell'operatore "imperturbato" H_0. Le condizioni necessarie perchè l'operatore V possa essere

considerato come "piccolo" rispetto all'operatore H_0 saranno dedotte più avanti.

- La risoluzione del problema mediante la teoria delle perturbazioni dipende in maniera essenziale dalla degenerazione o meno dei livelli di energia del sistema imperturbato, descritto dall'hamiltoniano H_0. I due casi devono dunque essere trattati separatamente.

CASO NON DEGENERE

- Supponiamo che siano noti gli autostati $|m^{(0)}\rangle$ e gli autovalori $E_m^{(0)}$ dell'operatore imperturbato H_0, cioè che siano note le soluzioni esatte dell'equazione

$$H_0 |m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |m^{(0)}\rangle \qquad (0)$$

- Assumiamo qui che gli autovalori $E_m^{(0)}$ appartengano allo spettro discreto e siano non degenere.

- Il problema posto consiste nel trovare le soluzioni approssimate dell'equazione:

$$H|m\rangle = (H_0 + V)|m\rangle = E_m|m\rangle \qquad (00)$$

cioè le espressioni approssimate degli

(*) Per semplicità assumeremo dapprima che esista solamente

autostati $|m\rangle$ e degli autovalori E_m dell'operatore perturbato H.

- È comodo condurre i calcoli sin dall'inizio in forma matriciale. A tale scopo sviluppiamo gli autostati cercati $|m\rangle$ in serie di autostati $|m^{(0)}\rangle$:

$$|m\rangle = \sum_n c_m |m^{(0)}\rangle \qquad (\cdot$$

- Sostituendo questo sviluppo nella (00) si ottiene:

$$\sum_m c_m (H_0 + V)|m^{(0)}\rangle = \sum_m c_m (E_m^{(0)} + V)|m^{(0)}\rangle =$$

$$= E_m \sum_m c_m |m^{(0)}\rangle$$

ossia: ? / $E_m = E_m^{(0)} + V$ LO AUTOVALORE

$$\sum_m c_m (E_m - E_m^{(0)})|m^{(0)}\rangle = \sum_m c_m V |m^{(0)}\rangle$$

- Moltipicando quindi entrambi i membri di questa uguaglianza per il bra $\langle k^{(0)}|$ si trova:

$$(E_m - E_k^{(0)})\, c_k = \sum_m \langle k^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle c_m \qquad (\cdot$$

- Introduciamo, per comodità di notazione, gli

elementi di matrice V_{km} della perturbazione V nella base degli autostati imperturbati:

$$\boxed{V_{km} \equiv \langle k^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle}$$

- L'eq. (••) si scrive allora nella forma:

$$\boxed{(E_m - E_k^{(0)})\, c_k = \sum_m V_{km}\, c_m} \qquad (\bullet\bullet\bullet)$$

Osserviamo che questa equazione, le cui incognite sono rappresentate dai coefficienti c_m dello sviluppo (•) e dagli autovalori E_m dell'hamiltoniana imperturbato, è un'equazione esatta.

- Cerchiamo ora i valori dei coefficienti c_m e dell'energia E_m sotto forma di serie:

$$\boxed{\begin{aligned} E_m &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots \\ c_m &= c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \end{aligned}}$$

dove le quantità $E_m^{(1)}$, $c_m^{(1)}$ sono dello stesso ordine della perturbazione V, le quantità $E_m^{(2)}$, $c_m^{(2)}$ sono del secondo ordine, ecc... (*) Allo evidentemente, $E_m^{(0)}$ coincide con l'autovalore di energia imperturbato e si ha:

(*) L'eq. (•••) ai diversi ordini in V dà:

① $(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})\, c_k^{(0)} = 0$ ② $E_m^{(1)} c_k^{(0)} + (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})\, c_k^{(1)} = \sum_m V_{km} c_m^{(0)}$

$$c_m^{(0)} = 1, \qquad c_m^{(0)} = 0 \quad \text{per } m \neq m$$

- Per determinare le correzioni al primo ordine nel potenziale V, sostituiamo nell'eq (...) $E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}$ e $c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)}$. L'equazione con $k = m$ dà: (*)

$$E_m^{(1)} = V_{mm} = \langle m^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle \qquad (\square)$$

Pertanto in prima approssimazione la correzione all'autovalore $E_m^{(0)}$ è uguale al valore medio della perturbazione nello stato $|m^{(0)}\rangle$.

- L'eq (...), con $k \neq m$, dà: (**)

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{\langle k^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k \neq m \qquad (\square$$

- Quanto al coefficiente $c_m^{(1)}$ questo resta arbitrario. Occorre però scegliere tale coefficiente in modo tale che il vettore di stato

$$|m\rangle = \sum_m (c_m^{(0)} + c_m^{(1)}) |m^{(0)}\rangle = |m^{(0)}\rangle + \sum_m c_m^{(1)} |m^{(0)}\rangle$$

sia normalizzato a meno di termini del secondo ordine. A tale scopo occorre porre

$$c_m^{(1)} = 0 \qquad (\square\square\square$$

In questo caso si ha infatti

$$\langle n|m\rangle \simeq \left(\langle m^{(0)}| + \sum_{n\neq m} c_{nm}^{(1)} \langle n^{(0)}|\right)\left(|m^{(0)}\rangle + \sum_{n\neq m} c_{nm}^{(1)}|n^{(0)}\rangle\right)$$

$$\simeq \langle m^{(0)}|m^{(0)}\rangle = 1$$

- La formula (DD) dà la correzione in prima approssimazione agli autostati dell'Hamiltoniano. Da essa, tra l'altro, si vede quali sono le condizioni di applicabilità del metodo considerato. Precisamente deve valere la disuguaglianza

$$\boxed{|V_{km}| \ll |E_m^{(0)} - E_k^{(0)}|}$$

cioè gli elementi di matrice della perturbazione debbono essere piccoli rispetto alla differenza corrispondenti dei livelli energetici imperturbati

- Determiniamo ancora la correzione in seconda approssimazione dell'autovalore $E_n^{(0)}$. A tale scopo consideriamo l'eq. (...) con $k \neq m$, sostituiamo $E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)}$, $c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)}$ e raccogliamo i termini del secondo ordine. Si ottiene:

$$E_m^{(2)} = \sum_n V_{mn} c_{nm}^{(1)} =$$

ossia, tenendo conto dell'eq. (DD):

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \qquad (\Delta)$$

- Possiamo allora riassumere i risultati ottenuti mediante le formule

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle + \dots \qquad (\star)$$

che esprimono gli autovalori e gli autovettori dell'Hamiltoniano completo H rispettivamente al secondo ed al primo ordine nella perturbazione le approssimazioni successive si possono calcolare in modo analogo.

- I risultati ottenuti si generalizzano direttamente al caso in cui l'operatore H_0 ha anche uno spettro continuo (si tratta però sempre di una perturbazione dello spettro discreto). A tale scopo occorre solamente aggiungere alla somma sullo spettro discreto gli integrali corrispondenti allo spettro continuo. Così, ad esempio, l'eq. (Δ) si scrive

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \int \frac{|V_{\nu n}|^2}{E_n^{(0)} - E_\nu} \, d\nu$$

CASO DEGENERE

- Vediamo ora il caso in cui l'operatore imperturbato H_0 ha autovalori degeneri. Indichiamo con

$$|n^{(0)}\rangle, \quad |n'^{(0)}\rangle, \quad |n''^{(0)}\rangle, \ldots$$

gli autostati relativi ad uno stesso autovalore $E_n^{(0)}$ dell'energia. Come è noto, la scelta di questi autostati non è univoca: in luogo di essi si possono scegliere s combinazioni lineari indipendenti di questi stati, dove s è l'ordine di degenerazione del livello $E_n^{(0)}$.

- Il metodo perturbativo sviluppato in precedenza non è più valido quando gli autostati dell'energia sono degeneri. Nello sviluppo di questo metodo abbiamo infatti assunto l'esistenza di un unico e ben definito vettore di stato imperturbato $|n^{(0)}\rangle$ a cui tende il vettore di stato perturbato quando la perturbazione V tende a zero. In presenza di degenerazione, tuttavia, non è ovvio a priori a quale vettore di stato, combinazione lineare degli $|n'^{(0)}\rangle$, tende il ket perturbato in questo limite.

- Per determinare il vettore di stato imperturbato cui tende il ket perturbato nel limite in cui la perturbazione tende a zero, e simultaneamente

le correzioni di prima ordine agli autovalori dell'energia, consideriamo nuovamente l'eq (...):

$$(E_m - E_k^{(0)})\, c_k = \sum_m V_{km}\, c_m \qquad (\cdots)$$

- Poniamo in questa equazione $k = m, m', \ldots$ sostituendo in prima approssimazione $E_m = E_m^{(0)} + E^{(1)}$. Per le grandezze c_k è allora sufficiente limitarsi all'approssimazione di ordine zero:

$$c_m = c_m^{(0)}, \quad c_{m'} = c_{m'}^{(0)}, \ldots$$
$$c_m = 0 \quad \text{per } m \neq m, m', \ldots$$

Si ottiene allora:

$$E^{(1)}\, c_m^{(0)} = \sum_{m'} V_{mm'}\, c_{m'}^{(0)}$$

ossia

$$\sum_{m'} \left(V_{mm'} - E^{(1)} \delta_{mm'} \right) c_{m'}^{(0)} = 0 \qquad (=$$

dove m, m' assumono tutti i valori che numerano gli stati relativi all'autovalore imperturbato $E_m^{(0)}$.

- Il sistema (=) rappresenta un sistema di equazioni lineari omogenee che ammette, rispetto alle grandezze $c_{m'}^{(0)}$, soluzioni non nulle a condizione che il determinante formato con

i coefficienti delle incognite si annulli. Si ottiene quindi l'equazione

$$\text{Det}\,(V - E^{(1)} I) = 0$$

detta equazione secolare.

- L'equazione secolare è un'equazione di grado s in $E^{(1)}$ ed ammette, in generale, s radici reali distinte. Sono precisamente queste radici che costituiscono le correzioni agli autovalori in prima approssimazione.
- Sostituendo successivamente le radici dell'equazione secolare nel sistema (=) e risolvendo quest'ultimo, troviamo i coefficienti $c_m^{(0)}$ ed otteniamo così gli autostati nell'approssimazione zero. Questi autostati rappresentano le particolari combinazioni lineari di autostati degeneri $|m^{(0)}\rangle$ di H_0 cui si riducono gli autostati perturbati di H nel limite in cui la perturbazione V tende a zero.
- Per effetto della perturbazione, il livello energetico inizialmente degenere cessa di essere tale; le radici dell'equazione secolare sono in parte V generalmente distinte. Si dice che la perturbazione "rimuove" la degenerazione. Questa rimozione della degenerazione può essere

completa o parziale.

- Per il calcolo delle correzioni di ordine superiore agli autovalori ed agli autostati dell'hamiltoniana H si procede in modo analogo al caso della teoria perturbativa non degenere. Si ottengono allora, per queste correzioni, le stesse espressioni ottenute nel caso non degenere, con la sola differenza che, nella sommatoria, vengono esclusi tutti gli stati dell'hamiltoniana imperturbato che appartengono allo sottospazio degenere.

EFFETTO STARK (G16, S5.1, 5.2)

- Se un atomo viene sottoposto ad un campo elettrico esterno, i suoi livelli energetici cambiano. Questo fenomeno è detto **effetto Stark**.

- Supponiamo che il campo elettrico sia sufficientemente debole, perchè l'energia addizionale ad esso dovuta sia piccola rispetto alla distanza fra i livelli energetici vicini dell'atomo. Allora per calcolare gli spostamenti dei livelli in un campo elettrico, si può ricorrere alla **teoria delle perturbazioni**.

  cond. perturb. $V \ll E_{n+1} - E_n$

- Ci proponiamo di calcolare, facendo uso della teoria delle perturbazioni, le correzioni al primo ordine da apportare ai livelli energetici dell'**atomo di idrogeno**.

- Scegliendo la direzione ed il verso dell'asse z parallelo al campo elettrico è possiamo scrivere l'hamiltoniana del sistema perturbato come

$$H = H_0 + V$$

dove

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

($Z = 1$ per l'atomo di idrogeno) è l'hamiltoniana

imperturbato, e

$$\boxed{V = +e\mathcal{E}z}$$

è la perturbazione introdotta.

- In assenza della perturbazione lo stato dell'elettrone nell'atomo di idrogeno è, negli stati stazionari, individuato dai tre numeri quantici n, ℓ, m. Indichiamo tali stati con $|n, \ell, m\rangle$.
- Consideriamo inizialmente la correzione da apportare al livello energetico dello stato fondamentale. Tale stato non è degenere e possiamo allora scrivere

$$\boxed{E^{(1)}_{100} = V_{11} = \langle 100|V|100\rangle = +e\mathcal{E}\langle 100|z|100\rangle}$$

- Questa correzione è nulla. Essa può essere infatti scritta in termini di un integrale della forma

$$\boxed{E^{(1)}_{100} = e\mathcal{E}\int d^3\vec{r}\,|\phi_{100}(\vec{r})|^2 z = 0}$$

che è nullo in virtù della simmetria sferica della funzione d'onda nello stato fondamentale. In prima approssimazione, allora, il campo elettrico non altera il livello

energetico fondamentale.

- La correzione al livello energetico dello stato fondamentale risulta non nulla al secondo ordine della teoria delle perturbazioni. Questa correzione è espressa dalla sommatoria

$$E^{(2)}_{100} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{k\neq(100)} \frac{|\langle k^{(0)}|z|100\rangle|^2}{E^{(0)}_{100} - E^{(0)}_{k}}$$

estesa non solo agli stati legati $|n,\ell,m\rangle$ (con $n>1$) ma anche agli stati del continuo con energia positiva dell'atomo di idrogeno.

- La sommatoria che compare nell'espressione (·) può essere calcolata esattamente e si trova:

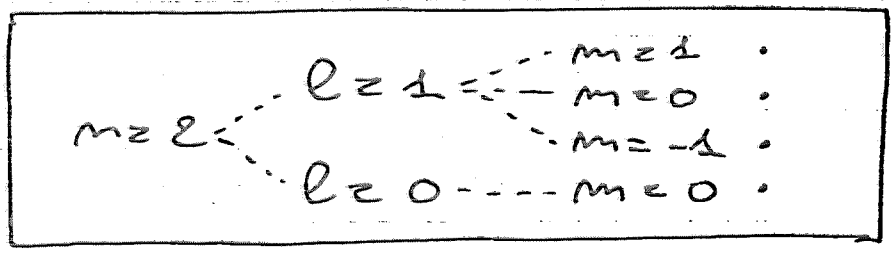
$$E^{(2)}_{100} = -\frac{9}{4}\mathcal{E}^2\left(\frac{a_0}{2}\right)^3$$

dove a_0 è il raggio di Bohr. (Osserviamo che $\int d^3x\, \mathcal{E}^2$ è un'energia, cosicché un'analisi dimensionale implica comunque $E^{(2)}_{100} \sim \mathcal{E}^2$ (a.f.

- Poiché lo spostamento del livello energetico fondamentale dell'atomo di idrogeno risulta proporzionale al quadrato del campo elettrico esterno, tale effetto viene indicato con il nome di effetto Stark quadratico.

- Consideriamo ora l'effetto del campo elettrico sugli stati corrispondenti al primo livello eccitato dell'atomo di idrogeno ($n=2$).

- In questo caso, come si sa, il livello energetico è quattro volte degenere. I possibili valori dei numeri quantici sono:



- Gli spostamenti del livello energetico sono allora determinati, [illegible] in accordo con le formule della teoria delle perturbazioni nel caso degenere, dagli autovalori della matrice della perturbazione V nel sottospazio degli autostati imperturbati degeneri. Ordiniamo gli elementi di questa matrice secondo il seguente schema:

$$V = \begin{array}{c} \begin{matrix} 200 & 210 & 211 & 21\text{-}1 \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \end{array}$$

- Osserviamo, innanzitutto, che l'operatore $V_z = eEz$ è invariante per rotazioni attorno all'asse z, ossia la perturbazione commuta con l'operatore proiezione sull'asse z del momento

angolare, $L_z = x p_y - y p_x$:

$$\boxed{[V, L_z] = 0}$$

- Ne segue che gli elementi della matrice V tra stati con diverso valore di m sono nulli. Infatti

$$0 = \langle n, \ell, m | [V, L_z] | n, \ell', m' \rangle =$$

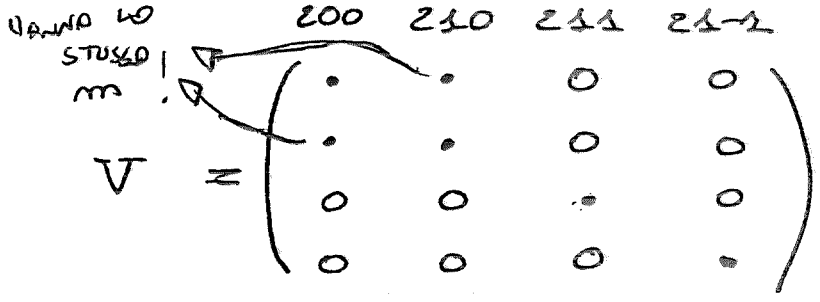
$$= \langle n, \ell, m | (V L_z - L_z V | n, \ell', m' \rangle =$$

$$= (m' - m) \langle n, \ell, m | V | n, \ell', m' \rangle$$

da cui

$$\boxed{\langle n, \ell, m | V | n, \ell', m' \rangle = 0 \quad \text{per } m \neq m'}$$?

- Nel sottospazio degli stati degeneri corrispondenti ad $n = 2$ la matrice V ha allora la forma



- È semplice dimostrare, inoltre, che la perturbazione V anticommuta con l'operatore di parità. Utilizzando per gli operatori la loro espressione nella rappresentazione delle coordinate, si ha infatti:

$$P V \phi(\vec{r}) = e\,\mathcal{E}\, P z \phi(\vec{r}) = -e\,\mathcal{E}\, z \phi(-\vec{r}) = -V P \phi(\vec{r})$$

ossia:

$$\boxed{\{P, V\} = 0}$$

- Ne segue che gli elementi di matrice della perturbazione tra stati con uguale parità sono nulli. Considerando infatti due stati con parità p_1 e p_2 si ha:

$$0 = \langle p_1 | \{P, V\} | p_2 \rangle = \langle p_1 | (PV + VP) | p_2 \rangle =$$

$$= (p_1 + p_2) \langle p_1 | V | p_2 \rangle$$

da cui

$$\boxed{\langle p_1 | V | p_2 \rangle = 0 \quad \text{per} \quad p_1 = p_2} \qquad (\cdot\cdot)$$

- Discutiamo ora le proprietà di simmetria degli autostati $|n, \ell, m\rangle$ sotto operazione di parità.

- Cominciamo con l'osservare che l'operatore di parità P commuta con l'operatore momento angolare orbitale $\vec{L}$:

$$\boxed{[P, \vec{L}] = 0}$$

Infatti $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ e sia $\vec{r}$ sia $\vec{p}$ sono dispari per parità. Così:

$$\hat{P}\vec{L}\,\phi(\vec{r}) = \hat{P}(\vec{r}\wedge\vec{p})\,\phi(\vec{r}) = (-\vec{r})\wedge(-\vec{p})\,\phi(-\vec{r}) =$$

$$= (\vec{r}\wedge\vec{p})\,\phi(-\vec{r}) = \vec{L}\,\hat{P}\,\phi(\vec{r})$$

- Ne segue anche che l'operatore di parità commuta con il quadrato del momento angolare orbitale

$$\boxed{[\hat{P}, L^2] = 0}$$

- Allora gli autostati di L^2 ed L_z sono anche autostati dell'operatore di parità e si deve avere

$$\boxed{\hat{P}\,|\ell,m\rangle = \lambda_{\ell,m}\,|\ell,m\rangle}$$

- Inoltre, in virtù della commutatività tra l'operatore di parità e gli operatori a scala $L_\pm$, gli stati con stesso valore di ℓ e diverso valore di m devono avere stessa parità. Infatti

$$\hat{P}L_-|\ell,m\rangle = c\,\hat{P}|\ell,m-1\rangle = c\,\lambda_{\ell,m-1}\,|\ell,m-1\rangle =$$

$$= L_-\hat{P}|\ell,m\rangle = L_-\lambda_{\ell,m}\,|\ell,m\rangle = c\,\lambda_{\ell,m}\,|\ell,m-1\rangle$$

ossia

$$\boxed{\lambda_{\ell,m} = \lambda_{\ell,m-1}}$$

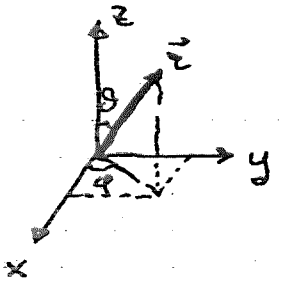
e possiamo scrivere allora:

$$\boxed{\hat{P}\,|\ell,m\rangle = \lambda_\ell\,|\ell,m\rangle}$$

- Per determinare la parità λ_ℓ osserviamo che una

trasformazione di parità in coordinate polari è realizzata dalla trasformazione

$$\begin{cases} r \to r \\ \theta \to \pi - \theta \\ \varphi \to \varphi + \pi \end{cases}$$



- L'effetto di una trasformazione di parità è facilmente calcolabile sugli stati con $m = \ell$, giacché in questo caso le corrispondenti autofunzioni hanno una forma particolarmente semplice:

$$Y_{\ell,\ell}(\theta,\varphi) = A_\ell (\operatorname{sen}\theta)^\ell e^{i\ell\varphi}$$

Si ha allora:

$$P Y_{\ell\ell}(\theta,\varphi) = A_\ell (\operatorname{sen}(\pi-\theta))^\ell e^{i\ell(\varphi+\pi)} =$$

$$= A_\ell (\operatorname{sen}\theta)^\ell e^{i\ell\varphi} e^{i\pi\ell} = (-1)^\ell Y_{\ell\ell}(\theta,\varphi)$$

da cui, in definitiva:

$$\boxed{P|\ell,m\rangle = (-1)^\ell |\ell,m\rangle}$$

- Ricordando la relazione (••), siamo portati a concludere che gli elementi di matrice della perturbazione V tra due stati per i quali ℓ è sempre pari o sempre dispari sono nulli.

- Siamo dunque giunti, per la matrice V, alla seguente espressione:

$$V = \begin{array}{c} \begin{matrix} 200 & 210 & 211 & 21\text{-}1 \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

- Poiché la matrice è hermitiana, ci resta solo da calcolare l'elemento

$$\boxed{\langle 210|V|200\rangle = \langle 200|V|210\rangle^* = \int d\Omega\, r^2 dr\, \phi^*_{210}(\vec{r})\, V\, \phi_{200}(\vec{r})} \qquad (*)$$

dove le f.d.o. richieste sono date dalla espressione

$$\phi_{210} = R_{21}(r)\, Y_{10}(\theta,\varphi) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$\phi_{200} = R_{20}(r)\, Y_{00}(\theta,\varphi) =$$

$$= 2 \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

(Per gli atomi idrogenoidi si deve sostituire $a_0 \to \frac{a_0}{Z}$)

- Esprimiamo il potenziale V in coordinate sferiche

$$V = e\mathcal{E} z = e\mathcal{E} r\cos\theta$$

e calcolia l'integrale (#)

$$\int r^2 dr\, d\Omega\, e\mathcal{E} r\cos\theta \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^3 \left(\frac{r}{a_0}\right)\left(1-\frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot$$

$$\cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \sqrt{\frac{1}{4\pi}} =$$

$$= e\mathcal{E} \cdot \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2a_0}\right)^3 \int_0^\infty dr\, r^3 \left(\frac{r}{a_0}\right)\left(1-\frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/a_0} \cdot$$

$$\cdot \int d\Omega |Y_{10}(\theta,\varphi)|^2 =$$

$$= e\mathcal{E}\frac{a_0}{12}\int_0^\infty ds\, s^4\left(1-\frac{1}{2}s\right)e^{-s} =$$

$$= \frac{1}{12} e\mathcal{E} a_0 \left(4! - \frac{1}{2}5!\right) = \frac{1}{12} e\mathcal{E} a_0 (24-60)$$

ossia

$$\boxed{\langle 210|V|200\rangle = \langle 200|V|210\rangle^* = -3e\mathcal{E}a_0}$$

La matrice della perturbazione V nel sottospazio degli autostati degeneri corrispondenti agli stati con $n=2$ ha dunque la forma:

$$V = \begin{array}{c} \\ 200 \\ 210 \\ 211 \\ 21\text{-}1 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} 200 & 210 & 211 & 21\text{-}1 \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

- Gli autovalori di questa matrice rappresentano le correzioni, al primo ordine nella perturbazione ai livelli energetici imperturbati corrispondenti agli stati con $n=2$. Questi <u>autovalori</u> sono:

$$\boxed{E^{(1)} = 0, \pm 3e\mathcal{E}a_0}$$

con l'autovalore nullo avente molteplicità due (Si osservi come la sottomatrice 2×2 da diagonalizzare è proporzionale alla matrice di Pauli σ_1).

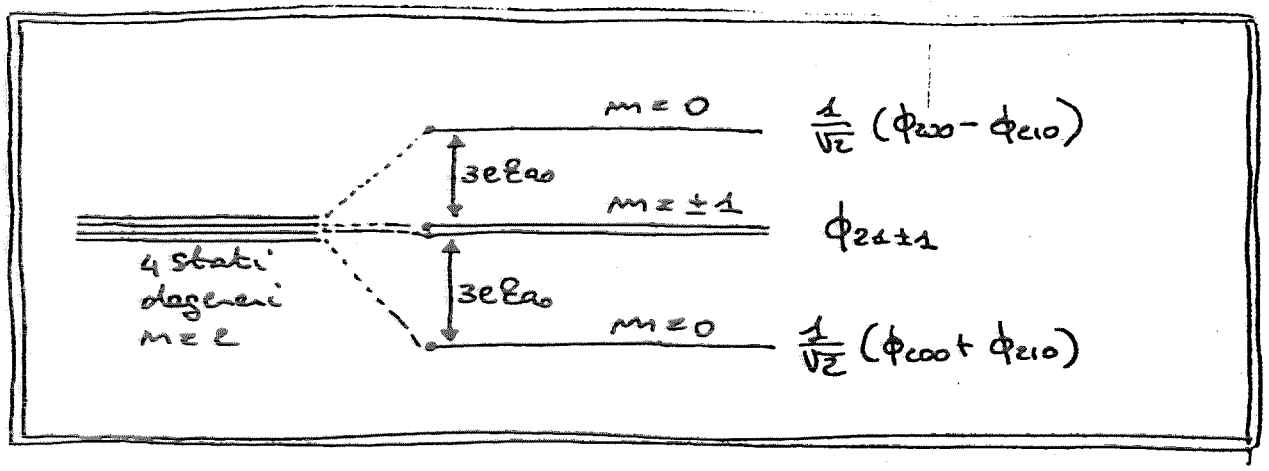
- Gli <u>autostati</u> corrispondenti agli autovalori $E^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a_0$, nel sottospazio di dimensione due di interesse, sono dati da

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix} \quad e \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

e corrispondono dunque alle combinazioni lineari

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{200} - \phi_{210}) \qquad (E^{(1)} = 3e\mathcal{E}a_0)\\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{200} + \phi_{210}) \qquad (E^{(1)} = -3e\mathcal{E}a_0)\end{aligned}}$$

- In conclusione, i livelli corrispondenti ad $n=2$ si separano, per effetto del campo elettrico, come indicato nello schema sottostante:



- Poiché lo spostamento dei livelli, in prima approssimazione, è proporzionale al campo elettrico esterno $\mathcal{E}$, si parla in questo caso di <u>effetto Stark lineare</u>.

- Osserviamo che, <u>in presenza del campo elettrico, gli autostati dell'hamiltoniana non sono più autostati di L^2</u>. Ad esempio, nel sottospazio degli stati con $n=2$, abbiamo ottenuto combinazioni lineari di stati corrispondenti ad $\ell=0$ ed $\ell=1$. La ragione è che, in presenza del campo elettrico esterno, <u>il sistema non è più invariante per rotazioni arbitrarie, e l'hamiltoniana non commuta più con l'operatore momento angolare L^2</u>.

- Tuttavia, <u>il sistema è ancora invariante per rotazioni attorno all'asse z, che definisce la direzione del campo esterno. L'hamiltoniana perturbata commuta con la proiezione L_z del momento angolare orbitale e gli autostati di H sono simultaneamente autostati di L_z</u>.

HAMILTONIANA DI UNA PARTICELLA IN UN CAMPO ELETTROMAGNETICO ESTERNO

(LL III, 113; S 2.6, 5.3)

- Nella teoria classica l'hamiltoniana di una particella di carica elettrica e ($e<0$ per l'elettrone) ha la forma

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\phi \qquad (0)$$

dove ϕ è il potenziale scalare ed $\vec{A}$ il potenziale vettore del campo, $\vec{p}$ la quantità di moto generalizzata della particella.

- L'espressione (0) per l'hamiltoniana può essere ottenuta, a partire dall'hamiltoniana $H = \vec{p}^2/2m$ per la particella libera, effettuando la sostituzione minimale:

$$E \to E - e\phi, \quad \vec{p} \to \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$$

- Se la particella non ha spin, il passaggio alla meccanica quantistica avviene nel modo solito: la quantità di moto generalizzata $\vec{p}$ va sostituita con l'operatore:

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$$

- Sviluppando il quadrato $(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A})^2$ occorre tener presente che l'operatore $\vec{p}$ non commuta, in generale con il vettore $\vec{A}$ che è funzione delle coordinate. Si deve quindi scrivere

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc}(\vec{p}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2 + e\phi \qquad (4)$$

- Calcoliamo il commutatore tra $\vec{p}$ ed $\vec{A}$. Si ha:

$$\vec{p}\cdot\vec{A} = -i\hbar\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = -i\hbar\partial_j A_j =$$

$$= -i\hbar(\partial_j A_j) - i\hbar A_j\partial_j =$$

$$= -i\hbar(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}) - i\hbar\vec{A}\cdot\vec{\nabla}$$

ossia

$$\vec{p}\cdot\vec{A} - \vec{A}\cdot\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}\cdot\vec{A}$$

Così $\vec{p}$ ed $\vec{A}$ commutano se $\vec{\nabla}\cdot\vec{A}$ è uguale a zero

- La divergenza di $\vec{A}$ si annulla, in particolare, per un campo omogeneo se definiamo il suo potenziale vettore nel modo seguente:

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B}\wedge\vec{r} \qquad (5)$$

Questa definizione è consistente, giacché conduce

$$(\vec{\nabla}\wedge\vec{A})_i = \varepsilon_{ijk}\partial_j A_k = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kem}\partial_j B_e r_m =$$

$$= \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kej} B_e = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ejk} B_e = B_j \quad (\partial_i B_e = 0)$$

ossia

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

Inoltre, calcolando la divergenza del potenziale vettore definito dall'eq.(*) otteniamo:

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = \partial_i A_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\partial_i B_j x_k = 0$$

ossia

$$\boxed{\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0}$$

- Sostituendo il potenziale vettore $\vec{A}$ dato dalla (*) nell'espressione (**) dell'hamiltoniana, ed osservando che vale la relazione

$$\vec{A}\cdot\vec{p} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} B_j x_k p_i = \frac{1}{2}\vec{B}\cdot(\vec{x}\wedge\vec{p}) = \frac{1}{2}\vec{B}\cdot\vec{L}$$

dove $\vec{L}$ è il momento angolare orbitale della particella, otteniamo:

$$\boxed{H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc}\vec{L}\cdot\vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2}(\vec{B}\wedge\vec{x})^2 + e\phi} \qquad (\diamond)$$

- Nella fisica atomica, il termine quadratico nel campo magnetico esterno $\vec{B}$ risulta tipicamente trascurabile rispetto al termine lineare nel campo.

- Quanto al termine lineare nel campo, questo mostra che una particella carica priva di spin, in moto in un campo magnetico esterno, possiede un momento magnetico $\vec{\mu}$, proporzionale al suo momento angolare orbitale, dato da:

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2mc}\vec{L} \qquad (o$$

- Il rapporto tra il momento magnetico $\vec{\mu}$ ed il momento angolare orbitale $\vec{L}$ è pari ad $e/2mc$, risultato identico a quello che si ottiene nella meccanica classica. Per l'elettrone il valore di questo rapporto, moltiplicato per la costante di Planck $\hbar$, definisce una grandezza chiamata magnetone di Bohr:

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c} = 0.927 \cdot 10^{-20} \frac{erg}{Gauss}$$

- La teoria sin qui considerata resta tuttavia incompleta se non si tiene conto del fatto che le particelle possiedono, in generale, oltre ad un momento angolare orbitale, anche un momento angolare intrinseco, lo spin. È dimostrato sperimentalmente che, in conseguenza di ciò, gli elettroni, ad esempio, possiedono anche un momento

magnetico intrinseco, legato allo spin $\vec{S}$ della relazione

$$\vec{\mu} = -\frac{|e|}{m_e c}\vec{S} \qquad (\diamond\diamond\diamond)$$

Tale risultato trova una spiegazione solo nell'ambito della teoria relativistica. Si osservi in particolare come questa relazione differisca dalla analoga relazione $(\diamond\diamond)$ per il fattore 2 al denominatore.

- Il coefficiente di proporzionalità tra il momento magnetico intrinseco e lo spin di una particella varia, in generale, da particella a particella. Per il protone, ad esempio, questo coefficiente vale circa $2.79\,(e/m_p c)$, dove m_p è la massa del protone, mentre per il neutrone vale $-1.91\,(e/m_p c)$.
- L'esistenza di un momento magnetico intrinseco per le particelle dotate di spin, richiede l'aggiunta all'hamiltoniana $(\diamond)$, di un termine che descriva l'interazione dello spin della particella con il campo magnetico esterno. Per l'elettrone, tale termine è dato, in accordo con l'eq. $(\diamond\diamond\diamond)$, da

$$H = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = +\frac{|e|}{m_e c}\vec{S}\cdot\vec{B}$$

- L'hamiltoniano completo che descrive l'elettrone in un campo elettro-magnetico esterno omogeneo ha dunque la forma:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \frac{|e|}{2m_e c}(\vec{L} + 2\vec{S})\cdot\vec{B} + \frac{e^2}{8m_e c^2}(\vec{B}\wedge\vec{r})^2 - |e|\Phi$$

CORREZIONI RELATIVISTICHE ALL' HAMILTONIANO DELL' ATOMO DI IDROGENO

(G1.7, S5.3)

- La trattazione fatta dell' atomo di idrogeno era basata sull' hamiltoniana

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \qquad (*)$$

($Z=1$ per l'atomo di idrogeno). In una trattazione più realistica è necessario prendere in considerazione diverse <u>correzioni</u>.

TERMINE CINETICO:

- L'espressione dell'<u>energia cinetica</u> dell'elettrone si modifica quando si considerano <u>correzioni relativistiche</u>. Nella meccanica relativistica l'energia cinetica è data da:

$$E = \sqrt{m^2c^4 + c^2\vec{p}^2} = mc^2\sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2c^2}} \simeq$$

$$\simeq mc^2\left(1 + \frac{\vec{p}^2}{2m^2c^2} - \frac{(\vec{p}^2)^2}{8m^4c^4} + \dots\right) =$$

$$= mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{(\vec{p}^2)^2}{8m^3c^2} + \dots$$

- Il termine della massa a riposo rappresenta

una costante additiva irrilevante nella definizione dell'energia. La prima correzione relativistica è allora data dal termine

$$H_1 = -\frac{(\vec{p}^2)^2}{8m^3c^2} \qquad (**)$$

che deve essere aggiunto all'hamiltoniana H_0

- Una stima dell'effetto di questa correzione sui livelli di energia dell'atomo può essere ottenuta utilizzando il principio di indeterminazione ed assumendo come valore approssimato del raggio dell'orbita elettronica il valore a_0/Z. Si ottiene in tal modo

$$\frac{\langle H_1\rangle}{\langle H_0\rangle} \approx \frac{\vec{p}^2}{m^2c^2} \approx \frac{\hbar^2 Z^2}{m^2c^2 a_0^2} = \frac{Z^2\hbar^2}{m^2c^2}\left(\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^2 = \frac{Z^2e^4}{\hbar^2c^2}$$

ossia

$$\boxed{\frac{\langle H_1\rangle}{\langle H_0\rangle} \approx \left(\frac{v_e}{c}\right)^2 \approx (Z\alpha)^2}$$

dove

$$\boxed{\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}}$$

è la cosiddetta costante di struttura fine. Così, per l'atomo di idrogeno, questa correzione relativistica è dell'ordine di grandezza relativo di $\sim 10^{-4}$.

ACCOPPIAMENTO SPIN-ORBITA

- L'esistenza dello spin dell'elettrone implica un'altra correzione dello stesso ordine di grandezza. Questa può essere qualitativamente compresa col seguente ragionamento: se l'elettrone fosse in quiete rispetto al protone, risentirebbe solo di un campo elettrico generato dalla carica del protone. Questo è il termine del potenziale di Coulomb che appare in H_0. Poichè l'elettrone è però in movimento vi sono effetti addizionali:

- Nel sistema di riferimento dell'elettrone, il protone è in moto così che è presente una corrente e l'elettrone risente di un campo magnetico. Questo campo magnetico interagisce con lo spin dell'elettrone, o, più precisamente, con il momento magnetico dell'elettrone

- Se il moto relativo del protone rispetto all'elettrone fosse rettilineo, il campo magnetico visto dall'elettrone sarebbe dato da:

$$\vec{B}' \simeq -\gamma \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{E} \simeq -\frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{E}$$

dove $\vec{E}$ è il campo elettrico [redacted] nel sistema di quiete del protone.

- Poiché l'elettrone ha un momento magnetico intrinseco proporzionale al suo spin, della forma

$$\boxed{\vec{\mu} = -\frac{e}{mc}\vec{S}}$$

ci aspettiamo che l'interazione con il campo magnetico effettivo risulti data da

$$H_2 = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}' = \frac{e}{mc}\vec{S}\cdot\vec{B}' = -\frac{e}{mc^2}\vec{S}\cdot(\vec{v}\wedge\vec{E}) =$$

$$= +\frac{e}{m^2c^2}\vec{S}\cdot\vec{p}\wedge\vec{\nabla}\phi = \frac{e}{m^2c^2}\vec{S}\cdot\vec{p}\wedge\frac{\vec{r}}{r}\frac{d\phi}{dr} =$$

$$= \frac{-e}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\vec{S}\cdot\vec{L} = \frac{1}{m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\vec{S}\cdot\vec{L}$$

dove $V = -e\phi = -Ze^2/r$ è il potenziale cui è soggetto l'elettrone.

- In realtà il moto dell'elettrone non è rettilineo uniforme, ed il risultato ottenuto risulta troppo grande di un fattore 2 (questo effetto è noto come precessione di Thomas). Il termine di interazione corretto ha dunque la forma

$$\boxed{H_2 = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\vec{S}\cdot\vec{L}} \qquad (\cdots)$$

con

$$\boxed{V = -\frac{Ze^2}{r}}$$

- Anche in questo caso è semplice ottenere una stima della correzione indotta dal termine aggiuntivo nell'hamiltoniana:

$$\frac{\langle H_2 \rangle}{\langle H_0 \rangle} \approx \frac{1}{m^2c^2}\left(\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r^2}\right)\vec{S}\cdot\vec{L}\cdot\left(\frac{Ze^2}{r}\right)^{-1} \approx$$

$$\approx \frac{\vec{S}\cdot\vec{L}}{m^2c^2r^2} \approx \frac{\hbar^2 Z^2}{m^2c^2 a_0^2} = \frac{Z^2\hbar^2}{m^2c^2}\left(\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^2 = \frac{Z^2e^4}{\hbar^2c^2}$$

ossia

$$\boxed{\frac{\langle H_2 \rangle}{\langle H_0 \rangle} \approx (Z\alpha)^2}$$

L'interazione spin-orbita induce pertanto una correzione relativa ai livelli energetici dell'atomo che è dello stesso ordine di grandezza della correzione relativistica dovuta al termine cinetico ($\sim 10^{-4}$ per $Z=1$)

CALCOLO PERTURBATIVO DELLE CORREZIONI

- L'effetto stimato delle correzioni ai livelli energetici degli atomi idrogenoidi, indotto dalla correzione relativistica all'energia cinetica e dall'accoppiamento spin-orbita, è sufficientemente piccolo da poter essere trattato, con ottima approssimazione, nella teoria delle perturbazioni.

- Consideriamo come hamiltoniana imperturbata

l'hamiltoniana H_0 dell'eq. (•) e come perturbazione V la somma delle hamiltoniane H_1 ed H_2 definite in eq. (••) e (•••):

$$V = H_1 + H_2 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{2}\frac{dV}{dr}\right)\vec{S}\cdot\vec{L}$$

- Proponiamoci qui di calcolare le correzioni ai livelli energetici imperturbati, al prim'ordine nella perturbazione V.
- I livelli di energia dell'hamiltoniana imperturbata H_0, corrispondenti ad un determinato valore del numero quantico principale n, hanno un grado di degenerazione pari a $2n^2$. Gli stati degenerati differiscono per i diversi valori dei numeri quantici l, m_l ed m_s definiti dagli autovalori di L^2, L_z ed S_z. Per tutti gli stati con $n > 1$ risulta quindi necessario applicare la teoria delle perturbazioni nel caso degenere.
- Il calcolo risulta estremamente semplificato se, per quanto concerne la dipendenza dalle variabili angolari e di spin delle funzioni d'onda imperturbate, si considerano gli autostati di

$$J^2,\ J_z,\ L^2,\ S^2 \qquad (\star)$$

in luogo degli autostati di L^2, L_z, S^2, S_z.

- Le perturbazioni H_1 ed H_2 possono infatti essere scritte convenientemente nella forma

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\vec{p}^2}{2m}\right)^2 = -\frac{1}{2mc^2}\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 \qquad (\square)$$

e

$$H_2 = \frac{1}{4m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \qquad (\square\square)$$

Da queste espressioni risulta infatti evidente che gli operatori H_1 ed H_2 commutano con gli operatori in eq. (*), cosicché, nella corrispondente base, la perturbazione risulta già diagonale. (È bene sottolineare, tuttavia, che le perturbazioni H_1 ed H_2 non commutano [illegible], ovviamente, con l'hamiltoniana imperturbata H_0. Pertanto H_1 ed H_2 risultano diagonali solo nel sottospazio degli autostati degeneri di H_0 corrispondenti a diversi valori di J^2, J_z ed L^2).

- Le correzioni del primo ordine ai livelli energetici dell'atomo si ottengono allora direttamente calcolando i valori di aspettazione della perturbazione V sugli autostati di H_0, J^2, J_z, L^2, S^2. Indichiamo questi autostati con

$$|n, \ell, j, m_j\rangle$$

- Per un determinato valore del numero quantico orbitale ℓ, il numero quantico j può assumere i valori

$$\boxed{j = \ell \pm 1/2}$$

- le corrispondenti autofunzioni sono della forma

$$\boxed{\psi_{n,\ell,j,m_j} = R_{n\ell}(r)\, \mathcal{Y}_{j=\ell\pm 1/2,\, m_j}}$$

- Comincia con il calcolare, su questi stati, i valori medi della perturbazione H_1 indotta dalla correzione relativistica all'energia cinetica. Utilizza l'eq. (□) trovi:

$$\langle n,\ell,j,m_j | H_1 | n,\ell,j,m_j \rangle =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \langle n,\ell,j,m_j | \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right) | n,\ell,j,m_j \rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \langle n,\ell,j,m_j | \left(E_n + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 | n,\ell,j,m_j \rangle =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + 2E_n Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n\ell} + (Ze^2)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n\ell} \right)$$

dove si sono definiti i valori medi

$$\boxed{\left\langle \frac{1}{r^k} \right\rangle_{n\ell} = \langle n,\ell,j,m_j | \frac{1}{r^k} | n,\ell,j,m_j \rangle = \int_0^\infty dr\, r^2 \frac{1}{r^k} \left(R_{n\ell}(r)\right)^2}$$

- Per questi valori medi sono note dalla formula generale, che qui riportiamo:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \left(\frac{Z}{a_0}\right) \frac{1}{n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \frac{1}{n^3 (l+1/2)}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{n^3 l (l+1/2)(l+1)} \qquad (l \neq 0)$$

(Il valor medio $\langle 1/r^3 \rangle_{nl}$ risulterà utile nel calcolo della correzione indotta dall'accoppiamento spin-orbita).

- Sostituendo i valori medi (*) nell'eq. (b) ed utilizzando le espressioni

$$E_n = -\frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2}$$

per l'energia dei livelli imperturbati e

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar^2 c^2}{e^4} \frac{e^2}{mc^2} = \frac{e^2}{mc^2 \alpha^2}$$

per il raggi di Bohr, otteniamo:

$$\langle H_1 \rangle_{n\ell j m_j} =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2}\left[\frac{m^2c^4(Z\alpha)^4}{4n^4} + \frac{mc^2(Z\alpha)^2 Ze^2}{n^4}\frac{mc^2\alpha^2 Z}{e^2} + \right.$$

$$\left. + (Ze^2)^2 \frac{1}{n^3(\ell+1/2)}\left(\frac{mc^2\alpha^2}{e^2}\right)^2 Z^2\right] =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2}(m^2c^4)(Z\alpha)^4\left[\frac{1}{4n^4} - \frac{1}{n^4} + \frac{1}{n^3(\ell+1/2)}\right]$$

ossia

$$\boxed{\langle H_1 \rangle_{n\ell j m_j} = -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\left[\frac{1}{n^3(\ell+1/2)} - \frac{3}{4n^4}\right]} \qquad (\blacksquare)$$

Questa correzione risulta dell'ordine di grandezza aspettato: più piccola di circa un fattore $(Z\alpha)^2$ rispetto ai livelli di energia imperturbati.

- Calcoliamo ora la correzione, al primo ordine dello sviluppo perturbativo, indotta sui livelli di energia imperturbati dall'interazione spin-orbita. Utilizzando l'eq. (□□) otteniamo:

$$\langle H_2 \rangle_{n\ell j m_j} = \langle n\ell, j, m_j | H_2 | n, \ell, j, m_j \rangle =$$

$$= \frac{1}{4m^2c^2}\langle n\ell j m_j | \left(\frac{Ze^2}{r^3}\right)(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) | n, \ell, j, m_j \rangle =$$

$$= \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2c^2}\left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle_{n\ell}\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}\right] \qquad (bb)$$

- Il fattore tra parentesi quadre che entra in questa espressione, nei due casi $j = \ell \pm 1/2$, vale:

$$\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right] \Big|_{j=\ell+1/2} =$$

$$= \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\left(\ell + \frac{3}{2}\right) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} = \ell$$

e

$$\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right] \Big|_{j=\ell-\frac{1}{2}} =$$

$$= \left(\ell - \frac{1}{2}\right)\left(\ell + \frac{1}{2}\right) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} = -\ell - 1$$

- Sostituendo questi risultati nell'eq. (bb), insieme al valore medio $\langle 1/r^3 \rangle_{n\ell}$ dato nell'eq. (*), si ottiene:

$$\langle H_2 \rangle_{n\ell j m_j} = \frac{1}{4} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{\begin{cases} \ell \\ -\ell-1 \end{cases} \begin{matrix} \leftarrow j = \ell + 1/2 \\ \leftarrow j = \ell - 1/2 \end{matrix}}{n^3 \ell (\ell+1/2)(\ell+1)}$$

valida per $\ell \neq 0$. La correzione è nulla per $\ell = 0$. (▬▬)

- Le due correzioni, fornite dalle eq. (▬) e (▬▬), possono essere infine combinate per ottenere la correzione totale, al primo ordine nella perturbazione, ai livelli di energia degli atomi idrogenoidi. Nei due casi, corrispondenti a $j = \ell \pm 1/2$ si ottiene:

$$(\Delta E)_{j=\ell+1/2} = (\langle H_1\rangle + \langle H_2\rangle)_{j=\ell+1/2} =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{\ell+1/2} - \frac{3}{4n} - \frac{1}{2(\ell+1/2)(\ell+1)}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{\ell+1-1/2}{(\ell+1/2)(\ell+1)} - \frac{3}{4n}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{\ell+1} - \frac{3}{4n}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right]$$

e

$$(\Delta E)_{j=\ell-1/2} = (\langle H_1\rangle + \langle H_2\rangle)_{j=\ell-1/2} =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{\ell+1/2} - \frac{3}{4n} + \frac{1}{2\ell(\ell+1/2)}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{\ell+1/2}{\ell(\ell+1/2)} - \frac{3}{4n}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{\ell} - \frac{3}{4n}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^4\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right]$$

In conclusione, possiamo scrivere:

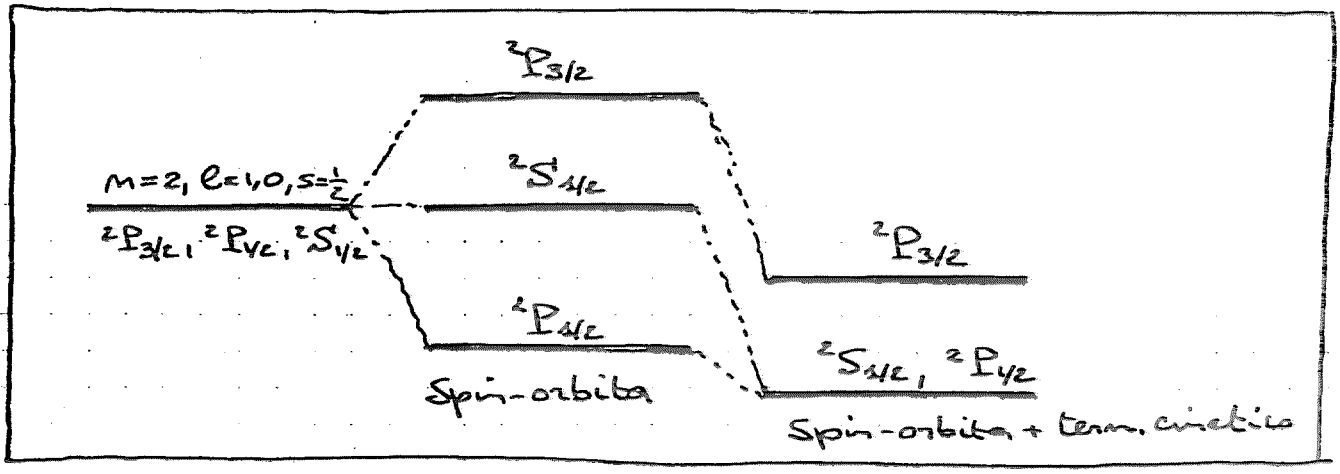
$$\Delta E = \langle H_1 + H_2 \rangle_{n l j m_j} =$$

$$= -\frac{1}{2} m c^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right]$$

valida per entrambi i valori $j = l \pm 1/2$.

- Utilizzando l'equazione relativistica di Dirac è possibile mostrare che il risultato ottenuto è corretto anche nel caso $\underline{l = 0}$.

- Lo splitting dei livelli è rappresentato, per il caso $n = 2$, nello schema sottostante:



Gli stati con $l = 1$ (stati p) possono avere $j = 1/2$ e $j = 3/2$ mentre gli stati con $l = 0$ (stati s) corrispondono necessariamente a $j = 1/2$. È interessante osservare le correzioni dovute allo spin orbita e al termine cinetico si sommano in modo tale da rendere degeneri gli stati $^2S_{1/2}$ e $^2P_{1/2}$.

Una trattazione più accurata, basata sull'equazione relativistica di Dirac, non altera questo risultato. Tuttavia, nel 1947, un accurato esperimento condotto da Lamb e Rutherford ha mostrato una sottile separazione tra i due livelli $^2S_{1/2}$ e $^2P_{1/2}$ (Lamb-shift). Questo effetto è spiegabile soltanto nel contesto della completa teoria quantistica relativistica ed è originato dalle fluttuazioni quantistiche del campo dell'elettrone.

ATOMO IN UN CAMPO MAGNETICO

(G17, S5.3, LL 113)

- Consideriamo un atomo di idrogeno o idrogenoide in un <u>campo magnetico omogeneo</u>.

- Trascurando i termini quadratici nel campo esterno, l'<u>hamiltoniana</u> si può scrivere nella forma:

$$H = H_0 + H_{LS} + H_B \qquad (o)$$

dove

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_c(r) \qquad (oo)$$

è l'hamiltoniana dell'atomo in assenza di campo esterno e nel limite in cui si trascurano le correzioni di struttura fine,

$$H_{LS} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr}\vec{L}\cdot\vec{S} \qquad (ooo)$$

ACCOPPIAMENTO L S

rappresenta l'<u>interazione spin-orbita</u>, e

$$H_B = \frac{e}{2mc}(\vec{L}+2\vec{S})\cdot\vec{B} \qquad (oooo)$$

H IN CAMPO ESTERNO

rappresenta l'<u>accoppiamento tra il momento magnetico dell'atomo e il campo esterno</u>.

- In questa trattazione metteremo di considerare esplicitamente la correzione relativistica di struttura fine all'energia cinetica dell'elettrone in quanto non gioca un ruolo rilevante. Si può pensare di includere questa interazione nella hamiltoniana H_0.

EFFETTO ZEEMAN

H_{LS} NON CONTA CONG PERT.

- Supponiamo che il campo magnetico sia così debole che l'interazione (H_B) tra il momento magnetico dell'atomo ed il campo esterno risulti piccola rispetto alla distanza fra i livelli energetici dell'atomo nonchè rispetto agli intervalli della struttura fine dei livelli.

- In questo caso il termine H_B dell'hamiltoniano si può considerare come una perturbazione e lo spostamento dei livelli ΔE sarà determinato dal valore medio della perturbazione sugli stati "imperturbati" dell'hamiltoniana $H_0 + H_{LS}$, ossia sugli autostati di J^2, J_z, L^2, S^2:

$$\Delta E_B = \langle \psi_{j,m_j,\ell} | H_B | \psi_{j,m_j,\ell} \rangle =$$

$$= \frac{eB}{2mc} \langle \psi_{j,m_j,\ell} | (L_z + 2S_z) | \psi_{j,m_j,\ell} \rangle = \quad (\cdot$$

$$= \frac{eB}{2mc} \langle \psi_{j,m_j,\ell} | (J_z + S_z) | \psi_{j,m_j,\ell} \rangle$$

dove si è scelto l'asse z orientato nella direzione del campo esterno.

- Il valore medio di J_z coincide semplicemente con l'autovalore dato da $J_z = m_j$. Quanto al valore medio di S_z, questo può essere calcolato esplicitamente utilizzando le espressioni:

$$Y_{j=\ell+1/2,\, m_j=m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}}\, Y_{\ell m}\chi_+ + \sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}}\, Y_{\ell,m+1}\chi_-$$

$$Y_{j=\ell-1/2,\, m_j=m+1/2} = -\sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}}\, Y_{\ell m}\chi_+ + \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}}\, Y_{\ell,m+1}\chi_-$$

- Così per $j = \ell + 1/2$ si ottiene:

$$\langle S_z\rangle_{j=\ell+1/2,\, m_j=m+\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{\ell+m+1}{2\ell+1} - \frac{\ell-m}{2\ell+1}\right) = \frac{\hbar}{2}\frac{2m+1}{2\ell+1}$$

$$= \frac{\hbar\, m_j}{2\ell+1}$$

e per $j = \ell - 1/2$:

$$\langle S_z\rangle_{j=\ell-1/2,\, m_j=m+\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{\ell-m}{2\ell+1} - \frac{\ell+m+1}{2\ell+1}\right) = -\frac{\hbar}{2}\frac{2m+1}{2\ell+1} =$$

$$= -\frac{\hbar\, m_j}{2\ell+1}$$

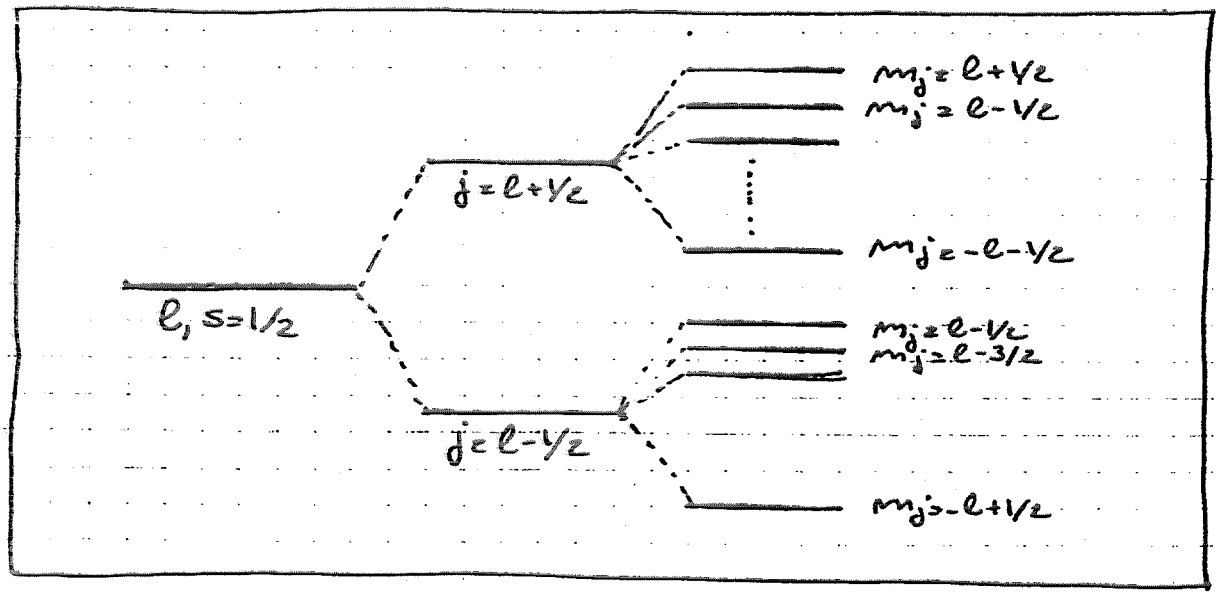
- In questo modo, sostituendo i precedenti risultati nell'eq. (•) otteniamo, per gli spostamenti dei

livelli dovuti al campo magnetico la formula

$$\Delta E_B = \mu_B B m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right), \quad j = l \pm 1/2 \qquad (..)$$

detta formula di Landè ($\mu_B = e\hbar/2mc$ è il magnetone di Bohr).

- Così il campo magnetico rimuove completamente la degenerazione dei livelli rispetto alle direzioni del momento angolare totale, come indicato nello schema sottostante:



- La separazione dei livelli indotta dal campo magnetico è nota come effetto Zeeman.
- Talvolta si parla anche di effetto Zeeman anomalo. Questa denominazione impropria è dovuta storicamente al fatto che, prima della scoperta dello spin dell'elettrone, ci si aspettava una separazione dei livelli determinata da $\Delta E_B = \mu_B B m$ in luogo della (..).

EFFETTO PASCHEN-BACK

- In campi magnetici intensi, in cui $\mu_B B$ è paragonabile agli intervalli della struttura fine o è addirittura più grande, la separazione dei livelli non segue quella prevista dalla formula (..). Questo fenomeno è detto effetto Paschen-Back

- Il calcolo dell'energia di separazione è assai semplice nel caso in cui la separazione dei livelli è grande rispetto agli intervalli della struttura fine, ma sempre piccola, s'intende, rispetto alle distanze dei livelli in assenza di campo esterno.

- In questo caso è possibile trascurare, in prima approssimazione, l'accoppiamento spin-orbita e considerare $H_0 + H_B$ come hamiltoniana imperturbata. Questa hamiltoniana commuta con gli operatori L_z ed S_z, proiezioni del momento angolare orbitale e dello spin nella direzione individuata dal campo esterno, che rappresentano pertanto due buoni numeri quantici.

- Lo spostamento dei livelli può allora essere facilmente calcolato:

$$\Delta E_B = \langle \phi_{em_e m_s} | H_B | \phi_{em_e m_s} \rangle =$$

$$= \frac{eB}{2mc} \langle \phi_{em_e m_s} | (L_z + 2S_z) | \phi_{em_e m_s} \rangle$$

ossia

$$\Delta E_B = \mu_B B (m_\ell + 2m_s)$$

- la degenerazione dei livelli che si aveva con l'hamiltoniana H_0 è ora ridotta dal campo magnetico agli stati che hanno lo stesso valore di $(m_\ell + 2m_s)$

- La struttura fine si sovrappone alla separazione nel campo magnetico. Essa viene determinata dal valore medio dell'operatore H_{LS} rispetto agli stati con m_ℓ ed m_s determinati:

$$\Delta E_{LS} = \langle \phi_{\ell m_\ell m_s} | H_{LS} | \phi_{\ell m_\ell m_s} \rangle =$$

$$= \frac{1}{2mc^2} \left\langle \frac{1}{2} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle \langle \ell m_\ell m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | \ell m_\ell m_s \rangle$$

- Utilizzando l'identità:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z =$$

$$= \frac{1}{4} (L_+ + L_-)(S_+ + S_-) - \frac{1}{4} (L_+ - L_-)(S_+ - S_-) + L_z S_z =$$

$$= \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) + L_z S_z$$

otteniamo

$$\Delta E_{LS} = \frac{\hbar^2}{2mc^2} \left\langle \frac{1}{2} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle m_\ell m_s$$