

Appunti di meccanica quantistica

Copyright (c) 2003 Michele Ceriotti.

Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.2 or any later version published by the Free Software Foundation; with Invariant Section being “Disclaimer”, Front-Cover Text being “Appunti di Meccanica Quantistica” and no Back-Cover Texts.

A copy of the license is included in the section entitled "GNU Free Documentation License".

2552 58, 243 266 7767746 82686

Disclaimer

Non do nessuna garanzia sui contenuti di questo testo; è distribuito sotto GNU-FDL, le pagine in inglese che seguono. In pratica è garantito a chiunque il diritto di riprodurre o modificare il documento, a patto che la versione modificata sia ancora distribuita sotto FDL. Non che io ritenga che questa storia legale sia necessaria, ma trovo molto bello il tentativo di introdurre una forma di tutela dell'autore alternativa al copyright nella sua forma classica. Se vi interessa l'argomento, leggetevi il sito della Free Software Foundation, o cercate qualcosa sul progetto GNU.

In teoria si dovrebbe distribuire il documento in un formato "trasparente", cioè facilmente modificabile senza l'uso di programmi commerciali; purtroppo tutte le equazioni sono scritte (e quindi modificabili) solo usando un add-on per Word. Quindi, per rendere il documento il più compatto e portabile possibile, lo distribuisco in formato PDF. Chiunque avesse bisogno di una copia in formato DOC o RTF può richiederla mandando un'e-mail all'indirizzo micheleceriotti@libero.it.

Gnu Free Documentation License

Version 1.2, November 2002

Copyright (C) 2000,2001,2002 Free Software Foundation, Inc.59 Temple Place, Suite 330, Boston, MA 02111-1307 USA Everyone is permitted to copy and distribute verbatim copies of this license document, but changing it is not allowed.

0. PREAMBLE

The purpose of this License is to make a manual, textbook, or other functional and useful document "free" in the sense of freedom: to assure everyone the effective freedom to copy and redistribute it, with or without modifying it, either commercially or noncommercially. Secondly, this License preserves for the author and publisher a way to get credit for their work, while not being considered responsible for modifications made by others.

This License is a kind of "copyleft", which means that derivative works of the document must themselves be free in the same sense. It complements the GNU General Public License, which is a copyleft license designed for free software.

We have designed this License in order to use it for manuals for free software, because free software needs free documentation: a free program should come with manuals providing the same freedoms that the software does. But this License is not limited to software manuals; it can be used for any textual work, regardless of subject matter or whether it is published as a printed book. We recommend this License principally for works whose purpose is instruction or reference.

1. APPLICABILITY AND DEFINITIONS

This License applies to any manual or other work, in any medium, that contains a notice placed by the copyright holder saying it can be distributed under the terms of this License. Such a notice grants a world-wide, royalty-free license, unlimited in duration, to use that work under the conditions stated herein. The "Document", below, refers to any such manual or work. Any member of the public is a licensee, and is addressed as "you". You accept the license if you copy, modify or distribute the work in a way requiring permission under copyright law.

A "Modified Version" of the Document means any work containing the Document or a portion of it, either copied verbatim, or with modifications and/or translated into another language.

A "Secondary Section" is a named appendix or a front-matter section of the Document that deals exclusively with the relationship of the publishers or authors of the Document to the Document's overall subject (or to related matters) and contains nothing that could fall directly within that overall subject. (Thus, if the Document is in part a textbook of mathematics, a Secondary Section may not explain any mathematics.) The relationship could be a matter of historical connection with the subject or with related matters, or of legal, commercial, philosophical, ethical or political position regarding them.

The "Invariant Sections" are certain Secondary Sections whose titles are designated, as being those of Invariant Sections, in the notice that says that the Document is released under this License. If a section does not fit the above definition of Secondary then it is not allowed to be designated as Invariant. The Document may contain zero Invariant Sections. If the Document does not identify any Invariant Sections then there are none.

The "Cover Texts" are certain short passages of text that are listed, as Front-Cover Texts or Back-Cover Texts, in the notice that says that the Document is released under this License. A Front-Cover Text may be at most 5 words, and a Back-Cover Text may be at most 25 words.

A "Transparent" copy of the Document means a machine-readable copy, represented in a format whose specification is available to the general public, that is suitable for revising the document straightforwardly with generic text editors or (for images composed of pixels) generic paint programs or (for drawings) some widely available drawing editor, and that is suitable for input to text formatters or for automatic translation to a variety of formats suitable for input to text formatters. A copy made in an otherwise Transparent file format whose markup, or absence of markup, has been arranged to thwart or discourage subsequent modification by readers is not Transparent. An image format is not Transparent if used for any substantial amount of text. A copy that is not "Transparent" is called "Opaque".

Examples of suitable formats for Transparent copies include plain ASCII without markup, Texinfo input format, LaTeX input format, SML or XML using a publicly available DTD, and standard-conforming simple HTML, PostScript or PDF designed for human modification. Examples of transparent image formats include PNG, XCF and JPG. Opaque formats include proprietary formats that can be read and edited only by proprietary word processors, SGML or XML for which the DTD and/or processing tools are not generally available, and the machine-generated HTML, PostScript or PDF produced by some word processors for output purposes only.

The "Title Page" means, for a printed book, the title page itself, plus such following pages as are needed to hold, legibly, the material this License requires to appear in the title page. For works in formats which do not have any title page as such, "Title Page" means the text near the most prominent appearance of the work's title, preceding the beginning of the body of

the text.

A section "Entitled XYZ" means a named subunit of the Document whose title either is precisely XYZ or contains XYZ in parentheses following text that translates XYZ in another language. (Here XYZ stands for a specific section name mentioned below, such as "Acknowledgements", "Dedications", "Endorsements", or "History".) To "Preserve the Title" of such a section when you modify the Document means that it remains a section "Entitled XYZ" according to this definition.

The Document may include Warranty Disclaimers next to the notice which states that this License applies to the Document. These Warranty Disclaimers are considered to be included by reference in this License, but only as regards disclaiming warranties: any other implication that these Warranty Disclaimers may have is void and has no effect on the meaning of this License.

2. VERBATIM COPYING

You may copy and distribute the Document in any medium, either commercially or noncommercially, provided that this License, the copyright notices, and the license notice saying this License applies to the Document are reproduced in all copies, and that you add no other conditions whatsoever to those of this License. You may not use technical measures to obstruct or control the reading or further copying of the copies you make or distribute. However, you may accept compensation in exchange for copies. If you distribute a large enough number of copies you must also follow the conditions in section 3. You may also lend copies, under the same conditions stated above, and you may publicly display copies.

3. COPYING IN QUANTITY

If you publish printed copies (or copies in media that commonly have printed covers) of the Document, numbering more than 100, and the Document's license notice requires Cover Texts, you must enclose the copies in covers that carry, clearly and legibly, all these Cover Texts: Front-Cover Texts on the front cover, and Back-Cover Texts on the back cover. Both covers must also clearly and legibly identify you as the publisher of these copies. The front cover must present the full title with all words of the title equally prominent and visible. You may add other material on the covers in addition. Copying with changes limited to the covers, as long as they preserve the title of the Document and satisfy these conditions, can be treated as verbatim copying in other respects.

If the required texts for either cover are too voluminous to fit legibly, you should put the first ones listed (as many as fit reasonably) on the actual cover, and continue the rest onto adjacent pages.

If you publish or distribute Opaque copies of the Document numbering more than 100, you must either include a machine-readable Transparent copy along with each Opaque copy, or state in or with each Opaque copy a computer-network location from which the general network-using public has access to download using public-standard network protocols a complete Transparent copy of the Document, free of added material. If you use the latter option, you must take reasonably prudent steps, when you begin distribution of Opaque copies in quantity, to ensure that this Transparent copy will remain thus accessible at the stated location until at least one year after the last time you distribute an Opaque copy (directly or through your agents or retailers) of that edition to the public.

It is requested, but not required, that you contact the authors of the Document well before redistributing any large number of copies, to give them a chance to provide you with an updated version of the Document.

4. MODIFICATIONS

You may copy and distribute a Modified Version of the Document under the conditions of sections 2 and 3 above, provided that you release the Modified Version under precisely this License, with the Modified Version filling the role of the Document, thus licensing distribution and modification of the Modified Version to whoever possesses a copy of it. In addition, you must do these things in the Modified Version:

A. Use in the Title Page (and on the covers, if any) a title distinct from that of the Document, and from those of previous versions (which should, if there were any, be listed in the History section of the Document). You may use the same title as a previous version if the original publisher of that version gives permission.

B. List on the Title Page, as authors, one or more persons or entities responsible for authorship of the modifications in the Modified Version, together with at least five of the principal authors of the Document (all of its principal authors, if it has fewer than five), unless they release you from this requirement.

C. State on the Title page the name of the publisher of the Modified Version, as the publisher.

D. Preserve all the copyright notices of the Document.

E. Add an appropriate copyright notice for your modifications adjacent to the other copyright notices.

F. Include, immediately after the copyright notices, a license notice giving the public permission to use the Modified Version under the terms of this License, in the form shown in the Addendum below.

G. Preserve in that license notice the full lists of Invariant Sections and required Cover Texts given in the Document's license notice. H. Include an unaltered copy of this License.

I. Preserve the section Entitled "History", Preserve its Title, and add to it an item stating at least the title, year, new authors, and publisher of the Modified Version as given on the Title Page. If there is no section Entitled "History" in the Document, create one stating the title, year, authors, and publisher of the Document as given on its Title Page, then add an item describing the Modified Version as stated in the previous sentence.

J. Preserve the network location, if any, given in the Document for public access to a Transparent copy of the Document, and likewise the network locations given in the Document for previous versions it was based on. These may be placed in the "History" section. You may omit a network location for a work that was published at least four years before the Document itself, or if the original publisher of the version it refers to gives permission.

K. For any section Entitled "Acknowledgements" or "Dedications" Preserve the Title of the section, and preserve in the section all the substance and tone of each of the contributor acknowledgements and/or dedications given therein.

L. Preserve all the Invariant Sections of the Document, unaltered in their text and in their titles. Section numbers or the equivalent are not considered part of the section titles.

M. Delete any section Entitled "Endorsements". Such a section may not be included in the Modified Version.

N. Do not retitling any existing section to be Entitled "Endorsements" or to conflict in title with any Invariant Section.

O. Preserve any Warranty Disclaimers. If the Modified Version includes new front-matter sections or appendices that qualify as Secondary Sections and contain no material copied from the Document, you may at your option designate some or all of these sections as invariant. To do this, add their titles to the list of Invariant Sections in the Modified Version's license notice. These titles must be distinct from any other section titles. You may add a section Entitled "Endorsements", provided it contains nothing but endorsements of your Modified Version by various parties--for example, statements of peer

review or that the text has been approved by an organization as the authoritative definition of a standard. You may add a passage of up to five words as a Front-Cover Text, and a passage of up to 25 words as a Back-Cover Text, to the end of the list of Cover Texts in the Modified Version. Only one passage of Front-Cover Text and one of Back-Cover Text may be added by (or through arrangements made by) any one entity. If the Document already includes a cover text for the same cover, previously added by you or by arrangement made by the same entity you are acting on behalf of, you may not add another; but you may replace the old one, on explicit permission from the previous publisher that added the old one. The author(s) and publisher(s) of the Document do not by this License give permission to use their names for publicity for or to assert or imply endorsement of any Modified Version.

5. COMBINING DOCUMENTS You may combine the Document with other documents released under this License, under the terms defined in section 4 above for modified versions, provided that you include in the combination all of the Invariant Sections of all of the original documents, unmodified, and list them all as Invariant Sections of your combined work in its license notice, and that you preserve all their Warranty Disclaimers. The combined work need only contain one copy of this License, and multiple identical Invariant Sections may be replaced with a single copy. If there are multiple Invariant Sections with the same name but different contents, make the title of each such section unique by adding at the end of it, in parentheses, the name of the original author or publisher of that section if known, or else a unique number. Make the same adjustment to the section titles in the list of Invariant Sections in the license notice of the combined work. In the combination, you must combine any sections Entitled "History" in the various original documents, forming one section Entitled "History"; likewise combine any sections Entitled "Acknowledgements", and any sections Entitled "Dedications". You must delete all sections Entitled "Endorsements".

6. COLLECTIONS OF DOCUMENTS You may make a collection consisting of the Document and other documents released under this License, and replace the individual copies of this License in the various documents with a single copy that is included in the collection, provided that you follow the rules of this License for verbatim copying of each of the documents in all other respects. You may extract a single document from such a collection, and distribute it individually under this License, provided you insert a copy of this License into the extracted document, and follow this License in all other respects regarding verbatim copying of that document.

7. AGGREGATION WITH INDEPENDENT WORKS A compilation of the Document or its derivatives with other separate and independent documents or works, in or on a volume of a storage or distribution medium, is called an "aggregate" if the copyright resulting from the compilation is not used to limit the legal rights of the compilation's users beyond what the individual works permit. When the Document is included in an aggregate, this License does not apply to the other works in the aggregate which are not themselves derivative works of the Document. If the Cover Text requirement of section 3 is applicable to these copies of the Document, then if the Document is less than one half of the entire aggregate, the Document's Cover Texts may be placed on covers that bracket the Document within the aggregate, or the electronic equivalent of covers if the Document is in electronic form. Otherwise they must appear on printed covers that bracket the whole aggregate.

8. TRANSLATION Translation is considered a kind of modification, so you may distribute translations of the Document under the terms of section 4. Replacing Invariant Sections with translations requires special permission from their copyright holders, but you may include translations of some or all Invariant Sections in addition to the original versions of these Invariant Sections. You may include a translation of this License, and all the license notices in the Document, and any Warranty Disclaimers, provided that you also include the original English version of this License and the original versions of those notices and disclaimers. In case of a disagreement between the translation and the original version of this License or a notice or disclaimer, the original version will prevail. If a section in the Document is Entitled "Acknowledgements", "Dedications", or "History", the requirement (section 4) to Preserve its Title (section 1) will typically require changing the actual title.

9. TERMINATION You may not copy, modify, sublicense, or distribute the Document except as expressly provided for under this License. Any other attempt to copy, modify, sublicense or distribute the Document is void, and will automatically terminate your rights under this License. However, parties who have received copies, or rights, from you under this License will not have their licenses terminated so long as such parties remain in full compliance.

10. FUTURE REVISIONS OF THIS LICENSE The Free Software Foundation may publish new, revised versions of the GNU Free Documentation License from time to time. Such new versions will be similar in spirit to the present version, but may differ in detail to address new problems or concerns. See <http://www.gnu.org/copyleft/>. Each version of the License is given a distinguishing version number.

If the Document specifies that a particular numbered version of this License "or any later version" applies to it, you have the option of following the terms and conditions either of that specified version or of any later version that has been published (not as a draft) by the Free Software Foundation. If the Document does not specify a version number of this License, you may choose any version ever published (not as a draft) by the Free Software Foundation.

ADDENDUM: How to use this License for your documents To use this License in a document you have written, include a copy of the License in the document and put the following copyright and license notices just after the title page:
Copyright (c) YEAR YOUR NAME.

Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.2 or any later version published by the Free Software Foundation; with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts. A copy of the license is included in the section entitled "GNU Free Documentation License". If you have Invariant Sections, Front-Cover Texts and Back-Cover Texts, replace the "with...Texts." line with this: with the Invariant Sections being LIST THEIR TITLES, with the Front-Cover Texts being LIST, and with the Back-Cover Texts being LIST.

If you have Invariant Sections without Cover Texts, or some other combination of the three, merge those two alternatives to suit the situation. If your document contains nontrivial examples of program code, we recommend releasing these examples in parallel under your choice of free software license, such as the GNU General Public License, to permit their use in free software.

Appunti di meccanica quantistica

Operatori in meccanica quantistica

Operatori ed autofunzioni

- Una funzione f si dice *autofunzione* rispetto ad un operatore $\hat{\Omega}$ se si verifica che $\hat{\Omega}f_n = \omega_n f_n$ con $\omega \in \mathbb{C}$
- Gli operatori usati in meccanica quantistica sono lineari, cioè sono commutativi rispetto a somma e a moltiplicazione per una costante: $\hat{\Omega}(af + bg) = a\hat{\Omega}f + b\hat{\Omega}g$ $a, b \in \mathbb{C}$
- È in generale possibile esprimere una funzione g soddisfacente ragionevoli condizioni di regolarità come combinazione lineare delle autofunzioni di un operatore, $g = \sum_n c_n f_n$, con $\hat{\Omega}f_n = \omega_n f_n$
 - Se si ha un insieme di autofunzioni aventi lo stesso autovalore, tali funzioni si dicono degeneri, e qualsiasi loro combinazione lineare è ancora un'autofunzione degenera: $\{f_n : \hat{\Omega}f_n = \omega f_n\} \wedge g = \sum_n c_n f_n \Rightarrow \hat{\Omega}g = \sum_n c_n \hat{\Omega}f_n = \sum_n c_n \omega f_n = \omega \sum_n c_n f_n = \omega g$. Nella dimostrazione si fa uso della proprietà degli operatori della meccanica quantistica di essere lineari.
- In generale gli operatori non sono tra loro commutativi, cioè $\hat{A}\hat{B}f \neq \hat{B}\hat{A}f$. Si definisce quindi il commutatore $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

Rappresentazioni e costruzione degli operatori

- Quando si ha la necessità di ottenere una forma esplicita per gli operatori, si ricorre a delle rappresentazioni, cioè a delle definizioni di un set di operatori dai quali si ricavano gli altri.
 - Una delle rappresentazioni più usate è la *rappresentazione delle posizioni*, nella quale $\hat{x} \rightarrow x \times$ e $\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.
- Gli altri operatori possono essere ricavati esprimendo le espressioni classiche delle osservabili in funzione di momento e posizione, e successivamente applicando le definizioni della rappresentazione:
 - Ad esempio, per l'energia cinetica si ha $E = \frac{p_x^2}{2m}$, e l'operatore corrispondente è $\hat{E} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
 - In tre dimensioni, si ricava in modo simile $\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
 - L'operatore energia totale del sistema si chiama hamiltoniano, e vale $\hat{H} = \hat{E} + V \times$

Integrazione degli operatori e notazione di Dirac

- Spesso è necessario calcolare degli integrali della forma $\int f^* \hat{\Omega} g d\tau$, estesi a tutto il dominio delle due funzioni. Per semplificare le espressioni, si ricorre ad una notazione a parentesi dovuta a Dirac:
 - Il simbolo $\langle f |$ (bra) rappresenta il complesso coniugato della funzione f
 - Il simbolo $|g\rangle$ (ket) rappresenta la funzione g

- L'integrale $\int f^* g d\tau$ si rappresenta come $\langle f | g \rangle$; un integrale come sopra si esprime come $\int f^* \hat{\Omega} g d\tau = \langle f | \hat{\Omega} g \rangle$.
- Quando l'operatore è semplicemente una moltiplicazione per 1 si scrive $\langle f | g \rangle = \int f^* g d\tau$, e l'integrale corrispondente si dice *integrale di sovrapposizione*. Quando tale integrale è nullo, le due funzioni si dicono *ortogonali*.
- L'operazione $\langle f | f \rangle = \int f^* f d\tau$ si chiama *integrale di normalizzazione*; una funzione che ha integrale di normalizzazione uguale ad uno, si dice *normalizzata*.
- Un insieme $F = \{f_k\} : \forall f_n, f_m \in F : \langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm}$ (dove $\delta_{nm} = 1 \Leftrightarrow n = m$ e $\delta_{nm} = 0 \Leftrightarrow n \neq m$ si chiama *delta di Kronecker*) si dice *ortonormale*.
- Alcune proprietà di questa notazione, che si ricavano dalle proprietà dell'integrale corrispondente, sono:

$$\langle f | \alpha \hat{\Omega} g \rangle = \alpha \langle f | \hat{\Omega} g \rangle \quad \alpha \in \mathbb{C}$$

$$\langle \alpha f | \hat{\Omega} g \rangle = \alpha^* \langle f | \hat{\Omega} g \rangle \quad \alpha \in \mathbb{C}$$

$$\langle f | g \rangle^* = \langle g | f \rangle$$
- Un'altra notazione simile usata per semplificare le espressioni ricorrenti in meccanica quantistica scrive $\int f^* \hat{\Omega} g d\tau$ come $\langle n_f | \hat{\Omega} | n_g \rangle$: le autofunzioni che descrivono gli stati possibili del sistema vengono indicizzate, e vengono rappresentate tramite i corrispondenti indici (numeri quantici).

I postulati della meccanica quantistica

1. Lo stato di un sistema è descritto compiutamente da una funzione del tempo e delle coordinate, detta funzione d'onda $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n, t)$

Le funzioni d'onda indipendenti dal tempo si indicano con la minuscola $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n, t)$

Lo stato del sistema può dipendere anche da parametri "interni" (come lo spin).

Ogni funzione d'onda è di solito identificata da una lista di numeri detti *marcatori quantici*, che individuano lo stato del sistema, che può quindi essere descritto elencando tali numeri quantici.

2. Le osservabili sono rappresentate da operatori che soddisfino le condizioni di commutazione $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$, $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$, dove \hat{x}_i e \hat{p}_i rappresentano rispettivamente l' i -esima coordinata ed il relativo momento.

Si dimostra che la rappresentazione delle posizioni rispetta questo postulato, infatti,

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = (x_i x_j - x_j x_i) \times \cdot = 0$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_i} \right) = 0 \text{ per il teorema di Schwarz.}$$

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot - \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i \times \cdot) \right) = i\hbar \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot - \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \times \cdot - x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \right) = i\hbar \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \times \cdot, \text{ e chiara-}$$

mente la derivata della coordinata i -esima rispetto alla j -esima è uguale alla delta di Kronecker.

3. Quando un sistema è descritto dalla funzione d'onda ψ , il valore medio delle misure di un'osservabile $\hat{\Omega}$ eguaglia il valore attendibile del corrispondente operatore, definito come

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{\Omega} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

Se si sceglie una funzione d'onda normalizzata, l'espressione si riduce a $\langle \hat{\Omega} \rangle = \langle \psi | \hat{\Omega} \psi \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau$

Se ψ è un'autofunzione dell'operatore $\hat{\Omega}$, qualsiasi misura dell'osservabile associata Ω restituirà l'autovalore ω ; infatti $\langle \hat{\Omega} \rangle = \langle \psi | \hat{\Omega} \psi \rangle = \langle \psi | \omega \psi \rangle = \omega \langle \psi | \psi \rangle = \omega$

Se ψ non è un'autofunzione di $\hat{\Omega}$, sarà comunque possibile esprimerla come combinazione lineare di tali autofunzioni. Ciascuna misura otterrà come risultato uno degli autovalori dell'operatore, con una probabilità proporzionale al modulo quadro del coefficiente della combinazione lineare. Infatti se $\psi = \sum_n c_n \psi_n$, dove $\hat{\Omega} \psi_n = \omega_n \psi_n$, applicando la definizione di

valore attendibile si otterrà $\langle \hat{\Omega} \rangle = \langle \psi | \hat{\Omega} \psi \rangle = \left\langle \sum_n c_n \psi_n \left| \sum_m c_m \hat{\Omega} \psi_m \right. \right\rangle =$

$$\left\langle \sum_n c_n \psi_n \left| \sum_m \omega_m c_m \psi_m \right. \right\rangle = \int \left(\sum_n c_n \psi_n \right)^* \sum_m \omega_m c_m \psi_m \, d\tau = \int \sum_n c_n^* \psi_n^* \sum_m \omega_m c_m \psi_m \, d\tau =$$

$$\sum_{n,m} \omega_m c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m \, d\tau. \text{ Dato che le funzioni sono ortonormali (come si dimostrerà in seguito), sopravvivono solo gli elementi con indici uguali, e l'integrale diventa}$$

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \sum_n \omega_n c_n^* c_n \int \psi_n^* \psi_n \, d\tau = \sum_n \omega_n |c_n|^2. \text{ Tale valore medio è compatibile con il postulato.}$$

4. La probabilità di rinvenire una particella nell'elemento di volume $d\tau$ centrato nel punto \vec{r} è proporzionale a $|\psi(\vec{r})|^2 d\tau$; in altri termini, $|\psi(\vec{r})|^2$ rappresenta la densità di probabilità per la particella descritta dalla funzione d'onda.

Da questa definizione in termini di probabilità discende che $\int |\psi(\vec{r})|^2 d\tau$ deve essere uguale ad uno; in altri termini la funzione d'onda deve essere normalizzata ad uno, cosa che è sempre possibile se ψ a quadrato integrabile (basta porre $\tilde{\psi} = \frac{\psi}{\sqrt{\int |\psi(\vec{r})|^2 d\tau}}$).

Dato che l'integrale di normalizzazione è in generale esteso a tutto lo spazio, la condizione di normalizzazione implica che la funzione d'onda debba tendere a 0 per valori delle coordinate che tendono a ∞ .

5. La dipendenza temporale delle funzioni d'onda è descritta dall'equazione di Schroedinger, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$, dove l'operatore hamiltoniano corrisponde all'energia totale del sistema.

Qualora l'hamiltoniano sia indipendente dal tempo (l'energia potenziale del sistema è costante nel tempo), è possibile ricavare una dipendenza esplicita delle funzioni d'onda dal tempo, ricorrendo alla separazione di variabili:

Si cercano le soluzioni fattorizzabili in due termini, uno dipendente dalla posizione ed uno dal tempo: $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \vartheta(t)$

Si sostituisce tale espressione nell'equazione di Schroedinger. Dato che l'hamiltoniano non contiene termini dipendenti dal tempo, esso agisce solo sulla componente di posizione, lasciando invariata quella temporale: $i\hbar \psi \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \vartheta \hat{H} \psi$, che si può riordinare come

$$i\hbar \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{\psi} \hat{H} \psi.$$

Dato che i due membri sono liberi di variare indipendentemente, uno in funzione del tempo, l'altro della posizione, l'unica possibilità esistente per cui l'uguaglianza sia verificata sempre è che entrambi i termini siano uguali alla medesima costante.

La costante ha le dimensioni di un'energia, e si denota con E ; l'equazione di Schroedinger si può quindi dividere in due problemi indipendenti, ciascuno dei quali restituisce una delle due componenti della funzione d'onda: $i\hbar \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = E\vartheta$ e $\hat{\mathbf{H}}\psi = E\psi$

La prima equazione differenziale ammette la soluzione $\vartheta \propto \exp(-itE/\hbar)$, ed incorporando la costante di proporzionalità nella costante di normalizzazione della funzione d'onda, si ricava l'espressione $\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \psi(\vec{\mathbf{r}})\exp(-itE/\hbar)$.

La soluzione all'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo $i\hbar \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{\psi} \hat{\mathbf{H}}\psi$ rappresenta quindi uno stato stazionario, considerando anche il fatto che $|\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2 = |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 |\exp(-itE/\hbar)|^2 = |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2$ è costante nel tempo.

Proprietà degli operatori e degli autostati

Operatori hermitiani

- Un operatore si dice hermitiano se $\langle f | \hat{\Omega} g \rangle = (\langle g | \hat{\Omega} f \rangle)^* = \langle \hat{\Omega} f | g \rangle$, cioè se

$\int f^* \hat{\Omega} g \, d\tau = \left(\int g^* \hat{\Omega} f \, d\tau \right)^*$ o, equivalentemente, $\int f^* \hat{\Omega} g \, d\tau = \int (\hat{\Omega} f)^* g \, d\tau$. Gli operatori associati ad osservabili sono tutti hermitiani, perché gli operatori hermitiani hanno la proprietà di avere autovalori tutti reali.

- Ad esempio, l'operatore momento è hermitiano, infatti $\int \psi_m^* \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \, dx =$ integrando per

parti $\frac{\hbar}{i} \left[\psi_m^* \psi_n - \int \frac{\partial \psi_m^*}{\partial x} \cdot \psi_n \, dx \right]_{-\infty}^{+\infty}$; dato che (come si è osservato precedentemente) la condizione di integrabilità per le funzioni d'onda si traduce in un comportamento asintotico tendente a zero per coordinate che tendono a ∞ , il termine integrato vale zero, e l'espressione

si riduce a $\int \psi_m^* \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \, dx = -\frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial \psi_m^*}{\partial x} \cdot \psi_n \, dx = \left\{ \frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial \psi_m}{\partial x} \cdot \psi_n^* \, dx \right\}^*$, che soddisfa la definizione di operatore hermitiano.

- Si può dimostrare che gli autovalori di un operatore hermitiano sono reali: indicando un autostato con il corrispondente autovalore si può scrivere l'equazione agli autovalori come $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$; di conseguenza $\langle \psi | \hat{\Omega}\psi \rangle = \langle \psi | \omega\psi \rangle = \omega \langle \psi | \psi \rangle = \omega$, supponendo la funzione normalizzata. Facendo il complesso coniugato di entrambi i membri si ricava $\langle \psi | \hat{\Omega}\psi \rangle^* = \omega^*$, ed

osservando che l'operatore è per ipotesi hermitiano $\omega = \langle \psi | \hat{\Omega}\psi \rangle = \langle \psi | \hat{\Omega}\psi \rangle^* = \omega^*$ da cui si ricava $\omega \in \mathbf{R}$.

- Si dimostra anche che le autofunzioni di un operatore hermitiano, corrispondenti ad autovalori distinti, sono mutuamente ortogonali: siano per ipotesi ψ_1 e ψ_2 due autofunzioni $\hat{\Omega}\psi_1 = \omega_1\psi_1$ ed $\hat{\Omega}\psi_2 = \omega_2\psi_2$; si ricavano quindi $\langle \psi_2 | \hat{\Omega}\psi_1 \rangle = \omega_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle$ e

$\langle \psi_1 | \hat{\Omega}\psi_2 \rangle = \omega_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$. Sottraendo membro a membro la complessa coniugata della seconda relazione dalla prima si ottiene $\langle \psi_2 | \hat{\Omega}\psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | \hat{\Omega}\psi_2 \rangle^* = \omega_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle - \omega_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^*$. Dato che l'operatore è hermitiano per ipotesi, il primo membro è zero; osservando inoltre che $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle$ si ricava $(\omega_1 - \omega_2) \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$, che può essere verificata solo se $\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$, dato che $\omega_1 \neq \omega_2$ per ipotesi.

Complementarietà e principio di indeterminazione

- Le proprietà algebriche degli operatori conducono ad un'importante conseguenza, riguardante la possibilità di determinare contemporaneamente due osservabili di un sistema. Un primo risultato che si ottiene è che una funzione ψ può essere contemporaneamente autostato di due diversi operatori $\hat{\mathbf{A}}$ e $\hat{\mathbf{B}}$ se e solo se i due operatori commutano, cioè se $[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = 0$
 - Per prima cosa proviamo che $(\hat{\mathbf{A}}\psi = \alpha\psi \wedge \hat{\mathbf{B}}\psi = \beta\psi) \Rightarrow [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = 0$: date le ipotesi si può infatti scrivere la catena di relazioni $\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\psi = \hat{\mathbf{A}}\beta\psi = \beta\hat{\mathbf{A}}\psi = \beta\alpha\psi = \alpha\hat{\mathbf{B}}\psi = \hat{\mathbf{B}}\alpha\psi = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\psi$. Dato che le autofunzioni costituiscono un insieme completo, tale relazione varrà per qualsiasi funzione $f = \sum_n c_n \psi_n$, e di conseguenza $\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}} \Rightarrow [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = 0$
 - Viceversa, occorre provare che $(\hat{\mathbf{A}}\psi = \alpha\psi \wedge [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = 0) \Rightarrow \hat{\mathbf{B}}\psi = \beta\psi$. Dato che i due operatori possono commutare, è possibile scrivere $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{B}}\psi) = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\psi = \alpha(\hat{\mathbf{B}}\psi)$. Nell'ipotesi aggiuntiva che l'operatore $\hat{\mathbf{A}}$ ammetta una sola autofunzione corrispondente all'autovalore α , è evidente che la sola possibilità per verificare la relazione trovata è che sia $\hat{\mathbf{B}}\psi \propto \psi$, cioè $\hat{\mathbf{B}}\psi = \beta\psi$, come si voleva dimostrare.
 - La condizione dell'esistenza di una funzione che sia autostato di entrambi gli operatori corrisponde (per il postulato 3) ad una condizione in cui per ogni misura si rilevano esattamente gli autovalori corrispondenti ai due operatori. È quindi possibile misurare con precisione indefinita le due osservabili, che per questo si dicono *compatibili*. Al contrario, se alle due osservabili sono associati operatori che non commutano, non sarà possibile trovare una funzione d'onda che sia autostato di entrambi gli operatori, e quindi non si potrà ottenere una precisione arbitraria per entrambe le misure. Due osservabili di questo tipo si dicono *complementari*.
 - Riguardo ad una coppia di osservabili complementari è possibile ottenere un risultato ancora più forte, che pone un limite inferiore alla precisione con cui è possibile misurarle contemporaneamente. È possibile enunciare questo risultato (che è il principio di indeterminazione di Heisenberg) in una forma molto generale, sfruttando le proprietà algebriche degli operatori.
 - Si vogliono conoscere contemporaneamente due osservabili A e B , alle quali sono associati due operatori il cui commutatore vale $[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = i\hat{\mathbf{C}}$. Si introduce la i per semplificare alcuni passaggi della dimostrazione. Supponiamo che il sistema si trovi in uno stato arbitrario, cui è associata una generica funzione d'onda normalizzata ψ . Si introducono i valori medi delle due osservabili $\langle \hat{\mathbf{A}} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{A}} \psi \rangle$ e $\langle \hat{\mathbf{B}} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{B}} \psi \rangle$; inoltre si definiscono degli operatori di dispersione, che esprimono lo scarto dal valore atteso, $\delta\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}} - \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle$ e $\delta\hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{B}} - \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle$. Il loro commutatore vale $[\delta\hat{\mathbf{A}}, \delta\hat{\mathbf{B}}] = (\hat{\mathbf{A}} - \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle)(\hat{\mathbf{B}} - \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle) - (\hat{\mathbf{B}} - \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle)(\hat{\mathbf{A}} - \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle) = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} + \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle - \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle \hat{\mathbf{B}} - \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle \hat{\mathbf{A}} - (\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}} + \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle - \hat{\mathbf{B}} \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle - \hat{\mathbf{A}} \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle) = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}} = [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = i\hat{\mathbf{C}}$, dato che i valori medi sono valori numerici che commutano con tutti gli altri operatori.
 - Si studia ora il valore dell'integrale $I = \int \left| \left(\alpha \delta\hat{\mathbf{A}} - i \delta\hat{\mathbf{B}} \right) \psi \right|^2 d\tau$, in cui α è un numero reale arbitrario. Tale integrale è certamente positivo o al più nullo, visto che la funzione integranda è sempre positiva.
 - Si osserva ora che $I = \int \left\{ \left(\alpha \delta\hat{\mathbf{A}} - i \delta\hat{\mathbf{B}} \right) \psi \right\}^* \left\{ \left(\alpha \delta\hat{\mathbf{A}} - i \delta\hat{\mathbf{B}} \right) \psi \right\} d\tau$, cioè $I = \left\langle \left(\alpha \delta\hat{\mathbf{A}} - i \delta\hat{\mathbf{B}} \right) \psi \left| \left(\alpha \delta\hat{\mathbf{A}} - i \delta\hat{\mathbf{B}} \right) \psi \right\rangle$. Ora, entrambi gli operatori di partenza sono hermitia-

ni (visto che rappresentano osservabili fisiche), ed anche l'operatore $(\alpha \hat{\delta\mathbf{A}} - i \hat{\delta\mathbf{B}})$ è "quasi" hermitiano, tranne che per la presenza dell'unità immaginaria. Si può quindi applicare la proprietà di hermiticità $\langle \hat{\Omega}f | g \rangle = \langle g | \hat{\Omega}f \rangle$, con l'accortezza di cambiare il segno di $-i \hat{\delta\mathbf{B}}$ (si tratta in pratica di fare il coniugato dell'operatore). Si ricava in questo modo che $I = \langle \psi | (\alpha \hat{\delta\mathbf{A}} + i \hat{\delta\mathbf{B}}) (\alpha \hat{\delta\mathbf{A}} - i \hat{\delta\mathbf{B}}) \psi \rangle = \langle (\alpha \hat{\delta\mathbf{A}} + i \hat{\delta\mathbf{B}}) (\alpha \hat{\delta\mathbf{A}} - i \hat{\delta\mathbf{B}}) \rangle$.

- Si sviluppa ora tale espressione, ottenendo $I = \alpha^2 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle + \langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle - i \alpha \langle \hat{\delta\mathbf{A}} \hat{\delta\mathbf{B}} - \hat{\delta\mathbf{B}} \hat{\delta\mathbf{A}} \rangle$ e, riconoscendo il commutatore $[\hat{\delta\mathbf{A}}, \hat{\delta\mathbf{B}}] = i \hat{\mathbf{C}}$, $I = \alpha^2 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle + \langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle + \alpha \langle \hat{\mathbf{C}} \rangle$.

- Si manipola ora questa espressione completando il quadrato in α :

$$I = \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle \left(\alpha^2 + \alpha \frac{\langle \hat{\mathbf{C}} \rangle}{\langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle} \pm \frac{\langle \hat{\mathbf{C}} \rangle^2}{4 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle^2} + \frac{\langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle}{\langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle} \right) = \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle \left(\left(\alpha + \frac{\langle \hat{\mathbf{C}} \rangle}{2 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle} \right)^2 - \frac{\langle \hat{\mathbf{C}} \rangle^2}{4 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle^2} + \frac{\langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle}{\langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle} \right)$$

e si osserva che l'integrale continua ad essere positivo (visto che lo era nella sua forma

iniziale). Quindi $\left\langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \right\rangle \left(\left(\alpha + \frac{\langle \hat{\mathbf{C}} \rangle}{2 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle} \right)^2 - \frac{\langle \hat{\mathbf{C}} \rangle^2}{4 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle^2} + \frac{\langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle}{\langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle} \right) \geq 0$ e, osservando che deve

esserlo (per l'arbitrarietà di α) anche quando il termine a quadrato vale zero,

$$-\frac{\langle \hat{\mathbf{C}} \rangle^2}{4 \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle} + \langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle \geq 0, \text{ che si riordina in } \langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle \langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \hat{\mathbf{C}} \rangle^2$$

- Rimane ora da osservare che $\langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle = \langle (\hat{\mathbf{A}} - \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{\mathbf{A}}^2 + \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle^2 - 2\hat{\mathbf{A}} \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle \rangle = \langle \hat{\mathbf{A}}^2 \rangle - \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle^2$,

che corrisponde alla definizione classica di varianza. Indicando quindi gli scarti quadratici medi $\Delta A = \sqrt{\langle \hat{\delta\mathbf{A}}^2 \rangle}$ e $\Delta B = \sqrt{\langle \hat{\delta\mathbf{B}}^2 \rangle}$, la relazione diviene $\Delta A^2 \Delta B^2 \geq \frac{1}{4} \langle \hat{\mathbf{C}} \rangle^2$, da cui, ricordan-

do la relazione di commutazione iniziale, $\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] \rangle|$

- Da tale relazione si ricava facilmente il principio di indeterminazione nella sua forma più comune, che esprime l'incertezza minima nella misurazione simultanea di momento e posizione: ricordando le relazioni di commutazione per le quali $[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}_x] = i\hbar$ si ricava immediatamente

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{1}{2} \hbar$$

- Viene anche confermata l'osservazione che per due osservabili compatibili, i cui operatori hanno commutatore nullo, è possibile ottenere una precisione arbitraria sulla determinazione simultanea dei loro valori.

L'evoluzione temporale delle osservabili

- Dalle relazioni di commutazione è possibile ricavare anche informazioni su come variano nel tempo i valori attendibili delle osservabili. In particolare, per operatori che non hanno intrinse-

ca dipendenza dal tempo (cioè per i quali $\left[\frac{\partial}{\partial t}, \hat{\Omega}\right] = 0$) si dimostra la validità della relazione

$$\frac{\partial \langle \hat{\Omega} \rangle}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\Omega}] \rangle: \text{derivando la relazione per il valore attendibile } \frac{\partial \langle \hat{\Omega} \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{\Omega} \Psi + \Psi^* \hat{\Omega} \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau, \text{ applicando la condizione di indipendenza dal tempo dell'operatore}$$

nell'ultimo passaggio, nel quale si commutano l'operatore con la derivata rispetto al tempo. Applicando ora l'equazione di Schroedinger $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$, la relazione precedente diventa

$$\int \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H}\Psi \right)^* \hat{\Omega} \Psi + \Psi^* \hat{\Omega} \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\Psi d\tau = \int -\frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{H} \hat{\Omega} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{\Omega} \hat{H} \Psi d\tau = \frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* \hat{\Omega} \hat{H} \Psi - \Psi^* \hat{H} \hat{\Omega} \Psi d\tau = -\frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{H} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\Omega}] \rangle. \text{ Nel primo passaggio si è fatto ricorso all'hermiticità dell'hamiltoniano.}$$

- Un'osservabile che commuti con l'hamiltoniano (e quindi il cui valore medio sia costante nel tempo) si dice *costante del moto* del sistema, e si dice che il suo valore si conserva.
- Dalla relazione appena dimostrata si dimostrano alcune interessanti corrispondenze con la meccanica classica:

Si calcola $\frac{\partial \langle \hat{\mathbf{p}}_x \rangle}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_x] \rangle:$

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_x] = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \times \right) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \times \right) = -\frac{\hbar^3}{i2m} \frac{\partial^3}{\partial x^3} + \frac{\hbar}{i} V \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar^3}{i2m} \frac{\partial^3}{\partial x^3} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (V \times) = \frac{\hbar}{i} V \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} V \frac{\partial}{\partial x} = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \times.$$

Quindi $\frac{\partial \langle \hat{\mathbf{p}}_x \rangle}{\partial t} = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \times \right\rangle$; considerando che la forza agente è definita da $F = -\frac{\partial V}{\partial x}$, si ri-

cava che la velocità di variazione del valore d'attesa del momento è $\frac{\partial \langle \hat{\mathbf{p}}_x \rangle}{\partial t} = \langle F \times \rangle$

In modo simile,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \hat{\mathbf{x}} \rangle}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{x}}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \times \right) x \times - x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \times \right) \right\rangle = \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} (x \times) \right) + Vx \times - Vx \times + x \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot \right\rangle = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\langle -\frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial x}{\partial x} \times \right) + x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot \right\rangle = \frac{i\hbar}{2m} \left\langle -\frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \cdot \right) + x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot \right\rangle = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\langle -\frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot \right\rangle = \frac{1}{m} \left\langle -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \cdot \right\rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{p}}_x \rangle \end{aligned}$$

cioè, la velocità di cambiamento della posizione media è uguale alla velocità media lungo la stessa asse.

- Queste ed altre relazioni simili mostrano come la corrispondenza tra la meccanica classica e quella quantistica vada ricercata nel fatto che la prima si concentra sui valori medi delle osservabili.

Rappresentazione matriciale degli operatori

Elementi di matrice e relazione di completezza:

- L'analogia tra operatori e matrici discende dal fatto che entrambi sono dotati di un prodotto non commutativo, e di conseguenza diventa possibile postulare relazioni commutative simili a

quelle per gli operatori. Ad esempio, la relazione tra momento e posizione diventa $\mathbf{x}\mathbf{p}_x - \mathbf{p}_x\mathbf{x} = i\hbar\mathbf{I}$ dove \mathbf{I} è la matrice identica.

- La notazione $\langle n|\hat{\Omega}|m\rangle$, con gli autostati indicizzati, suggerisce un modo per definire la matrice dell'operatore: ponendo $\Omega_{nm} = \langle n|\hat{\Omega}|m\rangle$, Ω_{nm} rappresenta l'*elemento di matrice* di indici; gli elementi con indici uguali (che stanno sulla diagonale della matrice dell'operatore) vengono detti elementi di matrice diagonali.
- Utilizzando questa notazione è possibile ricavare un'importante relazione: $\sum_s \langle r|\hat{\mathbf{A}}|s\rangle\langle s|\hat{\mathbf{B}}|p\rangle = \sum_s A_{rs}B_{sp} = (\mathbf{A}\mathbf{B})_{rp} = \langle r|\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}|p\rangle$, dove la sommatoria è estesa a tutti gli autostati, e dove si osserva nel secondo passaggio come $\sum_s A_{rs}B_{sp}$ corrisponda all'espressione formale del prodotto tra matrici. Tale relazione è detta relazione di completezza.

- È possibile ricavare la stessa relazione in modo più esplicito, anche se più laborioso:

Per prima cosa si considera di avere un insieme completo ortonormale di autostati $\{\sigma_i\}$. Dato che tale insieme è completo, è possibile esprimere qualsiasi funzione come combinazione lineare di funzioni appartenenti all'insieme: $\psi = \sum_i c_i \sigma_i$. Ora, sfruttando

l'ortonormalità del sistema, si ricava $\langle \sigma_k|\psi\rangle = \langle \sigma_k|\sum_i c_i \sigma_i\rangle = \sum_i c_i \langle \sigma_k|\sigma_i\rangle = \sum_i c_i \delta_{ik} = c_k$.

È quindi possibile scrivere $\psi = \sum_i \sigma_i \langle \sigma_i|\psi\rangle = \sum_i \sigma_i \int \sigma_i^* \psi d\tau$.

Passiamo ora a considerare l'espressione $\langle \rho|\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\pi\rangle = \int \rho^* \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\pi d\tau$. Se consideriamo un insieme completo di funzioni $\{\sigma_i\}$, è possibile esprimere $\hat{\mathbf{B}}\pi = \sum_i \sigma_i \int \sigma_i^* \hat{\mathbf{B}}\pi d\tau$, e quindi

l'integrale precedente diventa $\int \rho^* \hat{\mathbf{A}} \left(\sum_i \sigma_i \int \sigma_i^* \hat{\mathbf{B}}\pi d\tau \right) d\tau$. Vista la linearità dell'operatore

$\hat{\mathbf{A}}$, è possibile portare la sommatoria fuori del segno di integrale, ottenendo $\sum_i \int \rho^* \hat{\mathbf{A}} \sigma_i \left(\int \sigma_i^* \hat{\mathbf{B}}\pi d\tau \right) d\tau$; dato che $\int \sigma_i^* \hat{\mathbf{B}}\pi d\tau$ è un numero, è possibile estrarlo

dall'integrale, ricavando $\sum_i \left(\int \rho^* \hat{\mathbf{A}} \sigma_i d\tau \int \sigma_i^* \hat{\mathbf{B}}\pi d\tau \right) = \sum_i \left(\langle \rho|\hat{\mathbf{A}}\sigma_i\rangle \langle \sigma_i|\hat{\mathbf{B}}\pi\rangle \right)$.

- La relazione di completezza è spesso usata per scomporre $\langle \rho|\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\pi\rangle$ in una somma del tipo $\sum_i \left(\langle \rho|\hat{\mathbf{A}}\sigma_i\rangle \langle \sigma_i|\hat{\mathbf{B}}\pi\rangle \right)$. Ad esempio, è possibile dimostrare che gli autovalori del quadrato di un operatore hermitiano sono non negativi: sia ψ un'autofunzione tale che $\hat{\Omega}^2\psi = \omega\psi$; $\langle \psi|\hat{\Omega}^2\psi\rangle = \langle \psi|\hat{\Omega}\hat{\Omega}\psi\rangle = \sum_i \langle \psi|\hat{\Omega}\sigma_i\rangle \langle \sigma_i|\hat{\Omega}\psi\rangle$, applicando la relazione di completezza. Sfruttando ora l'hermiticità dell'operatore, $\langle \sigma_i|\hat{\Omega}\psi\rangle = \langle \psi|\hat{\Omega}\sigma_i\rangle^*$, e quindi, sostituendo nell'espressione precedente, $\langle \psi|\hat{\Omega}^2\psi\rangle = \sum_i \langle \psi|\hat{\Omega}\sigma_i\rangle \langle \psi|\hat{\Omega}\sigma_i\rangle^* = \sum_i \left| \langle \psi|\hat{\Omega}\sigma_i\rangle \right|^2$. Dato che $\langle \psi|\hat{\Omega}^2\psi\rangle = \omega$, segue immediatamente la non negatività dell'autovalore.

La diagonalizzazione dell'hamiltoniano

- Si prenda una funzione d'onda generica, espressa come combinazione lineare di un insieme completo di stati, $\psi = \sum_k c_k \sigma_k$. Se ora scriviamo $\langle \sigma_m|\hat{\mathbf{H}}|\psi\rangle = \sum_k c_k \langle \sigma_m|\hat{\mathbf{H}}|\sigma_k\rangle$, inserendo

l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo $\hat{H}\psi = E\psi$ si ottiene $\sum_k c_k \langle \sigma_m | \hat{H} | \sigma_k \rangle = E \sum_k c_k \langle \sigma_m | \sigma_k \rangle = E c_m$. Confrontando con la notazione matriciale si ricava $\sum_k H_{mk} c_k = E c_m$. Ora, se fosse possibile trovare un insieme di stati tale che $H_{mk} \neq 0 \Leftrightarrow m = k$, cioè tale che la matrice dell'hamiltoniano sia diagonale, l'espressione precedente diventa $H_{mm} c_m = E c_m$, cioè $E = H_{mm}$: diagonalizzare l'hamiltoniano equivale quindi a trovare l'energia associata al sistema, risolvendo in pratica l'equazione di Schroedinger.

Le funzioni d'onda: considerazioni qualitative

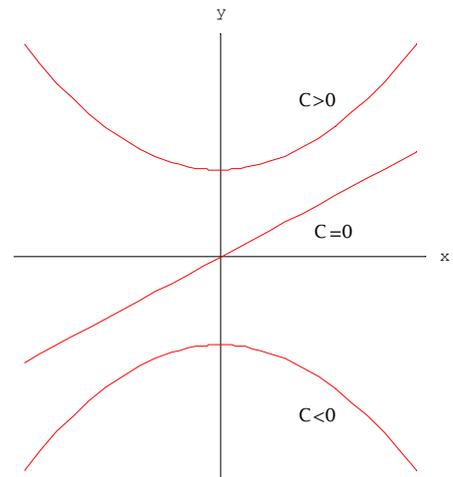
Caratteristiche delle funzioni accettabili:

- Dalla forma dell'equazione di Schroedinger e dalla necessità di rappresentare sistemi fisici reali si ricava che le autofunzioni devono avere alcune caratteristiche di base: in primo luogo, visto che il quadrato del modulo di una funzione d'onda costituisce una densità di probabilità, le funzioni d'onda devono essere a quadrato integrabile; di conseguenza non possono essere infinite su un intervallo che non sia infinitesimo. Inoltre $\psi^* \psi$ deve essere univoca. Dall'equazione di Schroedinger discende invece la necessità che esista la derivata seconda della funzione d'onda ($\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$); ψ deve quindi essere almeno C^0 e, tranne che in situazioni di potenziali "atipici" (ad esempio infiniti o discontinui), è di solito anche C^1 .

Considerazioni qualitative sulle soluzioni accettabili dell'equazione di Schroedinger:

- Un'osservazione della forma dell'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo in una dimensione porta a notare che essa può essere riscritta nella forma $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi$; dato che la derivata seconda di una funzione è uguale alla sua curvatura, è possibile ricavare una descrizione approssimativa dell'andamento della soluzione (l'espressione esatta per la curvatura sarebbe $\frac{\partial^2 f / \partial x^2}{[1 + (\partial f / \partial x)^2]^{3/2}}$, ma considerare solo la derivata seconda non cambia qualitativamente le deduzioni che se ne possono ricavare).

- La curvatura di una funzione corrisponde alla concavità del suo grafico: se essa è > 0 , il grafico ha la concavità verso l'alto, se viceversa è negativa, il grafico avrà concavità verso il basso. Il valore assoluto della curvatura corrisponde a quanto pronunciata è questa concavità.
- Dalla forma sopra riportata dell'equazione di Schroedinger si osserva che la curvatura della funzione d'onda dipende sia dal valore di ψ che da quello di $V(x) - E$. In particolare, l'orientazione della concavità dipende dal segno di entrambe queste quantità, e la curvatura sarà più pronunciata quando è grande l'ampiezza di ψ e quanto più è grande è la quantità $|V(x) - E|$.



Moto traslazionale in una dimensione

La particella libera e la relazione di De Broglie

- Si consideri il caso del moto di una particella in un potenziale costante in qualsiasi punto dello spazio; in tale caso il potenziale si può porre uguale a zero, e l'hamiltoniano diventa

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$; l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo è quindi $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi$,
cioè $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$, che ammette le soluzioni $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, con $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ ed energia

$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$. Il problema di una funzione di questo tipo è che non è a quadrato integrabile ed è

estesa a tutto lo spazio, e quindi non rappresenta un buon modello fisico per una particella. Comunque questa trattazione ci permette di ricavare alcune osservazioni di carattere generale:

- L'energia per una particella libera non è quantizzata: nella funzione d'onda sono accettabili tutti i valori di k corrispondenti a qualsiasi energia.
- Confrontando l'espressione classica per l'energia in funzione del momento $E = \frac{p^2}{2m}$ con quella in funzione del parametro k si ricava che il momento della particella descritta da ψ è $p = \hbar k$. Inoltre l'espressione di ψ può essere riscritta, tenendo conto della relazione di Eulero, come $\psi = C \cos(kx) + D \sin(kx)$; diventa così evidente come la funzione abbia un andamento ondulatorio, con k come numero d'onda. Conseguentemente la sua lunghezza d'onda sarà $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, il che ci permette di esprimere il momento come $p = \frac{h}{\lambda}$, che è la relazione di De Broglie.
- Le stesse relazioni si possono ricavare in modo più rigoroso, applicando alla funzione l'operatore momento; dato che $\hat{p}\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) = \hbar k (Ae^{ikx} - Be^{-ikx}) \neq \alpha\psi$, consideriamo la funzione ψ come somma di due autostati: infatti $\hat{p}Ae^{ikx} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} Ae^{ikx} = \hbar k Ae^{ikx}$, e $\hat{p}Be^{-ikx} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} Be^{-ikx} = -\hbar k Be^{-ikx}$: le due autofunzioni corrispondono a una particella che si muove rispettivamente nel verso positivo delle x , con momento $\hbar k$, e nel verso negativo, con momento $-\hbar k$. Misurando il momento della particella descritta dallo stato ψ avremo quindi una probabilità $\propto |A|^2$ di ottenere un valore $\hbar k$, ed una probabilità $\propto |B|^2$ di misurare un momento negativo $-\hbar k$. Scegliendo una delle due autofunzioni sopra descritte è quindi possibile descrivere una particella che si muove in un verso piuttosto che nell'altro.

La densità di flusso

- Nello studio del moto di una particella è spesso utile ricorrere alla *densità di flusso*, definita

come $\vec{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*)$, in una dimensione $J_x = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right)$.

- Per uno stato di energia definita (in cui la funzione d'onda è fattorizzabile in una parte dipendente dalla posizione ed una dipendente dal tempo, $\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-itE/\hbar}$) l'espressione si semplifica:

$$J_x = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* (e^{-itE/\hbar})^* \frac{\partial \psi}{\partial x} e^{-itE/\hbar} - \psi e^{-itE/\hbar} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} (e^{-itE/\hbar})^* \right) =$$

$$\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) (e^{-itE/\hbar})^* e^{-itE/\hbar} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$$

- Un'interpretazione della densità di flusso di probabilità si può ricavare in questo modo:

Calcoliamo $\text{div } \vec{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}$; eseguiamo il calcolo sulla componente x , dato che

per le altre i conti sono analoghi: $\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right) =$

$\frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right)$. Dato che per le altre variabili si hanno risultati affini, si deduce

$$\text{che } \text{div } \vec{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*).$$

Consideriamo ora l'equazione di Schroedinger nella forma tridimensionale:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \text{ e quindi } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Facendo i complessi coniugati di entrambi i membri $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + V\Psi^* = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$. Ora moltiplico la prima espressione per

Ψ^* e la seconda per Ψ , sottraendo poi la seconda dalla prima. Ottengo così $-\Psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \Psi \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + \Psi^* V\Psi - \Psi V\Psi^* = \Psi^* i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$, che si riordina come

$$\frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*) = -\frac{\partial (\Psi \Psi^*)}{\partial t}.$$

Combinando questo risultato con quello precedente otteniamo $\text{div } \vec{J} = -\frac{\partial (|\Psi|^2)}{\partial t}$, la cui

analogia con la forma puntuale dell'equazione di continuità è evidente. Applicando il teorema della divergenza ad un generico elemento di volume V con frontiera ∂V otteniamo

il risultato $\oint_{\partial V} \vec{J} \cdot \hat{n} = -\iiint_V |\Psi|^2$. Il flusso del vettore densità di flusso di probabilità attra-

verso una superficie chiusa è uguale alla variazione della probabilità di trovare la particella associata nel volume delimitato dalla superficie.

- Per la particella libera in una dimensione la densità di flusso è $J_x = \frac{\hbar}{2mi} |A|^2 (e^{-ikx} i k e^{ikx} - e^{ikx} (-i k) e^{-ikx}) = \frac{k\hbar}{m} |A|^2$, è cioè uguale alla velocità della particella moltiplicata per la probabilità che la particella si trovi in quel determinato stato.

Pacchetti d'onde

- Si è visto che nel caso di particelle con energia (o quantità di moto) con valore esatto assegnato, la funzione d'onda corrispondente ha densità di probabilità uguale su tutto lo spazio. Per ottenere una descrizione fisicamente realistica (una particella ha sempre una posizione nello spazio più o meno ben definita), occorre considerare una combinazione di funzioni d'onda con energie simili, ottenendo così "interferenze" costruttive o distruttive che localizzano la probabilità di trovare la particella in una regione limitata.

- La trattazione matematica dei pacchetti d'onda richiede l'uso di somme infinite di funzioni trigonometriche (serie di Fourier), e la loro estensione al continuo. La teoria delle serie di Fourier assicura di poter esprimere qualsiasi funzione a quadrato integrabile, periodica su un intervallo di ampiezza L come limite di una somma di funzioni della forma $f(x) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \gamma_n e^{in\frac{2\pi x}{L}}$, con $\gamma_n = \int_{-L/2}^{L/2} f(x) e^{-in\frac{2\pi x}{L}} dx$. Facendo la sostituzione $k = n\frac{2\pi}{L}$, e

considerando $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$, possiamo scrivere $f(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \gamma_n e^{ikx} \Delta k$. Se ora facciamo tendere

a infinito il periodo L della funzione (di fatto rimuovendo il vincolo di periodicità) osserviamo che $\Delta k \rightarrow 0$, e di fatto k diventa una variabile continua. Possiamo quindi scrivere

(con procedimento non del tutto rigoroso) $f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(k) e^{ikx} dk$, e

$\gamma(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$. Se poi riscriviamo come $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(k) e^{ikx} dk$ e

$\gamma(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$, vale una relazione simile al teorema di Parseval, cioè

$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\gamma(k)|^2 dk$. Una conseguenza è che se la funzione f è normalizzata, anche i coefficienti γ lo sono, e viceversa.

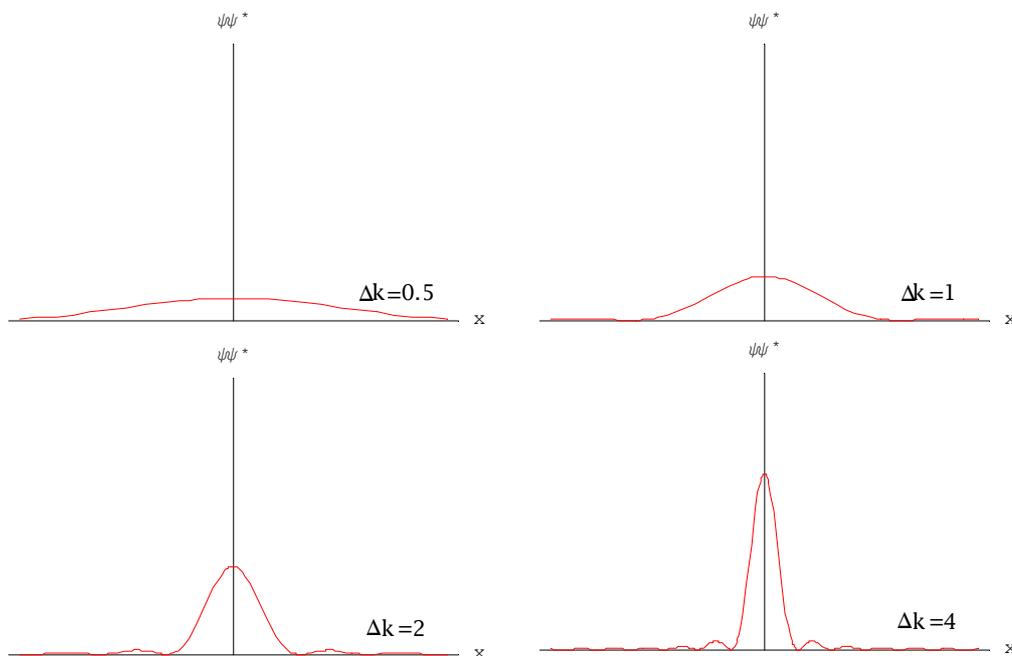
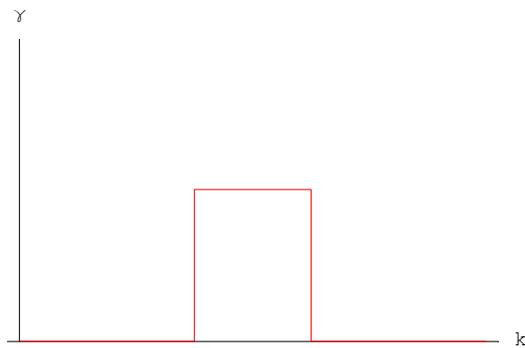
- L'applicazione alla costruzione di un pacchetto d'onde è immediata: dato che tutte le funzioni della forma e^{ikx} , con $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ sono soluzioni della equazione di Schroedinger per una particella libera, possiamo costruire una funzione d'onda come somma di una serie di autostati, ciascuno con un valore assegnato di k . È anzi possibile eseguire una somma continua tramite un integrale, conoscendo la distribuzione di probabilità per i parametri k . Avendo tale densità di probabilità assegnata come una funzione $\gamma(k)$ si può esprimere il pacchetto d'onde risultante come $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(k) e^{ikx} dk$.

- Si immagini ad esempio di avere una distribuzione di probabilità che sia nulla ovunque tranne che su un intervallo di ampiezza Δk centrato in k_0 . Perché tale funzione sia normalizzata è necessario definirla come

$$\gamma(k) = \begin{cases} 0 & k \notin [k_0 - \Delta k/2, k_0 + \Delta k/2] \\ 1/\sqrt{\Delta k} & k \in [k_0 - \Delta k/2, k_0 + \Delta k/2] \end{cases}$$

Ora l'integrale per la funzione che descrive il pacchetto si riduce all'integrale sulla parte non nulla della distribuzione per il parametro k . Si ricava dunque

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} \frac{1}{\sqrt{\Delta k}} e^{ikx} dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta k}} \frac{1}{ix} [e^{ikx}]_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta k}} \frac{2}{x} e^{ik_0 x} \frac{e^{ix\Delta k/2} - e^{-ix\Delta k/2}}{2i} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta k}} \frac{2 \sin x \Delta k/2}{x} e^{ik_0 x}$$



- Tracciando il grafico della densità di probabilità $|\psi|^2$ per vari valori di Δk si nota come il pacchetto d'onde sia tanto più localizzato quanto più è ampia la distribuzione delle k . Tenendo presente che $p = \hbar k$, si riconosce in questo comportamento una manifestazione del principio di indeterminazione $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$.

- È possibile costruire pacchetti d'onda con una distribuzione diversa per le k . In ogni caso continua a manifestarsi il principio di indeterminazione sotto forma di una correlazione tra la dispersione della densità di probabilità per ψ e l'ampiezza della distribuzione di k .

Velocità di fase e velocità di gruppo: il moto di un pacchetto d'onde

- Passiamo ora a studiare la dipendenza dal tempo della funzione d'onda per una particella libera. Essendo il potenziale nullo e costante rispetto al tempo, possiamo applicare la tecnica di separazione di variabili, e sappiamo che una soluzione dell'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo sarà $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-itE/\hbar}$, e nel caso della particella libera in moto verso $+\infty$, $\Psi(x,t) = Ae^{ikx}e^{-itE/\hbar}$ con $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Se vogliamo calcolare la *velocità di fase*, cioè la velocità con cui un punto della funzione d'onda si sposta in funzione del tempo, basta applicare il teorema della funzione implicita e ricavare $\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial\Psi/\partial t}{\partial\Psi/\partial x} = -\frac{-iE}{i\hbar k} \frac{Ae^{ikx}e^{-itE/\hbar}}{Ae^{ikx}e^{-itE/\hbar}} = \frac{E}{\hbar k} = \sqrt{\frac{E}{2m}} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}$. Questo risultato potrebbe apparire paradossale: la velocità di fase dell'onda di materia si muove con una velocità che è la metà di quella classicamente associata alla particella.
- Per chiarire il problema occorre considerare non una singola funzione d'onda, ma un pacchetto di onde della forma $\Psi_k(x,t) = e^{ikx}e^{-itE(k)/\hbar}$ con $E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$ nel caso di una particella libera.

- Il pacchetto sarà descritto dalla funzione d'onda $\Psi(x,t) = N \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} c(k) \Psi_k(x,t) dk$; una buona funzione peso $c(k)$ è una gaussiana, sia perché il parametro di larghezza corrisponde allo scarto quadratico medio, sia perché si dimostra che è la distribuzione che permette di minimizzare $\sigma_x\sigma_p$. Quindi scegliamo $c(k) = \frac{1}{\sqrt{\sigma}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma^2}\right)$ (che è una gaussiana a quadrato normalizzato), ottenendo per il pacchetto $\Psi(x,t) = N \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma^2} + ikx - itE(k)/\hbar\right) dk$ (qui e nel seguito inglobiamo nella costante di normalizzazione tutte le costanti che possano apparire durante le successive integrazioni).
- Calcoliamo la densità di probabilità per la particella a $t = 0$:

L'espressione per Ψ diventa $\Psi(x,0) = N \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma^2} + ikx\right) dk =$

$$N \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma^2} + i(k-k_0)x + ik_0x\right) dk = Ne^{ik_0x} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma^2} + i(k-k_0)x\right) dk$$

Calcoliamo $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma^2} + i(k-k_0)x\right) dk$; con il cambio di variabili $t = k - k_0$, si ha

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{4\sigma^2} + itx\right) dt.$$

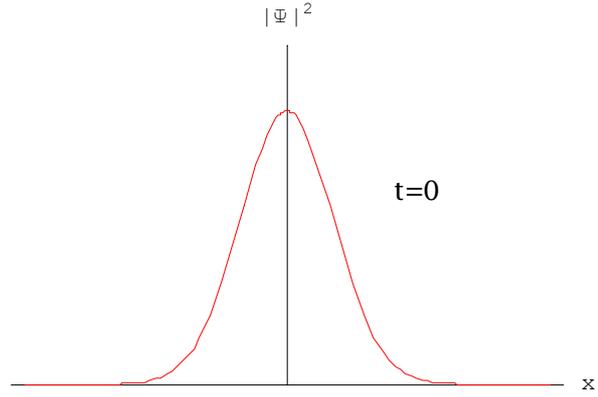
Completo il quadrato $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{4\sigma^2} + itx + \sigma^2x^2 - \sigma^2x^2\right) dt =$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{t}{2\sigma} - i\sigma x\right)^2\right) e^{-\sigma^2x^2} dt = e^{-\sigma^2x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{t}{2\sigma} - i\sigma x\right)^2\right) dt$$

Tenendo presente che nell'integrale è rimasta una gaussiana, il risultato dell'integrazione è $\frac{2\sigma}{\sqrt{2\pi}} e^{-\sigma^2 x^2}$, ottenendo $\Psi(x,0) = N e^{i k_0 x} e^{-\sigma^2 x^2}$. Ora bisogna solo normalizzare, ponendo che sia $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$; si ricava

$$\frac{1}{N^2} = \int_{-\infty}^{\infty} |e^{i k_0 x}|^2 (e^{-\sigma^2 x^2})^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\sigma^2 x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\sigma^2}}.$$

Concludendo, $\Psi(x,0) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\sigma} e^{i k_0 x} e^{-\sigma^2 x^2}$. La funzione d'onda risultante ha una densità di probabilità gaussiana, centrata in 0 e con ampiezza $\sigma_x = \frac{1}{2\sigma}$: per inciso, questo conferma che per una distribuzione gaussiana dei pesi si ha $\sigma_x \sigma_p = \sigma_x \sigma_k \hbar = \frac{\hbar}{2}$, il minimo consentito dal principio di indeterminazione.



- Consideriamo ora come si modifica il pacchetto al passare del tempo. Per semplificare (e generalizzare) i calcoli, non utilizziamo l'espressione esplicita di $E(k)$ per la particella libera, ma la sua espansione in serie di Taylor attorno a k_0 . Abbiamo quindi

$$E(k) = E(k_0) + (k - k_0) \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k_0} + \frac{1}{2} (k - k_0)^2 \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k_0} + \dots;$$

per semplificare la notazione definiamo velocità di gruppo $v_g = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k_0} = \frac{k_0 \hbar}{m} = \frac{p}{m}$ e fattore di dispersione $w_g = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k_0} = \frac{\hbar}{m}$ (le espressioni esplicite si riferiscono alla particella libera).

- In prima approssimazione consideriamo solo il primo termine dello sviluppo di Taylor, e studiamo il comportamento di un pacchetto della forma

$$\Psi(x,t) = N \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2}{4\sigma^2} + i k x - i t E(k_0)/\hbar - i t (k - k_0) v_g\right) dk$$

analogamente a quanto fatto precedentemente ricavo

$$\Psi(x,t) = N \exp(i k_0 x - i t E(k_0)/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2}{4\sigma^2} + i (k - k_0)(x - v_g t)\right) dk$$

Confrontando con quanto fatto prima, $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{4\sigma^2} + i z(x - v_g t)\right) dz =$

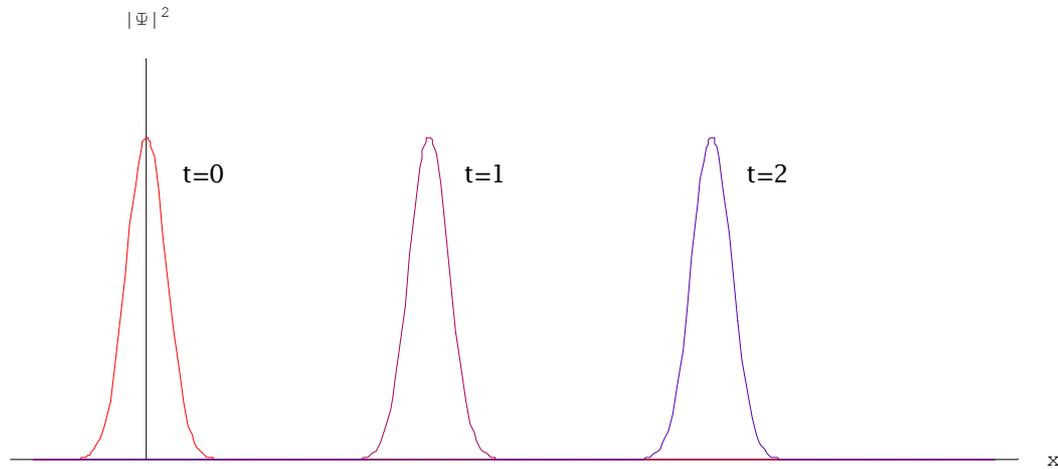
$$\exp(-\sigma^2 (x - v_g t)^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{z}{2\sigma} + i \sigma(x - v_g t)\right)^2\right) dz \propto \exp(-\sigma^2 (x - v_g t)^2)$$

Abbiamo in definitiva $\Psi(x,t) = N \exp(i k_0 x - i t E(k_0)/\hbar) \exp(-\sigma^2 (x - v_g t)^2)$, che si normalizza

$\Psi(x,t) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\sigma} \exp(i k_0 x - i t E(k_0)/\hbar) \exp(-\sigma^2 (x - v_g t)^2)$. L'associata densità di probabilità è $|\Psi|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma \exp(-2\sigma^2 (x - v_g t)^2)$, che altro non è che una gaussiana

di larghezza $\sigma_x = \frac{1}{2\sigma}$ e centrata in $v_g t$. Il pacchetto di fatto si muove con velocità v_g , che corrisponde alla definizione classica di velocità p/m .

- Concludiamo includendo nell'analisi anche il termine di secondo ordine:



$$\Psi(x,t) = N \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma^2} + ikx - it E(k_0)/\hbar - it(k-k_0)v_g - i\frac{1}{2}t(k-k_0)^2 w_g\right) dk$$

come al solito l'espressione diventa

$$\Psi(x,t) = N \exp(i k_0 x - it E(k_0)/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-(k-k_0)^2 \left(\frac{1}{4\sigma^2} + \frac{1}{2}i w_g t\right) + i(k-k_0)(x-v_g t)\right) dk$$

e operando una sostituzione di variabili $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-z^2 \left(\frac{1}{4\sigma^2} + \frac{1}{2}i w_g t\right) + iz(x-v_g t)\right) dz$;

considerando $A^2 = \frac{1}{4\sigma^2}$, $B^2 = \frac{1}{2} w_g t$, $C = (x-v_g t)$ si ha $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-z^2 (A^2 + i B^2) + izC) dz$

che si può riscrivere completando il quadrato come

$$\exp\left(-\frac{1}{4} \frac{C^2}{A^2 + i B^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(z\sqrt{A^2 + i B^2} - \frac{iC}{2\sqrt{A^2 + i B^2}}\right)^2\right) dz.$$

L'integrale, in modo non

tanto chiaro, equivale all'integrale di una gaussiana, e il tutto vale

- La funzione d'onda che risulta da questa trattazione è decisamente più complicata delle altre viste precedentemente: $\Psi(x,t) = N \exp(i k_0 x - it E(k_0)/\hbar) \exp\left(-\frac{1}{4} \frac{C^2}{A^2 + i B^2}\right)$.

Calcoliamo la densità di probabilità e normalizziamo:

$$|\Psi|^2 = N^2 \exp\left(-\frac{1}{4} \frac{C^2}{A^2 + i B^2}\right) \exp\left(-\frac{1}{4} \frac{C^2}{A^2 + i B^2}\right)^* =$$

$$N^2 \exp\left(-\frac{C^2}{4} \left(\frac{1}{A^2 + i B^2} + \frac{1}{A^2 - i B^2}\right)\right) = N^2 \exp\left(-\frac{A^2 C^2}{2(A^4 + B^4)}\right).$$

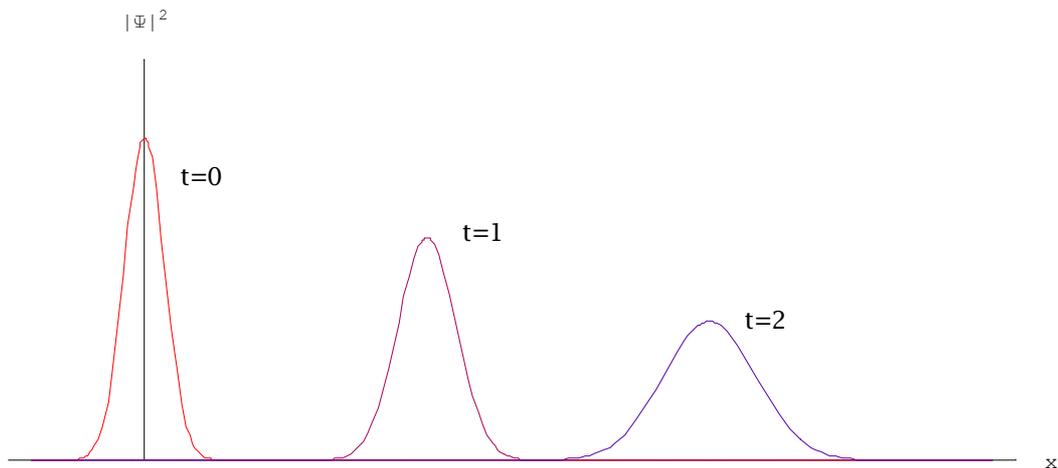
Reinserendo i parametri

originari si ha $|\Psi|^2 = N^2 \exp\left(-\frac{2\sigma^2}{1+4w_g^2 t^2 \sigma^4}(x-v_g t)^2\right)$, che è una gaussiana con $\Sigma^2 = \frac{1+4w_g^2 t^2 \sigma^4}{4\sigma^2}$, che quindi si normalizza come $|\Psi|^2 = \frac{1}{\Sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-v_g t)^2}{2\Sigma^2}\right)$.

La funzione che descrive il pacchetto d'onde, quindi, non solo si sposta con velocità v_g , ma cambia anche la propria larghezza rispetto a quella per $t=0$, secondo la relazione $\Sigma^2 = \frac{1+4w_g^2 t^2 \sigma^4}{4\sigma^2}$. Dato che la larghezza della gaussiana esprime l'incertezza nella determinazione della posizione della particella, questo significa che tale incertezza cambia nel tempo rispetto al suo valore iniziale $\Sigma_0 = \frac{1}{2\sigma}$. Possiamo esplicitare tale dipendenza,

ottenendo $\Sigma^2 = \Sigma_0^2 + \frac{w_g^2 t^2}{4\Sigma_0^2} = \Sigma_0^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \Sigma_0^2}$: il pacchetto d'onde si "spande" nel tempo, tanto

più rapidamente quanto più piccole sono la massa e l'incertezza iniziale. Il tempo necessario perché la larghezza della gaussiana raggiunga il valore Σ è (risolvendo rispetto al tempo) $t = \frac{2m}{\hbar} \Sigma_0 \sqrt{\Sigma^2 - \Sigma_0^2}$.



- Riassumendo, per una particella libera descritta da un pacchetto d'onde con distribuzione gaussiana dei numeri d'onda si dimostra che il valore attendibile della posizione si sposta con velocità $v_g = \frac{p}{m}$. Infatti per una distribuzione di probabilità gaussiana

$$|\Psi|^2 = \frac{1}{\Sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-v_g t)^2}{2\Sigma^2}\right), \quad \langle \hat{x} \rangle(t) = \langle \Psi | x \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx = v_g t \quad \text{e quindi} \quad \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = v_g.$$

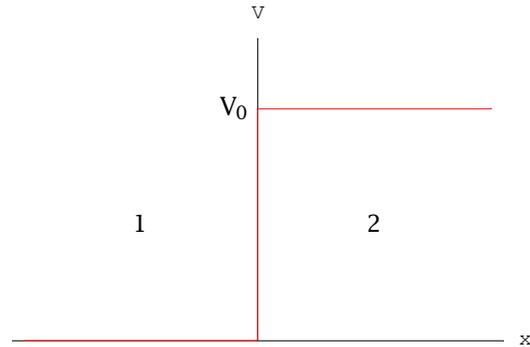
Se si considerano intervalli di tempo abbastanza brevi da trascurare il termine di secondo ordine, il pacchetto trasla identicamente, e non cambia la sua forma. Per tempi più lunghi, o più rigorosamente per $\frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \Sigma_0^2}$ non trascurabile, il pacchetto si "spande", aumentando

l'incertezza sulla posizione della particella. Appare quindi evidente come non abbia più senso parlare della *traiettoria* di una particella in senso classico, e come diventi invece essenziale ricorrere ad una descrizione statistica del moto.

Barriere di potenziale

Il potenziale a gradino

- Si consideri ora una particella di massa m ed energia cinetica E che si avvicina dalla regione delle x negative, che interagisca con un potenziale del tipo $V = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & x \geq 0 \end{cases}$. È utile distinguere



re due zone, una per $x < 0$, ed una per $x \geq 0$. La prima zona è a potenziale nullo, l'hamiltoniano è $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ e la soluzione sarà analoga a quella per una particella libera, nella seconda l'hamiltoniano contiene anche un

termine dovuto al potenziale costante, $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0$. Conviene risolvere separatamente l'equazione di Schroedinger per le due zone; ed imporre (perché la soluzione complessiva sia accettabile) che nel punto in cui si congiungono i due tratti la soluzione sia C^1 .

- Nella zona a potenziale nullo la soluzione è una generica particella libera, con funzione d'onda associata $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ con $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. La parte Ae^{ikx} rappresenta la particella che arriva da sinistra, mentre Be^{-ikx} rappresenta la particella eventualmente riflessa dalla barriera di potenziale.

- Nella zona a potenziale V_0 , basta riscrivere l'equazione di Schroedinger come $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = (E - V_0)\psi$ per ricondurci ad un caso simile al precedente, con soluzioni della forma

$$\psi = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x} \quad \text{con } k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}; \text{ occorre distinguere due casi:}$$

Potenziale più elevato dell'energia della particella

- Se $E < V_0$ la particella viene riflessa: $k_2 = i\sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}}$ e quindi $\psi = Ce^{-|k_2|x} + De^{|k_2|x}$. Dato che $De^{|k_2|x}$ diventa infinito per $x \rightarrow \infty$, non è una soluzione accettabile, e deve quindi essere $D = 0$. Non si può dire lo stesso per il termine $C^{-|k_2|x}$, che va invece conservato.

Imponiamo ora le condizioni di continuità per la funzione d'onda, ricavando una relazione tra le costanti A, B, C :

$$Ae^{ik_0} + Be^{-ik_0} = Ce^{-|k_2|0} \Rightarrow A + B = C$$

$$ikAe^{ik_0} - ikBe^{-ik_0} = -|k_2|Ce^{-|k_2|0} \Rightarrow A - B = \frac{i|k_2|}{k}C$$

$$\text{per cui } A = \frac{C}{2} \left(1 + \frac{i|k_2|}{k} \right) \text{ e } B = \frac{C}{2} \left(1 - \frac{i|k_2|}{k} \right).$$

Ricapitolando, la funzione d'onda che descrive la particella con un gradino di potenziale

$$\text{maggiore della sua energia è } \Psi = \begin{cases} \frac{C}{2} \left(1 + \frac{i|k_2|}{k} \right) e^{ikx} e^{-itE/\hbar} + \frac{C}{2} \left(1 - \frac{i|k_2|}{k} \right) e^{-ikx} e^{-itE/\hbar} & x < 0; \\ Ce^{-|k_2|x} e^{-itE/\hbar} & x \geq 0 \end{cases};$$

C rimane come costante di normalizzazione. Sappiamo che non è possibile normalizzare in senso proprio una funzione d'onda per una particella libera, che è dispersa su tutto lo spazio, ma si possono ottenere vari risultati anche senza eliminare tale fattore.

- Una prima osservazione è che la probabilità di trovare la particella nella regione a potenziale $V_0 > E$ non è nulla, ma è $|\Psi|^2 = |C|^2 e^{-2|k_2|x}$, che ha la forma di un'esponenziale reale decrescente.

Si ha quindi un fenomeno di penetrazione quantistica della barriera, in una regione classicamente proibita. Considerando l'espressione per $|k_2| = \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}}$, tale penetrazione è tanto più accentuata quanto più è piccole sono la massa e la differenza tra il potenziale del gradino e l'energia cinetica della particella.

- Definiamo il coefficiente di riflessione come rapporto tra la densità di flusso dell'onda riflessa e quella dell'onda incidente. Ricordando la definizione di densità di flusso in una dimensione

$$J_x = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right), \text{ ed applicandola all'onda incidente } Ae^{ikx}e^{-itE/\hbar} \text{ e a quella riflessa}$$

$$Be^{-ikx}e^{-itE/\hbar}, J_{inc} = \frac{\hbar}{2mi} (A^* e^{-ikx} e^{itE/\hbar} (ik) Ae^{ikx} e^{-itE/\hbar} - Ae^{ikx} e^{-itE/\hbar} (-ik) Ae^{-ikx} e^{itE/\hbar}) = \frac{\hbar k}{m} A^* A \text{ e}$$

$$J_{rif} = -\frac{\hbar k}{m} B^* B, \text{ da cui}$$

$$R = |J_{rif}|/|J_{inc}| = A^* A/B^* B = \left(1 - \frac{i|k_2|}{k}\right) \left(1 + \frac{i|k_2|}{k}\right) / \left(1 + \frac{i|k_2|}{k}\right) \left(1 - \frac{i|k_2|}{k}\right) = 1$$

- La funzione d'onda per la zona 1 può essere riscritta come

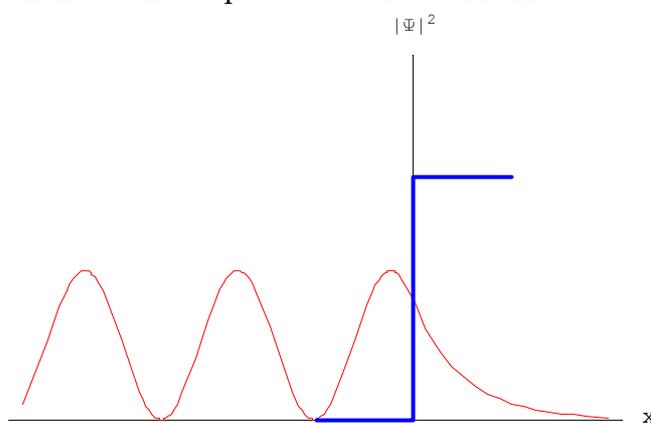
$$C \left(\frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} - \frac{|k_2|}{k} \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i} \right) e^{-itE/\hbar} =$$

$$C \left(\cos kx - \frac{|k_2|}{k} \sin kx \right) e^{-itE/\hbar}; \text{ la densità}$$

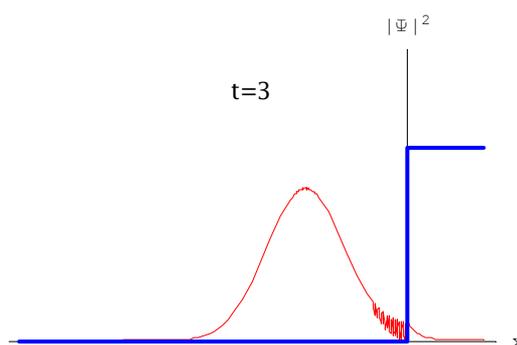
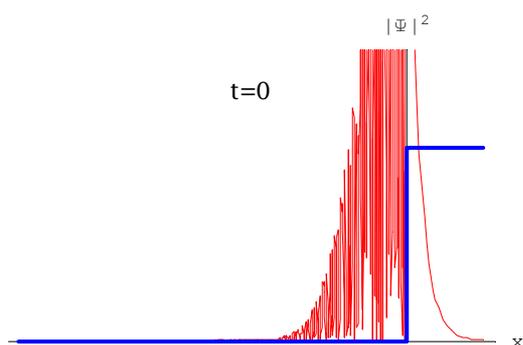
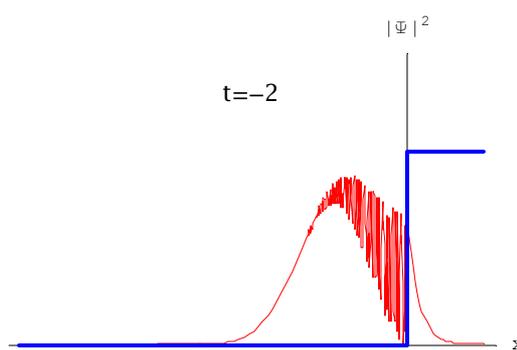
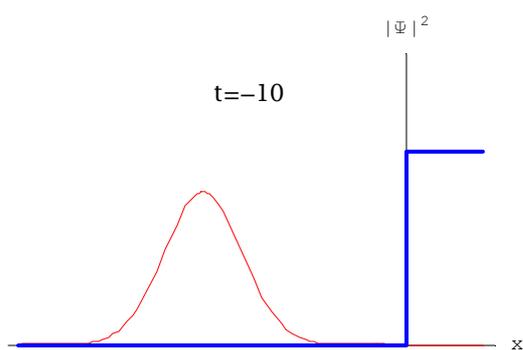
di probabilità risulta quindi

$$|\Psi|^2 = C^2 \left(\cos kx - \frac{|k_2|}{k} \sin kx \right)^2, \text{ indi}$$

pendente dal tempo. Siamo quindi nelle condizioni di un'onda stazionaria, generata dall'interferenza tra l'onda di materia incidente e quella riflessa.



- Anche in questo caso la descrizione non è fisicamente realistica, visto che la probabilità di trovare la particella è distribuita su tutto il semiasse negativo delle x ; è possibile ottenere una descrizione più accurata costruendo un pacchetto di onde della forma sopra riportata; non si



ottengono risultati analitici significativi, ma eseguendo i calcoli numericamente è possibile rappresentare in modo sufficientemente realistico l'urto di una particella contro il gradino di potenziale. Il pacchetto d'onde incide sulla barriera, vi penetra in parte per il periodo in cui è adiacente quindi viene respinto e si muove in direzione opposta e con uguale velocità. Il pacchetto è praticamente immutato, tranne che per la dilatazione analoga a quella presa in considerazione parlando del moto di un pacchetto d'onde in una regione a potenziale nullo.

Potenziale più basso dell'energia della particella

- Se $E > V_0$ la particella può (anche classicamente) proseguire oltre la barriera di potenziale. Nella zona 2 la funzione è ancora un'esponenziale complessa oscillante $\psi = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x}$, con $k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$. Dato che non arrivano particelle da destra, il termine D deve essere necessariamente nullo, affinché la funzione descriva adeguatamente il sistema.
- Imponendo le condizioni di continuità,

$$Ae^{ik_0} + Be^{-ik_0} = Ce^{ik_2 \cdot 0} \Rightarrow A + B = C$$

$$ik_0 A e^{ik_0} - ik_0 B e^{-ik_0} = ik_2 C e^{ik_2 \cdot 0} \Rightarrow k(A - B) = k_2 C$$

$$\text{da cui } C = \frac{2kA}{k + k_2} \text{ e } B = A \frac{k - k_2}{k + k_2}.$$

- La funzione d'onda è quindi $\Psi = \begin{cases} Ae^{ikx} e^{-itE/\hbar} + A \frac{k - k_2}{k + k_2} e^{-ikx} e^{-itE/\hbar} & x < 0 \\ \frac{2Ak_2}{k + k_2} e^{ik_2x} e^{-itE/\hbar} & x \geq 0 \end{cases}$. A differenza di

quanto succede per una particella classica, vi è una probabilità non nulla che questa venga riflessa dalla barriera anche se quest'ultima ha un potenziale minore dell'energia cinetica della particella.

- Calcoliamo le densità di flusso delle varie componenti, incidente, riflessa e trasmessa; analogamente a quanto visto prima, $J_{inc} = \frac{\hbar k}{m} A^* A$,

$$J_{rif} = \frac{\hbar k}{m} B^* B = \frac{\hbar k}{m} A^* A \left(\frac{k - k_2}{k + k_2} \right)^2,$$

$$J_{tra} = \frac{\hbar k_2}{m} C^* C = \frac{\hbar k_2}{m} A^* A \left(\frac{2k}{k + k_2} \right)^2. \text{ Quindi il}$$

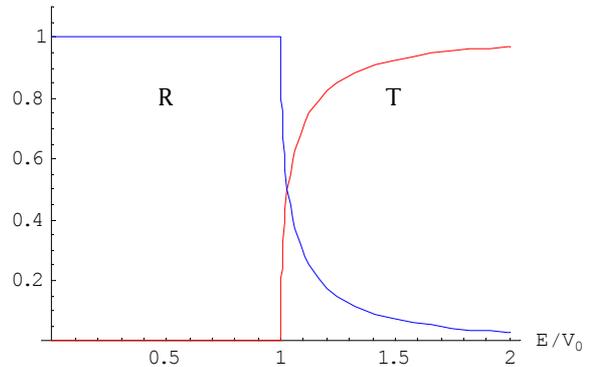
$$\text{coefficiente di riflessione è } R = \frac{J_{rif}}{J_{inc}} = \left(\frac{k - k_2}{k + k_2} \right)^2,$$

$$\text{e quello di trasmissione } T = \frac{J_{tra}}{J_{inc}} = \frac{k_2}{k} \left(\frac{2k}{k + k_2} \right)^2 = \frac{4kk_2}{(k + k_2)^2}. \text{ È immediato verificare che}$$

$R + T = 1$, come sarebbe logico aspettarsi. Inoltre, considerando che $k_2 = k \sqrt{\frac{E - V_0}{E}}$, si può ri-

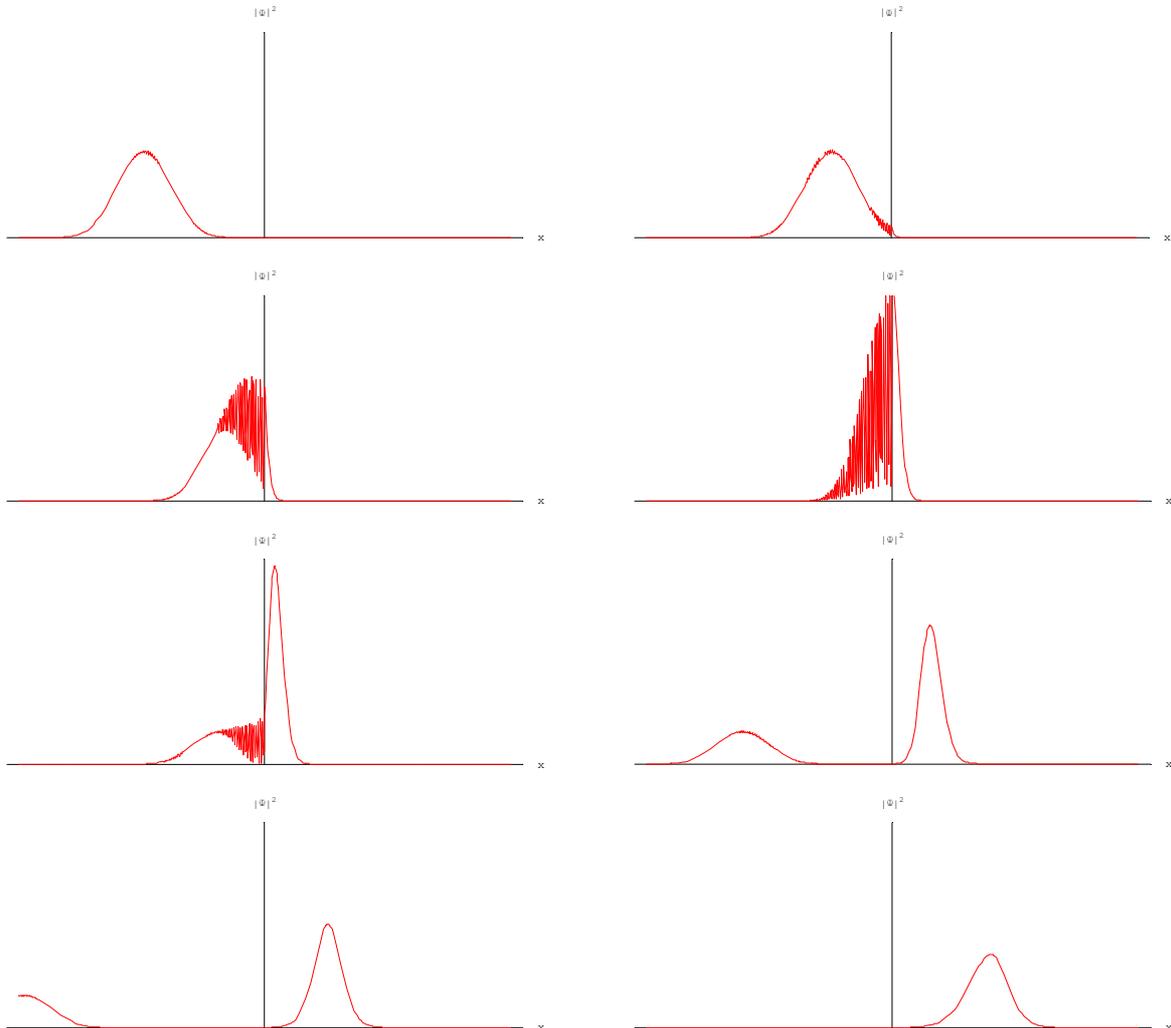
scrivere $T = \frac{4kk \sqrt{1 - V_0/E}}{k^2 (1 + \sqrt{1 - V_0/E})^2} = \frac{4\sqrt{1 - V_0/E}}{(1 + \sqrt{1 - V_0/E})^2}$. Tracciando i grafici di T e R in funzione

di E/V_0 si osserva come esista una probabilità non nulla che una particella sia riflessa da una barriera di potenziale sensibilmente più bassa della sua energia cinetica. In realtà questo dipende dal fatto di aver lavorato con un potenziale che passa immediatamente da zero ad un



valore finito. In una situazione fisica reale il potenziale crescerebbe gradualmente, e quindi gli effetti quantistici di riflessione sarebbero molto meno accentuati.

- Si può calcolare numericamente l'effetto dell'interazione del gradino di potenziale con un pacchetto d'onde, ottenendo risultati in perfetto accordo con quanto descritto finora.

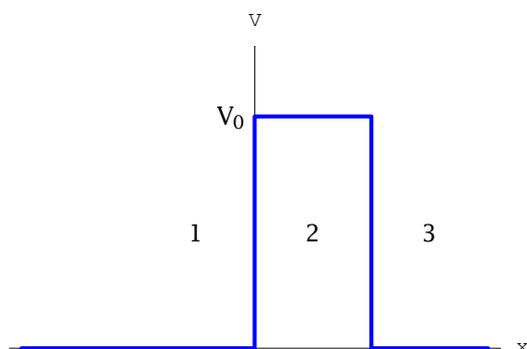


Barriera di potenziale di larghezza finita

- Dopo aver analizzato il comportamento di una particella che interagisce con una barriera di potenziale di larghezza infinita, è possibile considerare il caso di una barriera di potenziale di altezza V_0 e larghezza L ,

$$V = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & 0 \leq x < L \\ 0 & x \geq L \end{cases}$$

- Come abbiamo fatto per la barriera infinita, dividiamo il problema in tre parti, richiedendo poi che la soluzione sia C^1 nei punti di raccordo.



- Nella zona 1 la particella (sempre di massa m ed energia cinetica E) è descritta da una funzione d'onda per una particella libera, $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ con $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

- Nella zona 2 (ipotizzando che il potenziale della barriera sia maggiore dell'energia della particella) abbiamo una situazione in cui $k_2 = i\sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}}$ è immaginario, e di conseguenza la funzione d'onda contiene esponenziali reali $\psi = Ce^{-|k_2|x} + De^{|k_2|x}$. In questo caso non possiamo annullare il termine $De^{|k_2|x}$, perché per $0 \leq x < L$ si mantiene finito.
- Nella zona 3 il potenziale è ancora nullo, e quindi dobbiamo usare la soluzione per la particella libera, $\psi = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}$. Escludiamo il termine che descrive una particella proveniente da destra, e ricaviamo $\psi = Fe^{ikx}$.
- Applichiamo tutte le condizioni di continuità:

$$Ae^{ik_0} + Be^{-ik_0} = Ce^{-|k_2|0} + De^{|k_2|0} \Rightarrow A + B = C + D$$

$$ikAe^{ik_0} - ikBe^{-ik_0} = -|k_2|Ce^{-|k_2|0} + |k_2|De^{|k_2|0} \Rightarrow ik(A - B) = |k_2|(D - C)$$

$$Ce^{-|k_2|L} + De^{|k_2|L} = Fe^{ikL}$$

$$-|k_2|Ce^{-|k_2|L} + |k_2|De^{|k_2|L} = ikFe^{ikL}$$

- In questo caso la soluzione analitica di questo set di equazioni è algebricamente complicata e non particolarmente interessante. Si ricavano tutte le costanti in funzione di A , ed è così possibile calcolare il coefficiente di trasmissione, che si ricava essere

$$T = \frac{8k_1^2 k_2^2}{k_1^4 + k_2^4 - 6k_1^2 k_2^2 - (k_1^2 + k_2^2)^2 \cosh 2k_2 L}. \text{ Tale coefficiente si può riscrivere, considerando}$$

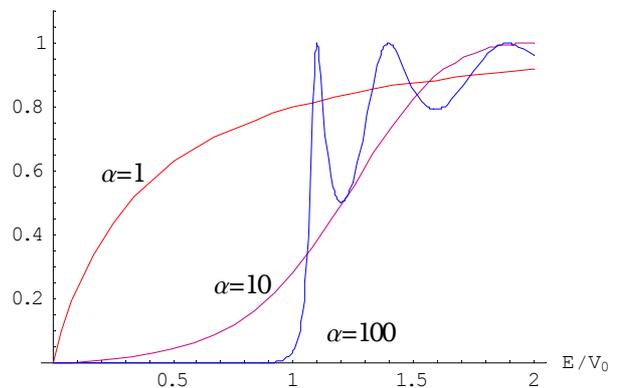
$$Y = \frac{E}{V} \quad \text{e} \quad k_2 L = L\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{V_0}{E} - 1} = \sqrt{\frac{2mEL^2}{\hbar^2} \frac{V_0 - E}{V_0}} = \sqrt{\frac{2mV_0 L^2}{\hbar^2}} (1 - Y) \quad \text{come}$$

$$T = \frac{8\left(\frac{1-Y}{Y}\right)}{\left(\frac{1-Y}{Y}\right)^2 - 6\left(\frac{1-Y}{Y}\right) - \frac{1}{Y^2} \cosh 2\sqrt{\frac{2mV_0 L^2}{\hbar^2}} (1-Y)}.$$

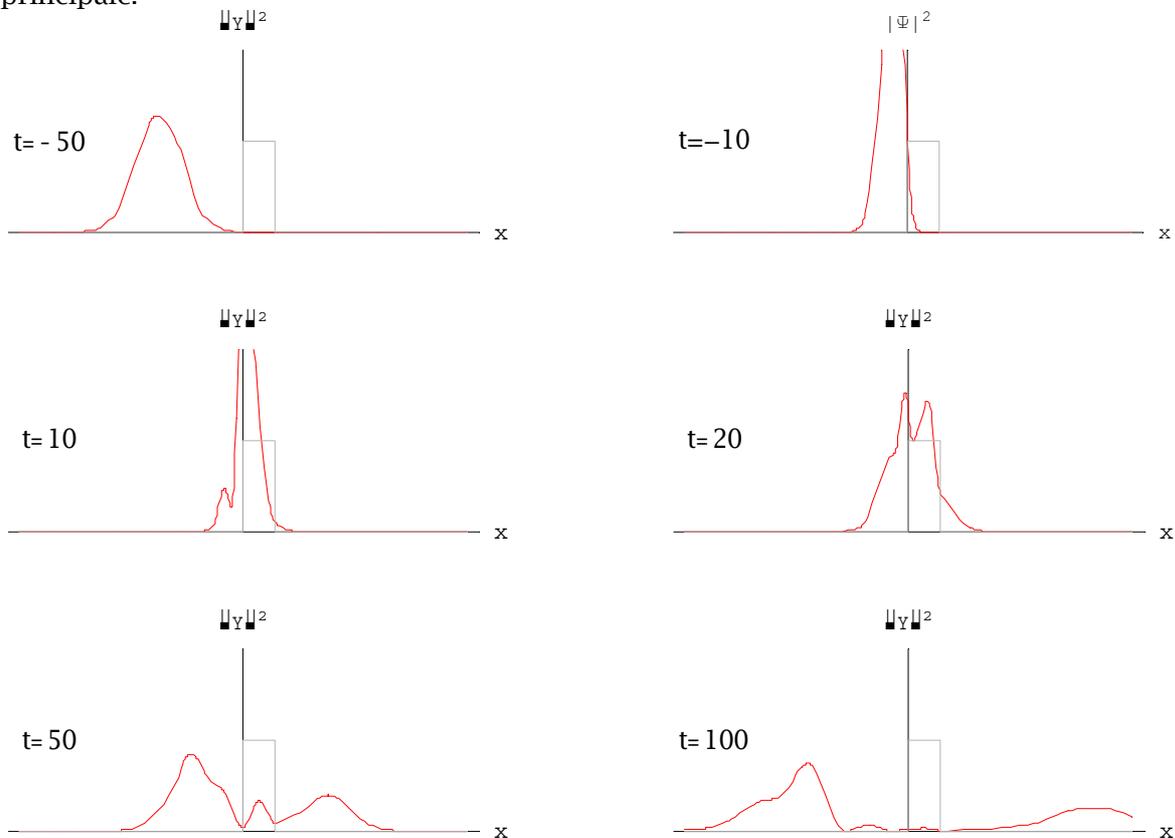
- Analogamente per $E > V_0$ si ottiene $T = \frac{8\left(\frac{1-Y}{Y}\right)}{\left(\frac{1-Y}{Y}\right)^2 - 6\left(\frac{1-Y}{Y}\right) - \frac{1}{Y^2} \cos 2\sqrt{\frac{2mV_0 L^2}{\hbar^2}} (Y-1)}$

- È quindi possibile studiare graficamente come vari il coefficiente di trasmissione al variare del rapporto tra l'energia totale e l'energia della barriera, per vari valori di $\alpha = \frac{2mV_0 L^2}{\hbar^2}$;

vengono così messi in evidenza due fenomeni quantistici: per valori di α piccoli la particella ha una probabilità piuttosto elevata di superare la barriera anche se quest'ultima ha un'energia più elevata; d'altra parte, anche per $E > V_0$ si hanno fenomeni di riflessione analoghi a quelli visti per la barriera di spessore infinito.



- In questo caso la creazione di un pacchetto d'onde per integrazione numerica di varie funzioni d'onda elementari è molto lenta, e fornisce risultati non particolarmente precisi: il pacchetto d'onde appare deformato dopo la riflessione, e anche la seconda "parete" della barriera sembra contribuire, al fenomeno, generando un secondo pacchetto riflesso che si sovrappone a quello principale.



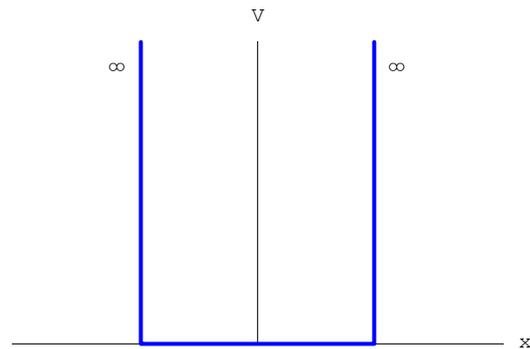
Buche di potenziale

La buca infinita in una dimensione

- Consideriamo il caso di una particella vincolata in una regione di larghezza L delimitata da pareti a potenziale infinito. Consideriamo cioè un potenziale del tipo

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in (-L/2, L/2) \\ \infty & x \notin (-L/2, L/2) \end{cases}$$

- Dato che la particella non può stare nella regione a potenziale infinito, la funzione d'onda deve essere identicamente nulla all'esterno dell'intervallo $(-L/2, L/2)$. Per soddisfare i



requisiti di continuità (non è in questo caso possibile imporre che la soluzione sia C^1 , visto che il potenziale diventa bruscamente infinito) è necessario che la funzione d'onda si annulli anche agli estremi di tale intervallo.

- Nella regione $(-L/2, L/2)$ l'hamiltoniano è uguale a quello per una particella libera, e la soluzione è quindi della forma $\psi = A \cos kx + B \sin kx$, con $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Imponendo le condizioni al contorno si ha che deve essere

$$A \cos kL/2 + B \sin kL/2 = 0$$

$$A \cos kL/2 - B \sin kL/2 = 0$$

- Sommando e sottraendo membro a membro si ottengono

$$2A \cos kL/2 = 0$$

$$2B \sin kL/2 = 0$$

- Dato che seno e coseno non si annullano mai contemporaneamente, si individuano due classi di soluzioni:
 - Per $A = 0$ deve essere $\sin kL/2 = 0$, per cui $kL/2 = n\pi$, e quindi $k = \pi m/L$ (con $m = 2n$ pari); la funzione d'onda è un seno (quindi antisimmetrica). Dato che la funzione non può essere identicamente nulla, deve essere $n > 0$
 - Per $B = 0$ deve essere $\cos kL/2 = 0$, per cui $kL/2 = (n + 1/2)\pi$, e quindi $k = \pi m/L$, (con $m = 2n + 1$ dispari); la funzione d'onda è un coseno (simmetrica)
- Considerando entrambe le classi di soluzioni, il parametro k è quantizzato, con $k = \pi m/L$, e di conseguenza i possibili valori di energia sono $E_n = \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{2L^2}$, sempre con $m > 0$.
- Oltre alla quantizzazione dell'energia si osserva anche come lo stato a minor energia non abbia un contenuto energetico nullo; diversamente la particella avrebbe velocità nulla, sarebbe quindi possibile conoscerne con esattezza indefinita il momento e, dato che la sua posizione è contenuta in un intervallo di dimensioni finite, sarebbe violato il principio di indeterminazione.

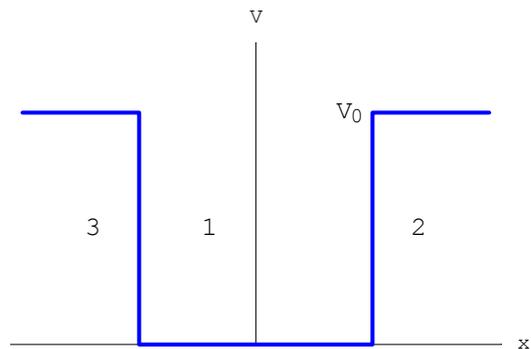
La buca finita in una dimensione

- Consideriamo ora un potenziale del tipo

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in (-L/2, L/2) \\ V_0 & x \notin (-L/2, L/2) \end{cases}, \text{ cioè una buca di}$$

larghezza L e profondità V_0 . Cerchiamo le soluzioni vincolate, cioè quelle per le quali $E < V_0$.

- Come al solito, scomponiamo il problema nelle tre regioni a potenziale costante, ed imponiamo le condizioni di continuità:



- Nella zona 1 siamo in una situazione tipo particella libera. Le soluzioni sono del tipo

$$\psi = A \cos k_1 x + B \sin k_1 x \text{ con } k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \text{ Esprimiamo la soluzione in termini di seni e co-}$$

seni invece che di esponenziali complessi perché questo semplifica l'algebra del problema; per via della relazione di Eulero, e considerando che $A, B \in \mathbf{C}$, le notazioni sono equivalenti

- Nella zona 2 l'equazione di Schrodinger si risolve in modo analogo, solo che

$$\psi = C e^{i x \sqrt{\frac{2m|E-V_0|}{\hbar^2}}} + D e^{-i x \sqrt{\frac{2m|E-V_0|}{\hbar^2}}}, \text{ così che si hanno esponenziali reali, con } k_2 = \sqrt{\frac{2m|E-V_0|}{\hbar^2}}$$

e $\psi = C e^{-k_2 x} + D e^{k_2 x}$. Perché questa soluzione si mantenga finita, è necessario che sia $D = 0$; la soluzione è quindi $\psi = C e^{-k_2 x}$.

- Anche nella zona 3 la soluzione si riduce ad esponenziali reali, solo che qui è necessario conservare solo il termine che tende a zero per $x \rightarrow -\infty$. Quindi si ha $\psi = D e^{k_2 x}$, con

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m|E-V_0|}{\hbar^2}}.$$

- Le condizioni di continuità ai punti dove si congiungono le soluzioni sono (ponendo $L/2 = b$ per sveltire la notazione):

$$A \cos k_1 b + B \sin k_1 b = C e^{-k_2 b}$$

$$k_1 (-A \sin k_1 b + B \cos k_1 b) = -k_2 C e^{-k_2 b}$$

$$A \cos k_1 b - B \sin k_1 b = D e^{-k_2 b}$$

$$k_1 (-A \sin k_1 b - B \cos k_1 b) = -k_2 D e^{-k_2 b}$$

- Aggiungo alla prima equazione moltiplicata per k_2 la seconda, e alla terza moltiplicata per k_2 la quarta. Elimino così i parametri C e D :

$$k_2 A \cos k_1 b - k_1 A \sin k_1 b + k_2 B \sin k_1 b + k_1 B \cos k_1 b = 0$$

$$k_2 A \cos k_1 b - k_1 A \sin k_1 b - k_2 B \sin k_1 b - k_1 B \cos k_1 b = 0$$

- Aggiungendo e sottraendo tra loro le due equazioni ricavo

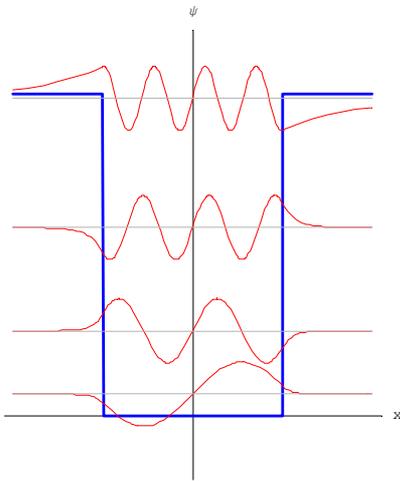
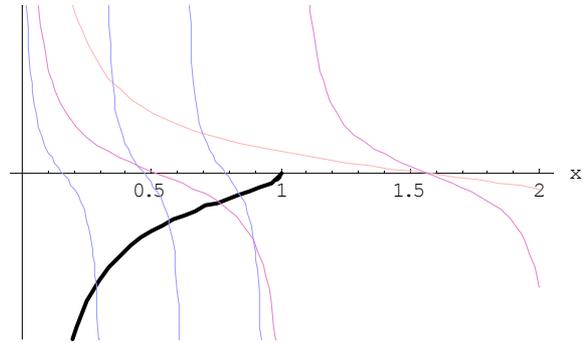
$$k_2 A \cos k_1 b = k_1 A \sin k_1 b$$

$$k_2 B \sin k_1 b = -k_1 B \cos k_1 b$$

- Moltiplicando membro a membro, $k_1 k_2 AB (\cos^2 k_1 b + \sin^2 k_1 b) = 0$ e quindi $AB = 0$. Distinguiamo quindi due casi, $A = 0$ e $B = 0$.

- Per $A = 0$ abbiamo una classe di soluzioni antisimmetriche: da $k_2 B \sin k_1 b = -k_1 B \cos k_1 b$ ricaviamo una condizione di quantizzazione degli stati: visto che $B \neq 0$, deve essere $\cot k_1 b = -k_2/k_1$, e quindi

$$\cot \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{4} = -\sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}. \text{ Tale equazione può}$$



essere risolta graficamente: pongo $x = \sqrt{\frac{E}{V_0}}$ e

$$\alpha = \frac{L}{2\hbar} \sqrt{2mV_0}, f(x) = \cot \alpha x \text{ e } g(x) = -\sqrt{\frac{1}{x^2} - 1}. \text{ Plotto}$$

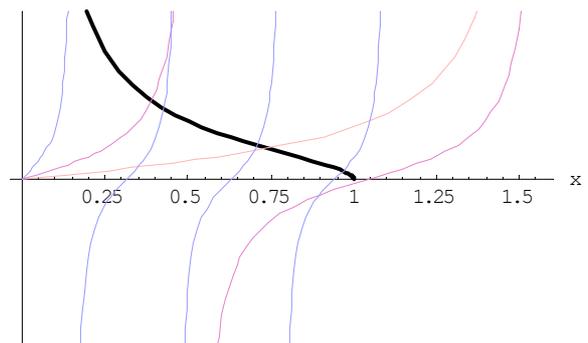
il risultato per vari valori di α ; è evidente come per certi valori le due linee non abbiano intersezioni, e non esistano quindi stati vincolati appartenenti a questa classe di soluzioni. In particolare, visto che la cotangente si azzerava per $\alpha x = \pi/2$, deve essere $\alpha \geq \pi/2$. Al crescere di α il grafico della cotangente si addensa, ed aumentano le soluzioni. Recuperando le prime equazioni ricaviamo anche i coefficienti C e D : otteniamo $C = B e^{k_2 L/2} \sin k_1 L/2$ e $D = -B e^{k_2 L/2} \sin k_1 L/2$. Le

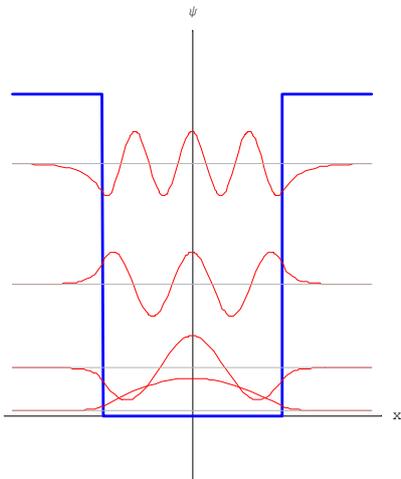
soluzioni sono dunque globalmente antisimmetriche. La particella "invade" anche la regione a potenziale proibito, e questo fenomeno è più accentuato per le particelle ad energia elevata. Nel grafico sono rappresentate alcune soluzioni, traslate a quote diverse corrispondenti alle energie associate.

- Per $B = 0$ abbiamo una classe di soluzioni simmetriche: da $k_2 A \cos k_1 b = k_1 A \sin k_1 b$ ricaviamo una condizione di quantizzazione degli stati. Visto che $A \neq 0$, deve essere

$$\tan k_1 b = k_2/k_1, \text{ e quindi } \tan \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} =$$

$$\sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}. \text{ Risolvo graficamente ponendo}$$





$x = \sqrt{\frac{E}{V_0}}$ e $\alpha = \frac{L}{2\hbar} \sqrt{2mV_0}$: traccio il grafico di $f(x) = \tan \alpha x$

e $g(x) = \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1}$. In questo caso si ha almeno una soluzione per qualsiasi valore di α , e le soluzioni aumentano e si infittiscono al crescere di tale coefficiente. Recuperando le prime equazioni ricaviamo anche i coefficienti C e D : otteniamo $C = Ae^{k_2 L/2} \cos k_1 L/2$ e $D = Ae^{k_2 L/2} \cos k_1 L/2$. Le soluzioni sono dunque simmetriche.

- Ricapitolando, per una buca di potenziale di larghezza e profondità finite si hanno stati vincolati quantizzati. Tali soluzioni si possono distinguere in due classi, simmetriche ed antisimmetriche. Esiste sempre almeno uno stato simmetrico. Lo stato a più bassa energia (il primo degli stati simmetrici)

ha energia nulla. Questo è in accordo con il principio di indeterminazione

è $\langle \delta \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle - \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle^2$, e dato che per ragioni di simmetria la particella si muoverà a sinistra o a destra con uguale probabilità, $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = 0$. Quindi $\langle \delta \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = 2m \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle$, e dato che lo stato

che stiamo cercando è un'autostato dell'energia cinetica, $\langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = E$; stimando l'incertezza sulla posizione della particella con la semiampiezza della buca, $\sqrt{\langle \delta \hat{\mathbf{x}}^2 \rangle} \approx \frac{L}{2}$. Per il principio di

indeterminazione $\sqrt{\langle \delta \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle} \sqrt{\langle \delta \hat{\mathbf{x}}^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2}$, per cui $2mE \frac{L^2}{4} \geq \frac{\hbar^2}{4}$ e $E \geq \frac{\hbar^2}{2mL^2}$. L'energia minima, quindi, non può essere nulla. Per stati ad energia bassa rispetto alla profondità della buca le soluzioni per la buca infinita sono una buona approssimazione.

quindi, non può essere nulla. Per stati ad energia bassa rispetto alla profondità della buca le soluzioni per la buca infinita sono una buona approssimazione.

quindi, non può essere nulla. Per stati ad energia bassa rispetto alla profondità della buca le soluzioni per la buca infinita sono una buona approssimazione.

Hamiltoniano separabile e fattorizzazione delle soluzioni:

- Nei prossimi punti si generalizzano i risultati trovati a problemi multidimensionali. Si ricorre ad un procedimento già usato per la risoluzione dell'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo, riducendo il problema a situazioni monodimensionali già note. Ogni volta che è possibile scomporre l'hamiltoniano in una somma di termini che agiscono su una sola variabile (cioè $\hat{\mathbf{H}} = \sum_i \hat{\mathbf{H}}_{x_i}$ tali che $\hat{\mathbf{H}}_{x_i} \prod_j f_j(x_j) = [\hat{\mathbf{H}}_{x_i} f_i(x_i)] \prod_{j \neq i} f_j(x_j)$) si cercano le soluzioni fattorizzabili

$\psi(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n u_i(x_i)$ e si risolvono gli n problemi a una variabile $\hat{\mathbf{H}}_{x_i} u_i(x_i) = E_i u_i(x_i)$.

- Se ora torno al problema iniziale $\hat{\mathbf{H}}\psi = \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{H}}_{x_i} \prod_{j=1}^n u_j(x_j) = \sum_{i=1}^n [\hat{\mathbf{H}}_{x_i} u_i(x_i)] \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n u_j(x_j) =$ conside-

rando le soluzioni ai problemi monodimensionali $\sum_{i=1}^n E_i u_i(x_i) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n u_j(x_j) = \left[\prod_{j=1}^n u_j(x_j) \right] \sum_{i=1}^n E_i =$

$\psi \sum_{i=1}^n E_i$, cioè $\psi(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n u_i(x_i)$ è un'autofunzione di $\hat{\mathbf{H}}$ con autovalore $\sum_{i=1}^n E_i$.

- Sotto alcune ipotesi di regolarità e simmetria del dominio tali autofunzioni fattorizzate formano una base completa per l'operatore $\hat{\mathbf{H}}$.

La buca infinita 2-dimensionale

- È ora possibile analizzare una serie di problemi in più dimensioni, che possono essere ricondotti a combinazioni di problemi monodimensionali. Ad esempio, un potenziale definito come

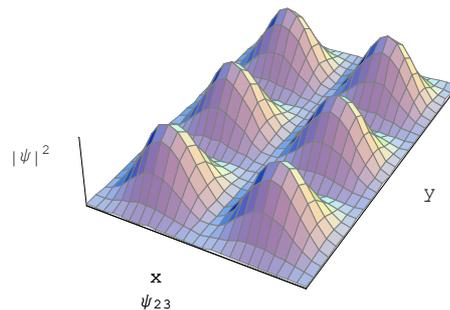
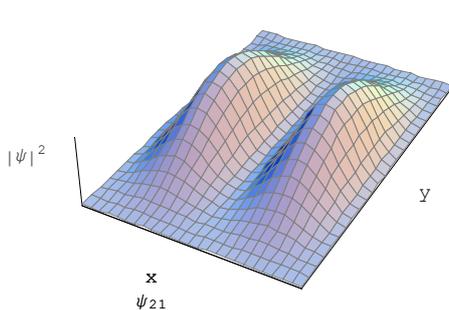
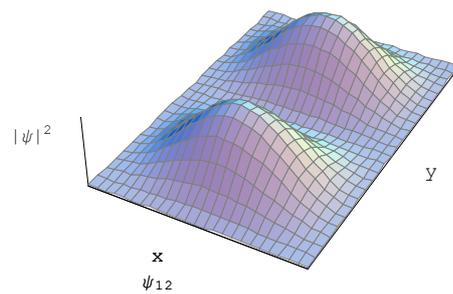
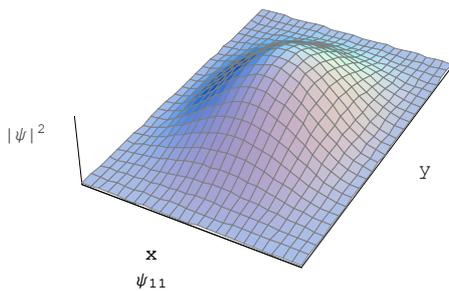
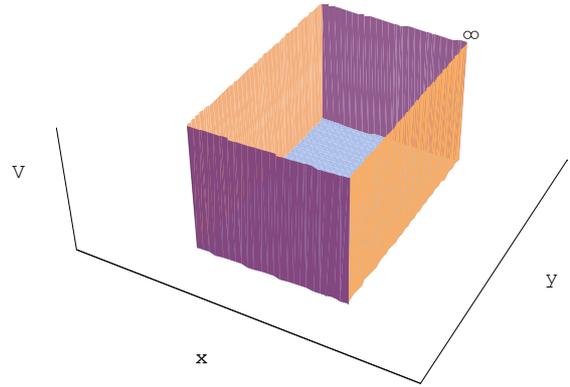
$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & (x, y) \in \mathbf{D} \\ \infty & (x, y) \notin \mathbf{D} \end{cases}$$

$\mathbf{D} = (-L_x/2, L_x/2) \times (-L_y/2, L_y/2)$ può essere scomposto in due problemi di buca monodimensionale infinita. Infatti l'hamiltoniano del sistema all'interno di \mathbf{D} si può scrivere come

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \text{ con la condizione che la}$$

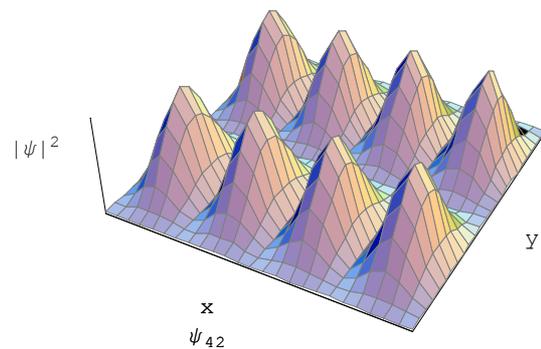
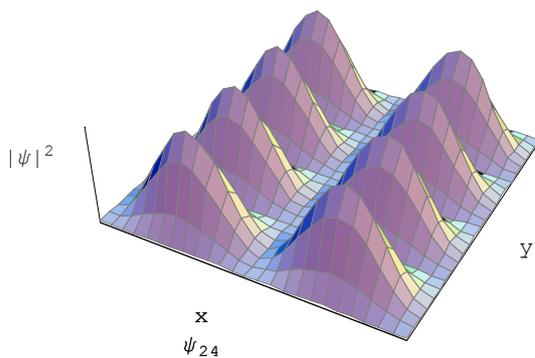
funzione d'onda si annulli sul bordo del dominio. Chiaramente questo hamiltoniano è separabile, e si può quindi cercare le soluzioni della forma $\psi(x, y) = u_x(x) + u_y(y)$.

- I due problemi monodimensionali sono equivalenti ad una buca di potenziale infinita di larghezza rispettivamente L_x ed L_y ; infatti, ad esempio $\hat{\mathbf{H}}_x = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, con la condizione al contorno $u_x(-L_x/2) = u_x(L_x/2) = 0$. Di conseguenza le soluzioni saranno $u_x(x) = \sin \frac{n_x \pi x}{L_x} \sin^2(n_x + 1) \frac{\pi}{2} + \cos \frac{n_x \pi x}{L_x} \sin^2 n_x \frac{\pi}{2}$, e le energie $E_{n_x} = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{2L_x^2}$, con $n > 0$. Nell'espressione per u_x sono condensate entrambe le classi di soluzioni simmetriche ed antisimmetriche. Analogamente per u_y si hanno soluzioni $u_y(y) = \sin \frac{n_y \pi y}{L_y} \sin^2(n_y + 1) \frac{\pi}{2} + \cos \frac{n_y \pi y}{L_y} \sin^2 n_y \frac{\pi}{2}$ con energia $E_{n_y} = \frac{n_y^2 \pi^2 \hbar^2}{2L_y^2}$, sempre con la condizione $n > 0$.
- Le funzioni della base dipenderanno quindi da due numeri quantici n_x e n_y , e saranno della



forma $\psi_{n_x, n_y} = u_{n_x}(x)u_{n_y}(y)$, con energia totale $E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_x^2}{L_x^2} \right)$, e ricordano da vicino le funzioni monodimensionali in cui sono fattorizzate.

- Nel caso che la buca di potenziale sia quadrata ($L_x = L_y$) ci si trova di fronte ad un fenomeno detto *degenerazione*: esistono più stati quantici distinti associati alla stessa energia. Infatti $E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2} (n_y^2 + n_x^2)$, e per esempio gli stati $|a, b\rangle$ e gli stati $|b, a\rangle$ hanno energia $E_{a,b} = E_{b,a} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2} (a^2 + b^2)$. In alcuni casi la degenerazione può essere ricondotta a situazioni di simmetria tra gli stati; nell'esempio precedente, gli stati $|b, a\rangle$ corrispondono a quelli $|a, b\rangle$ ruotati di 90° .

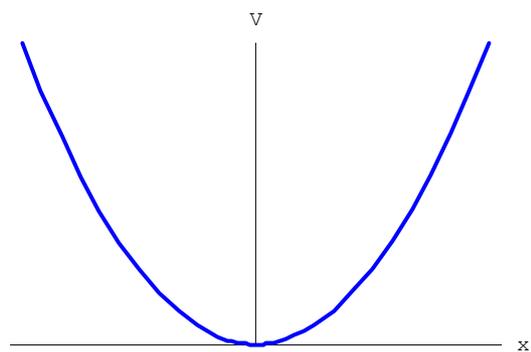


- Quando si verifica una degenerazione senza che ci siano evidenti operazioni di simmetria che collegano le due funzioni d'onda si parla di *degenerazione accidentale*; in molti casi queste situazioni possono essere ricondotte a *simmetrie nascoste*, cioè operazioni di simmetria non "canoniche".

L'oscillatore armonico

Il potenziale armonico

- Spesso nello studio di sistemi fisici di varia natura compaiono situazioni in cui si ha una forza di richiamo agente su una particella, che può di solito essere trattata in prima approssimazione come una forza elastica direttamente proporzionale allo spostamento dalla posizione di equilibrio, $F(x) = -kx$, cui è associata un'energia potenziale $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$. Ad esempio, per un sistema in equilibrio nella posizione x_0 è possibile sviluppare in serie il potenziale,



considerando poi che $V'(x_0) = 0$. Si ha quindi $V(x) \approx V(x_0) + \frac{1}{2} V''(x-x_0)^2$; dato che il livello zero del potenziale è arbitrario, qualsiasi potenziale di equilibrio può essere approssimato da un potenziale armonico in un intorno del punto di equilibrio come $V(x) \approx \frac{1}{2} V''(x-x_0)^2$.

- L'hamiltoniano per un sistema sottoposto ad un potenziale armonico è quindi $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$.

Soluzione

- L'equazione di Schrodinger indipendente dal tempo per l'oscillatore armonico è $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi$. Si può semplificare l'espressione con le sostituzioni $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$,

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \text{ e } y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x: \text{ in primo luogo, } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \cdot \frac{dy}{dx} =, \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx} \right) \cdot \frac{dy}{dx} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2$$

$$\text{quindi } -\frac{\hbar^2 m \omega}{m \hbar} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{k \hbar y^2}{m \omega} \psi = 2E\psi, \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - y^2 \psi = -\frac{2E}{\omega \hbar} \psi, \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - y^2 \psi = -\lambda \psi.$$

- Studiamo il comportamento asintotico delle soluzioni, per $y \rightarrow \infty$; $\frac{1}{y^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \psi = -\frac{\lambda \psi}{y^2} \approx 0$.

L'equazione differenziale si riduce quindi a $\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \approx y^2 \psi$, che ha soluzione $\psi \approx Ne^{\pm y^2/2}$; conside-

riamo solo $\psi \approx Ne^{-y^2/2}$, perché l'altra soluzione non è a quadrato integrabile. In effetti tale funzione è soluzione dell'equazione differenziale considerata solo per $y \rightarrow \infty$; in effetti

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = (y^2 - 1)\psi \approx y^2 \psi \text{ solo in una situazione asintotica.}$$

- Possiamo quindi pensare che le soluzioni generali siano il prodotto della soluzione asintotica per una funzione analitica esprimibile come serie di potenze, $\psi = Ne^{-y^2/2} f(y)$, con

$f(y) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i y^i$. Inserendo tale funzione nell'equazione di Schrodinger ricaviamo

$$N \frac{\partial^2}{\partial y^2} (e^{-y^2/2} f) - N y^2 e^{-y^2/2} f = -N \lambda e^{-y^2/2} f$$

$$\frac{\partial}{\partial y} (-y e^{-y^2/2} f + e^{-y^2/2} f') - y^2 e^{-y^2/2} f = -\lambda e^{-y^2/2} f$$

$$e^{-y^2/2} (y^2 f - f - y f' - y f' + f'' - y^2 f) = -\lambda e^{-y^2/2} f$$

$$f'' - 2y f' + (\lambda - 1) f = 0$$

- Tale equazione differenziale è detta equazione di Hermite, e si può risolvere per serie: svolgendo le derivate $f' = \frac{\partial}{\partial y} \sum_{i=0}^{\infty} a_i y^i = \sum_{i=1}^{\infty} i a_i y^{i-1} = \sum_{i=0}^{\infty} (i+1) a_{i+1} y^i$,

$$f'' = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \sum_{i=0}^{\infty} a_i y^i = \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1) a_i y^{i-2} = \sum_{i=0}^{\infty} (i+2)(i+1) a_{i+2} y^i \text{ questa espressione diventa}$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} (i+2)(i+1) a_{i+2} y^i - 2 \sum_{i=1}^{\infty} i a_i y^{i-1} y + (\lambda - 1) \sum_{i=0}^{\infty} a_i y^i = 0, \text{ cioè}$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} [(i+2)(i+1) a_{i+2} - 2i a_i + (\lambda - 1) a_i] y^i = 0. \text{ L'unica possibilità che questa espressione sia}$$

identicamente nulla è che tutti i coefficienti della serie lo siano $(i+2)(i+1) a_{i+2} - 2i a_i + (\lambda - 1) a_i = 0$. Si ricava così una relazione di ricorrenza tra i coefficienti $a_{i+2} = \frac{2i+1-\lambda}{(i+2)(i+1)} a_i$: dati a_0 e a_1 la funzione è completamente definita.

- Studiamo ora il comportamento asintotico di $f(y)$, definita come serie infinita dalla relazione appena ricavata; in particolare, scomponiamola nella serie dei termini pari (derivati ricorsivamente da a_0) e in quella dei termini dispari, derivanti da a_1 .

$$b_j = a_{2j} \quad b_{j+1} = a_{2j+2} = \frac{2 \cdot 2j + 1 - \lambda}{(2j+2)(2j+1)} a_{2j} = \frac{4j+1-\lambda}{(2j+2)(2j+1)} b_j$$

$$c_k = a_{2k+1} \quad c_{k+1} = a_{2k+2+1} = \frac{2 \cdot (2k+1) + 1 - \lambda}{(2k+1+2)(2k+1+1)} a_{2k+1} = \frac{4k+3-\lambda}{(2k+3)(2k+2)} c_k$$

$$f(y) = \sum_j b_j y^{2j} + \sum_k c_k y^{2k+1}$$

- Le due serie dei termini pari e dei termini dispari convergono per il criterio del rapporto:

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{b_{j+1}}{b_j} = \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{4j+1-\lambda}{(2j+2)(2j+1)} \approx \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{1}{j} = 0, \quad \text{e} \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{c_{k+1}}{c_k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{4k+3-\lambda}{(2k+3)(2k+2)} \approx \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} = 0;$$

questa convergenza legittima la separazione della serie in somma delle due serie dei pari e dei dispari. Inoltre si osserva che tali rapporti sono asintoticamente equivalenti a quelli di un'esponenziale. Quindi, per $y \rightarrow \infty$, $f(y) \approx e^{y^2}$, da cui

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \psi(y) = \lim_{y \rightarrow \infty} N f(y) e^{-y^2/2} \approx N \lim_{y \rightarrow \infty} e^{y^2} e^{-y^2/2} = \infty.$$

- Se ne deduce che se la serie che esprime la funzione f è infinita, la soluzione non è a quadrato integrabile, e quindi non è una soluzione valida.
- L'unico modo per garantire l'integrabilità delle soluzioni è che da qualche termine in poi i coefficienti della serie si annullino definitivamente. Questo equivale a richiedere che esista un n tale che $\frac{2n+1-\lambda}{(n+2)(n+1)} = 0$, cioè tale che $\lambda = 2n+1$. Se n è pari questo garantisce che si annulli

no i termini pari con $i > n$, ma l'unico modo per garantire che anche i termini dispari si annullino è che sia $a_1 = 0$. In modo analogo, se n è dispari occorre imporre $a_0 = 0$. In questo modo definiamo i polinomi di Hermite di ordine n come

$$H_n(y) = \begin{cases} \sum_{j=0}^{\infty} b_j y^{2j} & \frac{4j+1-2n-1}{(2j+2)(2j+1)} b_j \quad b_0 = 1 \\ \sum_{k=0}^{\infty} c_k y^{2k+1} & \frac{4k+3-2n-1}{(2k+3)(2k+2)} c_k \quad c_0 = 1 \end{cases}$$

- Le soluzioni dell'oscillatore armonico sono quindi funzioni della forma $\psi_n = N e^{-y^2/2} H_n(y)$, dove $y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ e $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n+1$.

Proprietà dei polinomi di Hermite

- Soddisfano l'equazione differenziale $H_n'' - 2yH_n' + 2nH_n = 0$, dato che sono stati costruiti a partire dall'equazione differenziale $f'' - 2yf' + (\lambda - 1)f = 0$, con la condizione aggiuntiva che fosse $\lambda = 2n+1$.
- È possibile definirli anche come $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$. Infatti

- Consideriamo $B_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$, senza supporre che sia un polinomio di Hermite;

$$A_n = \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} = P_n(y) e^{-y^2}, \quad \text{cosa dimostrabile per induzione: } A_0 = 1 \cdot e^{-y^2} \text{ e se}$$

$$A_n = \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} = P_n(y) e^{-y^2}, \quad \text{allora } A_{n+1} = \frac{d}{dy} P_n(y) e^{-y^2} = \left[-2yP_n(y) + \frac{d}{dy} P_n(y) \right] e^{-y^2}, \quad \text{e}$$

$$\left[-2yP_n(y) + \frac{d}{dy} P_n(y) \right] \text{ è evidentemente un polinomio di ordine } n+1.$$

$$\text{Allora } B_n(y) = (-1)^n P_n(y) \text{ e } B_{n+1}(y) = (-1)^{n+1} (-2yP_n(y) + P_n'(y)) = -B_n'(y) + 2yB_n(y)$$

- Applichiamo ancora una volta il principio di induzione: ipotizziamo che $B_n = \sum_{i=0}^{\infty} b_i y^i$ sia un polinomio di Hermite di ordine n , e quindi i suoi coefficienti soddisfano la relazione $b_{i+2} = \frac{2i-2n}{(i+2)(i+1)} b_i$. Calcoliamo $B_{n+1} = \sum_{i=0}^{\infty} c_i y^i = -B_n' + 2yB_n = -\sum_{i=1}^{\infty} i b_i y^{i-1} + 2y \sum_{i=0}^{\infty} b_i y^i = -\sum_{i=0}^{\infty} (i+1) b_{i+1} y^i + \sum_{i=0}^{\infty} 2b_i y^{i+1} = -\sum_{i=1}^{\infty} (i+1) b_{i+1} y^i - b_1 + \sum_{i=1}^{\infty} 2b_{i-1} y^i = c_0 + \sum_{i=1}^{\infty} c_i y^i$. Perché questa relazione sia soddisfatta per $\forall y$ tutti i coefficienti devono essere uguali, quindi $c_0 = -b_1$ e $-(i+1)b_{i+1} + 2b_{i-1} = c_i$.

Calcoliamo $\frac{c_{i+2}}{c_i} = \frac{-(i+3)b_{i+3} + 2b_{i+1}}{-(i+1)b_{i+1} + 2b_{i-1}}$; dato che $b_{i+2} = \frac{2i-2n}{(i+2)(i+1)} b_i$,

$$-(i+3)b_{i+3} + 2b_{i+1} = \left(-(i+3) \frac{2i+2-2n}{(i+3)(i+2)} + 2 \right) b_{i+1} = \frac{-2i-2+2n+2i+4}{(i+2)} b_{i+1} = \frac{2n+2}{(i+2)} b_{i+1}$$

$$-(i+1)b_{i+1} + 2b_{i-1} = \left(-(i+1) \frac{2i-2-2n}{(i+1)i} + 2 \right) b_{i-1} = \left(\frac{-2i+2+2n+2i}{i} \right) b_{i-1} = \frac{2+2n}{i} b_{i-1}$$

$$\frac{b_{i+1}}{b_{i-1}} = \frac{2i-2-2n}{(i+1)i}$$

Quindi $\frac{c_{i+2}}{c_i} = \frac{2n+2}{i+2} \frac{i}{2+2n} \frac{2i-2(n+1)}{(i+1)i} = \frac{2i-2(n+1)}{(i+2)(i+1)}$, cioè B_{n+1} è effettivamente un polinomio di Hermite di ordine $n+1$. Visto che $B_0 = 1$ è un polinomio di Hermite con $a_0 = 1$, $a_1 = 0$ e $a_{i+2} = \frac{2i}{(i+2)(i+1)} a_i$, la dimostrazione è terminata.

- Vale la relazione ricorsiva $H_{n+1} = 2yH_n - 2nH_{n-1}$. Riscriviamo tale relazione come $H_{n+2} - 2yH_{n+1} + 2(n+1)H_n = 0$; è sufficiente mostrare che tale espressione è equivalente a $H_n'' - 2yH_n' + 2nH_n = 0$.

Dalla formula $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$ ricaviamo $H_{n+1} = -1(-1)^n e^{y^2} \frac{d}{dy} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$ e

$$\frac{d}{dy} H_n = (-1)^n e^{y^2} \frac{d}{dy} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} + (-1)^n 2ye^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}, \text{ cioè } H_{n+1} = -H_n' + 2yH_n.$$

Quindi $H_{n+2} = -H_{n+1}' + 2yH_{n+1} = -\frac{d}{dy} (-H_n' + 2yH_n) + 2y(-H_n' + 2yH_n) = H_n'' - 2H_n - 2yH_n' - 2yH_n' + 4y^2H_n.$

Sostituiamo le espressioni trovate e ricaviamo

$$H_n'' - 2H_n - 2yH_n' - 2yH_n' + 4y^2H_n + 2yH_n' - 4y^2H_n + 2(n+1)H_n = 0$$

$$H_n'' - 2H_n - 2yH_n' + 2(n+1)H_n = 0$$

$$H_n'' - 2yH_n' + 2nH_n = 0$$

- Vale una forma di relazione di ortogonalità che sarà utile per normalizzare le funzioni d'onda:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n H_m e^{-y^2} dy = \delta_{nm} 2^n n! \sqrt{\pi}.$$

- Per prima cosa consideriamo i polinomi definiti come $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$; osserviamo che $\frac{d}{dy} e^{-y^2} = -2y e^{-y^2}$ e che $\frac{d^2}{dy^2} e^{-y^2} = (4y^2 - 2)e^{-y^2}$; se ipotizziamo che sia

$$\frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} = \left((-2)^n y^n + P_{n-2}(y) \right) e^{-y^2},$$

$$\frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} e^{-y^2} = \left[(-2)^{n+1} y^{n+1} - 2y P_{n-2}(y) + n(-2)^n y^{n-1} + P'_{n-3}(y) \right] e^{-y^2};$$

per induzione, ricaviamo che l'ennesimo polinomio di Hermite ha come termine di massimo grado $2^n y^n$

- Torniamo a trattare l'integrale $\int_{-\infty}^{\infty} H_n H_m e^{-y^2} dy$, ponendo $n \geq m$; sviluppiamo H_n secondo

la solita formula, ed abbiamo quindi $\int_{-\infty}^{\infty} H_m \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} dy$. Scriviamo poi

$$H_m = 2^m (y^m + P_{m-2}(y)/2^m), \quad \text{ed} \quad \text{integriamo per parti.}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} dy = \left[H_m \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} e^{-y^2} \right]_{-\infty}^{+\infty} - 2^m \int_{-\infty}^{\infty} m(y^{m-1} + P'_{m-3}(y)/2^m) \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} e^{-y^2} dy.$$

Il primo termine è nullo, visto che è il prodotto di un polinomio per un'esponenziale decrescente valutata a $\pm\infty$. Continuando ad integrare per parti, scartando il termine integrato, continuiamo a far decrescere di grado il polinomio (i cui termini di grado minore diventano via via nulli), e a diminuire l'ordine della derivata. Alla fine arriveremo ad avere (visto che

$n \geq m$) $2^m m! \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^{n-m}}{dy^{n-m}} e^{-y^2} dy$; se era $n = m$ ora avremo $2^m m! \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = 2^m m! \sqrt{\pi}$, altri-

menti $2^m m! \left[\frac{d^{n-m-1}}{dy^{n-m-1}} e^{-y^2} \right]_{-\infty}^{+\infty}$ che è evidentemente nullo.

- I primi polinomi di Hermite (generati dalla relazione $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$) sono

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2$$

Normalizzazione e proprietà delle soluzioni:

- Le soluzioni hanno la forma $\psi_n = N e^{-y^2/2} H_n(y)$,

dove $y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ e $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1$; si

dimostra che la costante di normalizzazione vale $N = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2}$ (visto che

$$\int |\psi_n|^2 = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y) H_n(y) dy$$

$= N^2 2^n n! \sqrt{\pi}$); qualora consideriamo le autofunzioni espresse esplicitamente come funzione di x occorre considerare che il cambio di variabili modifica anche l'integrale di normalizzazione (

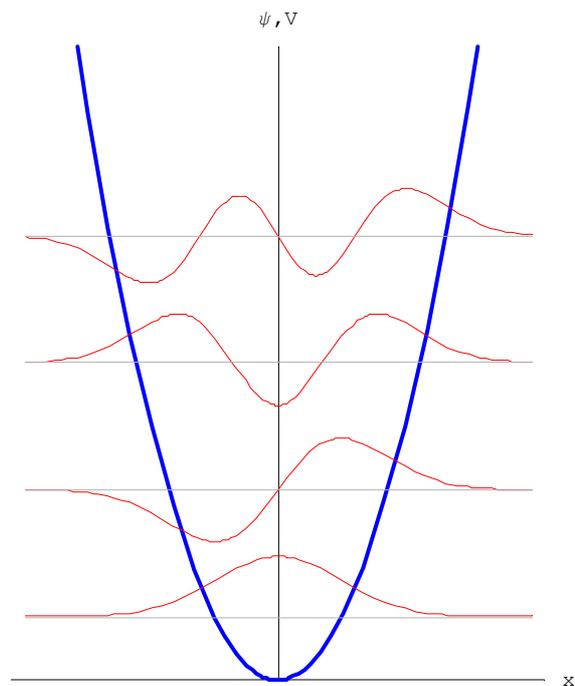
$$\int |\psi_n(x)|^2 dx = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int |\psi_n(y)|^2 dy =$$

$$N^2 2^n n! \sqrt{\frac{\pi \hbar}{m\omega}},$$

e occorre usare come fattore di normalizzazione $N = \left(2^n n! \sqrt{\frac{\pi \hbar}{m\omega}} \right)^{-1/2}$. Inoltre è

evidente che le autofunzioni hanno energie

quantizzate, con $E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$. La separazione tra due livelli adiacenti di energia è costante,



ed è uguale a $\Delta E = \hbar\omega$. Anche lo stato fondamentale, ad energia minima, non ha energia nulla. Questo fatto si può ancora vedere come una diretta conseguenza del principio di indeterminazione.

- L'autostato a più bassa energia $\psi_0(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\hbar/m\omega}\right)$. La corrispondente densità di probabilità è $|\psi_0(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi\hbar/m\omega}} \exp\left(-\frac{x^2}{\hbar/m\omega}\right)$, che è una gaussiana con $\sigma = \sqrt{\hbar/2m\omega}$, che consideriamo come incertezza sulla x . Con considerazioni di simmetria analoghe a quelle fatte per la buca di potenziale ricaviamo che $\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = 2m\langle \hat{\mathbf{K}} \rangle$. Se ora calcoliamo $\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle$ come $\int \psi_0 \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x^2} dx$ otteniamo $\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} -\hbar^2 \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{x^2}{\hbar^2/m^2\omega^2} \exp\left(-\frac{x^2}{\hbar/m\omega}\right) dx$; integrando per parti $\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = \hbar^2 \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \sqrt{\frac{\pi m\omega}{4\hbar}} = \frac{\hbar m\omega}{2}$. Quindi $\Delta p \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = \frac{\hbar}{2}$; si dice che lo stato fondamentale dell'oscillatore armonico è uno stato a minima indeterminazione, visto che il prodotto $\Delta p \Delta x$ è il minimo possibile. Un'altra osservazione che si può fare è che $\langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle / 2m = \hbar\omega/4 = 1/2 E$, cioè l'energia è in media ripartita in modo equo tra cinetica e potenziale.

Il teorema viriale

- Si può ricavare un analogo quantistico del teorema viriale, che ci permetterebbe di ricavare informazioni più generali sulla ripartizione dell'energia nell'oscillatore armonico. Partiamo considerando la derivata temporale del valore attendibile dell'operatore $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$.

- Dalla relazione sulla variazione temporale dei valori medi degli operatori si ricava $\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}] \rangle$

- Si dimostrano le seguenti relazioni:

$$[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}}] = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}} + \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{A}} = [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]\hat{\mathbf{C}} + \hat{\mathbf{B}}[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{C}}]$$

$$[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{C}}] = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{A}} = [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] + [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{C}}]$$

$$[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{p}}_x] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \left(-i\hbar \frac{\partial \cdot}{\partial x} \right) + V(\vec{\mathbf{r}}) \times \left(-i\hbar \frac{\partial \cdot}{\partial x} \right) - \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \cdot + V(\vec{\mathbf{r}}) \times \cdot \right) \right] =$$

$$i \frac{\hbar^3}{2m} \left(\frac{\partial^3 \cdot}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 \cdot}{\partial y^2 \partial x} + \frac{\partial^3 \cdot}{\partial z^2 \partial x} \right) - i\hbar V(\vec{\mathbf{r}}) \frac{\partial \cdot}{\partial x}$$

$$- \left[i \frac{\hbar^3}{2m} \left(\frac{\partial^3 \cdot}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 \cdot}{\partial x \partial y^2} + \frac{\partial^3 \cdot}{\partial x \partial z^2} \right) - i\hbar \frac{\partial V(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} \times \cdot - i\hbar V(\vec{\mathbf{r}}) \frac{\partial \cdot}{\partial x} \right] = i\hbar \frac{\partial V(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} \times \cdot$$

sfruttando l'uguaglianza delle derivate parziali miste.

$$[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{x}}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (x \times \cdot) + V(\vec{\mathbf{r}}) \times (x \times \cdot) - \left[x \times \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \cdot + V(\vec{\mathbf{r}}) \times \cdot \right) \right] =$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 (x \times \cdot)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (x \times \cdot)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (x \times \cdot)}{\partial z^2} \right) + V(\vec{\mathbf{r}}) x \times \cdot - \left[-x \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \cdot}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \cdot}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \cdot}{\partial z^2} \right) + V(\vec{\mathbf{r}}) x \times \cdot \right] =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{\partial \cdot}{\partial x} = -\frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}}_x$$

considerando che $\frac{\partial^2(x \times \cdot)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial x} \times \cdot + x \frac{\partial \cdot}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\cdot + x \frac{\partial \cdot}{\partial x} \right) = 2 \frac{\partial \cdot}{\partial x} + \frac{\partial^2 \cdot}{\partial x^2}$ e

$$\frac{\partial^2(x \times \cdot)}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \times \cdot + x \frac{\partial \cdot}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(x \frac{\partial \cdot}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 \cdot}{\partial y^2}$$

• Quindi, usando opportunamente le relazioni appena ricavate,

$$[\hat{H}, \hat{p}_x \hat{x}] = [\hat{H}, \hat{p}_x] \hat{x} + \hat{p}_x [\hat{H}, \hat{x}] = i \hbar x \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial x} \times \cdot - \frac{i \hbar}{m} \hat{p}_x^2$$

• Infine, combinando con gli analoghi risultati per $\hat{p}_y \hat{y}$ e $\hat{p}_z \hat{z}$,

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}] = i \hbar \vec{r} \cdot \nabla V(\vec{r}) \times \cdot - \frac{i \hbar}{m} (-\hbar^2) \nabla^2 \cdot$$

• $\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}] \rangle = -\langle \vec{r} \cdot \nabla V(\vec{r}) \times \cdot \rangle + 2 \langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \cdot \rangle$; Dato che $\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \cdot \rangle = \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle$ e

$$-\nabla V(\vec{r}) = \vec{F}, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \rangle = \langle \vec{r} \cdot \vec{F} \times \cdot \rangle + 2 \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle$$

• Ora consideriamo il caso di essere in un sistema vincolato, in cui $|\vec{p}| < \infty$ e $|\vec{x}| < \infty$ in ogni istante. Facciamo la media temporale $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \rangle dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \langle \vec{r} \cdot \vec{F} \times \cdot \rangle + 2 \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle dt$, da cui

$$\frac{1}{\tau} \left[\langle \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \rangle(\tau) - \langle \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \rangle(0) \right] = \langle \vec{r} \cdot \vec{F} \times \cdot \rangle + 2 \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle. \text{ Passiamo al limite per } \tau \rightarrow \infty \text{ e ricordando che}$$

il sistema è vincolato otteniamo che $2 \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = -\langle \vec{r} \cdot \vec{F} \times \cdot \rangle$, espressione che costituisce il *teorema viriale*.

• Nel caso particolare di un sistema monodimensionale con potenziale $V = ax^s$, $2 \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = -\langle x (-sax^{s-1}) \rangle$, cioè $2 \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = s \langle V \times \cdot \rangle$. Per l'oscillatore armonico questo significa che $\langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = \langle V \times \cdot \rangle$, generalizzando il risultato trovato per lo stato fondamentale.

• Per un sistema con un potenziale coulombiano $V = -\frac{a}{|\vec{r}|}$, e quindi con il corpo soggetto a una

$$\text{forza } \vec{F} = \frac{a}{|\vec{r}|^3} \vec{r}, \text{ abbiamo } 2 \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = -\left\langle \frac{a}{|\vec{r}|^3} \vec{r} \cdot \vec{r} \times \cdot \right\rangle, \text{ cioè } \langle \hat{\mathbf{K}} \rangle = \frac{1}{2} \langle V \times \cdot \rangle.$$

Il momento angolare

Gli operatori del momento angolare

• In meccanica classica il momento angolare si esprime come $\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$, in com-

ponenti $l_x = yp_z - zp_y$, $l_y = zp_x - xp_z$, $l_z = xp_y - yp_x$. Il modulo del momento angolare risulta $l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$.

• Il momento angolare in meccanica quantistica viene definito in modo analogo, ma utilizzando al posto di coordinate e momento gli operatori corrispondenti. Si ha quindi $\hat{l}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$,

$$\hat{l}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad \hat{l}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \text{ e } \hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

- Nella rappresentazione delle posizioni tali operatori si esplicitano come

$$\hat{\mathbf{l}}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \hat{\mathbf{l}}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \hat{\mathbf{l}}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Le relazioni di commutazione

- Ricaviamo le relazioni di commutazione relative agli operatori del momento angolare, a partire dalle relazioni postulate $[\hat{\mathbf{x}}_i, \hat{\mathbf{p}}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, $[\hat{\mathbf{x}}_i, \hat{\mathbf{x}}_j] = 0$, $[\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{p}}_j] = 0$. Calcoliamo ad esempio

$$[\hat{\mathbf{l}}_x, \hat{\mathbf{l}}_y] = [\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{p}}_z - \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_x - \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}}_z] = [\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_x] - [\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_x] - [\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}}_z] + [\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}}_z].$$

Per semplificare questa espressione occorre ricorrere al risultato $[\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}, \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{D}}] = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} =$

$$\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{D}} + \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} =$$

$$\hat{\mathbf{A}}[\hat{\mathbf{B}}, \hat{\mathbf{C}}]\hat{\mathbf{D}} + \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{C}}[\hat{\mathbf{B}}, \hat{\mathbf{D}}] + [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{C}}]\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{C}}[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{D}}]\hat{\mathbf{B}}. \text{ Si ricava quindi}$$

- $[\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_x] = \hat{\mathbf{y}}[\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{z}}]\hat{\mathbf{p}}_x + \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{z}}[\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{p}}_x] + [\hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}]\hat{\mathbf{p}}_x\hat{\mathbf{p}}_z + \hat{\mathbf{z}}[\hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{p}}_x]\hat{\mathbf{p}}_z = -i\hbar\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{p}}_x$
- $[\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_x] = \hat{\mathbf{z}}[\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{z}}]\hat{\mathbf{p}}_x + \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}}[\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{p}}_x] + [\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{z}}]\hat{\mathbf{p}}_x\hat{\mathbf{p}}_y + \hat{\mathbf{z}}[\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{p}}_x]\hat{\mathbf{p}}_y = 0$
- $[\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}}_z] = \hat{\mathbf{y}}[\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{x}}]\hat{\mathbf{p}}_z + \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{x}}[\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{p}}_z] + [\hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{x}}]\hat{\mathbf{p}}_z\hat{\mathbf{p}}_z + \hat{\mathbf{x}}[\hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{p}}_z]\hat{\mathbf{p}}_z = 0$
- $[\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}}_z] = \hat{\mathbf{z}}[\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{x}}]\hat{\mathbf{p}}_z + \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{x}}[\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{p}}_z] + [\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{x}}]\hat{\mathbf{p}}_z\hat{\mathbf{p}}_y + \hat{\mathbf{x}}[\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{p}}_z]\hat{\mathbf{p}}_y = i\hbar\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}}_y$
- In conclusione, $[\hat{\mathbf{l}}_x, \hat{\mathbf{l}}_y] = i\hbar(\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{p}}_y - \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{p}}_x) = i\hbar\hat{\mathbf{l}}_z$ e, in modo simile, $[\hat{\mathbf{l}}_y, \hat{\mathbf{l}}_z] = i\hbar\hat{\mathbf{l}}_x$ e $[\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_x] = i\hbar\hat{\mathbf{l}}_y$.

- Consideriamo ora il commutatore $[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{\mathbf{l}}_x] = [\hat{\mathbf{l}}_x^2, \hat{\mathbf{l}}_x] + [\hat{\mathbf{l}}_y^2, \hat{\mathbf{l}}_x] + [\hat{\mathbf{l}}_z^2, \hat{\mathbf{l}}_x]$

$$\bullet [\hat{\mathbf{l}}_x^2, \hat{\mathbf{l}}_x] = \hat{\mathbf{l}}_x^3 - \hat{\mathbf{l}}_x^3 = 0$$

$$\bullet [\hat{\mathbf{l}}_y^2, \hat{\mathbf{l}}_x] = \hat{\mathbf{l}}_y\hat{\mathbf{l}}_y\hat{\mathbf{l}}_x - \hat{\mathbf{l}}_y\hat{\mathbf{l}}_x\hat{\mathbf{l}}_y + \hat{\mathbf{l}}_y\hat{\mathbf{l}}_x\hat{\mathbf{l}}_y - \hat{\mathbf{l}}_x\hat{\mathbf{l}}_y\hat{\mathbf{l}}_y = \hat{\mathbf{l}}_y[\hat{\mathbf{l}}_y, \hat{\mathbf{l}}_x] + [\hat{\mathbf{l}}_y, \hat{\mathbf{l}}_x]\hat{\mathbf{l}}_y = -i\hbar(\hat{\mathbf{l}}_y\hat{\mathbf{l}}_z + \hat{\mathbf{l}}_z\hat{\mathbf{l}}_y)$$

$$\bullet [\hat{\mathbf{l}}_z^2, \hat{\mathbf{l}}_x] = \hat{\mathbf{l}}_z\hat{\mathbf{l}}_z\hat{\mathbf{l}}_x - \hat{\mathbf{l}}_z\hat{\mathbf{l}}_x\hat{\mathbf{l}}_z + \hat{\mathbf{l}}_z\hat{\mathbf{l}}_x\hat{\mathbf{l}}_z - \hat{\mathbf{l}}_x\hat{\mathbf{l}}_z\hat{\mathbf{l}}_z = \hat{\mathbf{l}}_z[\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_x] + [\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_x]\hat{\mathbf{l}}_z = i\hbar(\hat{\mathbf{l}}_z\hat{\mathbf{l}}_y + \hat{\mathbf{l}}_y\hat{\mathbf{l}}_z)$$

- In definitiva $[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{\mathbf{l}}_x] = 0$, $[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{\mathbf{l}}_y] = 0$, $[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{\mathbf{l}}_z] = 0$

- L'operatore momento angolare, pur presentando molte analogie con un vettore, non è un vettore a tutti gli effetti: infatti mentre $\mathbf{u} \wedge \mathbf{u} = 0$, $\hat{\mathbf{l}} \wedge \hat{\mathbf{l}} =$

$$\begin{vmatrix} \hat{l} & \hat{j} & \hat{k} \\ \hat{l}_x & \hat{l}_y & \hat{l}_z \\ \hat{l}_x & \hat{l}_y & \hat{l}_z \end{vmatrix} = \hat{l} \frac{(\hat{l}_y\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{l}_y)}{i\hbar\hat{l}_x} \dots = i\hbar\hat{\mathbf{l}}$$

Gli operatori di spostamento

- Risulta comodo definire altri operatori associati al momento angolare, un operatore di innalzamento $\hat{\mathbf{l}}_+ = \hat{\mathbf{l}}_x + i\hat{\mathbf{l}}_y$ ed un operatore di abbassamento $\hat{\mathbf{l}}_- = \hat{\mathbf{l}}_x - i\hat{\mathbf{l}}_y$.

$$\bullet \text{ Valgono le relazioni inverse } \hat{\mathbf{l}}_x = \frac{\hat{\mathbf{l}}_+ + \hat{\mathbf{l}}_-}{2} \text{ e } \hat{\mathbf{l}}_y = \frac{\hat{\mathbf{l}}_+ - \hat{\mathbf{l}}_-}{2i}$$

- Valgono le relazioni di commutazione

$$\bullet [\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_+] = [\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_x] + i[\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_y] = i\hbar\hat{\mathbf{l}}_y + \hbar\hat{\mathbf{l}}_x = \hbar\hat{\mathbf{l}}_+$$

$$\bullet [\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_-] = [\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_x] - i[\hat{\mathbf{l}}_z, \hat{\mathbf{l}}_y] = i\hbar\hat{\mathbf{l}}_y - \hbar\hat{\mathbf{l}}_x = -\hbar\hat{\mathbf{l}}_-$$

$$\bullet [\hat{\mathbf{l}}_+, \hat{\mathbf{l}}_-] = [\hat{\mathbf{l}}_x + i\hat{\mathbf{l}}_y, \hat{\mathbf{l}}_x - i\hat{\mathbf{l}}_y] = [\hat{\mathbf{l}}_x, \hat{\mathbf{l}}_x] + [i\hat{\mathbf{l}}_y, \hat{\mathbf{l}}_x] + [\hat{\mathbf{l}}_x, -i\hat{\mathbf{l}}_y] + [i\hat{\mathbf{l}}_y, -i\hat{\mathbf{l}}_y] = 0 + \hbar\hat{\mathbf{l}}_z + \hbar\hat{\mathbf{l}}_z + 0 = 2\hbar\hat{\mathbf{l}}_z$$

$$\bullet \text{ Visto che } \hat{\mathbf{l}}^2 \text{ commuta con tutte le sue componenti, } [\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{\mathbf{l}}_{\pm}] = 0$$

Ricapitolando

- Il momento angolare verifica le relazioni di commutazione
 - $[\hat{\mathbf{I}}_x, \hat{\mathbf{I}}_y] = i\hbar\hat{\mathbf{I}}_z$, $[\hat{\mathbf{I}}_y, \hat{\mathbf{I}}_z] = i\hbar\hat{\mathbf{I}}_x$, $[\hat{\mathbf{I}}_z, \hat{\mathbf{I}}_x] = i\hbar\hat{\mathbf{I}}_y$
 - $[\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{\mathbf{I}}_x] = 0$, $[\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{\mathbf{I}}_y] = 0$, $[\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{\mathbf{I}}_z] = 0$
- Qualsiasi operatore che rispetti tali relazioni viene detto momento angolare, e gode di tutte le proprietà di cui gode il momento angolare vero e proprio.

Gli autostati del momento angolare

Definizione degli autostati

- Ci occupiamo degli autostati del modulo del momento angolare $\hat{\mathbf{I}}^2$ e del valore di una delle sue componenti, convenzionalmente $\hat{\mathbf{I}}_z$. Definiamo gli autostati simultanei di questi due operatori in base a due numeri quantici l e m_l , sui quali per il momento non poniamo condizioni particolari.
- Definiamo m_l come $\hat{\mathbf{I}}_z |\lambda, m_l\rangle = m_l \hbar |\lambda, m_l\rangle$; questa definizione è giustificata dal fatto che \hbar ha le dimensioni di un momento angolare, e (data anche l'hermiticità di $\hat{\mathbf{I}}_z$) gli autovalori della componente del momento angolare devono essere multipli reali di \hbar .
- Dato che $\hat{\mathbf{I}}^2$ e $\hat{\mathbf{I}}_z$ commutano, lo stato $|\lambda, m_l\rangle$ deve essere autostato anche per $\hat{\mathbf{I}}^2$. Da considerazioni dimensionali e dal fatto che stiamo trattando il quadrato di un operatore hermitiano, deduciamo che l'autovalore associato allo stato in esame dovrà rispettare una relazione tipo $\hat{\mathbf{I}}^2 |\lambda, m_l\rangle = f(\lambda, m_l) \hbar^2 |\lambda, m_l\rangle$ con $f(\lambda, m_l) \geq 0$.
 - Dato che $\hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{I}}_z^2 = \hat{\mathbf{I}}_x^2 + \hat{\mathbf{I}}_y^2$ ha autovalori positivi (sempre per considerazioni di hermiticità) e $(\hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{I}}_z^2) |\lambda, m_l\rangle = (f(\lambda, m_l) - m_l^2) \hbar^2 |\lambda, m_l\rangle$, allora $f(\lambda, m_l) \geq m_l^2$.

Gli effetti degli operatori di spostamento

- Dalle relazioni di commutazione relative agli operatori di spostamento sappiamo che questi non commutano con $\hat{\mathbf{I}}_z$, e quindi generano un nuovo stato agendo su $|\lambda, m_l\rangle$.
 - $\hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle$ è un autostato di $\hat{\mathbf{I}}^2$ con lo stesso autovalore. Infatti $\hat{\mathbf{I}}^2 \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle = \hat{\mathbf{I}}_+ \hat{\mathbf{I}}^2 |\lambda, m_l\rangle = f(\lambda, m_l) \hbar^2 \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle$. Nel primo passaggio abbiamo applicato il fatto che i due operatori commutano.
 - Se andiamo invece a considerare $\hat{\mathbf{I}}_z \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle$ otteniamo $\hat{\mathbf{I}}_z \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_+ \hat{\mathbf{I}}_z + [\hat{\mathbf{I}}_z, \hat{\mathbf{I}}_+]) |\lambda, m_l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_+ \hat{\mathbf{I}}_z + \hbar \hat{\mathbf{I}}_+) |\lambda, m_l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_+ \hbar m_l + \hbar \hat{\mathbf{I}}_+) |\lambda, m_l\rangle = \hbar (m_l + 1) \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle$, confrontando quindi il risultato $\hat{\mathbf{I}}_z \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle = \hbar (m_l + 1) \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle$ con il fatto che $\hat{\mathbf{I}}_z |\lambda, m_l + 1\rangle = (m_l + 1) \hbar |\lambda, m_l + 1\rangle$, ricaviamo che $\hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, m_l\rangle = c_+(\lambda, m_l) \hbar |\lambda, m_l + 1\rangle$, dove $c_+(\lambda, m_l)$ è un fattore di proporzionalità adimensionale.
 - Ripetiamo lo stesso ragionamento con $\hat{\mathbf{I}}_z \hat{\mathbf{I}}_- |\lambda, m_l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{I}}_z + [\hat{\mathbf{I}}_z, \hat{\mathbf{I}}_-]) |\lambda, m_l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{I}}_z - \hbar \hat{\mathbf{I}}_-) |\lambda, m_l\rangle = \hbar (m_l - 1) \hat{\mathbf{I}}_- |\lambda, m_l\rangle$, cioè $\hat{\mathbf{I}}_- |\lambda, m_l\rangle = c_-(\lambda, m_l) \hbar |\lambda, m_l - 1\rangle$.

Gli autovalori del momento angolare

- Gli operatori di spostamento cambiano il valore di $\hat{\mathbf{I}}_z$ per incrementi unitari; tali valori sono però limitati dal fatto che deve essere $f(\lambda, m_l) \geq m_l^2$, e $\hat{\mathbf{I}}_z^2 \leq \hat{\mathbf{I}}^2$.
- Consideriamo per prima cosa $l = \max(m_l : f(\lambda, m_l) \geq m_l^2)$. Se applichiamo allo stato $|\lambda, l\rangle$ l'operatore $\hat{\mathbf{I}}_+$ non possiamo ottenere un nuovo stato, perché in tal modo violeremmo la condizione che l sia il valore massimo.
 - Si tratta quindi di risolvere l'equazione $\hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, l\rangle = \mathbf{0}$, con l come incognita. Questa equivale a $\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, l\rangle = \mathbf{0}$, che si sviluppa come $\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{I}}_+ |\lambda, l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_x - i \hat{\mathbf{I}}_y)(\hat{\mathbf{I}}_x + i \hat{\mathbf{I}}_y) |\lambda, l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_x^2 + \hat{\mathbf{I}}_y^2 + i [\hat{\mathbf{I}}_x, \hat{\mathbf{I}}_y]) |\lambda, l\rangle = (\hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{I}}_z^2 - \hbar \hat{\mathbf{I}}_z) |\lambda, l\rangle = (\hbar^2 f(\lambda, l) - l^2 \hbar^2 - \hbar^2 l) |\lambda, l\rangle$.
 - L'equazione si è quindi ridotta a $(\hbar^2 f(\lambda, l) - l^2 \hbar^2 - \hbar^2 l) |\lambda, l\rangle = \mathbf{0}$, che è verificata solo se $f(\lambda, l) = l^2 + l$; dato che $\hat{\mathbf{I}}_\pm |\lambda, m_l\rangle$ è autostato di $\hat{\mathbf{I}}^2$, con lo stesso autovalore, segue che $f(\lambda, m_l) = l^2 + l$, con $m_l = l, l-1, l-2, \dots$
- Bisogna però che sia anche verificata la condizione $\hat{\mathbf{I}}_z^2 \leq \hat{\mathbf{I}}^2$; deve cioè esistere uno stato $|\lambda, k\rangle$, con $k = \min(m_l : m_l^2 \leq l(l+1) \wedge m_l = l-n, n \in \mathbf{N})$, cioè tale che $\hat{\mathbf{I}}_- |\lambda, k\rangle = \mathbf{0}$.
 - In modo simile a quanto fatto prima ricaviamo $\hat{\mathbf{I}}_+ \hat{\mathbf{I}}_- |\lambda, k\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_x + i \hat{\mathbf{I}}_y)(\hat{\mathbf{I}}_x - i \hat{\mathbf{I}}_y) |\lambda, k\rangle = (\hat{\mathbf{I}}_x^2 + \hat{\mathbf{I}}_y^2 - i [\hat{\mathbf{I}}_x, \hat{\mathbf{I}}_y]) |\lambda, k\rangle = (\hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{I}}_z^2 + \hbar \hat{\mathbf{I}}_z) |\lambda, k\rangle = (\hbar^2 f(\lambda, k) - k^2 \hbar^2 - \hbar^2 k) |\lambda, k\rangle = \mathbf{0}$, cioè $f(\lambda, k) = k^2 - k$.
 - Dato che dobbiamo essere nello stesso set di soluzioni per il quale avevamo trovato il limite superiore, l'autostato di $\hat{\mathbf{I}}^2$ deve essere ancora $l^2 + l$, deve quindi valere l'uguaglianza $l^2 + l = k^2 - k$, che è verificata per $k = -l$ e per $k = l+1$. Delle due soluzioni solo la prima è accettabile, visto che $k = l+1$ è maggiore del valore massimo accettabile per m_l .
- Si è così visto come m_l possa variare per intervalli interi tra un minimo di $-l$ e un massimo di l ; visto che per questo insieme di valori $\hat{\mathbf{I}}^2 |\lambda, m_l\rangle = l(l+1) \hbar^2 |\lambda, m_l\rangle$, è sensato identificare questi stati come $|l, m_l\rangle$. Rimane da stabilire quali valori di l e m_l siano accettabili; il fatto di dover passare da l a $-l$ per intervalli interi implica che debba essere verificata $l-n = -l$, con $n \in \mathbf{N}$. Questa equazione implica che $l = \frac{n}{2}$, cioè che l abbia valori interi (n pari) o semiinteri (n dispari).
- Ricapitolando, partendo solo dalle caratteristiche di hermiticità degli operatori di momento angolare e dalle loro relazioni di commutazione abbiamo dimostrato che l'operatore $\hat{\mathbf{I}}^2$ ammette come autovalori $l(l+1) \hbar^2$, con $l = \frac{n}{2}$, $n \in \mathbf{N}$. Particolari problemi possono imporre condizioni aggiuntive (ad esempio che siano validi solo i valori interi). Per l'operatore $\hat{\mathbf{I}}_z$ (abbiamo arbitrariamente scelto z come asse "principale") abbiamo invece trovato autovalori $\hbar m_l$, con $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Gli elementi di matrice degli operatori di spostamento

- Sono rimasti ancora indeterminati i coefficienti $c_{\pm}(l, m_l)$, che avevamo dedotto essere introdotti dagli operatori di spostamento, tramite $\hat{\mathbf{I}}_{\pm}|l, m_l\rangle = c_{\pm}(l, m_l) \hbar |l, m_l \pm 1\rangle$. Dato che gli stati $|l, m_l\rangle$ sono ortonormali per le proprietà degli operatori hermitiani, possiamo scrivere $\langle l, m_l \pm 1 | \hat{\mathbf{I}}_{\pm} | l, m_l \rangle = c_{\pm}(l, m_l) \hbar \langle l, m_l \pm 1 | l, m_l \pm 1 \rangle = c_{\pm}(l, m_l) \hbar$: i coefficienti sono quindi gli elementi di matrice degli operatori di spostamento.
- Per calcolarli, ricaviamo per prima cosa $\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{I}}_+ |l, m_l\rangle = \left(\hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{I}}_z^2 + \hbar \hat{\mathbf{I}}_z \right) |l, m_l\rangle = \hbar^2 (l^2 + l - (m_l^2 + m_l)) |l, m_l\rangle$; applicando però la relazione $\hat{\mathbf{I}}_{\pm} |l, m_l\rangle = c_{\pm}(l, m_l) \hbar |l, m_l \pm 1\rangle$ ricaviamo anche che $\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{I}}_+ |l, m_l\rangle = c_+(l, m_l) \hbar \hat{\mathbf{I}}_- |l, m_l + 1\rangle = c_+(l, m_l) c_-(l, m_l + 1) \hbar^2 |l, m_l\rangle$. Confrontando, $(l^2 + l - (m_l^2 + m_l)) = c_+(l, m_l) c_-(l, m_l + 1)$.
- Ora dobbiamo stabilire una relazione tra gli elementi di matrice dei due operatori, in modo da poterli ricavare indipendentemente uno dall'altro. Sfruttiamo il fatto che, pur non essendo $\hat{\mathbf{I}}_+$ e $\hat{\mathbf{I}}_-$ hermitiani, $\hat{\mathbf{I}}_x$ e $\hat{\mathbf{I}}_y$ lo sono:

$$\begin{aligned} \langle l, m_l | \hat{\mathbf{I}}_- | l, m_l + 1 \rangle &= \langle l, m_l | \hat{\mathbf{I}}_x | l, m_l + 1 \rangle - i \langle l, m_l | \hat{\mathbf{I}}_y | l, m_l + 1 \rangle = \text{applicando l'hermiticità} \\ \langle l, m_l + 1 | \hat{\mathbf{I}}_x | l, m_l \rangle^* - i \langle l, m_l + 1 | \hat{\mathbf{I}}_y | l, m_l \rangle^* &= \\ \left[\langle l, m_l + 1 | \hat{\mathbf{I}}_x | l, m_l \rangle + i \langle l, m_l + 1 | \hat{\mathbf{I}}_y | l, m_l \rangle \right]^* &= \langle l, m_l + 1 | \hat{\mathbf{I}}_+ | l, m_l \rangle^* \end{aligned}$$

- Cioè, $\langle l, m_l | \hat{\mathbf{I}}_- | l, m_l + 1 \rangle = \langle l, m_l + 1 | \hat{\mathbf{I}}_+ | l, m_l \rangle^*$: $\hat{\mathbf{I}}_+$ e $\hat{\mathbf{I}}_-$ sono l'uno il coniugato hermitiano dell'altro; dato che poi $\langle l, m_l | \hat{\mathbf{I}}_- | l, m_l + 1 \rangle = c_-(l, m_l + 1) \hbar$ e $\langle l, m_l + 1 | \hat{\mathbf{I}}_+ | l, m_l \rangle^* = c_+(l, m_l)^* \hbar$, $c_-(l, m_l + 1) = c_+(l, m_l)^*$
- La relazione trovata prima diventa quindi $c_+(l, m_l) c_+(l, m_l)^* = l^2 + l - (m_l^2 + m_l) =$ e quindi, scegliendo la fase in modo tale da avere un valore reale positivo per il coefficiente, $c_+(l, m_l) = c_-(l, m_l + 1) = \sqrt{l^2 + l - (m_l^2 + m_l)}$. Abbiamo trovato gli elementi di matrice cercati.

Regole di composizione dei momenti angolari

Sistemi composti e momento angolare totale

- Quando si ha a che fare con un sistema con più di una sorgente di momento angolare, è possibile specificare lo stato del sistema in due modi diversi. Da quanto abbiamo visto prima, non è possibile specificare contemporaneamente le tre componenti di ciascun momento angolare (per via delle relazioni di commutazione); d'altra parte è possibile specificare il modulo quadro del momento angolare e la sua componente lungo un asse (di solito z).
- Un primo modo di rappresentare lo stato del sistema composto da due particelle dotate di momento angolare sarebbe quello di utilizzare il modulo quadro e la componente lungo z dei due momenti; lo stato sarebbe quindi caratterizzato dai numeri quantici j_1, j_2, m_1, m_2 , tali che (come garantito dalla teoria generale del momento angolare) si abbia $\hat{\mathbf{J}}_1^2 \Psi_{j_1, j_2, m_1, m_2} = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) \Psi_{j_1, j_2, m_1, m_2}$, $\hat{\mathbf{J}}_{1z} \Psi_{j_1, j_2, m_1, m_2} = \hbar m_1 \Psi_{j_1, j_2, m_1, m_2}$ e le analoghe per la seconda particella. In effetti questo è possibile perché gli operatori di momento angolare per la prima particella commutano con qualsiasi operatore di momento angolare della seconda particella, giustificando la possibilità di trovare autostati comuni.
- Prima di introdurre una seconda possibilità per specificare gli stati del sistema, è necessario definire l'operatore momento angolare totale $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$, e studiarne le proprietà.

- $\hat{\mathbf{j}}$ è un momento angolare in senso operatoriale, soddisfa cioè le proprietà di commutazione: ad esempio $[\hat{\mathbf{j}}_x, \hat{\mathbf{j}}_y] = [\hat{\mathbf{j}}_{1x} + \hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y} + \hat{\mathbf{j}}_{2y}] = [\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] = i\hbar\hat{\mathbf{j}}_{1z} + 0 + 0 + i\hbar\hat{\mathbf{j}}_{2z} = i\hbar\hat{\mathbf{j}}_z$
- $\hat{\mathbf{j}}^2$ commuta con i due moduli quadri $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ e $\hat{\mathbf{j}}_2^2$; infatti $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ commuta con ogni componente di $\hat{\mathbf{j}}_1$ (e certamente con ogni componente di $\hat{\mathbf{j}}_2$), e viceversa. Dato che si può esprimere $\hat{\mathbf{j}}^2$ in funzione delle componenti dei due momenti di particella singola, evidentemente $[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{\mathbf{j}}_1^2] = [\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{\mathbf{j}}_2^2] = 0$. Per la stessa ragione $\hat{\mathbf{j}}_z$ commuta con $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ e $\hat{\mathbf{j}}_2^2$.
- Non si può dire lo stesso per quanto riguarda le componenti dei due momenti con il modulo quadro del momento angolare totale: $[\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}^2] = [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_x^2] + [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_y^2] + [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_z^2] = [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, (\hat{\mathbf{j}}_{1x} + \hat{\mathbf{j}}_{2x})^2] + [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, (\hat{\mathbf{j}}_{1y} + \hat{\mathbf{j}}_{2y})^2] + 0 = [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_{1x}^2 + 2\hat{\mathbf{j}}_{1x}\hat{\mathbf{j}}_{2x}] + [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}^2 + 2\hat{\mathbf{j}}_{1y}\hat{\mathbf{j}}_{2y}] = [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_{1x}^2 + \hat{\mathbf{j}}_{1y}^2] + 2[\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_{1x}\hat{\mathbf{j}}_{2x} + \hat{\mathbf{j}}_{1y}\hat{\mathbf{j}}_{2y}] = [\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_1^2 - \hat{\mathbf{j}}_{1z}^2] + 2[\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_{1x}] \hat{\mathbf{j}}_{2x} + 2[\hat{\mathbf{j}}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] \hat{\mathbf{j}}_{2y} = 0 + 2i\hbar\hat{\mathbf{j}}_{1y}\hat{\mathbf{j}}_{2x} - 2i\hbar\hat{\mathbf{j}}_{1x}\hat{\mathbf{j}}_{2y} = 2i\hbar(\hat{\mathbf{j}}_{1y}\hat{\mathbf{j}}_{2x} - \hat{\mathbf{j}}_{1x}\hat{\mathbf{j}}_{2y})$, cioè le componenti dei momenti singoli con commutano con il modulo del momento totale. Nella dimostrazione si è fatto ampio uso delle proprietà di commutazione dei singoli momenti e del fatto che ogni componente di uno commutasse con tutte quelle dell'altro.
- A questo punto possiamo affermare che j_1, j_2, j, m_j formano un buon set di numeri quantici, in quanto individuano uno stato ψ_{j_1, j_2, j, m_j} che è autostato degli operatori $\hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{\mathbf{j}}_2^2, \hat{\mathbf{j}}^2$ e $\hat{\mathbf{j}}_z$. Non è però autostato di $\hat{\mathbf{j}}_{1z}$ e $\hat{\mathbf{j}}_{2z}$; per la proprietà di completezza sarà però possibile esprimere ψ_{j_1, j_2, j, m_j} come combinazione lineare degli stati $\psi_{j_1, j_2, m_1, m_2}$ tali che $m_1 + m_2 = m_j$:

$$\psi_{j_1, j_2, j, m_j} = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = m_j}} c_{m_1, m_2} \psi_{j_1, j_2, m_1, m_2}.$$
- Abbiamo quindi due modi per rappresentare lo stato di un sistema con due elementi dotati di momento angolare, una rappresentazione *disaccoppiata* dove specifichiamo le componenti dei singoli momenti lungo Z , ma non abbiamo una definizione univoca del modulo del momento angolare totale, ed una rappresentazione *accoppiata*, nella quale conosciamo il momento angolare totale ma non possiamo in generale definire univocamente m_1 e m_2 .
- In genere le due rappresentazioni sono equivalenti, ma può essere utile scegliere una piuttosto che l'altra a seconda del problema in esame; in effetti può capitare che $\hat{\mathbf{j}}_{1z}$ e $\hat{\mathbf{j}}_{2z}$ non commutino con l'hamiltoniano (e quindi non sia possibile trovare autostati dell'hamiltoniano che siano anche autostati dei due operatori), ma al contrario $\hat{\mathbf{j}}^2$ e $\hat{\mathbf{j}}_z$ commutino; in tal caso evidentemente è più utile usare la rappresentazione accoppiata.

Valori permessi del momento angolare totale

- Una volta scelta la rappresentazione accoppiata occorre determinare quali valori possono essere assunti da j ed m_j ; dato che $m_1 + m_2 = m_j$, il valore massimo per m_j è $j_1 + j_2$, e date le proprietà del momento angolare deve essere $\max m_j = \max j = j_1 + j_2$.
- Per determinare invece il limite inferiore procediamo come segue:
 - Il numero totale di stati indipendenti nella rappresentazione disaccoppiata è $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$

- Per ogni possibile valore di j sono possibili $(2j+1)$ valori di m_j
- Dato che passando da una rappresentazione all'altra il numero di stati indipendenti non può cambiare, deve valere $\sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$.

- Svolgendo i conti, $\sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}} (2j+1) = 2 \sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}} j + J_{\max} - J_{\min} + 1 = 2 \left(\sum_{j=1}^{J_{\max}} j - \sum_{j=1}^{J_{\min}-1} j \right) + J_{\max} - J_{\min} + 1 = J_{\max}(J_{\max}+1) - J_{\min}(J_{\min}-1) + J_{\max} - J_{\min} + 1 = J_{\max}^2 + 2J_{\max} - J_{\min}^2 + 1 = 2(j_1 + j_2) + 4j_1j_2 + 1$
- Inserendo la condizione $J_{\max} = j_1 + j_2$, $J_{\max}^2 + 2J_{\max} - J_{\min}^2 + 1 = J_{\min}^2$, da cui $J_{\min} = |j_1 - j_2|$

Le funzioni d'onda degli stati accoppiati

- Abbiamo detto che per le proprietà di completezza degli insiemi degli autostati, è possibile esprimere gli stati di una rappresentazione come combinazione lineare degli stati dell'altra,

$$\Psi_{j_1, j_2, j, m_j} = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = m_j}} c_{m_1, m_2} \Psi_{j_1, j_2, m_1, m_2}.$$

- Conoscendo le funzioni di entrambe le rappresentazioni è possibile estrarre molto semplicemente i coefficienti con un integrale di sovrapposizione:

$$\langle \Psi_{j_1, j_2, \tilde{m}_1, \tilde{m}_2} | \Psi_{j_1, j_2, j, m_j} \rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = m_j}} c_{m_1, m_2} \langle \Psi_{j_1, j_2, \tilde{m}_1, \tilde{m}_2} | \Psi_{j_1, j_2, m_1, m_2} \rangle = c_{\tilde{m}_1, \tilde{m}_2}$$

grazie alla condizione di ortogonalità degli stati.

- Il processo per calcolare gli autostati accoppiati e quindi i coefficienti di Clebsch-Gordan è piuttosto complesso; in generale si costruisce lo stato con $j = J_{\max}$ e $m_j = J_{\max}$ (che di solito coincide semplicemente con lo stato disaccoppiato con $m_1 = j_1$ e $m_2 = j_2$), dopodiché si ricavano gli altri utilizzando l'operatore di abbassamento.

Sistemi con più momenti angolari

- In presenza di più di due momenti angolari disaccoppiati è possibile procedere all'accoppiamento per passi successivi, ottenendo prima lo stato accoppiato di due dei momenti, quindi accoppiando questo stato con un altro dei momenti disaccoppiati, e così via.

Operatori di spin e matrici di Pauli

- Finora non abbiamo ancora incontrato una rappresentazione esplicita di operatori ed autostati di spin, che abbiamo genericamente chiamato stati α e β . In effetti è possibile dimostrare che

se si considerano le matrici $\hat{\mathbf{s}}_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\hat{\mathbf{s}}_x = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ e $\hat{\mathbf{s}}_y = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, queste rispettano le regole di commutazione dei momenti angolari (an esempio, $[\hat{\mathbf{s}}_z, \hat{\mathbf{s}}_x] = \frac{1}{4} \hbar^2 \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{4} \hbar^2 \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = i \hbar \hat{\mathbf{s}}_y$).

- Questo inoltre permette di dare espressioni esplicite per gli stati di spin. Ad esempio, gli autostati di $\hat{\mathbf{s}}_z$ sono i vettori $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, in quanto si ricava immediatamente che $\hat{\mathbf{s}}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha$

$$\text{e } \hat{\mathbf{s}}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta.$$

- Similmente, per $\hat{\mathbf{s}}_x$ $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ e $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$, e per $\hat{\mathbf{s}}_y$ $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \end{pmatrix}$ e $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$.

- Si può anche trovare l'operatore $\hat{\mathbf{S}}^2$, applicando semplicemente le regole per il prodotto di matrici; il risultato è $\hat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, in perfetto accordo con il fatto che stiamo considerando un sistema con $s = \frac{1}{2}$, visto che gli autovalori di $\hat{\mathbf{S}}^2$ risultano essere $\hbar^2 \frac{3}{4} = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$.

Moto circolare

Laplaciano in coordinate polari

- Si può ricavare l'espressione in coordinate polari per il laplaciano $\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ applicando le formule di derivazione per le funzioni composte. Partiamo dal considerare le espressioni della trasformazione delle coordinate, con tutte le relative derivate.

$$\cdot \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \phi = \arctan \frac{y}{x} \end{cases} \text{ e quindi } \begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{x}{r} \\ \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{y}{r} \end{cases} \text{ e } \begin{cases} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} - \frac{x^2}{\sqrt{(x^2 + y^2)^3}} = \frac{y^2}{r^3} \\ \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} - \frac{y^2}{\sqrt{(x^2 + y^2)^3}} = \frac{x^2}{r^3} \end{cases}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} \frac{x^2}{x^2 + y^2} = -\frac{y}{r^2} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{-2yr}{r^4} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{2xy}{r^4}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{x} \frac{x^2}{x^2 + y^2} = \frac{x}{r^2} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{-2xr}{r^4} \frac{\partial r}{\partial y} = -\frac{2xy}{r^4}$$

- Ora calcoliamo la derivata seconda $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ usando le regole di derivazione della funzione composta: $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}$ e quindi

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2 f}{\partial \phi \partial r} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \frac{\partial r}{\partial x} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial^2 f}{\partial r \partial \phi} \frac{\partial r}{\partial x} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

- Analogamente $\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial^2 f}{\partial \phi \partial r} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \frac{\partial r}{\partial y} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial^2 f}{\partial r \partial \phi} \frac{\partial r}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$

- Il laplaciano risulta quindi, riordinando i termini,

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \left(\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)^2 \right) + \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \left(\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right) + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \phi \partial r} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial r}{\partial y} \right) + \frac{\partial f}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial f}{\partial \phi} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right)$$

- Sostituendo le derivate trovate sopra, $\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r}$

Particella vincolata su una circonferenza

- Consideriamo una particella vincolata a muoversi su una circonferenza; la sua energia potenziale è costante e può essere considerata nulla. In questo modo l'equazione di Schrodinger indipendente dal tempo per la particella si può scrivere come $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi$, con il vincolo che

la distanza della particella da un punto fisso (diciamo l'origine del sistema di riferimento) sia costante. Esplicitando il laplaciano in coordinate polari abbiamo $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = E \psi$. Avendo supposto r costante per la particella, deve essere

$\frac{\partial \psi}{\partial r} = 0$, per cui l'equazione si riduce a $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 \phi} = E\psi$. Introducendo il momento di inerzia $I = mr^2$ per la particella, e osservando che dati i vincoli geometrici $\psi = \psi(\phi)$, l'equazione si riduce ad una analoga a quella per la particella libera, $-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 \phi} = E\psi(\phi)$, che ammette come soluzione $\psi = Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi}$, con $m_l = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2IE}$. Dato che però la funzione deve essere periodica sulla circonferenza, deve valere la condizione al contorno circolare $\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$, che si traduce nel vincolo $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Momento angolare della particella

- Abbiamo già ricavato il momento angolare nella rappresentazione delle posizioni come $\hat{\mathbf{l}}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$. È opportuno convertirlo nell'equivalente in coordinate polari: $\hat{\mathbf{l}}_z = -i\hbar \left(x \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{y}{r} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{x}{r^2} \right) - y \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{x}{r} - \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{y}{r^2} \right) \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$.
- Se ora applichiamo l'operatore ad una delle autofunzioni dell'hamiltoniano abbiamo $\hat{\mathbf{l}}_z Ae^{im_l\phi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Ae^{im_l\phi} = \hbar m_l Ae^{im_l\phi}$. Le funzioni sono autostati del momento angolare, con autovalore $\hbar m_l$. Dato che sono autostati di un operatore hermitiano, le funzioni ψ_{m_l} sono ortonormali, se si normalizzano ponendo $A = \left(\int_0^{2\pi} e^{-im_l\phi} e^{im_l\phi} d\phi \right)^{-1/2} = 1/\sqrt{2\pi}$
- La densità di probabilità è costante lungo tutta la circonferenza, rendendo in pratica infinita l'indeterminazione sulla posizione della particella. Questa è una conseguenza del principio di indeterminazione, visto che abbiamo una conoscenza esatta del momento angolare e, quindi (dato che la particella si muove su una circonferenza di raggio fissato) del momento lineare.

L'atomo di idrogeno

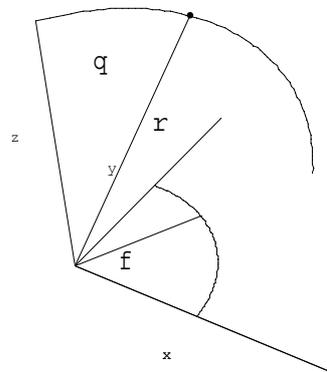
Operatori vettoriali in coordinate sferiche

- La geometria del problema relativo all'atomo di idrogeno rende molto più conveniente affrontarlo in coordinate sferiche. Le espressioni relative agli operatori vettoriali in coordinate sferiche si possono ricavare applicando le regole di derivazione delle funzioni composte, sapendo che

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

- La derivazione delle formule risultanti è molto lunga, ma i risultati sono:

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial r} \hat{\mathbf{u}}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \hat{\mathbf{u}}_\vartheta + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \phi} \hat{\mathbf{u}}_\phi$$



$$\nabla^2 f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}$$

in particolare la parte relativa a r si può scrivere anche come $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf)$, visto che $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(f + r \frac{\partial f}{\partial r} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial^2 f}{\partial r^2}$ e anche $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial f}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial^2 f}{\partial r^2}$.

La massa ridotta

- Per l'atomo di idrogeno ci troviamo a dover affrontare il problema (che ricorre anche in altre circostanze) del moto di due particelle con un potenziale che dipende esclusivamente dalla distanza reciproca. Un sistema di questo tipo sarà descritto da una funzione d'onda più complessa, che abbia come parametri le posizioni di entrambe le particelle, del tipo $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

L'hamiltoniano del sistema sarà quindi $-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$. Sarebbe però molto

più comodo poter esprimere l'energia del sistema in funzione del moto del centro di massa e della distanza relativa tra le due componenti; introduciamo quindi la posizione del centro di

massa $\vec{r}_c = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$, la distanza tra i due corpi $\vec{d} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, la massa totale $M = m_1 + m_2$ e la

massa ridotta $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$).

- Consideriamo in primo luogo la coordinata x ; le relazioni sono $x_d = x_2 - x_1$ e $x_c = \frac{m_1}{M} x_1 + \frac{m_2}{M} x_2$, le derivate prime sono $\frac{\partial x_d}{\partial x_1} = -1$, $\frac{\partial x_d}{\partial x_2} = 1$, $\frac{\partial x_c}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M}$ e $\frac{\partial x_c}{\partial x_2} = \frac{m_2}{M}$, mentre le derivate seconde sono tutte nulle.

- Possiamo ora applicare la regola di derivazione della funzione composta, e ricavare

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial x_c} \frac{\partial x_c}{\partial x_1} + \frac{\partial f}{\partial x_d} \frac{\partial x_d}{\partial x_1} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \left(\frac{\partial x_c}{\partial x_1} \right)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial x_d^2} \left(\frac{\partial x_d}{\partial x_1} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_d \partial x_c} \frac{\partial x_c}{\partial x_1} \frac{\partial x_d}{\partial x_1},$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \frac{m_1^2}{M^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_d^2} - 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_d \partial x_c} \frac{m_1}{M}. \quad \text{Analogamente} \quad \text{si} \quad \text{trova}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \frac{m_2^2}{M^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_d^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_d \partial x_c} \frac{m_2}{M};$$

inserendoli nell'espressione dell'hamiltoniano ricaviamo che la parte relativa alle x dell'operatore differenziale è

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} = \frac{m_1 + m_2}{M^2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial x_d^2}$$

- Considerando che lo stesso succede per le altre coordinate, l'hamiltoniano iniziale è equivalente a $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_c^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_d^2 + V(|\vec{d}|)$. È utile osservare che l'hamiltoniano è separabile, e che se si

considera $\psi(\vec{r}_c, \vec{d}) = \xi(\vec{r}_c) \chi(\vec{d})$ è possibile scomporre il problema in un problema per il mo-

to del centro di massa $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_c^2 \xi(\vec{r}_c) = E_c \xi(\vec{r}_c)$, uno per il moto relativo dei due corpi

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_d^2 \chi(\vec{d}) + V(|\vec{d}|) \chi(\vec{d}) = E_d \chi(\vec{d})$$

La separazione di variabili in coordinate polari

- Se osserviamo il sistema da un sistema di riferimento solidale con il centro di massa possiamo limitarci a considerare il moto relativo delle due particelle, e risolvere l'equazione di Schroe-

dingher $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(|\vec{r}|) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$; la soluzione viene semplificata lavorando in coordinate polari: abbiamo visto che il laplaciano diventa $\nabla^2 f = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 f$ dove Λ^2 agisce solo sulla parte angolare, ed è detto operatore legendriano.

- Tale hamiltoniano è separabile: se scrivo $\psi(r, \vartheta, \phi) = R(r)Y(\vartheta, \phi)$ e inserisco tale espressione nell'equazione ottengo $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR)Y - R \frac{1}{2\mu r^2} \hbar^2 \Lambda^2 Y + V(r)RY = E RY$, che si scompone in $\hbar^2 \Lambda^2 Y = \lambda Y$ e $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + \left[\frac{-\lambda}{2\mu r^2} + V(r) \right] R = E R$

La componente angolare

- Si tratta di risolvere l'equazione differenziale $\hbar^2 \Lambda^2 Y(\vartheta, \phi) = \lambda Y(\vartheta, \phi)$, con $\Lambda^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$; per prima cosa si fattorizza la funzione $Y(\vartheta, \phi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\phi)$, e sostituendo nell'equazione si può separare:

- $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = \eta^2 \Phi$: ricordando che in coordinate polari la componente verticale del momento angolare ha come operatore $\hat{\mathbf{I}}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$, e che $\hat{\mathbf{I}}_z f = m_l \hbar f$, $\hat{\mathbf{I}}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$, allora $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m_l^2 \Phi$, e $\Phi = N e^{i m_l \phi}$
- resta quindi da risolvere $\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) - \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \vartheta} + k\Theta = 0$. Le soluzioni di tale equazione sono dei polinomi detti di Legendre, in seno e coseno di ϑ . La soluzione assume quindi la forma $\Theta(\vartheta) = P_l(\cos \vartheta)$, ma è molto complessa da ricavare analiticamente. La ricaveremo invece utilizzando le proprietà del momento angolare.

Le armoniche sferiche tramite gli operatori di momento angolare

- Esprimiamo in primo luogo le componenti del momento angolare in coordinate polari:
 - Nella rappresentazione delle posizioni tali operatori si esplicitano come $\hat{\mathbf{I}}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$, $\hat{\mathbf{I}}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$, $\hat{\mathbf{I}}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$; la trasformazione è piuttosto laboriosa, ed è utile avere tutte le derivate delle trasformazioni da coordinate cartesiane a polari:

		r	ϑ	ϕ
$\begin{cases} x = r \sin \vartheta \cos \phi \\ y = r \sin \vartheta \sin \phi \\ z = r \cos \vartheta \end{cases}$	$\frac{\partial}{\partial x}$	$\cos \phi \sin \vartheta$	$\frac{1}{r} \cos \vartheta \cos \phi$	$-\frac{\sin \phi}{r \sin \vartheta}$
	$\frac{\partial}{\partial y}$	$\sin \phi \sin \vartheta$	$\frac{1}{r} \cos \vartheta \sin \phi$	$\frac{\cos \phi}{r \sin \vartheta}$
	$\frac{\partial}{\partial z}$	$\cos \vartheta$	$-\frac{1}{r} \sin \vartheta$	0

• se sostituiamo $\hat{\mathbf{I}}_x = -i\hbar r \left(\sin\vartheta \sin\phi \left(\cos\vartheta \frac{\partial \cdot}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\vartheta \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} \right) - \cos\vartheta \left(\sin\vartheta \sin\phi \frac{\partial \cdot}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\vartheta \sin\phi \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} + \frac{\cos\phi}{r \sin\vartheta} \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right) \right) = -i\hbar r \left(-(\sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta) \frac{\sin\phi}{r} \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} - \cot\vartheta \cos\phi \frac{1}{r} \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right) = i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} + \cot\vartheta \cos\phi \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right)$

• in modo simile si ricavano $\hat{\mathbf{I}}_y = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} - \cot\vartheta \sin\phi \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right)$ e $\hat{\mathbf{I}}_z = -i\hbar \frac{\partial \cdot}{\partial \phi}$

• troviamo anche gli operatori di spostamento

$$\hat{\mathbf{I}}_+ = i\hbar \left((\sin\phi - i\cos\phi) \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} + \cot\vartheta (\cos\phi - i\sin\phi) \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right) = \hbar \left((i\sin\phi + \cos\phi) \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} + i\cot\vartheta (\cos\phi + i\sin\phi) \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right) = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} + i\cot\vartheta \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right)$$

• in modo analogo $\hat{\mathbf{I}}_- = -\hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} - i\cot\vartheta \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right)$

• rimane da ricavare $\hat{\mathbf{I}}^2 = \hat{\mathbf{I}}_x^2 + \hat{\mathbf{I}}_y^2 + \hat{\mathbf{I}}_z^2$: i calcoli sono piuttosto lunghi, ma alla fine si ricava

$$\hat{\mathbf{I}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \cdot}{\partial \vartheta^2} + \cot\vartheta \frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} + \cot^2\vartheta \frac{\partial^2 \cdot}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \cdot}{\partial \phi^2} \right). \text{ È immediato osservare come questa espressione}$$

sia equivalente a $-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) = -\hbar^2 \Lambda^2$: risolvere l'equazione angolare equivale a trovare gli autostati del momento angolare.

• Dalla discussione precedente e da quanto sappiamo sul momento angolare possiamo ricavare subito gli autovalori λ , dato che $\hbar^2 \Lambda^2 Y(\vartheta, \phi) = -\hat{\mathbf{I}}^2 Y(\vartheta, \phi) = -\hbar^2 l(l+1) Y(\vartheta, \phi)$. Possiamo inoltre ricordare anche che gli autostati di $\hat{\mathbf{I}}^2$ sono pure autostati di, che sono inoltre caratterizzati da un secondo numero quantico $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Possiamo quindi trovare l'autostato con $m_l = l$, che denotiamo Y_l , ricordando l'effetto degli operatori di spostamento e che quindi deve essere $\hat{\mathbf{I}}_+ Y_l = 0$.

• impostiamo quindi un'equazione differenziale inserendo la forma esplicita in coordinate polari dell'operatore di spostamento: $\hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial \cdot}{\partial \vartheta} + i\cot\vartheta \frac{\partial \cdot}{\partial \phi} \right) Y_l(\vartheta, \phi) = 0$. Fattorizzando è

possibile separare l'equazione: $\hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \Theta + i\cot\vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \phi} \Theta \right) = 0$ quindi

$$\tan\vartheta \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} = -i \frac{\partial \Theta}{\partial \phi} \frac{1}{\Theta}, \text{ che si divide nelle due equazioni } \tan\vartheta \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} = c \text{ e } -i \frac{\partial \Theta}{\partial \phi} \frac{1}{\Theta} = c.$$

$$-i \frac{\partial \Theta}{\partial \phi} \frac{1}{\Theta} = c \text{ ha evidentemente soluzione } \Theta = N e^{ic\phi}$$

$$\frac{1}{\Theta} d\Theta = c \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} d\vartheta \text{ si integra come } \ln\Theta = c \ln(\sin\vartheta) + A, \text{ che si può riscrivere}$$

$$\Theta = N \sin^c \vartheta$$

• La soluzione ha quindi la forma $Y_l = N \sin^c \vartheta e^{ic\phi}$; dato che deve valere $\hat{\mathbf{I}}_z Y_l = l \hbar Y_l$, possiamo ricavare $\hat{\mathbf{I}}_z Y_l = -i\hbar N \sin^c \vartheta \frac{\partial e^{ic\phi}}{\partial \phi} = \hbar N \sin^c \vartheta c e^{ic\phi} = \hbar c Y_l$. Dal confronto si ottiene

$c = l$ e quindi $Y_l = N \sin^l \vartheta e^{i l \phi}$. Tutte le altre autofunzioni si possono ottenere facendo agire l'operatore di abbassamento su questa prima funzione.

La componente radiale in un campo coulombiano:

- Rimane a questo punto da risolvere la parte dell'equazione di Schroedinger relativa al moto radiale dell'elettrone, cioè $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + \left[\frac{-\lambda}{2\mu r^2} + V(r) \right] R = E R$; in particolare, inserendo il risultato dell'equazione angolare e considerando un potenziale coulombiano $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ per

un atomo idrogenoide abbiamo $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = E R$. Si può semplificare la soluzione cercando con la sostituzione $\Gamma = rR$, che permette di ottenere l'equazione differenziale $\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right) \Gamma = -E \Gamma$

- Per semplificare l'algebra della soluzione riscriviamo l'equazione come $\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} + \left(\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \Gamma = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \Gamma$; effettuando le sostituzioni $a = \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}$, $b = l(l+1)$ e $\lambda^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$, possiamo scrivere $\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} + \left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} \right) \Gamma = \lambda^2 \Gamma$.

- Si studia il comportamento asintotico: per $r \rightarrow \infty$ i termini con r a denominatore diventano trascurabili, e l'equazione si riduce a $\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} = \lambda^2 \Gamma$, che ammette chiaramente soluzioni $\Gamma \approx N e^{\pm \lambda r}$. È accettabile solo la soluzione decrescente.
- Studiando invece per $r \rightarrow 0$ predomina il termine con r^2 , rimane; tentando come soluzione $\Gamma = r^\gamma$ troviamo $\gamma(\gamma-1)r^{\gamma-2} - b r^{\gamma-2} = 0$. Tenendo conto che $b = l(l+1)$, si ha $\gamma(\gamma-1) = l(l+1)$, che ha come soluzioni $\gamma = -l$ e $\gamma = l+1$. Dato che $l \geq 0$, e che la funzione deve essere finita nell'origine, l'unica soluzione accettabile è la seconda.
- Ipotizziamo che la soluzione completa sia il prodotto delle soluzioni asintotiche per un polinomio $\Gamma = N r^{l+1} P(r) e^{-\lambda r}$.
- Sostituendo nell'equazione si ottiene $rP''(r) + 2(l+1-\lambda r)P'(r) + (a-2\lambda(l+1))P(r) = 0$.

Considerando $P(r) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i r^i$ si hanno

$$P'(r) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+1) c_{i+1} r^i$$

$$rP'(r) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+1) c_{i+1} r^{i+1} = \sum_{i=1}^{\infty} i c_i r^i = \sum_{i=0}^{\infty} i c_i r^i \text{ visto che tanto il termine con } i=0 \text{ è nullo}$$

$$rP''(r) = r \sum_{i=0}^{\infty} (i+2)(i+1) c_{i+2} r^i = \sum_{i=0}^{\infty} (i+2)(i+1) c_{i+2} r^{i+1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+1) i c_{i+1} r^i = \sum_{i=0}^{\infty} (i+1) i c_{i+1} r^i$$

- Sostituendo nell'espressione precedente e raccogliendo tutti i termini in una sola sommatoria si ricava $\sum_{i=0}^{\infty} [(i+1) i c_{i+1} + 2(l+1)(i+1) c_{i+1} - 2\lambda i c_i + (a-2\lambda(l+1)) c_i] r^i$ dato che i vari termini della serie di potenze sono linearmente indipendenti, l'unico modo di avere una somma identicamente nulla è che i coefficienti siano tutti nulli: imponendo

$(i+1)c_{i+1} + 2(l+1)(i+1)c_{i+1} - 2\lambda ic_i + (a - 2\lambda(l+1))c_i = 0$ si ricava una relazione di ricorrenza tra i coefficienti, $c_{i+1} = c_i \frac{2\lambda(i+l+1) - a}{(2l+2+i)(i+1)}$.

- Se studiamo però il comportamento asintotico della serie, troviamo che $\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{c_{i+1}}{c_i} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{2\lambda(i+l+1) - a}{(2l+2+i)(i+1)} \sim 2\lambda \frac{1}{i}$, cioè la serie ha un andamento asintotico simile ad $e^{2\lambda r}$, con il risultato che $\Gamma \sim Nr^{l+1} e^{2\lambda r} e^{-\lambda r}$ non sarebbe integrabile a quadrato. È quindi necessario richiedere che i coefficienti si annullino per $i > \tilde{i}$, il che equivale a richiedere che $\frac{2\lambda(\tilde{i}+l+1) - a}{(2l+2+\tilde{i})(\tilde{i}+1)} = 0$.

- Se ne ricava una condizione su λ , dato che deve essere $\lambda = \frac{a}{2(\tilde{i}+l+1)}$. Introducendo il

numero quantico principale $n = \tilde{i} + l + 1$, $\lambda = \frac{a}{2n}$; ricordando le espressioni $a = \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}$ e

$\lambda^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$ si ottiene una condizione di quantizzazione per l'energia:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2n} \right)^2 = -\frac{\mu Z^2 e^4}{\hbar^2 32\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}. \text{ Ricordando che il raggio di Bohr è}$$

$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.529 \text{ \AA}$ ed approssimando la massa ridotta con quella dell'elettrone si

può semplificare l'espressione in $E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2n} \right)^2 = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}$

- Inoltre, dato che $l = n - \tilde{i} - 1$, i valori ammissibili per l sono $l = 0, 1, \dots, n - 1$

- Dato che $R = \frac{\Gamma}{r}$, concludiamo che le funzioni d'onda radiali sono $R_{n,l} = Nr^l P_{n,l}(r) e^{-\frac{a}{2n}r}$, dove $P_{n,l}(r)$ è il polinomio definito dalla relazione ricorsiva sui coefficienti $c_{i+1} = c_i \frac{a}{n} \frac{(i+l+1) - n}{(2l+2+i)(i+1)}$. Se è possibile approssimare $\mu \approx m_e$ allora si può più considerare $R_{n,l} = Nr^l P_{n,l}(r) e^{-\frac{Z}{a_0}r}$

L'atomo idrogenoide: conclusione

- Mettendo insieme i risultati dei paragrafi precedenti possiamo ora esprimere gli autostati di un atomo idrogenoide di carica nucleare Z ; le soluzioni sono identificate da tre numeri quantici, n, l, m_l . La forma delle autofunzioni è $\psi_{n,l,m_l} = NY_{l,m_l}(\vartheta, \phi) R_{n,l}(r)$, con le armoniche sferiche e la funzione radiale definite nei rispettivi paragrafi. Ciascuna funzione è autostato, oltre che dell'hamiltoniano, del momento angolare e della sua componente lungo Z . Rispettivamente gli autovalori sono $E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}$, $l^2 = \hbar^2 l(l+1)$ e $l_z = \hbar m_l$.

Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo

Generalità

- Spesso può essere molto complicato risolvere per via analitica l'equazione di Schroedinger per un sistema cui è associata un hamiltoniano \hat{H} . Molto spesso, però, è possibile ottenere solu-

zioni approssimate, qualora l'hamiltoniano possa essere scomposto come $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \hat{\mathbf{H}}^{(1)}$, dove $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$ è un hamiltoniano cui corrisponde una equazione di Scroedinger della quale sia nota la soluzione analitica, e $\hat{\mathbf{H}}^{(1)}$ sia un termine perturbativo, il cui contributo sia molto minore di quello di $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$, in un senso che si chiarirà in seguito. In tal caso si esprime la soluzione di prova come combinazione lineare degli autostati di $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$, e si determinano i coefficienti della combinazione lineare che ottimizzino la corrispondenza con le soluzioni vere.

Perturbazione a carico del potenziale $\hat{\mathbf{H}}$

- Un caso particolare riguarda una perturbazione a carico del potenziale, con $\hat{\mathbf{H}} = -\hbar^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) + v(\mathbf{x})$, dove sia nota la soluzione per $\hat{\mathbf{H}}^{(0)} = -\hbar^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$.
- Consideriamo l'insieme delle soluzioni al problema semplificato, $\{\psi_i^{(0)}\}$. Tale insieme costituisce una base ortonormale completa, e quindi è possibile esprimere una qualsiasi soluzione del problema completo come combinazione lineare di queste soluzioni base: $\psi_k = \sum_i c_{ki} \psi_i^{(0)}$.
- Le funzioni ψ_k sono soluzioni del problema indipendente dal tempo $-\hbar^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \psi_k + V(\mathbf{x}) \psi_k + v(\mathbf{x}) \psi_k = E_k \psi_k$, mentre le funzioni base verificano l'equazione $-\hbar^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \psi_i^{(0)} + V(\mathbf{x}) \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}$. Se sostituiamo l'espressione di ψ_k come combinazione lineare di $\{\psi_i^{(0)}\}$ otteniamo quanto segue:

$$\cdot \sum_i c_{ki} \left[-\hbar^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \psi_i^{(0)} + V(\mathbf{x}) \psi_i^{(0)} \right] + \sum_i c_{ki} v(\mathbf{x}) \psi_i^{(0)} = \sum_i c_{ki} E_k \psi_i^{(0)}$$

$$\cdot \sum_i c_{ki} (E_k - E_i^{(0)}) \psi_i^{(0)} = \sum_i c_{ki} v(\mathbf{x}) \psi_i^{(0)}$$

- moltiplicando per una particolare funzione imperturbata $\psi_m^{(0)*}$ ed integrando sul dominio ricaviamo $\sum_i c_{ki} (E_k - E_i^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \sum_i c_{ki} \langle \psi_m^{(0)} | v(\mathbf{x}) \psi_i^{(0)} \rangle$, che per la condizione di ortogonalità si riduce a $c_{km} (E_k - E_m^{(0)}) = \sum_i c_{ki} \langle \psi_m^{(0)} | v(\mathbf{x}) \psi_i^{(0)} \rangle = \sum_i c_{ki} v_{mi}$ definendo

$v_{mi} = \langle \psi_m^{(0)} | v(\mathbf{x}) \psi_i^{(0)} \rangle$. L'equazione ricavata è esatta ma non molto utile, dato che esprime uno dei coefficienti della combinazione lineare in funzione di tutti gli altri e dell'energia dello stato perturbato, che è pure un'incognita.

- A questo punto entrano in gioco le approssimazioni. Per prima cosa si assume che gli stati del sistema siano perturbati poco dal potenziale $v(\mathbf{x})$. In ragione di questa ipotesi possiamo considerare che i coefficienti siano $c_{ij} \begin{cases} \approx 1 & i = j \\ \ll 1 & i \neq j \end{cases}$, e considerare le conseguenze sulla espressione

ricavata sopra:

$$\cdot c_{km} (E_k - E_m^{(0)}) \approx c_{kk} v_{mk} \text{ e quindi, considerando che } c_{kk} \approx 1$$

- $c_{km} \approx \frac{v_{mk}}{E_k - E_m^{(0)}}$ e in particolare, sempre visto che $c_{kk} \approx 1$, $E_k - E_k^{(0)} \approx v_{kk}$, cosa sensata dal momento che afferma che la perturbazione sulle energie degli stati è dell'ordine di grandezza del valore di attesa del potenziale perturbante.

- Ora questo ci permette di avere $E_k \approx v_{kk} + E_k^{(0)}$, per cui $c_{km} \approx \frac{v_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)} + v_{kk}} =$ raccogliendo

$$\frac{v_{mk}}{(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) \left(1 + \frac{v_{kk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \right)} = \frac{v_{mk}}{(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})} \left(1 + \frac{v_{kk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \right)^{-1},$$

che può essere ulteriormente

semplificata nell'approssimazione di avere $v(\mathbf{x}) \ll E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \quad \forall k \neq m$, ricavando

$$c_{km} \approx \frac{v_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

- In definitiva, abbiamo un modo molto semplice per stimare la perturbazione sugli autostati di un sistema indotta da una perturbazione sul potenziale trascurabile rispetto al potenziale base. È infatti sufficiente calcolare tutti gli elementi di matrice $v_{mi} = \langle \psi_m^{(0)} | v(\mathbf{x}) | \psi_i^{(0)} \rangle$ del potenziale perturbante con gli stati del sistema non perturbato, e si possono quindi ottenere, in prima approssimazione:

- Le perturbazioni delle energie rispetto agli stati del sistema non perturbato $E_k - E_k^{(0)} \approx v_{kk}$
- Le funzioni d'onda perturbate come combinazione lineare $\psi_k = \sum_i c_{ki} \psi_i^{(0)}$, con i coefficienti

$$\text{dati da } c_{km} \approx \frac{v_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Perturbazione di un sistema a due livelli

- Consideriamo un sistema limitato a due livelli, per il quale siano noti gli autostati di $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$, che soddisfano quindi $\hat{\mathbf{H}}^{(0)} \psi_1^{(0)} = E_1^{(0)} \psi_1^{(0)}$ e $\hat{\mathbf{H}}^{(0)} \psi_2^{(0)} = E_2^{(0)} \psi_2^{(0)}$. Se consideriamo come funzione di prova per l'hamiltoniano completo $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \hat{\mathbf{H}}^{(1)}$ una combinazione lineare dei due stati non perturbati $\psi = a_1 \psi_1^{(0)} + a_2 \psi_2^{(0)}$, e sostituiamo nell'equazione di Schroedinger per l'hamiltoniano completo otteniamo $a_1 \hat{\mathbf{H}} \psi_1^{(0)} + a_2 \hat{\mathbf{H}} \psi_2^{(0)} = E (a_1 \psi_1^{(0)} + a_2 \psi_2^{(0)})$ moltiplicando rispettivamente per $\psi_1^{(0)*}$ e $\psi_2^{(0)*}$ ed integrando su tutto il dominio otteniamo (sfruttando l'ortonormalità degli stati) due equazioni:

- $a_1 \langle \psi_1^{(0)} | \hat{\mathbf{H}} \psi_1^{(0)} \rangle + a_2 \langle \psi_1^{(0)} | \hat{\mathbf{H}} \psi_2^{(0)} \rangle = E a_1$
- $a_1 \langle \psi_2^{(0)} | \hat{\mathbf{H}} \psi_1^{(0)} \rangle + a_2 \langle \psi_2^{(0)} | \hat{\mathbf{H}} \psi_2^{(0)} \rangle = E a_2$

- Definiamo come al solito gli elementi di matrice $H_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{\mathbf{H}} \psi_j^{(0)} \rangle$; diventa ora evidente come la soluzione delle due equazioni corrisponda in effetti alla soluzione di un sistema lineare della forma
$$\begin{cases} a_1 (H_{11} - E) + a_2 H_{12} = 0 \\ a_1 H_{21} + a_2 (H_{22} - E) = 0 \end{cases}$$
, con una condizione aggiuntiva sui coefficienti imposta dalla normalizzazione di ψ . Perché un sistema di questo tipo ammetta soluzioni non banali occorre che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo

- $\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & H_{12} \\ H_{21} & (H_{22} - E) \end{vmatrix} = 0$, condizione soddisfatta (il determinante dà un'espressione quadratica in E) per $E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21}} \right]$.

- Nel caso abbastanza comune che gli elementi diagonali della perturbazione siano nulli ($H_{kk}^{(1)} = 0$), tale espressione si semplifica, $E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4\varepsilon^2} \right]$, con

$\varepsilon^2 = H_{12}^{(1)}H_{21}^{(1)} = \left|H_{12}^{(1)}\right|^2$ considerando l'hermiticit  dell'operatore. I passaggi intermedi per ottenere questo risultato vertono sulle seguenti considerazioni: $H_{ik} = H_{ik}^{(0)} + H_{ik}^{(1)}$,

$$H_{ik}^{(0)} = \begin{cases} E_k & i = k \\ 0 & i \neq k \end{cases}, \text{ visto che } \langle \psi_i^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}^{(0)} \psi_k^{(0)} \rangle = E_k \langle \psi_i^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k \delta_{ik}.$$

- Questa espressione si presta a varie considerazioni fisiche; in primo luogo, se $\varepsilon^2 = 0$, $E_+ = E_1$ e $E_- = E_2$; in secondo luogo, espandendo in serie si ricava $E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[E_1 + E_2 \pm (E_1 + E_2) \sqrt{1 + \frac{4\varepsilon^2}{\Delta E^2}} \right] = \frac{1}{2} \left[E_1 + E_2 \pm (E_1 + E_2) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{4\varepsilon^2}{\Delta E^2} + \dots \right) \right]$, e quindi $E_+ \approx E_1 - \frac{\varepsilon^2}{\Delta E}$ e $E_- \approx E_2 + \frac{\varepsilon^2}{\Delta E}$

Sistemi a pi  livelli

- Nel caso di un sistema che possa accedere a pi  di due livelli la trattazione   un po' pi  complessa. In primo luogo, si scompone l'hamiltoniano in un termine principale ed una serie di perturbazioni successive $\hat{\mathbf{H}} = \lambda^0 \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \lambda^1 \hat{\mathbf{H}}^{(1)} + \lambda^2 \hat{\mathbf{H}}^{(2)} + \dots$; il coefficiente λ serve unicamente a tener traccia dell'ordine dell'approssimazione, e si porr  uguale a $\mathbf{1}$ alla fine del procedimento.
- In modo analogo, esprimiamo la funzione d'onda e l'energia perturbate come una somma di termini di approssimazione successiva, $\psi_k = \lambda^0 \psi_k^{(0)} + \lambda^1 \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots$ ed $E_k = \lambda^0 E_k^{(0)} + \lambda^1 E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots$

- Inseriamo ora tali espressioni in un'equazione della forma $\hat{\mathbf{H}}\psi_k = E_k\psi_k$, e raccogliamo i termini con lo stesso esponente per λ . Otterremo un'espressione della forma

$$\lambda^0 \left[\hat{\mathbf{H}}^{(0)}\psi_k^{(0)} - E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} \right] + \lambda^1 \left[\left(\hat{\mathbf{H}}^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} + \left(\hat{\mathbf{H}}^{(1)} - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} \right] + \dots = 0$$

$$\text{in forma pi  involuta ma pi  sintetica } \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \sum_{\substack{p,q \\ p+q=n}} \left(\hat{\mathbf{H}}^{(p)} - E_k^{(p)} \right) \psi_k^{(q)} = 0$$

- Ciascun termine della sommatoria esterna deve essere posto uguale a zero, a dare cos  in set di equazioni:

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{H}}^{(0)}\psi_k^{(0)} - E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} = 0 \\ \left(\hat{\mathbf{H}}^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} + \left(\hat{\mathbf{H}}^{(1)} - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} = 0 \\ \vdots \end{cases}$$

- Ipotizziamo ora di conoscere le soluzioni dell'hamiltoniano principale, $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$; possiamo quindi esprimere le correzioni di primo ordine alle funzioni d'onda come combinazioni lineari delle funzioni di ordine zero: $\psi_k^{(1)} = \sum_j c_{kj} \psi_j^{(0)}$

- Se inseriamo questa espressione nella seconda equazione del sistema otteniamo $\sum_j c_{kj} \left(\hat{\mathbf{H}}^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \psi_j^{(0)} + \left(\hat{\mathbf{H}}^{(1)} - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} = 0$, che considerando che $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}\psi_j^{(0)} = E_j^{(0)}\psi_j^{(0)}$ equivale a $\sum_j c_{kj} \left(E_j^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \psi_j^{(0)} = E_k^{(1)}\psi_k^{(0)} - \hat{\mathbf{H}}^{(1)}\psi_k^{(0)}$

- Moltiplicando entrambi i membri per $\psi_k^{(0)*}$ ed integrando sul dominio ricaviamo $\sum_j c_{kj} \left(E_j^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \delta_{kj} = E_k^{(1)} - \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_k^{(0)} \rangle$; il primo membro   sempre zero, perch  anche quando $k = j$ e quindi il delta di Kroenecker   diverso da zero, il termine $\left(E_j^{(0)} - E_k^{(0)} \right)$ si annulla.

- Abbiamo quindi ottenuto l'espressione $E_k^{(1)} - \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_k^{(0)} \rangle = 0$, che possiamo riscrivere, con l'usuale notazione per gli elementi di matrice, $E_k^{(1)} = H_{kk}^{(1)}$, che ci dà la correzione al primo ordine dell'energia per lo stato ψ_k .
- Il metodo per ricavare la correzione al primo ordine per gli autostati è molto simile: partiamo dalla stessa espressione di $\psi_k^{(1)} = \sum_j c_{kj} \psi_j^{(0)}$ e $\sum_j c_{kj} (E_j^{(0)} - E_k^{(0)}) \psi_j^{(0)} = E_k^{(1)} \psi_k^{(0)} - \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_k^{(0)}$, ma questa volta moltiplichiamo per un generico $\psi_m^{(0)*}$; quando integriamo sul dominio otteniamo quindi
$$\sum_j c_{kj} (E_j^{(0)} - E_k^{(0)}) \delta_{mj} = E_k^{(1)} \delta_{mk} - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_k^{(0)} \rangle.$$
 Per $m \neq k$ otteniamo
$$c_{km} (E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) = - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_k^{(0)} \rangle, \text{ da cui } c_{km} = \frac{H_{mk}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Correzioni di ordine maggiore

- La tecnica per ottenere la correzione di secondo ordine dell'energia è del tutto analoga a quella appena descritta: descriviamo la correzione della funzione d'onda come combinazione lineare delle autofunzioni dell'hamiltoniano di partenza, $\psi_k^{(2)} = \sum_j b_{kj} \psi_j^{(0)}$; inseriamo ora tale termine nella terza delle equazioni ricavabili per il sistema, $(\hat{\mathbf{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) \psi_k^{(2)} + (\hat{\mathbf{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_k^{(1)} + (\hat{\mathbf{H}}^{(2)} - E_k^{(2)}) \psi_k^{(0)} = 0$.
- Si ottiene l'espressione
$$\sum_j b_{kj} (\hat{\mathbf{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) \psi_j^{(0)} + \sum_j c_{kj} (\hat{\mathbf{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_j^{(0)} + (\hat{\mathbf{H}}^{(2)} - E_k^{(2)}) \psi_k^{(0)} = 0$$
- Moltiplico per $\psi_k^{(0)*}$ in modo analogo a quanto fatto per la correzione al primo ordine, e integro sul dominio. Si ricava quindi, con considerazioni sull'ortonormalità degli stati analoghe a quelle fatte in precedenza $\sum_j c_{kj} H_{kj}^{(1)} + H_{kk}^{(2)} - E_k^{(2)} = 0$, da cui otteniamo la correzione al secondo ordine
$$E_k^{(2)} = H_{kk}^{(2)} + \sum_{j \neq k} c_{kj} H_{kj}^{(1)} = H_{kk}^{(2)} + \sum_{j \neq k} \frac{H_{jk}^{(1)} H_{kj}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Il principio variazionale

Teorema variazionale e energia di stato fondamentale

- Il principio variazionale fornisce un metodo per ricavare abbastanza semplicemente l'energia di stato fondamentale per un sistema del quale non si conoscano le soluzioni analitiche. Il metodo si basa su un teorema che afferma che, dato un sistema di hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}$, con energia di stato fondamentale E_0 , per qualsiasi funzione ξ a quadrato integrabile il valore di attesa dell'hamiltoniano è minore di E_0 , $E_\xi = \frac{\langle \xi | \hat{\mathbf{H}} \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} \leq E_0$.

$$E_\xi = \frac{\langle \xi | \hat{\mathbf{H}} \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} \leq E_0.$$

- La dimostrazione si basa sul fatto che (pur senza conoscere gli autostati $\{\psi_k\}$), possiamo affermare che questi costituiscono una base ortonormale completa, e che quindi possiamo esprimere come combinazione lineare $\xi = \sum_n c_n \psi_n$.

- Se ora inseriamo tale espressione nella formula per l'energia media associata alla funzione di prova ξ otteniamo
$$E_\xi = \frac{\sum_n c_n^2 \langle \psi_n | \hat{\mathbf{H}} \psi_n \rangle}{\sum_n c_n^2} = \frac{\sum_n c_n^2 E_n}{\sum_n c_n^2}.$$

- Dato che per definizione $E_0 \leq E_n$, $E_\xi = \frac{\sum_n c_n^2 E_n}{\sum_n c_n^2} \geq \frac{\sum_n c_n^2 E_0}{\sum_n c_n^2} = E_0$ come volevasi dimostrare.

Rapporto di Rayleigh e metodo variazionale

- Un primo metodo per sfruttare questa proprietà consiste nell'utilizzare una funzione di prova dipendente da una serie di parametri \mathbf{v} , $\phi = \phi(\mathbf{x}, \mathbf{v})$; definiamo quindi rapporto di Rayleigh

$$\varepsilon = \frac{\langle \phi | \hat{\mathbf{H}} \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \varepsilon(\mathbf{v}).$$

Dato che il teorema variazionale ci assicura che $\varepsilon \geq E_0$, la migliore stima

per l'energia di stato fondamentale sarà $\inf_{\mathbf{v} \in \mathbf{D}_v} \varepsilon(\mathbf{v})$; di solito le funzioni di prova hanno dipendenza continua dai parametri, in modo tale che $\inf_{\mathbf{v} \in \mathbf{D}_v} \varepsilon(\mathbf{v}) = \min_{\mathbf{v} \in \mathbf{D}_v} \varepsilon(\mathbf{v})$, e che quindi possiamo cercare il minimo assoluto tra i minimi relativi ottenuti dalla condizione $\nabla \varepsilon = \mathbf{0}$ (che in effetti

$$\text{si traduce nel sistema } \begin{cases} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_n} = 0 \end{cases}.$$

- L'energia ottenuta in questo modo può essere più o meno vicina all'energia di stato fondamentale, a seconda di quanto buona fosse la nostra scelta della funzione di prova e di quanti gradi di libertà le avessimo fornito.

Metodo di Rayleigh-Ritz

- È un caso particolare del metodo precedente; come funzione di prova si sceglie una combinazione lineare dei membri di una base completa, magari proveniente da una versione semplificata del problema. I parametri variabili sono i coefficienti della combinazione lineare.

- Abbiamo quindi definito $\phi = \sum_k c_k \psi_k$; stabilendo inoltre l'usuale notazione per gli elementi

di matrice $\langle \psi_j | \hat{\mathbf{H}} \psi_k \rangle = H_{jk}$ e gli integrali di sovrapposizione $\langle \psi_j | \psi_k \rangle = S_{jk}$, il rapporto di

$$\text{Rayleigh diventa } \varepsilon = \frac{\langle \sum_j c_j \psi_j | \hat{\mathbf{H}} \sum_k c_k \psi_k \rangle}{\langle \sum_j c_j \psi_j | \sum_k c_k \psi_k \rangle} = \frac{\sum_{k,j} c_j c_k \langle \psi_j | \hat{\mathbf{H}} \psi_k \rangle}{\sum_{k,j} c_j c_k \langle \psi_j | \psi_k \rangle} = \frac{\sum_{k,j} c_j c_k H_{jk}}{\sum_{k,j} c_j c_k S_{jk}}.$$

- La derivata rispetto al coefficiente m -esimo diventa

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_m} &= \frac{\sum_k c_k H_{mk} + \sum_j c_j H_{jm} - \sum_{k,j} c_j c_k H_{jk} \left(\sum_k c_k S_{mk} + \sum_j c_j S_{jm} \right)}{\left(\sum_{k,j} c_j c_k S_{jk} \right)^2} = \\ &= \frac{1}{\sum_{k,j} c_j c_k S_{jk}} \left[\sum_k c_k H_{mk} + \sum_j c_j H_{jm} - \varepsilon \left(\sum_k c_k S_{mk} + \sum_j c_j S_{jm} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{\sum_{k,j} c_j c_k S_{jk}} \left[\sum_k c_k (H_{mk} - \varepsilon S_{mk}) + \sum_j c_j (H_{jm} - \varepsilon S_{jm}) \right] \end{aligned}$$

- Occorre che tali espressioni si annullino; dato che $S_{ab} = S_{ba}$ e $H_{ab} = H_{ba}$ essendo l'operatore hermitiano, basta che sia nulla l'espressione $\sum_k c_k (H_{mk} - \varepsilon S_{mk})$.

- Ripetendo per tutte le derivate si arriva ad un sistema lineare della forma

$$\begin{cases} \sum_k c_k (H_{1k} - \varepsilon S_{1k}) = 0 \\ \vdots \\ \sum_k c_k (H_{mk} - \varepsilon S_{mk}) = 0 \\ \vdots \end{cases}$$

- Dato che è implicita una condizione aggiuntiva sui coefficienti, derivante dalla normalizzazione della funzione d'onda risultante dalla combinazione lineare, il sistema è sovradeterminato, e le soluzioni non banali si avranno quindi solo quando il determinante della matrice dei coefficienti $\det(\{H_{ik} - \varepsilon S_{ik}\}) = 0$.
- Tale equazione secolare determinerà un numero di soluzioni (eventualmente coincidenti) pari alla dimensionalità della base; la minore di tali soluzioni sarà la nostra miglior stima (per lo meno un limite superiore) dell'energia di stato fondamentale per il sistema.

Perturbazioni dipendenti dal tempo

Generalità

- La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo si occupa di definire il comportamento di sistemi sottoposti a perturbazioni variabili nel tempo. Questo argomento è tanto più importante per il fatto che i casi in cui l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo ammette soluzioni analitiche sono molto pochi. Diventa quindi cruciale avere la possibilità di studiare in modo approssimato il comportamento di un sistema a potenziale costante sottoposto ad una perturbazione dipendente dal tempo.

Il sistema a due livelli

- Come per il caso indipendente dal tempo, studiamo in primo luogo un sistema in grado di assumere solo due stati, descritto da un'hamiltoniano della forma $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t)$. Siano ψ_a e ψ_b gli autostati dell'hamiltoniano non perturbato, tali da soddisfare le equazioni indipendenti dal tempo $\hat{H}^{(0)}\psi_a = E_a\psi_a$ e $\hat{H}^{(0)}\psi_b = E_b\psi_b$, e siano gli stati normalizzati ad 1.
- In virtù della completezza del set di base, ogni stato del sistema può essere espresso come combinazione lineare, $\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b$; dato che $\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab}$, $\langle \psi | \psi \rangle = |c_a|^2 + |c_b|^2 = 1$, imponendo una condizione sui coefficienti.
 - Inserendo la dipendenza dal tempo otteniamo la funzione d'onda $\Psi(t) = c_a\psi_a \exp(-i t E_a/\hbar) + c_b\psi_b \exp(-i t E_b/\hbar)$
- Ora occorre chiedersi cosa succede considerando anche la perturbazione al primo ordine. Un modo per inserire la dipendenza dal tempo della funzione d'onda è permettere ai coefficienti di variare nel tempo. La nostra funzione d'onda avrà quindi la forma $\Psi(t) = c_a(t)\psi_a \exp(-i t E_a/\hbar) + c_b(t)\psi_b \exp(-i t E_b/\hbar)$.
- Inseriamo tale espressione nell'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo, $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$:
 - Sostituendo (e considerando implicitamente la dipendenza dal tempo dei coefficienti e dell'hamiltoniano della perturbazione) otteniamo

$$c_a \exp(-i t E_a/\hbar) (\cancel{\hat{H}^{(0)}}\psi_a + \hat{H}^{(1)}\psi_a) + c_b \exp(-i t E_b/\hbar) (\cancel{\hat{H}^{(0)}}\psi_b + \hat{H}^{(1)}\psi_b) =$$

$$i\hbar \begin{bmatrix} \dot{c}_a \psi_a \exp(-it E_a/\hbar) - i E_a/\hbar c_a \psi_a \exp(-it E_a/\hbar) + \\ \dot{c}_b \psi_b \exp(-it E_b/\hbar) - i E_b/\hbar c_b \psi_b \exp(-it E_b/\hbar) \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} i\hbar \dot{c}_a \psi_a \exp(-it E_a/\hbar) + \cancel{c_a \exp(-it E_a/\hbar) E_a \psi_a} + \\ i\hbar \dot{c}_b \psi_b \exp(-it E_b/\hbar) + \cancel{c_b \exp(-it E_b/\hbar) E_b \psi_b} \end{bmatrix}$$

- Semplificando i termini uguali per via del fatto che ψ_a e ψ_b sono autostati dell'hamiltoniano imperturbato, otteniamo l'equazione

$$\exp(-it E_a/\hbar)(c_a \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_a - i\hbar \dot{c}_a \psi_a) + \exp(-it E_b/\hbar)(c_b \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_b - i\hbar \dot{c}_b \psi_b) = 0$$

- Come al solito isoliamo ψ_a e ψ_b moltiplicando per i rispettivi complessi coniugati ed integrando; grazie all'ortogonalità dei due stati otteniamo rispettivamente

$$\exp(-it E_a/\hbar)(c_a \langle \psi_a | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_a \rangle - i\hbar \dot{c}_a) + \exp(-it E_b/\hbar) c_b \langle \psi_a | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_b \rangle = 0$$

$$\exp(-it E_b/\hbar)(c_b \langle \psi_b | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_b \rangle - i\hbar \dot{c}_b) + \exp(-it E_a/\hbar) c_a \langle \psi_b | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} \psi_a \rangle = 0$$

- Utilizzando la solita notazione per gli elementi di matrice e riordinando le equazioni:

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} [c_a H_{aa}^{(1)} + \exp(-it(E_b - E_a)/\hbar) c_b H_{ab}^{(1)}]$$

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} [c_b H_{bb}^{(1)} + \exp(-it(E_a - E_b)/\hbar) c_a H_{ba}^{(1)}]$$

- Nel caso (frequente) in cui $H_{aa}^{(1)} = H_{bb}^{(1)} = 0$, e ponendo $\omega_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ le espressioni si riducono a

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} e^{-it\omega_0} H_{ab}^{(1)} c_b$$

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} e^{it\omega_0} H_{ba}^{(1)} c_a$$

- Abbiamo quindi un sistema di due equazioni differenziali accoppiate, che ci permettono di ricavare (almeno in via teorica) l'evoluzione temporale dei coefficienti della combinazione lineare.
- Le due equazioni possono essere risolte in modo generale con un processo di approssimazioni successive, considerando la perturbazione piccola rispetto alle energie dello stato non perturbato. Consideriamo come stato iniziale del sistema $\psi = \psi_a$, quindi $c_a(0) = 1$ e $c_b(0) = 0$

- ORDINE ZERO: considerando la perturbazione praticamente nulla, i coefficienti rimarrebbero inalterati nel tempo. Quindi una prima approssimazione sarebbe $c_a^{(0)}(t) = 1$ e $c_b^{(0)}(t) = 0$

- ORDINE UNO: inseriamo i coefficienti di ordine zero nella coppia di equazioni, ottenendo così un'espressione esplicita delle derivate prime:

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} e^{-it\omega_0} H_{ab}^{(1)} c_b^{(0)} = 0$$

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} e^{it\omega_0} H_{ba}^{(1)} c_a^{(0)} = -\frac{i}{\hbar} e^{it\omega_0} H_{ba}^{(1)}$$

Possiamo adesso ricavare le espressioni al primo ordine delle due costanti:

$$c_a^{(1)} = 1$$

$$c_b^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\tau\omega_0} H_{ba}^{(1)}(\tau) d\tau$$

va notato che la condizione di normalizzazione non è più rispettata; ciò dipende dal fatto di stare utilizzando un'espressione approssimata

- ORDINE DUE: ripetiamo il procedimento con i coefficienti trovati:

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} e^{-it\omega_0} H_{ab}^{(1)} c_b^{(1)} = \frac{1}{\hbar^2} e^{-it\omega_0} H_{ab}^{(1)} \int_0^t e^{i\tau\omega_0} H_{ba}^{(1)}(\tau) d\tau$$

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} e^{i t \omega_0} H_{ba}^{(1)} c_a = -\frac{i}{\hbar} e^{i t \omega_0} H_{ba}^{(1)}$$

Troviamo quindi risolvendo

$$c_a^{(2)} = 1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \left[e^{-i \tau' \omega_0} H_{ab}^{(1)}(\tau') \int_0^{\tau'} e^{i \tau \omega_0} H_{ba}^{(1)}(\tau) d\tau \right] d\tau'$$

$$c_b^{(2)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i \tau \omega_0} H_{ba}^{(1)}(\tau) d\tau$$

- Il procedimento può essere reiterato a piacimento, ottenendo via via approssimazioni sempre più fedeli alle soluzioni esatte.

Sistemi a molti livelli

- Consideriamo ora il caso di un sistema descritto da un'hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t)$; gli autostati dell'hamiltoniano imperturbato sono tali da soddisfare $\hat{H}^{(0)} \psi_n = E_n \psi_n$.

- In virtù della completezza del set di base, ogni stato del sistema può essere espresso come combinazione lineare, $\psi = \sum_k c_k \psi_k$; per garantire la normalizzazione della funzione, dato che

$$\text{la base è ortonormale, deve valere } \sum_k |c_k|^2 = 1.$$

- Consideriamo quindi la funzione d'onda dipendente dal tempo; oltre al termine esponenziale dovuto all'hamiltoniano imperturbato, occorrerà consentire una ulteriore variabilità temporale, espressa dalla dipendenza dei coefficienti dal tempo:

$$\Psi(t) = \sum_k c_k(t) \psi_k \exp(-i t E_k / \hbar)$$

- Inserendo tale funzione nella equazione di Schroedinger con l'hamiltoniano completo otterremo quanto segue:

$$\sum_k c_k \exp(-i t E_k / \hbar) \left(\cancel{\hat{H}^{(0)} \psi_k} + \hat{H}^{(1)} \psi_k \right) = \sum_k \exp(-i t E_k / \hbar) \left[i \hbar \dot{c}_k \psi_k + \cancel{E_k c_k \psi_k} \right], \text{ con i termini segnati che si elidono grazie al fatto che le } \psi_k \text{ sono autostati dell'hamiltoniano non perturbato.}$$

- Abbiamo ora un'equazione della forma

$$\sum_k c_k \exp(-i t E_k / \hbar) \hat{H}^{(1)} \psi_k = \sum_k i \hbar \dot{c}_k \exp(-i t E_k / \hbar) \psi_k$$

dalla quale possiamo estrarre equazioni relative a ciascun autostato moltiplicando per ψ_j^* ed integrando sul dominio; otteniamo infatti una serie di equazioni, con la solita notazione sugli elementi di matrice

$$\sum_k c_k \exp(-i t E_k / \hbar) H_{mk}^{(1)} = i \hbar \dot{c}_m \exp(-i t E_m / \hbar)$$

$$\text{da qui, definendo } \omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}, \dot{c}_m = \frac{1}{i \hbar} \sum_k c_k e^{i \omega_{mk} t} H_{mk}^{(1)}$$

- Possiamo ora risolvere per approssimazioni successive. Definiamo lo stato iniziale (facciamo uso di una notazione vettoriale per condensare tutti i coefficienti in un solo termine): $\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0$. Ora, come per il sistema a due livelli, possiamo calcolare:

- ORDINE ZERO: la perturbazione è praticamente nulla, e i coefficienti rimangono costanti:

$$\mathbf{c}^{(0)}(t) = \mathbf{c}_0$$

- ORDINE UNO: inseriamo i coefficienti di ordine zero nelle equazioni e le integriamo, ottenendo:

$$c_m^{(1)}(t) = (c_0)_m - \frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t c_k^{(0)}(\tau) e^{i \omega_{mk} \tau} H_{mk}^{(1)}(\tau) d\tau$$

Come nel caso a due stati, non è garantito che sia rispettata la condizione di normalizzazione.

- ORDINE DUE: il procedimento si può reiterare per dare approssimazioni di ordine superiore:

$$\dot{c}_m^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k^{(1)} e^{i\omega_{mk}t} H_{mk}^{(1)}, \text{ da cui}$$

$$c_m^{(2)}(t) = (c_0)_m - \frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t c_k^{(1)}(\tau) e^{i\omega_{mk}\tau} H_{mk}^{(1)}(\tau) d\tau$$

e così via

L'effetto fotoelettrico

Richiami di elettromagnetismo classico

- La teoria dell'elettromagnetismo classico descrive le onde luminose come un campo elettrico oscillante in modo sinusoidale; l'intensità della luce (definita come potenza per unità di superficie) è direttamente proporzionale al modulo del campo elettrico oscillante.

- Dalle equazioni di Maxwell ricaviamo che un'onda elettromagnetica piana si propaga nello spazio sotto forma di un campo elettrico ed uno magnetico perpendicolari tra loro e rispetto alla direzione di propagazione, con un rapporto tra i moduli dei campi dato da

$$|\mathbf{E}| = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} |\mathbf{B}|, \text{ e con una velocità di propagazione } c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}}$$

- La densità di energia di un campo elettromagnetico è $u = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2 = \epsilon_0 \mathbf{E}^2$ per un'onda

elettromagnetica; il flusso di energia attraverso una superficie dS perpendicolare alla direzione di propagazione delle onde in un intervallo di tempo dt è $uc dt dS$, per cui l'intensità dell'onda incidente è $u c = c \epsilon_0 \mathbf{E}^2$

- Considerando un campo variabile in modo sinusoidale (come di solito vengono descritte le onde elettromagnetiche) $E = E_0 \sin 2\pi\nu t$, l'intensità è da intendersi come media sul periodo,

$$\text{quindi } I = c \epsilon_0 \frac{1}{T} \int_0^T |E|^2 dt = c \epsilon_0 E_0^2 \nu \int_0^{1/\nu} \sin^2 2\pi\nu t dt = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2$$

- In modo più complesso è possibile dimostrare che le onde elettromagnetiche trasportano anche quantità di moto; in particolare, quando un oggetto assorbe completamente una quantità di energia elettromagnetica U , questo acquisisce anche una quantità di moto

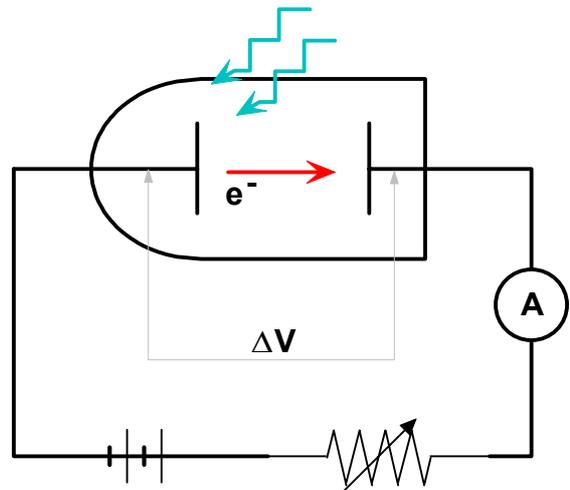
$$p = \frac{U}{c}$$

L'esperimento

- L'apparato sperimentale per la verifica dell'effetto fotoelettrico consta in due placche di metallo in un contenitore sotto vuoto, alle quali è possibile applicare una *d.d.p.*, da un amperometro per misurare la corrente che passa nel circuito e da una sorgente di luce che colpisce una delle due placche.

- Si osserva che quando il catodo viene illuminato da una luce di frequenza appropriata si misura una corrente nel circuito; questa corrente può essere spiegata ammettendo che degli elettroni vengano emessi dal catodo con una certa energia cinetica (effetto fotoelettrico), e che questi elettroni raggiungano quindi l'anodo producendo la corrente.

- Si osserva una serie di fenomeni difficili da spiegare ricorrendo alla fisica classica:



- L'intensità della corrente fotoelettrica dipende dall'intensità della luce incidente, ma si osserva che esiste una frequenza della luce al di sotto della quale la corrente è nulla qualsiasi sia l'intensità della luce incidente.
- Se si applica una differenza di potenziale tra le due piastre, in modo da ostacolare il passaggio di corrente tra le piastre, si osserva che la *d.d.p.* necessaria a fermare la corrente (*stopping potential*) dipende linearmente dalla frequenza della luce, ed è indipendente dall'intensità. Lo *stopping potential* dà un'indicazione dell'energia cinetica massima degli elettroni, visto che il lavoro compiuto da un elettrone per passare dal catodo all'anodo è $e\Delta V$, e per poter arrivare all'anodo deve aver energia cinetica iniziale pari almeno a $K_{\max} = e\Delta V$.
- L'emissione di elettroni a seguito dell'illuminazione è praticamente immediata.
- Analizzando il problema con gli strumenti della fisica classica questi effetti appaiono inspiegabili infatti:
 - La forza agente su un elettrone nel metallo in presenza del campo elettrico oscillante dovuto all'onda elettromagnetica è $e\mathbf{E}$; dato che il modulo massimo del campo magnetico è proporzionale all'intensità della luce incidente, dovremmo aspettarci che l'elettrone acquisti un'energia cinetica maggiore sotto l'effetto di una luce più intensa; questo non succede.
 - Per lo stesso motivo l'emissione dovrebbe essere possibile ad ogni frequenza, purché l'intensità luminosa sia sufficiente.
 - Dato che l'energia luminosa è uniformemente distribuita su tutta la superficie del metallo, mentre ciascun elettrone può catturare energia solo da un'area limitata, con una luce sufficientemente debole si dovrebbe poter misurare un ritardo nell'emissione, dovuto al tempo necessario a trasferire energia dall'onda all'elettrone. In realtà l'emissione è comunque istantanea.

La spiegazione dell'effetto fotoelettrico e i fotoni

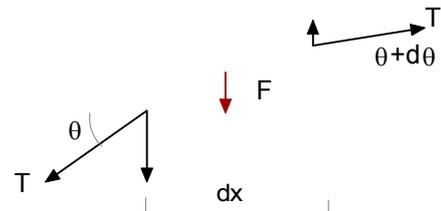
- La spiegazione dell'effetto fotoelettrico fu data da Einstein nel 1905, ipotizzando che l'energia di un'onda elettromagnetica non fosse distribuita in modo continuo nello spazio, ma fosse concentrata in quanti di energia in seguito chiamati fotoni.
- Le proprietà ondulatorie delle onde elettromagnetiche (diffrazione, interferenza...) sono spiegabili come effetto medio della sovrapposizione dell'effetto di moltissimi fotoni, che evidentemente non si propagano come corpuscoli classici, ma con caratteristiche tipiche delle onde.
- Inoltre si ipotizza che l'energia dei fotoni dipenda dalla frequenza della luce che compongono, tramite la relazione $E = h\nu$, dove $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ è la costante di Planck, e che in un evento fotoelettrico un fotone venisse completamente assorbito da un elettrone del metallo. L'energia cinetica dell'elettrone dopo l'evento è $K = h\nu - w_0$, dove w_0 è detta funzione lavoro, ed esprime il lavoro minimo che va speso per allontanare un elettrone dalla superficie del metallo. Sotto queste ipotesi, le anomalie dell'effetto fotoelettrico risultano spiegate, infatti:
 - L'energia cinetica degli elettroni emessi non dipende in alcun modo dall'intensità della luce incidente; aumentare l'intensità significa solo aumentare il numero di fotoni incidenti, e quindi di elettroni emessi (e quindi l'intensità di corrente).
 - Se i fotoni hanno un'energia $h\nu < w_0$, gli elettroni non acquisiscono energia sufficiente a lasciare la placca di metallo, e quindi non si registra corrente.
 - L'energia luminosa non è più dispersa su tutta la superficie, ma concentrata in quanti localizzati; per quanto l'intensità luminosa sia debole, saranno sempre presenti fotoni in grado di allontanare gli elettroni che colpiscono; l'emissione è quindi istantanea in ogni caso.
 - È verificata la relazione lineare tra lo stopping potential e la frequenza della radiazione incidente, infatti $K = e\Delta V = h\nu - w_0$ per cui $\Delta V = \frac{h}{e}\nu - \frac{w_0}{e}$
- Per inciso, è possibile calcolare il numero medio di fotoni per unità di volume per una radiazione elettromagnetica di frequenza ν ed intensità I : la densità di energia del campo elettrico deve essere uguale alla densità di fotoni per l'energia di ciascuno, ed inoltre $I = \bar{u}c$, per cui $nh\nu = \bar{u} = \frac{I}{c}$ e quindi $n = \frac{I}{h\nu c}$.

Corda oscillante e equazione delle onde

L'equazione delle onde

- Consideriamo una corda di densità lineare μ sottoposta ad una tensione di modulo T ; la corda viene ora allontanata dalla sua posizione di equilibrio, in modo tale che il suo stato possa essere descritto da una funzione che dà lo scostamento dall'equilibrio in funzione della posizione, $y = f(x)$. Consideriamo quindi un segmento di corda; per spostamenti piccoli la lunghezza del segmento sarà quasi uguale a dx , quindi la sua massa sarà μdx

- La forza agente sui due estremi del segmento sarà uguale in modulo alla tensione agente sulla corda, e sarà tangente alla corda nei due punti; chiamiamo gli angoli formati dalla corda con l'orizzontale nei due estremi rispettivamente θ e $\theta + d\theta$. Le due forze saranno quindi, in componenti cartesiane, $\mathbf{F}_1 = T \cos\theta \hat{\mathbf{i}} + T \sin\theta \hat{\mathbf{j}}$ e



e $\mathbf{F}_2 = T \cos(\theta + d\theta) \hat{\mathbf{i}} + T \sin(\theta + d\theta) \hat{\mathbf{j}}$ e la forza risultante

sarà quindi $\mathbf{F} = \mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1 = T [\cos(\theta + d\theta) - \cos\theta] \hat{\mathbf{i}} + T [\sin(\theta + d\theta) - \sin\theta] \hat{\mathbf{j}}$; moltiplicando e dividendo per $d\theta$ e considerando che $d\theta$ è un'infinitesimo abbiamo $\mathbf{F} = T \frac{\cos(\theta + d\theta) - \cos\theta}{d\theta} d\theta \hat{\mathbf{i}} + T \frac{\sin(\theta + d\theta) - \sin\theta}{d\theta} d\theta \hat{\mathbf{j}} \sim -T \sin\theta d\theta \hat{\mathbf{i}} + T \cos\theta d\theta \hat{\mathbf{j}}$

- La componente orizzontale è un'infinitesimo di ordine superiore, visto che consideriamo θ molto piccolo, quindi in seguito consideriamo unicamente (con l'ulteriore approssimazione $\cos\theta \approx 1$) $\mathbf{F} = T d\theta \hat{\mathbf{j}}$; per finire, dato che $\theta = \arctan \frac{dy}{dx}$, esprimiamo il differenziale

$$d\theta = \frac{1}{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} \frac{d^2y}{dx^2} dx, \text{ con l'ulteriore approssimazione } \frac{1}{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} \approx 1, \text{ sempre grazie al}$$

fatto che consideriamo solo piccoli spostamenti.

- Per finire, possiamo scrivere l'equazione del moto per il segmento di corda: dato che $F = m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \mu dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} dx$ siamo in grado di ricavare l'equazione differenziale nota come equazione delle onde, $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0$;

Le soluzioni

- Si osserva che una soluzione dell'equazione è $y = y_0 \cos(kx - \omega t)$, che inserita nell'equazione dà $-k^2 y + \frac{\mu}{T} \omega^2 y = 0$, che è verificata se $\frac{\omega^2}{k^2} = \frac{T}{\mu}$, cioè $\omega = k \sqrt{\frac{T}{\mu}}$. Le equazioni che mettono in relazione la pulsazione ed il numero d'onda sono dette relazioni di dispersione. Inoltre è facile

verificare che per un'onda sinusoidale la velocità di fase è $\frac{dx}{dt} = - \frac{\frac{\partial y}{\partial t}}{\frac{\partial y}{\partial x}} = \frac{\omega}{k}$

Onde stazionarie

- Una seconda classe di soluzioni (formata in effetti da una combinazione lineare delle precedenti) comprende funzioni della forma $y = \sin kx \cos \omega t$. Questo tipo di soluzioni vengono dette onde stazionarie, perché i nodi ed i ventri della perturbazione non cambiano posizione nel tempo; infatti se $x = n \frac{\pi}{k}$, $y = 0$ per $\forall t$.

- Le onde stazionarie sono la soluzione più adatta a descrivere il comportamento di una corda vincolata agli estremi, per cui lo spostamento deve essere sempre nullo per $x = 0, L$. Questo impone la condizione aggiuntiva $L = n \frac{\pi}{k}$, cioè $k = n \frac{\pi}{L}$.

Effetto Compton

Elementi di meccanica relativistica

- Ci limitiamo qui a dare alcuni risultati relativi alla teoria della relatività ristretta, senza accennare alle dimostrazioni ed alla teoria stessa.

- L'energia totale di un corpo di massa a riposo m_0 e velocità v è $E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$; definendo

la massa relativistica come $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$, $E^2 = m^2 c^4 = m_0^2 c^4 \frac{c^2}{c^2 - v^2} =$

$$m_0^2 c^4 \frac{c^2 - v^2 + v^2}{c^2 - v^2} = m_0^2 c^4 \left(1 + \frac{v^2}{c^2 - v^2} \right) = m_0^2 c^4 + v^2 c^2 \frac{m_0^2}{1 - v^2/c^2} = m_0^2 c^4 + p^2 c^2.$$

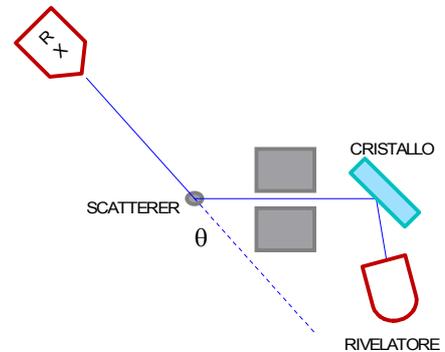
- Per inciso, espandendo in serie $E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ rispetto alla velocità abbiamo

$$E = m_0 c^2 (1 - v^2/c^2)^{-1/2} = m_0 c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} + \frac{3}{8} \frac{v^4}{c^4} + \dots \right)^{-1/2}.$$

Fermando la serie al secondo ordine abbiamo $E = m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2$, cioè l'energia a riposo più l'energia cinetica classica.

Apparato sperimentale

- Un fascio monocromatico collimato di raggi X è fatto incidere su un bersaglio di grafite; si misurano a vari angoli i raggi diffusi, individuando tramite un diffrattometro (con un cristallo di nota distanza reticolare) le lunghezze d'onda dei raggi X diffusi dal bersaglio.
- Si nota che, mentre il raggio incidente è monocromatico, quello diffuso presenta due diverse lunghezze d'onda, una uguale a quella incidente, l'altra diversa di un valore $\Delta\lambda$ dipendente dall'angolo di diffusione.
- Inoltre lo shift $\Delta\lambda$ non dipende dal materiale di cui è composto il bersaglio.



Interpretazione

- La spiegazione dell'effetto Compton è possibile accettando l'ipotesi dei fotoni di Einstein; in questo caso i raggi X incidenti sul bersaglio di grafite hanno energia $E = h\nu$. Consideriamo

l'espressione relativistica per l'energia $E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$; dato che la velocità dei fotoni è per definizione $v = c$, il denominatore si annulla, e l'unico modo di avere un contenuto energetico finito è che anche la massa a riposo del fotone sia nulla. Da questa considerazione, e utilizzando

l'altra espressione per l'energia $E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = pc$, da cui otteniamo un'espressione per il

momento del fotone, $p = h \frac{\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$.

- Dal momento che la frequenza anomala registrata non dipende dal materiale del bersaglio, si ipotizza che l'effetto non sia dovuto ad un'interazione con i nuclei, ma soltanto con gli elettro-

ni. Inoltre si considerano gli elettroni inizialmente fermi, dal momento che l'energia di un fotone X è molti ordini di grandezza più grande di quella di un fotone ultravioletto (in grado di strappare gli elettroni più esterni da un metallo, e quindi dotato di un'energia simile a quella degli elettroni meno intensamente legati ai nuclei).

- Consideriamo quindi l'urto elastico tra il fotone e l'elettrone inizialmente in quiete; il momento totale del sistema è quello del fotone.

- Dopo l'urto il fotone e l'elettrone diffondono rispettivamente ad angoli θ e ϕ rispetto alla direzione iniziale del fotone; la conservazione del momento impone che valgano

$$p_0 = p' \cos \theta + p \cos \phi \quad \Rightarrow \quad p_0 - p' \cos \theta = p \cos \phi$$

$$0 = p' \sin \theta - p \sin \phi \quad \Rightarrow \quad p' \sin \theta = p \sin \phi$$

- Eleviamo al quadrato le espressioni e sommiamo membro a membro:

$$(p_0 - p' \cos \theta)^2 + p'^2 \sin^2 \theta = p^2 (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) \text{ da cui}$$

$$p_0^2 + p'^2 - 2p_0 p' \cos \theta = p^2$$

- La conservazione dell'energia totale relativistica impone che

$$h\nu_0 + m_0 c^2 = h\nu' + m_0^2 c^4 + K \text{ cioè } c(p_0 - p') = K$$

- Inoltre dall'espressione $(K + m_0 c^2)^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$ ricaviamo $K^2/c^2 + 2Km_0 = p^2$, per cui

$$p^2 = (p_0 - p')^2 + 2cm_0(p_0 - p')$$

- Sostituendo nell'espressione ricavata dalla conservazione del momento abbiamo

$$p_0^2 + p'^2 - 2p_0 p' \cos \theta = (p_0 - p')^2 + 2cm_0(p_0 - p')$$

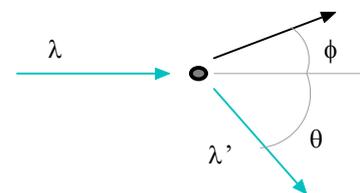
$$-p_0 p' \cos \theta + 2p_0 p' = 2cm_0(p_0 - p') \text{ dividendo per } 2p_0 p'$$

$$1 - \cos \theta = cm_0 \left(\frac{1}{p'} - \frac{1}{p_0} \right)$$

- Utilizzando la relazione $p = \frac{h}{\lambda}$ ricaviamo $\lambda' - \lambda_0 = \frac{h}{cm_0} (1 - \cos \theta)$

- Abbiamo quindi un'equazione che lega lo spostamento della lunghezza d'onda del raggio anomalo all'angolo di diffusione del fotone; $\Delta \lambda = \lambda_c (1 - \cos \theta)$, con $\lambda_c = \frac{h}{cm_0} = 0.0243 \text{ \AA}$

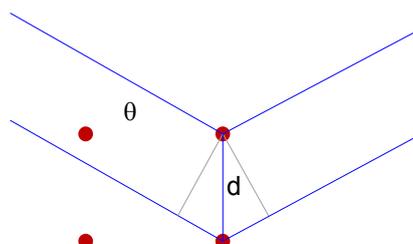
- La presenza nel raggio diffuso di fotoni con lunghezza d'onda uguale a quella iniziale può essere spiegata ammettendo che i fotoni X non siano in grado di allontanare gli elettroni più profondi; in questo caso l'urto avviene con tutto l'atomo, e nell'urto elastico il fotone conserva quasi totalmente la sua quantità di moto



Diffrazione

Legge di Bragg

- Consideriamo un fronte d'onde elettromagnetiche incidenti su un cristallo; i raggi saranno riflessi dai vari atomi del reticolo; i raggi riflessi da atomi dello stesso piano cristallino saranno in fase se l'angolo di riflessione è uguale all'angolo di incidenza, per ovvie ragioni geometriche; invece i raggi riflessi dal piano cristallino inferiore saranno in fase se la differenza di cammino ottico è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda; deve quindi essere verificata la condizione $2d \sin \theta = n\lambda$.



Onde di materia

L'ipotesi di de Broglie

- Così come era stato dimostrato che alle onde elettromagnetiche sono associate particelle, e che molti fenomeni fisici sono spiegabili sulla base di questa interpretazione corpuscolare della radiazione, de Broglie propose l'ipotesi che anche le particelle materiali con massa a riposo non nulla avessero un'onda associata che ne descrivesse il moto; in particolare ipotizzo che le relazioni tra energia e momento della particella e frequenza e lunghezza d'onda associate fossero uguali a quelle proposte per i fotoni, $E = h\nu$ e $p = h/\lambda$.
- Negli esperimenti ordinari tali proprietà ondulatorie non vengono osservate perché, per via del valore molto piccolo della costante di Planck, anche per oggetti molto piccoli la lunghezza d'onda associata è troppo piccola per essere rivelata. Ad esempio, per un elettrone di energia di 100 eV la lunghezza d'onda associata sarebbe

$$\lambda = \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \cdot 100 \text{ eV} \cdot 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}}} = 1.2 \text{ \AA}$$

L'esperimento di Davidsson e Gerner e quello di Thomson

- Le proprietà ondulatorie della materia furono verificate mediante esperimenti di diffrazione di elettroni; in pratica Davidsson e Gerner eseguirono un esperimento in riflessione, mentre Thomson in trasmissione (tipo Debye-Scherrer) su un fascio di elettroni accelerati. Dato che le distanze interatomiche sono dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda della materia associata all'elettrone, venivano registrate figure di interferenza simili a quelle prodotte con raggi X in condizioni analoghe.
- Esperimenti successivi dimostrarono fenomeni di interferenza e diffrazione anche per neutroni ed atomi di elio, sempre con risultati quantitativi in accordo con l'ipotesi ondulatoria di de Broglie.

Principio di complementarità

- Materia e radiazioni esibiscono entrambi un comportamento duale, nel senso che in certi esperimenti se ne osserva un comportamento ondulatorio, mentre in altri si verificano fenomeni di natura corpuscolare. Nessun esperimento, però, è in grado di mostrare contemporaneamente i due aspetti, che sono dunque complementari.

L'atomo di Bohr

L'atomo di Rutherford e il problema della stabilità

- Osservando la diffusione di particelle α da parte di una sottile lamina d'oro, Rutherford dedusse che la struttura dell'atomo doveva presentare la gran parte della massa e tutta la carica positiva concentrati in un volume molto più piccolo di quello dell'atomo. Se ne dedusse quindi un modello atomico con un nucleo massiccio nella quale è concentrata tutta la carica positiva, e degli elettroni molto leggeri che orbitano attorno al nucleo.
- Un modello del genere, se riusciva a spiegare i risultati dello scattering di particelle α introduceva un problema di stabilità: orbitando attorno al nucleo gli elettroni sarebbero inevitabilmente soggetti ad un moto accelerato, e secondo l'elettromagnetismo classico dovrebbero emettere energia sotto forma di onde elettromagnetiche, perdendo energia fino a collassare sul nucleo.

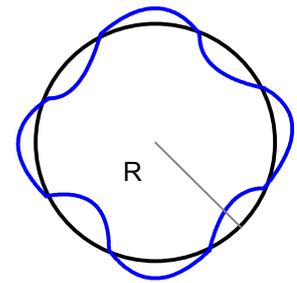
Lo spettro di emissione

- Facendo attraversare da scariche elettriche i vapori di un elemento, gli atomi presenti si eccitano per le collisioni tra loro e l'interazione con la scarica elettrica, e diseccitandosi emettono luce; analizzando con un prisma od un reticolo di diffrazione la luce emessa si osserva che questa non presenta uno spettro continuo, ma piuttosto una serie di linee discrete, disposte secondo schemi più o meno complicati.
- Per l'idrogeno si trova un'espressione empirica piuttosto semplice per le frequenze di queste righe spettrali; in particolare la formula misura il numero d'onda (l'inverso della lunghezza

d'onda), e ha la forma $\kappa = \frac{1}{\lambda} = R_h \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n > m$, dove la costante vale $R_h = 10967757 \text{ m}^{-1}$

I postulati di Bohr

- Per spiegare l'apparentemente contraddittoria stabilità degli atomi, e per rendere conto delle espressioni empiriche per gli spettri atomici, Bohr introdusse alcuni postulati, sui quali costruire un modello atomico che fosse in accordo quantitativo con i dati sperimentali.
- 1. Un elettrone in un atomo si muove in un'orbita circolare attorno al nucleo, obbedendo alla legge di Coulomb ed alla meccanica classica.
- 2. All'elettrone non è consentito muoversi su una qualsiasi orbita del continuo consentito dalla meccanica classica, ma può muoversi solo sulle orbite il cui momento angolare associato è multiplo intero di \hbar .
- 3. Un elettrone che si muova in una di queste orbite non emette radiazione nonostante sia accelerato. La sua energia totale rimane costante.
- 4. Quando l'elettrone passa da un'orbita all'altra emette energia elettromagnetica, sotto forma di un'onda di frequenza pari alla differenza di energia tra i due livelli diviso la costante di Planck h
- Questi postulati continuano ad essere contraddittori, in quanto in parte si rifanno alla meccanica classica (le orbite in un potenziale Coulombiano), in parte la contraddicono (l'elettrone non irraggia, le orbite sono quantizzate).
- Una giustificazione piuttosto artificiosa della quantizzazione del momento angolare può essere data in questi termini: consideriamo valida l'ipotesi di de Broglie; all'elettrone è quindi associata una funzione d'onda, e deve trattarsi di un'onda stazionaria; per avere un'onda stazionaria lungo una circonferenza di raggio r la lunghezza d'onda deve essere un sottomultiplo della lunghezza della circonferenza, cioè $2\pi r = n\lambda$; dato che per de Broglie $\lambda = h/p$, otteniamo che deve essere $pr = L = n\hbar$, cioè il momento angolare è quantizzato.
- Ricaviamo ora nel dettaglio le varie quantità caratteristiche dell'atomo di Bohr, ottenendo anche un'espressione per le righe di emissione dello spettro dell'atomo di idrogeno.



- Consideriamo un atomo costituito da un nucleo puntiforme di carica $+Ze$ e massa M e da un elettrone di carica $-e$ e massa m . Consideriamo quindi l'elettrone in moto circolare attorno al nucleo, e consideriamo la sua massa trascurabile rispetto a quella del nucleo (in modo da non dover ragionare in termini di massa ridotta).

- L'equilibrio meccanico dell'elettrone è determinato dalla condizione $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$; moltiplicando entrambi i membri per mr^2 otteniamo $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} m = m^2 v^2 r^2 \frac{1}{r} = L^2 \frac{1}{r} = n^2 \hbar^2 \frac{1}{r}$; il raggio dell'orbita è quindi $r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{Ze^2 m}$; per $n = 1$ e $Z = 1$ otteniamo il cosiddetto raggio di Bohr, spesso usato come unità di misura per la fisica atomica; $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} = 0.529 \text{ \AA}$.

- Ricaviamo quindi le altre quantità, la velocità del moto $v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}$, l'energia potenziale $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{mZ^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2}$ e l'energia cinetica $K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{mZ^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0 n\hbar)^2}$. L'energia

totale di un elettrone su un'orbita caratterizzata dal numero quantico n è quindi

$$E = K + V = -\frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2}.$$

- Ora, in una transizione tra due livelli n_1 e n_2 si avrà emissione di un fotone di energia $h\nu = \Delta E$; passando ai numeri d'onda, questo equivale ad una riga di numero d'onda $\kappa = \frac{\nu}{c} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2ch} \left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right)$, espressione che corrisponde a quella empirica; il valore calcolato per la costante di proporzionalità è 10973731 m^{-1} , in ottimo accordo col valore sperimentale $R_h = 10967757 \text{ m}^{-1}$.

Momento magnetico orbitale

Momento magnetico associato ad un elettrone dotato di momento angolare

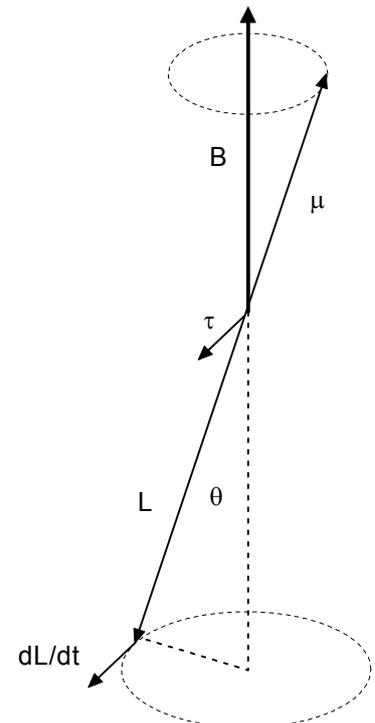
- La discussione di questo punto sarà semiclassica, dato che la trattazione interamente quantomeccanica è piuttosto complessa; fortunatamente i risultati coincidono, e questo giustifica il procedimento approssimato.
- Consideriamo l'elettrone come se orbitasse su un'orbita circolare di Bohr di raggio r ; essendo una carica in moto, produce una corrente $i = \frac{q}{T} = -\frac{e}{2\pi r} v$. Da un punto di vista classico l'orbita si può considerare come una spira circolare percorsa da corrente, cui è quindi associato un momento magnetico $\mu = iA = -\frac{e}{2\pi r} v\pi r^2 = -\frac{e}{2m} mvr = -\frac{e}{2m} L$. Tale espressione si riscrive utilizzando le costanti $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ (magnetone di Bohr), ed un fattore $g = 1$ orbitale, introdotto per simmetria con le corrispondenti equazioni riguardanti lo spin, come $\mu = -\frac{\mu_B g}{\hbar} L$; vettorialmente $\vec{\mu} = -\frac{\mu_B g}{\hbar} \vec{L}$. A questo punto si inserisce la parte quantomeccanica della trattazione, considerando che un'espressione analoga vale per gli operatori momento magnetico e momento angolare orbitale, $\hat{\mu} = -\frac{\mu_B g}{\hbar} \hat{L}$.

Interazione con un campo magnetico esterno

- Se al sistema viene applicato un campo magnetico, in modo sempre semiclassico si può considerare che l'energia di interazione sia uguale a $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, e che il momento torcente agente sul sistema sia $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$.
- Ad esempio la forza agente su un corpo dotato di momento magnetico allineato nella stessa direzione di un campo magnetico non uniforme in modulo (diciamo l'asse z) è $F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$.

Precessione di Larmor

- Come al solito applichiamo un procedimento semiclassico per studiare il comportamento di un sistema dotato di momento angolare orbitale immerso in un campo magnetico. Il momento torcente agente sul sistema è $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = -\frac{\mu_B g}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B}$, e per le proprietà del prodotto vettoriale è sempre perpendicolare al momento angolare. Dato che per la forma angolare della secon-



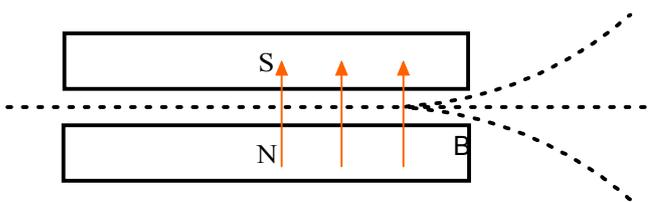
da legge di Newton $\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$, il momento angolare si muoverà circolarmente come una trottola,

con un moto detto precessione di Larmor; dalla figura si ricava che $\tau = \frac{\mu_B g}{\hbar} LB \sin \theta = \left| \frac{d\vec{L}}{dt} \right|$,

quindi la frequenza angolare del moto di precessione è $\omega = \frac{v}{r} = \frac{\mu_B g}{\hbar} LB \sin \theta / L \sin \theta = \frac{\mu_B g}{\hbar} B$.

L'esperimento di Stern-Gerlach e lo spin

Misura del momento magnetico

- Un esperimento adatto a misurare il momento magnetico di un sistema atomico (e quindi indirettamente il momento angolare) è quello descritto in figura: un fascio di atomi neutri viene fatto passare tra le espansioni polari di un magnete, costruito in modo tale da avere un campo magnetico diretto come l'asse z e di intensità crescente verso l'alto. La forza agente sugli atomi è diretta verso l'alto e dipende dalla componente lungo z del momento magnetico, $F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$.
- 
- Per un atomo di idrogeno in uno stato $2p$ ($l = 1$) sono possibili tre diversi valori del momento magnetico lungo z , $\mu_z = -\frac{\mu_B g}{\hbar} l_z = -\mu_B m_l$ $m_l = -1, 0, 1$, e quindi dovrebbero vedersi tre fasci distinti, laddove la meccanica classica prevederebbe un continuo di fasci corrispondenti a tutte le possibili orientazioni dei momenti magnetici.

Lo spin

- In effetti, anche se l'esperimento mostra la suddivisione del fascio in una serie discreta di fasci, non c'è accordo quantitativo, e ci sono anche delle notevoli discrepanze qualitative; ad esempio, per degli atomi $1s$ (con momento angolare nullo, e che quindi non dovrebbero subire deflessione) si osserva la suddivisione in due fasci distinti.
- Per spiegare questa anomalia si introduce lo *spin*, una proprietà intrinseca delle particelle, descritta da operatori di momento angolare (che rispettano le relative regole di commutazione). Gli autovalori degli operatori di spin \hat{S}^2 ed \hat{S}_z saranno quindi rispettivamente $\hbar^2 s(s+1)$ e $\hbar m_s$, con s intero o semintero e $m_s = -s, \dots, 0, \dots, s$. Per l'elettrone $s = 1/2$, e quindi i possibili valori per m_s sono $\pm 1/2$.
- Inoltre allo spin è associato un momento magnetico, tramite la relazione $\hat{\mu} = -\frac{\mu_B g}{\hbar} \hat{S}$. Per l'elettrone il fattore g anomalo vale 2.00232. Sono quindi possibili due valori di μ_z , e questo spiega la presenza di due fasci distinti nello Stern-Gerlach su atomi $1s$.
- L'esistenza dello spin, che è un fenomeno puramente quantomeccanico, può essere derivata teoricamente dalla soluzione dell'equazione di Schroedinger per l'atomo di idrogeno, considerando però anche una correzione relativistica. In effetti da questa trattazione si otterrebbe un fattore $g = 2$; la leggera differenza dipende da fluttuazioni quantistiche dei campi, e viene spiegata nell'ambito dell'elettrodinamica quantistica.

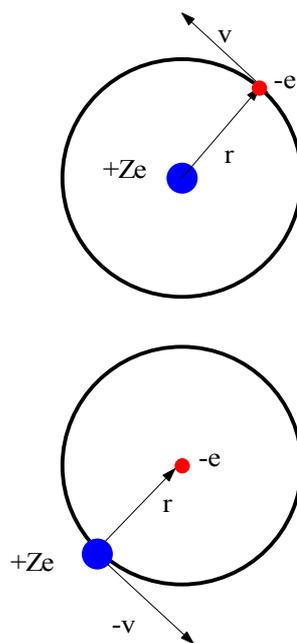
Interazione spin-orbita

Deduzione semiclassica dell'energia di interazione

- Un elettrone in moto attorno al nucleo "sente" un campo magnetico locale piuttosto intenso, che interagisce con il momento magnetico intrinseco dovuto allo spin determinando variazioni

nell'energia dei vari stati. Un primo passo nel valutare l'entità di questa interazione consiste nel calcolo del campo magnetico sentito dall'elettrone.

- Consideriamo un elettrone in un'orbita di Bohr attorno al nucleo; come mostrato negli schemi, in un sistema di riferimento solidale con l'elettrone vedremmo il nucleo orbitare attorno ad esso, alla stessa distanza e con velocità di verso opposto. Di conseguenza, possiamo considerare che l'elettrone "senta" l'effetto di una corrente generata dal moto del nucleo. Ricordando l'espressione per il campo magnetico generato da una carica in moto, il campo magnetico che agisce sull'elettrone sarà $\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} Ze \frac{-\vec{v} \times \vec{r}}{r^3}$.



- Considerato che il campo elettrico agente sull'elettrone è $\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}$, e ricordando che $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$, possiamo convenientemente riscrivere il campo magnetico come $\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$.
- Manipoliamo ulteriormente tale espressione; consideriamo in primo luogo che la forza agente su un corpo in un potenziale centrale si può scrivere come $\vec{F} = -\frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$, e la forza agente

sull'elettrone nel campo elettrico del nucleo è $\vec{F} = -e\vec{E}$. Da queste due relazioni possiamo ottenere $\vec{E} = \frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{er}$, che sostituita nell'espressione per il campo magnetico dà

$$\vec{B} = -\frac{1}{ec^2r} \frac{dV}{dr} \vec{v} \times \vec{r}.$$

- Dato che il momento angolare (grazie alle proprietà del prodotto vettoriale) si esprime come $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v} = -m\vec{v} \times \vec{r}$, possiamo per finire scrivere $\vec{B} = +\frac{1}{emc^2r} \frac{dV}{dr} \vec{L}$
- L'interazione tra il momento magnetico di spin e il campo magnetico si può esprimere mediante la relazione $\Delta E = \frac{\mu_B g}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$; a causa di alcuni effetti relativistici, questa espressione è errata di un fattore 2, e l'espressione esatta da considerare è $\Delta E = \frac{\mu_B g}{2\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$.

- Combinando con il campo magnetico otteniamo $\Delta E = -\frac{1}{emc^2r} \frac{dV}{dr} \frac{\mu_B g}{2\hbar} \vec{S} \cdot \vec{L}$, ottenendo quindi per l'hamiltoniano di interazione spin-orbita $\hat{H}_{so} = -\frac{1}{emc^2r} \frac{dV}{dr} \frac{\mu_B g}{2\hbar} \hat{S} \cdot \hat{L}$

Stati accoppiati e momento angolare totale

- È ora necessaria un'osservazione: perchè dei numeri quantici descrivano adeguatamente uno stato, è necessario che commutino con l'hamiltoniano del sistema; solo questo, infatti, garantisce di poter trovare autostati comuni e che le grandezze descritte dagli operatori siano invarianti nel tempo. Accade ora che gli operatori \hat{S}_z ed \hat{L}_z non commutino con l'hamiltoniano di interazione spin-orbita; in un sistema accoppiato, quindi, m_s e m_l non sono più invarianti del moto.

- Mostriamo che \hat{L}_z non commuta con $\hat{H}_{so} = \gamma \hat{S} \cdot \hat{L}$; trascurando la costante, che ovviamente non influisce sulle proprietà di commutazione, possiamo scrivere $[\hat{L}_z, \hat{S} \cdot \hat{L}] = [\hat{L}_z, \hat{S}_x \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{S}_y \hat{L}_y] + [\hat{L}_z, \hat{S}_z \hat{L}_z] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{S}_x + [\hat{L}_z, \hat{L}_y] \hat{S}_y + 0 = i\hbar (\hat{L}_y \hat{S}_x - \hat{L}_x \hat{S}_y)$.

- Possiamo invece pensare che sia utile adottare la rappresentazione accoppiata. In effetti, si può mostrare che l'operazione funziona, nel senso che j e m_j sono buoni numeri quantici, invarianti nel tempo. Infatti possiamo scrivere $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2)$, dato che $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{S}}^2 + \hat{\mathbf{L}}^2 + 2\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$; ora $\hat{\mathbf{J}}^2$ e \hat{J}_z commutano certamente con $(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2)$, e quindi i loro valori di attesa sono invarianti.

L'atomo di idrogeno

- Possiamo ora addentrarci nel calcolo dell'energia di interazione spin-orbita per gli stati di un atomo idrogenoide; calcoliamo cioè il valore di attesa dell'hamiltoniano $\langle \psi_{n,l,j,m_j} | \hat{\mathbf{H}}_{so} \psi_{n,l,j,m_j} \rangle$; per quanto visto precedentemente, tale valore è uguale a
$$\left\langle \psi_{n,l,j,m_j} \left| -\frac{1}{emc^2 r} \frac{dV}{dr} \frac{\mu_B g}{2\hbar} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2) \psi_{n,l,j,m_j} \right. \right\rangle =$$

$$\frac{\mu_B g}{2\hbar emc^2} \left\langle \psi_{n,l,j,m_j} \left| \frac{1}{r^3} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \hbar^2 (j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)) \psi_{n,l,j,m_j} \right. \right\rangle =$$

$$\frac{1}{2m^2 c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \hbar^2 (j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)) \left\langle R_{n,l} \left| \frac{1}{r^3} R_{n,l} \right. \right\rangle$$
 - Potremmo proseguire calcolando $\left\langle R_{n,l} \left| \frac{1}{r^3} R_{n,l} \right. \right\rangle$, ma in effetti si ottiene che la correzione è 10^{-4} volte più piccola dell'energia di stato fondamentale dell'idrogeno, e comunque comparabile con altre correzioni dovute al trattamento relativistico delle energie.

Interazione luce-materia

L'hamiltoniano di interazione in approssimazione di dipolo

- Consideriamo un atomo di idrogeno immerso in un campo elettrico oscillante; possiamo considerare il sistema di elettrone e nucleo come un dipolo elettrico, con momento di dipolo $\vec{\mathbf{d}} = e\vec{\mathbf{x}}$; dato che l'energia di interazione tra un campo elettrico uniforme sulla regione occupata dal dipolo ed il dipolo stesso è $U = -\vec{\mathbf{d}} \cdot \vec{\mathbf{E}}(t)$; dato che la radiazione coinvolta ha di solito lunghezza d'onda molto maggiori delle dimensioni atomiche, l'approssimazione di dipolo è giustificata, visto che il campo è sufficientemente costante nello spazio su scala atomica.
- La presenza di una perturbazione elettromagnetica oscillante introduce quindi una perturbazione dipendente dal tempo che (trascurando anche le interazioni con la componente magnetica dell'onda) si traduce in un'hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}' = -e\vec{\mathbf{x}} \cdot \vec{\mathbf{E}}(t)$

Richiami di teoria delle perturbazioni

- Applichiamo quindi la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, introducendo come ulteriore approssimazione il fatto che il sistema sia a due soli livelli ψ_i e ψ_f ; in pratica escludiamo la possibilità che la transizione avvenga in più stadi, passando da altri livelli.
- Ricordando la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo (tra l'altro in questo caso gli elementi di matrice diagonali sono nulli, visto che $\langle \psi | \hat{\mathbf{H}}' | \psi \rangle = -e\vec{\mathbf{E}} \cdot \langle \psi | \vec{\mathbf{x}} | \psi \rangle = 0$, visto che tutte le funzioni d'onda hanno simmetria di inversione), definiamo lo stato del sistema con una combinazione lineare dipendente dal tempo dei due stati, $\psi = c_i(t)\psi_i + c_f(t)\psi_f$, e abbiamo le relazioni:

$$\dot{c}_i = -\frac{i}{\hbar} H'_{if} c_f e^{i\omega_f t} \quad \text{con} \quad \omega_{if} = \frac{E_i - E_f}{\hbar}$$

$$\dot{c}_f = -\frac{i}{\hbar} H'_{fi} c_i e^{i\omega_{fi}t} \text{ con } \omega_{if} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

- Con un'approssimazione al primo ordine e considerando $c_i(0) = 1$ e $c_f(0) = 0$, ricaviamo

$$c_f = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} d\tau$$

Interazione con un'onda elettromagnetica

- Entriamo ora nel merito della situazione specifica, calcolando gli elementi di matrice per il caso speciale considerato. Esprimiamo il campo elettrico oscillante $\vec{E} = E_0 2 \cos \omega t \hat{e}$, dove \hat{e} è un versore che dà lo stato di polarizzazione dell'onda. Le formule di Eulero ci permettono di riscrivere la variazione periodica come $\vec{E} = \hat{e} E_0 [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}]$.

- Osserviamo ora che gli elementi di matrice $H_{ab} = \langle \psi_a | \hat{H}' | \psi_b \rangle = -e E_0 [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}] \langle \psi_a | \hat{e} \cdot \vec{x} | \psi_b \rangle$ concentrano la variabilità temporale nell'espressione espresa al bracket, mentre l'elemento di matrice rimasto dipende unicamente dalle due funzioni d'onda e dallo stato di polarizzazione dell'onda incidente, e lo possiamo indicare come χ_{ab} .

- Possiamo ora calcolare esplicitamente la variazione dei coefficienti in funzione del tempo, inserendo l'espressione trovata in $c_f = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} d\tau$;

$$c_f = \frac{i}{\hbar} \chi_{fi} e E_0 \int_0^t [e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau}] e^{i\omega_{fi}\tau} d\tau$$

- L'integrale $\int_0^t (e^{i(\omega_{fi}+\omega)\tau} + e^{-i(\omega_{fi}-\omega)\tau}) d\tau$ si svolge semplicemente ed è uguale a

$$\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)}$$

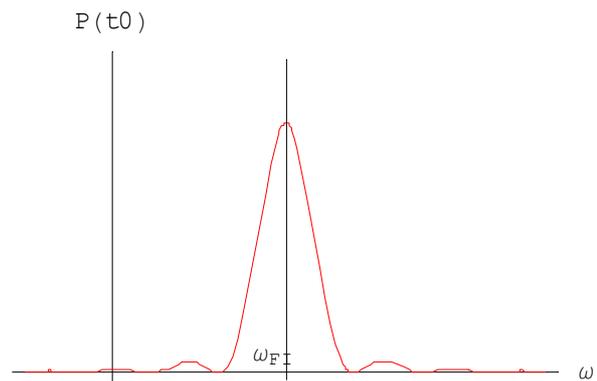
- Dato che nelle normali condizioni di spettroscopia le frequenze sono dell'ordine di $10^6 - 10^{15}$, i denominatori dei due termini dell'espressione sono molto grandi, e quindi corrispondono a valori molto piccoli (visto che il numeratore ha certamente modulo circa 1) il termine $(\omega_{fi} - \omega)$ può però tendere a zero per quando la frequenza applicata e quella propria della transizione diventano quasi uguali, e quindi il secondo termine può essere non nullo. Compiendo quindi l'approssimazione di considerarlo molto maggiore del primo (che viene di conseguenza trascurato), abbiamo $c_f = \frac{1}{\hbar} \chi_{fi} e E_0 \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{(\omega_{fi} - \omega)}$.

- Dato che la probabilità di transizione è proporzionale a $|c_f|^2$, ricaviamo

$$P(t) = \gamma_{fi}^2 \frac{1}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \left| e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} (e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}-\omega)t/2}) \right|^2 = \gamma_{fi}^2 \frac{1}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \left| e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} \frac{1}{2} \sin(\omega_{fi} - \omega) \frac{t}{2} \right|^2 =$$

$$\gamma_{fi}^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right)^2} \text{ con } \gamma_{fi}^2 = \frac{e^2 E_0^2 \chi_{fi}^2}{\hbar^2}$$

- Possiamo fare due osservazioni: in primo luogo, la probabilità di transizione varia nel tempo in modo sinusoidale (flopping), per cui dopo un certo tempo il sistema torna allo stato iniziale. La dipendenza dalla frequenza della pertur-



bazione si risolve in un andamento come quello nel grafico, con un picco attorno alla frequenza propria della transizione. La probabilità di transizione è quindi maggiore quando le due frequenze sono simili.

- In effetti all'aumentare del tempo il picco diventa più stretto ed alto, fino a superare il valore unitario (questo dipende dal fatto di aver considerato una approssimazione piuttosto grossolana); comunque, le osservazioni qualitative sono corrette.

Emissione stimolata

- Se ripetessimo lo stesso procedimento partendo da uno stato iniziale eccitato $c_i(0) = 0$ e $c_f(0) = 1$, otterremmo risultati simili, ma al contrario con il sistema che tende a transire verso lo stato a più bassa energia, emettendo di fatto energia. Questo processo è detto di emissione stimolata.

Radiazione non monocromatica

- Consideriamo ora cosa succede se la radiazione a cui sottoponiamo il sistema non è monocromatica, ma composta da una distribuzione di frequenze, che supporremo descritta da una "densità di probabilità", cioè una funzione $u(\omega)$ tale che $u(\omega)d\omega$ dia la frazione di intensità associata alle frequenze comprese tra ω e $\omega + d\omega$.

- Dato che l'intensità di una onda elettromagnetica $\vec{E} = E_0 2 \cos \omega t \hat{e}$ è $I = \frac{1}{2} \epsilon_0 (2E_0)^2 = 2\epsilon_0 E_0^2$, possiamo scrivere $E_0^2 = \frac{1}{2\epsilon_0} I_{TOT} u(\omega) d\omega$

- La probabilità di transizione è per l'intervallo di frequenze tra ω e $\omega + d\omega$ è quindi

$$\tilde{P}(t) = \frac{e^2 \chi_{fi}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} I_{TOT} u(\omega) \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right)^2} d\omega.$$

- Per calcolare la probabilità complessiva di transizione, conseguente all'illuminazione con un continuo di frequenze, dovremmo integrare l'espressione per tutti i possibili valori di ω ; dato che però il termine $\sin^2 x/x^2$ ha un picco molto stretto mentre presumibilmente la distribuzione di frequenze è piuttosto larga, nel calcolare l'integrale considereremo $u(\omega) = u(\omega_{fi})$. Abbiamo quindi

$$P(t) = \frac{e^2 \chi_{fi}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} I_{TOT} u(\omega_{fi}) \int_0^\infty \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right)^2} d\omega$$

- Con un cambio di variabili, $\Omega = \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t$, ed estendendo all'infinito i limiti di integrazione sfruttando la "localizzazione" della funzione, ricaviamo

$$\int_0^\infty \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right)^2} d\omega = t^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin^2 \Omega}{\Omega^2} \frac{2}{t} d\Omega = 2\pi t$$

- Abbiamo quindi ricavato la formula $P(t) = \frac{e^2 \chi_{fi}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} I_{TOT} u(\omega_{fi}) 2\pi t$, nota come *regola d'oro di Fermi*. È stato eliminato il fenomeno di "flopping" per cui il sistema oscillava tra lo stato

perturbato e quello imperturbato, e il rate di transizione è costante nel tempo,

$$R = \frac{dP}{dt} = \frac{e^2 \chi_{fi}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} I_{TOT} u(\omega_{fi}) 2\pi$$

- Per ora abbiamo considerato una radiazione polarizzata linearmente e proveniente da un'unica direzione. In effetti per avere la probabilità di transizione per onde incoerenti e provenienti da ogni direzione sarebbe necessario calcolare i valori medi per tutte le possibili orientazioni degli elementi di matrice di dipolo.

Emissione spontanea e coefficiente di Einstein

- Abbiamo già osservato un atomo sottoposto ad una radiazione di opportuna frequenza può subire un'eccitazione ad uno stato di più alta energia, ma allo stesso tempo può subire un fenomeno di emissione stimolata che lo riporta allo stato fondamentale. Esiste però anche un fenomeno di diseccitazione spontanea, con il quale un atomo in uno stato eccitato può tornare allo stato fondamentale emettendo energia. Tale fenomeno è in realtà spiegabile in termini di perturbazioni dovute all'energia di punto zero del campo elettromagnetico.
- È possibile ricavare però una descrizione del fenomeno anche con considerazioni di equilibrio termico. Consideriamo infatti un sistema all'equilibrio, con N_a atomi in uno stato ψ_a a bassa energia e N_b atomi in uno stato eccitato ψ_b .

- La velocità di variazione del numero di atomi nello stato ψ_a , che si eccitano allo stato ψ_b , sarà proporzionale (tramite il rate di assorbimento che chiameremo $B_{ab}u(\tilde{\omega})$) al numero di

$$\text{atomi che occupano tale stato, } \frac{dN_a}{dt} = -B_{ab}u(\tilde{\omega})N_a$$

- La perdita di atomi dallo stato ψ_b , che si diseccitano cadendo nello stato ψ_a dipenderà sia dall'emissione stimolata (per la chiameremo il coefficiente $B_{ba}u(\tilde{\omega})$) che dall'emissione spontanea (il cui coefficiente chiameremo A). L'espressione del rate di diseccitazione sarà quindi $\frac{dN_b}{dt} = -B_{ba}u(\tilde{\omega})N_b - AN_b$

- In condizioni di equilibrio i due rate devono essere uguali, per garantire che non vari la popolazione dei due livelli, quindi $B_{ab}u(\tilde{\omega})N_a - B_{ba}u(\tilde{\omega})N_b - AN_b = 0$, da cui possiamo ricavare

$$u(\tilde{\omega}) = \frac{AN_b}{B_{ab}u(\tilde{\omega})N_a - B_{ba}u(\tilde{\omega})N_b} = \frac{A}{B_{ab}u(\tilde{\omega})N_a/N_b - B_{ba}u(\tilde{\omega})}$$

- Inseriamo ora delle condizioni dovute all'assunto di essere in equilibrio termodinamico: per la distribuzione di Boltzmann, $\frac{N_a}{N_b} = \frac{\exp(-E_a/kT)}{\exp(-E_b/kT)} = \exp(\hbar\tilde{\omega}/kT)$, mentre la formula di

Planck per la radiazione del corpo nero ci dà la distribuzione di frequenze per la radiazione termica all'equilibrio, $u(\tilde{\omega}) = \frac{8\pi\hbar}{c^3} \frac{(\tilde{\omega}/2\pi)^3}{\exp(-\hbar\tilde{\omega}/kT) - 1}$.

- Unendo queste espressioni, troviamo che deve essere $B_{ab} = B_{ba}$ (come avremmo potuto ricavare analiticamente dalla teoria delle perturbazioni), e che $A = B \frac{8\pi\hbar(\tilde{\omega}/2\pi)^3}{c^3}$.

La vita media degli stati eccitati

- Se vogliamo calcolare la vita media di uno stato eccitato che subisca unicamente processi di emissione spontanea dobbiamo considerare che (sebbene nella nostra approssimazione abbiamo considerato solo due livelli), il sistema può transire a tutti gli stati ad energia inferiore. Per ogni stato ad energia inferiore avremo un coefficiente di emissione spontanea $A_i = B_i \frac{8\pi\hbar\tilde{\omega}_i^3}{c^3}$;

dovremo quindi considerare la somma di tutti i coefficienti, $A = \sum_i A_i$. Risolvendo l'equazione

$\frac{dN_b}{dt} = -AN_b$, ricaviamo che la popolazione dello stato eccitato decresce esponenzialmente, secondo $N_b = N_0 e^{-At}$, per cui possiamo considerare come indice della vita media del sistema eccitato il valore $\tau = \frac{1}{A}$.

Regole di selezione ed elementi di matrice di dipolo

- Nella trattazione per ricavare il rate di assorbimento abbiamo lasciato espresso senza calcolare l'elemento di matrice di dipolo $[e] \langle \psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{x}} | \psi_i \rangle$; eseguendo il calcolo troviamo che per certe combinazioni di funzioni d'onda iniziale e finale l'elemento di matrice è nullo. In questi casi il rate di transizione è anch'esso zero, e quindi di fatto la transizione è "proibita".
- In effetti anche transizioni proibite in questa approssimazione di dipolo hanno una probabilità non nulla di avvenire se consideriamo l'interazione con il campo magnetico o la non uniformità spaziale del campo elettrico (approssimazione di quadrupolo); le probabilità che si trovano per questi ordini superiori di approssimazione sono comunque svariati ordini di grandezza più piccoli di quelli di dipolo, e quindi le corrispondenti transizioni sono molto deboli rispetto a quelle permesse in approssimazione di dipolo.
- Le regole di selezione sono $\Delta m_s = 0$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Tali regole si possono ricavare sulla base di osservazioni di simmetria; ad esempio

• $\langle \psi_{n,l,m_l} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{x}} | \psi_{n',l',m_l'} \rangle = 0$ visto che i due diversi stati di spin sono ortogonali. Da questo ricaviamo la regola $\Delta m_s = 0$

• Consideriamo una luce polarizzata lungo l'asse z ($\vec{\epsilon} = \hat{\mathbf{k}}$); in tal caso l'elemento di matrice di dipolo si riduce a

$$\langle \psi_{n,l,m_l} | Z | \psi_{n',l',m_l'} \rangle = \iiint R_{nl}^*(r) P_l^*(\cos \vartheta) e^{-im_l \varphi} r \cos \vartheta R_{n'l'}(r) P_{l'}(\cos \vartheta) e^{im_l' \varphi} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi;$$

l'integrale è separabile, e se si isola la componente in φ si osserva che è $\int_0^{2\pi} e^{i(m_l' - m_l)\varphi} d\varphi$, che evidentemente è diverso da zero solo se $\Delta m_l = 0$

• Le altre regole si ricavano (in modo più complesso) sfruttando le proprietà delle armoniche sferiche

Sistemi di particelle indistinguibili

Descrizione del sistema e funzione d'onda associata

- Un sistema formato da N particelle sarà descritto da una funzione d'onda della forma $\Psi(\vec{\mathbf{x}}_1, \dots, \vec{\mathbf{x}}_N, t)$, tale da soddisfare un'equazione di Scroedinger con hamiltoniano del tipo

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\vec{\mathbf{x}}_1, \dots, \vec{\mathbf{x}}_N, t)$$

Bosoni, fermioni e proprietà di simmetria

- Enunciamo ora una proprietà fondamentale dei sistemi a particelle indistinguibili, che può essere in qualche modo giustificata su un piano teorico, ma che in effetti ha numerose conferme sperimentali.
- La funzione d'onda che descriva un sistema di particelle indistinguibili a spin intero (bosoni) deve essere simmetrica rispetto allo scambio di qualsiasi coppia di indici, nel senso che deve essere $\Psi(\vec{\mathbf{x}}_1, \dots, \vec{\mathbf{x}}_a, \dots, \vec{\mathbf{x}}_b, \dots, \vec{\mathbf{x}}_N, t) = \Psi(\vec{\mathbf{x}}_1, \dots, \vec{\mathbf{x}}_b, \dots, \vec{\mathbf{x}}_a, \dots, \vec{\mathbf{x}}_N, t)$

- La funzione d'onda che descriva un sistema di particelle indistinguibili a spin semiintero (*fermioni*) deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio di qualsiasi coppia di indici, nel senso che deve essere $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_a, \dots, \vec{x}_b, \dots, \vec{x}_N, t) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_b, \dots, \vec{x}_a, \dots, \vec{x}_N, t)$
- Tali regole rendono comunque conto del significato quantistico di indistinguibilità: se due particelle non possono essere distinte in base a proprietà intrinseche, e le loro funzioni d'onda si sovrappongono, è impossibile assegnare a ciascuna un'"etichetta" univoca. Di conseguenza, anche se per ragioni di calcolo dobbiamo introdurre delle etichette sulle variabili associate ad ogni particella, si deve garantire che il modulo quadro della funzione d'onda (che esprime l'osservabile associata alla funzione d'onda stessa) non cambi per qualsiasi permutazione degli indici.

Sistemi di particelle non interagenti

- Un caso particolare che aiuta a chiarire i termini di questa regola riguarda il caso di un sistema di particelle che non interagiscono tra loro; in tal caso l'hamiltoniano del sistema (consideriamo per semplicità il caso autonomo) è della forma $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N V(\vec{x}_i)$, e si può chiaramente separare;
 - Ottengo così una serie di equazioni agli autovalori $\hat{H}_i \psi(\vec{x}_i) = E \psi(\vec{x}_i)$, che differiscono solo per le etichette del vettore posizione, e che daranno quindi una serie di soluzioni $\psi_n(\vec{x}_i)$.
 - Potrò come al solito esprimere la soluzione del problema complessivo come prodotto delle soluzioni dei problemi componenti, $\psi = \prod_{i=1}^N \psi_{n_i}(\vec{x}_i)$, che avrà come energia $E = \sum_{i=1}^N E_{n_i}$.
 - È però evidente che anche permutando gli indici dei vettori posizione otterremo una soluzione degenera, con uguale energia. Ad esempio, $\psi = \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2)$ ha energia $E = E_1 + E_2$, ma anche $\psi' = \psi_1(\vec{x}_2) \psi_2(\vec{x}_1)$ ha ugualmente energia $E' = E = E_1 + E_2$. Questo tipo di degenerazione è detta degenerazione di scambio.
 - È chiaro che d'altra parte una funzione d'onda come $\psi = \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2)$ non rispetta i requisiti di simmetria, visto che non è simmetrica né antisimmetrica rispetto allo scambio degli indici.
- Osserviamo però che qualsiasi combinazione lineare delle due funzioni sarebbe ancora auto-stato dell'hamiltoniano, con energia E , dato che le funzioni sono degeneri.
 - Infatti, ricordando le proprietà elementari di linearità degli operatori, se $\hat{H}\psi_1 = E\psi_1$ e $\hat{H}\psi_2 = E\psi_2$, $\hat{H}(a\psi_1 + b\psi_2) = aE\psi_1 + bE\psi_2 = E(a\psi_1 + b\psi_2)$.

Combinazioni lineari simmetrizzate e determinanti di Slater

- Per il caso particolare considerato sopra, si può intuitivamente immaginare come ottenere una combinazione lineare simmetrica o antisimmetrica a partire dalle due funzioni: si vede in modo immediato che $\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) + \psi_1(\vec{x}_2) \psi_2(\vec{x}_1)]$ è simmetrica rispetto allo scambio dei segni, mentre $\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) - \psi_1(\vec{x}_2) \psi_2(\vec{x}_1)]$ è antisimmetrica. Il coefficiente serve solo a normalizzare le combinazioni lineari
- In casi più complessi (già con 3 particelle) il procedimento non è però così immediato, visto che occorre cercare una funzione che rispetti i requisiti di simmetria rispetto allo scambio di *qualsiasi* coppia di indici.
- Ricordiamo la definizione formale di determinante: data una matrice quadrata A di ordine n , si definisce $\det A = \sum_{\pi \in P} \left[\text{sign}(\pi) \prod_{i=1}^n a_{i,\pi_i} \right]$, dove P è l'insieme degli $n!$ vettori ottenuti permutando

tando il vettore $\omega = (1, 2, \dots, n)$, e $\text{sign}(\pi)$ è uguale a 1 se il vettore π si ottiene da ω con un numero pari di scambi, -1 se il numero di scambi è dispari.

- Consideriamo ora una matrice così costruita: $A = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_n(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_n) & \psi_2(\vec{x}_n) & \dots & \psi_n(\vec{x}_n) \end{pmatrix}$; il de-

terminante di tale matrice sarà formato dalla somma di termini ottenuti dalla permutazione degli indici dei vettori posizione sul prodotto $\prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{x}_i)$, con un segno dovuto alla parità del numero di scambi eseguiti per ottenere tale permutazione; se ora scambio due indici nella funzione risultante dal determinante, di fatto faccio uno scambio in più senza cambiare i segni di conseguenza. Il risultato è che se avevo un termine $\prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{x}_{\pi_i})$, ora un'altro dei termini restanti sarà trasformato in quello, ma avrà segno opposto, perchè era stato ottenuto originariamente con un numero di scambi di parità diversa. La funzione sarà quindi antisimmetrica rispetto a qualsiasi scambio di indici.

- Il determinante di una matrice del tipo di A è detto determinante di Slater, e costituisce un metodo per ottenere la funzione d'onda antisimmetrica a partire dalle funzioni d'onda di singola particella. Grazie all'ortonormalità degli stati singoli, la costante di normalizzazione è molto semplice, e ci permette di ricavare una semplice formula,

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}$$

- Per ottenere invece una funzione d'onda totalmente simmetrica (per i bosoni) è sufficiente considerare segni sempre positivi nella somma del determinante.

Il principio di esclusione di Pauli

- Una semplice conseguenza del principio di antisimmetria è il fatto che due fermioni non possano occupare lo stesso stato. Infatti se proviamo a scrivere la combinazione lineare antisimmetrica otteniamo $\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{x}_1)\psi_1(\vec{x}_2) - \psi_1(\vec{x}_2)\psi_1(\vec{x}_1)] = 0$; chiaramente tale stato non esiste. Questo principio vale in particolare per gli elettroni, che negli atomi devono occupare uno e un solo stato per ciascuno. Nel caso particolare degli elettroni bisogna però considerare che, oltre alla funzione d'onda spaziale, gli elettroni possiedono anche lo spin, che può assumere due stati e che quindi di fatto permette a due elettroni con spin opposto di occupare lo stesso orbitale atomico.

Spinorbitali, forze di scambio, stati di multipletto

- Consideriamo due elettroni negli stati ψ_1 e ψ_2 ; in effetti la descrizione dello stato di ciascun elettrone richiede anche di tener conto dello spin. Lo faremo introducendo i simboli $\alpha(i)$ per indicare che l'elettrone i -esimo ha spin "su" ($\hat{S}_z \alpha = \hbar \frac{1}{2} \alpha$), e corrispondentemente $\beta(i)$ tale che $\hat{S}_z \beta = -\hbar \frac{1}{2} \beta$.
 - Introduciamo quindi degli *spinorbitali* che riuniscano le informazioni spaziali con quelle di spin (ad esempio $\psi_1(\vec{x}_1)\alpha(1)$ per indicare l'elettrone 1 nello stato ψ_1 con spin su).
 - Possiamo costruire quattro diverse combinazioni lineari simmetriche o antisimmetriche con gli spin:

<i>SIMMETRICHE</i>	$\alpha(1)\alpha(2); \quad \beta(1)\beta(2); \quad 1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$
<i>ANTISIMMETRICHE</i>	$1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

- Affinchè lo spinorbitale sia complessivamente antisimmetrico, alle parti di spin simmetriche deve corrispondere una parte "spaziale" antisimmetrica, e viceversa.
- Otteniamo quindi tre stati a spin simmetrico, detti di tripletto, ed uno antisimmetrico (singoletto):

<i>TRIPLETTO</i>	$1/\sqrt{2}[\psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2) - \psi_1(\vec{x}_2)\psi_2(\vec{x}_1)]$	$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ 1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{cases}$
<i>SINGOLETTO</i>	$1/\sqrt{2}[\psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2) + \psi_1(\vec{x}_2)\psi_2(\vec{x}_1)]$	$1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

- Questi stati hanno diverse proprietà interessanti. In primo luogo, calcoliamo la probabilità che i due elettroni si trovino nello stesso punto, cioè $|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2$, con $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$. Per gli stati di tripletto tale probabilità è nulla, infatti $|1/\sqrt{2}[\psi_1(\vec{x})\psi_2(\vec{x}) - \psi_1(\vec{x})\psi_2(\vec{x})]|^2 = 0$, mentre per lo stato di singoletto la probabilità che i due elettroni si sovrappongono non è necessariamente nulla, $|1/\sqrt{2}[\psi_1(\vec{x})\psi_2(\vec{x}) + \psi_1(\vec{x})\psi_2(\vec{x})]|^2 = 2|\psi_1(\vec{x})\psi_2(\vec{x})|^2$
- Tale comportamento può essere interpretato come se tra gli elettroni con funzione spaziale antisimmetrica agisse una *forza di scambio* repulsiva, e tra quelli singoletto una forza attrattiva. L'origine di tale forze non dipende da interazioni in senso classico tra le particelle, ma unicamente dalle proprietà di simmetria della funzione d'onda.
- Una seconda osservazione riguarda i valori dello spin totale per le varie configurazioni: dalla teoria del momento angolare sappiamo che il valore dello spin totale per un sistema con due spin 1/2 può avere come numeri quantici $s = 0, 1$.
- In effetti è possibile dimostrare che le parti di spin sono proprio gli autostati della rappresentazione accoppiata; rispettivamente,

s	m_s	ψ
0	0	$1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$
1	1	$\alpha(1)\alpha(2)$
1	0	$1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$
1	-1	$\beta(1)\beta(2)$

L'atomo di elio

L'hamiltoniano per il sistema

- Consideriamo un atomo di elio, con due elettroni interagenti tra loro e con il nucleo; l'hamiltoniano del sistema è quindi $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$, e la funzione d'onda è del tipo $\psi(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$. Non esiste soluzione analitica per un'equazione differenziale di questo tipo, quindi occorre accontentarsi di soluzioni approssimate. In particolare pos-

siamo considerare l'interazione tra gli elettroni come una perturbazione, e quindi risolvere l'equazione di Schroedinger per l'hamiltoniano semplificato $\hat{\mathbf{H}}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$.

Approssimazione di ordine zero

- Una prima approssimazione consiste nel cercare le soluzioni per l'hamiltoniano semplificato $\hat{\mathbf{H}}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$; tale hamiltoniano è separabile, dando due hamiltoniani idrogenoidi; lo stato fondamentale è quindi $\psi = \psi_{1,0,0}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1,0,0}(\vec{\mathbf{x}}_2) 1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$, reso antisimmetrico sfruttando la parte di spin. L'energia è pari a $E = 2Z^2 E_{H1s} = 8 \times -13.6 eV = -108.8 eV$. L'energia misurata sperimentalmente è pari a $-78.9 eV$; la nostra approssimazione è quindi davvero scadente. In effetti abbiamo trascurato il termine di interazione interelettronica, che evidentemente rappresenta tutt'altro che una lieve perturbazione.

L'approssimazione di ordine uno nell'energia

- Dalla teoria delle perturbazioni sappiamo che la correzione al primo ordine per l'energia è $E_1^{(1)} = \langle \psi | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} | \psi \rangle$; tale termine corrisponde all'integrale $J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_{1,0,0}(\vec{\mathbf{x}}_1)|^2 |\psi_{1,0,0}(\vec{\mathbf{x}}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} d^3 \vec{\mathbf{x}}_1 d^3 \vec{\mathbf{x}}_2$
 - L'integrale sopra riportato viene detto integrale di Coulomb, in quanto in pratica descrive l'energia potenziale di interazione tra due distribuzioni di carica $\rho_1(\vec{\mathbf{x}}) = e |\psi_a(\vec{\mathbf{x}})|^2$ e $\rho_2(\vec{\mathbf{x}}) = e |\psi_b(\vec{\mathbf{x}})|^2$
 - Calcoliamo l'integrale per lo stato fondamentale dell'atomo di elio: la funzione d'onda idrogenoide $1s$ è $\psi_{1,0,0} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr/a_0}$; l'integrale in questione si può calcolare analiticamente, ma il procedimento è un po' lungo. Il risultato che si ottiene è $E_1^{(1)} = \langle \psi | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} | \psi \rangle = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$, che corrisponde al valore numerico di circa $34 eV$, il che ci porta ad una stima di $-108.8 + 34 = -74.8 eV$, molto più vicina all'energia sperimentale.
- Potremmo ora continuare ad applicare la teoria delle perturbazioni, calcolando le funzioni d'onda corrette al primo ordine e così via.

Principio variazionale

- Applichiamo invece il principio variazionale; osserviamo che possiamo in qualche modo tenere conto delle interazioni elettrone-elettrone nelle funzioni d'onda, se immaginiamo che la presenza del secondo elettrone "scherma" il nucleo, facendo sì che i due elettroni risentano un potenziale coulombiano inferiore, come se la carica effettiva del nucleo fosse $Z < 2$.
 - Utilizziamo quindi una funzione di prova della forma $\psi = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$
 - L'hamiltoniano del sistema non può cambiare, ma possiamo riscriverlo in modo da mettere in evidenza una parte tale che la funzione di prova sia autostato,
$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z-2}{r_1} + \frac{Z-2}{r_2} + \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} \right)$$
- Calcoliamo quindi il valore di attesa $\langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle$:

- La funzione di prova è autostato della prima parte dell'hamiltoniano, per cui il contributo di tale segmento è $2Z^2 E_{H1s}$
- Abbiamo poi l'espressione $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \psi \left| \left(\frac{Z-2}{r_1} + \frac{Z-2}{r_2} \right) \psi \right\rangle$, che può essere scomposta come $\frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\left\langle \psi_1(\vec{x}_1) \left| \frac{1}{r_1} \psi_1(\vec{x}_1) \right\rangle + \left\langle \psi_1(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_2} \psi_1(\vec{x}_2) \right\rangle \right) = \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(2 \left\langle \psi_{H1sZ}(\vec{x}) \left| \frac{1}{r} \psi_{H1sZ}(\vec{x}) \right\rangle \right)$; si dimostra che il valore di attesa di $\frac{1}{r}$ per lo stato fondamentale di un atomo idrogenoide è $\frac{Z}{a_0}$, per cui il valore ottenuto da questa parte è $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2 a_0} (-4)(Z-2)Z = -4(Z-2)ZE_{H1s}$
- Infine, abbiamo il valore di attesa dell'interazione elettrone-elettrone, che abbiamo già detto essere $\frac{5}{8} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{5}{4} ZE_{H1s}$
- Sommando, il valore atteso per l'hamiltoniano è $(2Z^2 - 4Z(Z-2) - 5/4 Z) E_{H1s} = (-2Z^2 + 27/4 Z) E_{H1s}$
- Applichiamo quindi il principio variazionale, trovando il minimo al variare di Z dell'energia media; molto semplicemente, $\frac{d}{dZ} (-2Z^2 + 27/4 Z) E_{H1s} = 0$ si risolve in $-4Z + 27/4 = 0$, cioè $Z = 27/16 = 1.687$; la carica effettiva è effettivamente minore.
- Se inseriamo tale valore per trovare $\langle \hat{H} \rangle$, ricaviamo che l'energia di stato fondamentale è stimata in $-77.5 eV$, ancora più vicino al valore sperimentale di $-78.9 eV$.

Stati eccitati

- Consideriamo ora uno stato eccitato dell'elio, con gli elettroni su due stati ψ_a e ψ_b , che in prima approssimazione possiamo considerare stati di un atomo idrogenoide con $Z=2$; per via delle regole di simmetria sulle funzioni d'onda e del grado di libertà dovuto agli spin, possiamo in realtà avere quattro diverse funzioni d'onda correttamente antisimmetrizzate, cioè

<i>TRIPLETTO</i>	$1/\sqrt{2} [\psi_a(\vec{x}_1)\psi_b(\vec{x}_2) - \psi_b(\vec{x}_2)\psi_a(\vec{x}_1)]$	$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ 1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{cases}$
<i>SINGOLETTO</i>	$1/\sqrt{2} [\psi_a(\vec{x}_1)\psi_b(\vec{x}_2) + \psi_b(\vec{x}_2)\psi_a(\vec{x}_1)]$	$1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

- Dato che gli integrali per ottenere l'energia agiscono solo sulla parte spaziale, dobbiamo in pratica considerare le funzioni $\psi_{\pm} = 1/\sqrt{2} [\psi_a(\vec{x}_1)\psi_b(\vec{x}_2) \pm \psi_b(\vec{x}_2)\psi_a(\vec{x}_1)]$, e considerare (dato l'hamiltoniano $\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$) quali siano le espressioni per $\langle \psi_{\pm} | \hat{H} | \psi_{\pm} \rangle$. La parte non perturbata fornisce ovviamente la somma delle energie dei due livelli, relativamente ad un atomo idrogenoide, $E_0 = E_a + E_b$.
- La correzione dovuta all'interazione elettrone-elettrone risulta invece essere

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \pm \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1)] \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \pm \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1)] \right\rangle = \right.$$

$$\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\left\langle \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \left| \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle + \left\langle \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_1) \left| \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_2 - \vec{\mathbf{x}}_1|} \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle \pm \right. \right.$$

$$\left. \left. \left(\left\langle \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \left| \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle + \left\langle \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_1) \left| \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle \right) \right] = \right.$$

- I primi due termini sono uguali, e sono uguali all'integrale di Coulomb,

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1)|^2 |\psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} d^3 \vec{\mathbf{x}}_1 d^3 \vec{\mathbf{x}}_2$$

- Il terzo e il quarto termine sono anche essi uguali, visto che

$$\left\langle \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \left| \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle = \left\langle \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_1) \left| \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle \right.$$

per l'hermiticità dell'operatore; dato poi che $\frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} = \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|}^*$, e che tale operatore è puramente un termine moltiplicativo, posso spostarlo nella parte destra del bracket, ottenendo l'uguaglianza voluta.

- Chiamo quindi $K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_a(\vec{\mathbf{x}}_1)^* \psi_a(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_1)^* \psi_b(\vec{\mathbf{x}}_2)}{|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|} d^3 \vec{\mathbf{x}}_1 d^3 \vec{\mathbf{x}}_2$ integrale di scambio, e

in definitiva ricavo che la correzione da apportare è $J \pm K$, con il segno dipendente dal segno della funzione d'onda.

- L'integrale di scambio è in genere positivo, e rende conto delle forze di scambio dovute alle proprietà di simmetria della funzione d'onda. In effetti, risulta che le funzioni d'onda di singoletto $E = E_a + E_b + J + K$ hanno energia maggiore di quelle di tripletto ($E = E_a + E_b + J - K$); questo non dipende da un'effettiva interazione diretta tra gli spin (che tenderebbero a disporsi nella configurazione a spin totale nullo), ma dal fatto che le funzioni d'onda spaziali antisimmetriche hanno minor probabilità che gli elettroni si trovino vicini, ottenendo di fatto che l'energia di repulsione coulombiana tra gli elettroni sia minore.

Soluzioni con il metodo di Hartree-Fock per atomi a molti elettroni

Finitezza di un potenziale generato da una distribuzione continua di carica

- Dimostriamo che il potenziale di una distribuzione continua di carica a simmetria sferica genera un potenziale finito al centro della distribuzione;

- dal teorema di Gauss sappiamo che $\oiint \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = \frac{1}{\epsilon_0} \iiint \rho dV$

- grazie alle simmetrie del problema e passando al modulo del campo elettrico, a distanza R dal centro vale che $4\pi R^2 E(R) = \frac{1}{\epsilon_0} 4\pi \int_0^R r^2 \rho dr$. Ricaviamo quindi il modulo del campo elettrico

$$E(R) = \frac{1}{\epsilon_0 R^2} \int_0^R r^2 \rho dr$$

- sappiamo ora che $V(R) = -\int_{\infty}^R E(r) dr$; inserendo l'espressione per il campo elettrico, $V(R) = -\int_{\infty}^R \frac{1}{\epsilon_0 r^2} \int_0^{r'} r^2 \rho dr dr'$; possiamo integrare per parti, considerando che per il teorema fondamentale del calcolo integrale $\int_0^{r'} r^2 \rho dr = r'^2 \rho(r')$;
- il risultato è $V(R) = -\left[\left[-\frac{1}{\epsilon_0 r'} \int_0^{r'} r^2 \rho dr \right]_{\infty}^R - \int_{\infty}^R -\frac{1}{\epsilon_0 r'} r'^2 \rho dr' \right]$; ora la prima parte, $\left[-\frac{1}{\epsilon_0 r'} \int_0^{r'} r^2 \rho dr \right]_{\infty}^R$, considerando che $\int_0^{\infty} r^2 \rho dr = Q_{TOT} < \infty$, è uguale a $\frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho dr$, quindi $V(R) = \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho dr - \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\infty}^R r' \rho dr'$
- rimane ora da calcolare $\lim_{R \rightarrow 0} V(R)$; sfruttando la continuità di $\rho(R)$ potremo portarlo fuori dagli integrali quando opportuno: $\lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho dr - \frac{1}{\epsilon_0} \lim_{R \rightarrow 0} \int_{\infty}^R r' \rho dr' = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon_0 R} \rho(0) \int_0^R r^2 dr - \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\infty}^0 r' \rho dr' = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon_0 R} \rho(0) \frac{1}{3} R^3 - \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\infty}^0 r' \rho dr' = 0 + \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^{\infty} r' \rho dr' = \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^{\infty} r' \rho dr'$
- ora, dato che $\int_0^{\infty} r^2 \rho dr = Q_{TOT} < \infty$, possiamo dividere $\int_0^{\infty} r \rho dr = \int_0^1 r \rho dr + \int_1^{\infty} r \rho dr$; per via della continuità di $\rho(r)$, $\int_0^1 r \rho dr$ è finito, mentre per $r > 1$, $|r \rho| < |r^2 \rho|$, per cui se converge $\int_1^{\infty} r^2 \rho dr$, converge anche $\int_1^{\infty} r \rho dr$.

L'hamiltoniano per gli atomi a molti elettroni

- L'hamiltoniano per un atomo generico con molti elettroni deve tenere conto per ciascun elettrone del termine di energia cinetica, dell'interazione con il nucleo e dell'energia coulombiana di interazione con tutti gli altri elettroni componenti il sistema; di conseguenza, avrà la forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}.$$

- Le soluzioni dovranno essere funzioni a più particelle, $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$, eventualmente antisimmetrizzate qualora fosse necessario. In effetti il problema è estremamente complesso, e non ammette soluzioni analitiche note (era già impossibile la soluzione per l'elio, il sistema multielettroni più semplice).

L'approssimazione di Hartree

- Una semplificazione (piuttosto pesante) al problema prevede un approccio di questo tipo: piuttosto che considerare l'interazione istantanea tra ciascun elettrone e tutti gli altri (il che rende tra l'altro l'hamiltoniano non separabile), studiamo il comportamento "medio" tra ogni elettrone e la distribuzione di carica che si può fare corrispondere agli altri componenti del sistema.
- Consideriamo quindi che sia possibile definire un potenziale che esprima l'interazione di ciascun elettrone con tutti gli altri; in tal caso l'hamiltoniano diventa

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^n V_i, \text{ che è separabile e permette quindi di trovare per ogni elettro-}$$

ne una funzione d'onda di singola particella $\psi_{in}(\vec{x}_i)$ tale che $\hat{H}_i \psi_{in}(\vec{x}_i) = E_{in} \psi_{in}(\vec{x}_i)$, con l'hamiltoniano di singola particella $\hat{H}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_i$.

- Sappiamo ora che la probabilità di trovare l'elettrone i in una posizione \vec{x} è data da $|\psi_{in}(\vec{x})|^2$; è quindi ragionevole supporre (analogamente a quanto fatto nel razionalizzare il significato dell'integrale di Coulomb nell'atomo di elio) che il potenziale medio generato da ciascun elettrone corrisponda a quello di una distribuzione di carica $\rho_i(\vec{x}) = e|\psi_{in}(\vec{x})|^2$.
- Possiamo quindi definire il potenziale medio sentito dall'elettrone i -esimo come

$$V_i(\vec{x}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\vec{x})|^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}|} d^3 \vec{x}$$

Le soluzioni autoconsistenti

- Il problema è però solo apparentemente risolto: in effetti per esprimere il potenziale di Hartree agente su ciascun elettrone, dovremmo conoscere tutte le altre funzioni d'onda. Il problema però si presta molto bene all'applicazione di una specie di metodo di punto fisso, la ricerca cioè di un potenziale autoconsistente.
- Si parte cioè da una stima approssimativa del potenziale agente. Scegliamo per cominciare un potenziale radiale che tenda a zero per $r \rightarrow \infty$, e a una costante finita positiva per $r \rightarrow 0$ (abbiamo dimostrato nel primo paragrafo che questo ultimo assunto è giustificato per una distribuzione continua di carica). Risolviamo l'equazione di Hartree per questo potenziale di prova, ottenendo un primo set di soluzioni.
- Occupiamo i livelli ottenuti da questa soluzione in modo da minimizzare l'energia, rispettando la forma debole del principio di esclusione di Pauli (massimo due elettroni con spin opposti per ciascun livello); calcoliamo il potenziale generato dalla distribuzione di carica associata a questo set di funzioni d'onda; risolviamo l'equazione di Hartree con il nuovo potenziale, ottenendo quindi un set perfezionato di stati.
- Si ripete il procedimento fino a quando il potenziale ottenuto non differisce di una quantità molto piccola da quello del passo precedente. In tal caso si dice che il campo è autoconsistente, e riteniamo di aver trovato un'approssimazione accettabile degli stati e delle relative energie.

La correzione di Fock

- Avendo applicato la forma debole del principio di esclusione di Pauli, non abbiamo richiesto che la funzione d'onda complessiva fosse antisimmetrica; in questo modo la nostra approssimazione ignora completamente le forze di scambio.
- Un modo per tenerle in considerazione è aggiungere un termine

$$\hat{V}_F \psi_i(\vec{x}_i) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \psi_j^*(\vec{x}) \psi_i(\vec{x}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{x}) \psi_i(\vec{x})}{|\vec{x}_i - \vec{x}|} d^3 \vec{x}, \quad \text{ottenendo quindi come hamiltoniano}$$

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_i + \hat{V}_F$$

Stato fondamentale per gli atomi a molti elettroni

Simboli di termine e indicazione della configurazione

- Lo schema di occupazione dei livelli per un atomo a molti elettroni si scrive elencando i livelli occupati con il relativo numero di elettroni presenti (ad esempio per il carbonio $1s^2 2s^2 2p^2$). Gli orbitali si riempiono secondo il principio di Aufbau.
- A meno che l'atomo non abbia una shell completa, per la stessa occupazione sono possibili diverse disposizioni degli elettroni. Entreremo nel merito di quale sia quella a minor energia in seguito, per adesso ci limitiamo a descrivere la una simbologia adatta a codificare univocamente la configurazione dell'atomo.

- Si considerano gli operatori spin totale $\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$, momento angolare totale $\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i$ e momento totale $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}}$; l'atomo si troverà in uno stato che sia autovalore per i moduli quadri di questi operatori (gli autostati si costruiscono come combinazione lineare di appropriati autostati di $\hat{\mathbf{S}}_{z_i}$ e $\hat{\mathbf{L}}_{z_i}$).
- Conseguentemente per l'autostato varranno le relazioni $\hat{\mathbf{S}}^2 \psi = \hbar^2 S(S+1) \psi$, $\hat{\mathbf{L}}^2 \psi = \hbar^2 L(L+1) \psi$ e $\hat{\mathbf{J}}^2 \psi = \hbar^2 J(J+1) \psi$, con i valori consentiti dalle relazioni di somma dei momenti angolari.
- Il simbolo che descrive lo stato atomico ha la forma $^{2S+1}\{L\}_J$, dove al posto di $\{L\}$ si scrive un simbolo $S, P, D \dots$ per indicare rispettivamente i valori di $L = 0, 1, 2 \dots$; ad esempio, un atomo di carbonio in uno stato con $L = 1, S = 1, J = 0$ si scriverebbe $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0$

Regole di Hund e stato a minima energia

- Una prima osservazione da fare è che tutti gli elettroni degli shell completamente pieni non contribuiscono ai momenti angolari totali; in effetti, ciascun singolo orbitale doppiamente occupato ha spin totale nullo, visto che per il principio di esclusione di Pauli può essere soltanto nello stato di singoletto, e per un guscio completo il momento angolare orbitale totale è nullo. Inoltre se gli elettroni completano una shell esiste un solo modo di occupare gli orbitali in modo da minimizzare l'energia; il problema sorge quando un insieme di orbitali in prima approssimazione degeneri è solo parzialmente occupato; ad esempio, in figura sono riportate solo due delle molteplici configurazioni possibili per i due elettroni $2p$ del carbonio.

2p

↑	↑	
m=1	m=0	m=-1

2p

↑↓		
m=1	m=0	m=-1
- Per risolvere il problema si possono adottare delle regole, che stabiliscono quali valori di L, S, J caratterizzino lo stato a minima energia.
 - Tali regole, però, si fondano su uno schema di accoppiamento detto di Russel-Saunders, o LS , che prevede che $\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$ e $\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i$ siano ben definiti, cioè che sia possibile accoppiare i momenti orbitali e di spin dei singoli elettroni prima di procedere con l'accoppiamento LS che viene eseguito sui momenti totali.
 - In effetti questo è possibile solo quando l'interazione spin-orbita (che come abbiamo visto rende m_l e m_s dei cattivi numeri quantici) non è particolarmente intensa, cioè solo per gli atomi leggeri; per gli atomi pesanti occorre accoppiare direttamente momento orbitale e spin per i singoli elettroni, e poi formare il momento totale. Si considerano quindi come operatori $\hat{\mathbf{j}}_i = \hat{\mathbf{S}}_i + \hat{\mathbf{L}}_i$ per ciascun elettrone, e $\hat{\mathbf{J}} = \sum_i \hat{\mathbf{j}}_i$. Uno schema di accoppiamento di questo tipo si dice accoppiamento jj .
- REGOLE DI HUND: il termine a minore energia è, tra quelli possibili in accoppiamento LS , quello che ha:
 1. molteplicità di spin S massima
 2. momento angolare orbitale totale L massimo
 3. per atomi con il set degeneri meno che semipieno, J minimo, per quelli con il set più che semipieno, J deve essere il massimo possibile
- Tali regole possono essere giustificate in questo modo:
 - massimizzando lo spin totale ottengo le combinazioni di multipletto che hanno la parte di spin simmetrica, e che quindi devono avere parte spaziale antisimmetrica; in questo modo,

grazie alle forze di scambio, riduco l'interazione coulombiana destabilizzante tra gli elettroni

- la seconda regola ha anche essa a che fare con proprietà delle funzioni d'onda per cui l'interazione tra gli elettroni diminuisce se questi hanno momento orbitale totale elevato
- la terza regola dipende dall'interazione spin-orbita; si dimostra infatti che si può scrivere il

termine di interazione spin-orbita come $\hat{H}_{so} = A \hat{S} \cdot \hat{L} = A \frac{\hat{J}^2 - \hat{S}^2 - \hat{L}^2}{2}$; la costante di pro-

porzionalità dipende dall'occupazione dello stato, ed è positiva se la shell è meno che semipiena, negativa altrimenti. È ora chiaro il significato della regola: se la shell è meno che semipiena il termine spin-orbita è destabilizzante, e quindi occorre minimizzare J ; se invece è più che semipiena, il termine è negativo e quindi stabilizzante, e si richiede dunque di massimizzare J

Un esempio: lo stato dell'ossigeno

- L'ossigeno atomico, nel suo stato neutro, ha 8 elettroni, che quindi si occupano gli orbitali come $1s^2 2s^2 2p^4$; abbiamo quindi 4 orbitali da sistemare nei 6 spinorbitali $2p$; costruiamo tutti i *microstati* possibili, cioè tutti gli stati con i singoli elettroni aventi i possibili valori di m_l , m_s individuali. Dato che per ogni spinorbitale può essere assegnato ad un solo elettrone per il principio di esclusione di Pauli, e che non ci interessa l'ordine con cui sono assegnati gli stati agli elettroni, abbiamo un totale di $\binom{6}{4} = \frac{6 \times 5 \times 4 \times 3}{4 \times 3 \times 2 \times 1} = 15$ microstati possibili.

- Descriviamo ciascun microstato nella forma $\left(\begin{matrix} m_{l_1} & m_{l_2} & m_{l_3} & m_{l_4} \\ m_{s_1} & m_{s_2} & m_{s_3} & m_{s_4} \end{matrix} \right)$; ad esempio lo stato con

si scriverà $(1, \bar{1}, 0, -\bar{1})$.

- Enumerando i microstati possibili troviamo che essi sono

$(1, \bar{1}, 0, \bar{0}) (1, \bar{1}, -1, -\bar{1}) (-1, -\bar{1}, 0, \bar{0}) (1, \bar{1}, -1, \bar{0}) (1, \bar{1}, -\bar{1}, 0) (1, \bar{1}, -1, 0) (1, \bar{1}, -\bar{1}, \bar{0}) (0, \bar{0}, 1, -1)$

$(0, \bar{0}, \bar{1}, -1) (0, \bar{0}, 1, -\bar{1}) (0, \bar{0}, \bar{1}, -\bar{1}) (-1, -\bar{1}, 1, \bar{0}) (-1, -\bar{1}, \bar{1}, 0) (-1, -\bar{1}, 1, 0) (-1, -\bar{1}, \bar{1}, \bar{0})$

- Applicando le regole di composizione dei momenti angolari successivamente ai quattro elettroni in esame è facile osservare che i momenti orbitali e di spin totali possono assumere i valori $L = 0, 1, 2, 3, 4$ e $S = 0, 1, 2$ in effetti, $\min S = \min(s \pm s \pm s \pm s)$ con $s = 1/2$ e $\min L = \min(l \pm l \pm l \pm l)$ con $l = 1$ visto che abbiamo a che fare con elettroni p .

- Chiaramente non tutti questi stati sono possibili, per via del principio di esclusione; ad esempio, per avere uno stato con $L = 4$ dovremmo avere uno stato con $M_L = 4$, ma dato che

$M_L = \sum_i m_{l_i}$, questo significherebbe avere quattro elettroni che occupano lo stato con $m_l = 1$,

cosa evidentemente impossibile.

- Costruiamo quindi una tabella nella quale indichiamo per ciascuno dei microstati elencati i corrispondenti valori di M_L e M_S :

$M_L \setminus M_S$	+1	0	-1
+2		$(1, \bar{1}, 0, \bar{0})$	
+1	$(1, \bar{1}, -1, 0)$	$(1, \bar{1}, -1, \bar{0}); (1, \bar{1}, -\bar{1}, 0)$	$(1, \bar{1}, -\bar{1}, \bar{0})$
0	$(0, \bar{0}, -1, -1)$	$(1, \bar{1}, -1, -\bar{1}); (0, \bar{0}, -\bar{1}, -1); (0, \bar{0}, -1, -\bar{1})$	$(0, \bar{0}, -\bar{1}, -\bar{1})$
-1	$(-1, -\bar{1}, 1, 0)$	$(-1, -\bar{1}, 1, \bar{0}); (-1, -\bar{1}, \bar{1}, 0)$	$(-1, -\bar{1}, \bar{1}, \bar{0})$
-2		$(-1, -\bar{1}, 0, \bar{0})$	

- Procediamo ora con una tecnica di decimazione: gli autostati di $\hat{\mathbf{S}}^2$ e di $\hat{\mathbf{L}}^2$ possono essere espressi come combinazione lineare degli stati non accoppiati sopra elencati; deve però conservarsi la dimensionalità dello spazio, e quindi non potrò fare un numero di combinazioni tra loro linearmente indipendenti maggiore di quello degli stati disaccoppiati.
- Ragioniamo ora in questi termini: se esiste uno stato con $M_L = 2$ e $M_S = 0$ dovrà necessariamente esistere un autostato di $\hat{\mathbf{L}}^2$ e $\hat{\mathbf{S}}^2$ con $L = 2$ e $S = 0$, 1D . Ma se esiste tale stato dovranno necessariamente esistere anche una serie di stati con $M_S = 0$ e $M_L = -2, -1, 0, 1, 2$; elimino dunque dalla tabella gli stati indipendenti associati a tale configurazione.

$M_L \setminus M_S$	+1	0	-1
+2		$(1, \bar{1}, 0, 0)$	
+1	$(1, \bar{1}, -1, 0)$	$(1, \bar{1}, -1, 0)$; $(1, \bar{1}, -\bar{1}, 0)$	$(1, \bar{1}, -\bar{1}, \bar{0})$
0	$(0, \bar{0}, -1, -1)$	$(1, \bar{1}, -1, -\bar{1})$; $(0, \bar{0}, -\bar{1}, -1)$; $(0, \bar{0}, -1, -\bar{1})$	$(0, \bar{0}, -\bar{1}, -\bar{1})$
-1	$(-1, -\bar{1}, 1, 0)$	$(-1, -\bar{1}, 1, 0)$; $(-1, -\bar{1}, \bar{1}, 0)$	$(-1, -\bar{1}, \bar{1}, \bar{0})$
-2		$(-1, -\bar{1}, 0, 0)$	

- Ora rimangono configurazioni con $M_L = 1$ e $M_S = 1$; deduciamo che sia presente uno stato 3P , per il quale devono esistere stati con $M_S = -1, 0, 1$ e $M_L = -1, 0, 1$; li eliminiamo dal diagramma.

$M_L \setminus M_S$	+1	0	-1
+2		$(1, \bar{1}, 0, 0)$	
+1	$(1, \bar{1}, -1, 0)$	$(1, \bar{1}, -1, 0)$; $(1, \bar{1}, \bar{1}, 0)$	$(1, \bar{1}, \bar{1}, \bar{0})$
0	$(0, \bar{0}, -1, -1)$	$(1, \bar{1}, -1, -\bar{1})$; $(0, \bar{0}, -\bar{1}, -1)$; $(0, \bar{0}, -1, -\bar{1})$	$(0, \bar{0}, -\bar{1}, -\bar{1})$
-1	$(-1, -\bar{1}, 1, 0)$	$(-1, -\bar{1}, 1, 0)$; $(-1, -\bar{1}, \bar{1}, 0)$	$(-1, -\bar{1}, \bar{1}, \bar{0})$
-2		$(-1, -\bar{1}, 0, 0)$	

- L'ultimo stato indipendente rimasto corrisponde ad una configurazione 1S
- Ora che abbiamo individuato che le configurazioni permesse dal principio di esclusione per l'ossigeno sono 1D , 3P , 1S possiamo applicare le regole di Hund;
 - Già la prima regola ci permette di individuare che la configurazione con la massima molteplicità di spin è la 3P ; non occorre applicare la seconda regola, mentre per definire il momento totale J osserviamo che $0 = |S - L| \leq J \leq |S + L| = 2$; il livello è più che semipieno e quindi dobbiamo scegliere il valore massimo, per cui infine ricaviamo che il simbolo che descrive lo stato fondamentale dell'ossigeno è $1s^2 2s^2 2p^4 {}^3P_2$

Le regole di selezione per le transizioni per un atomo multielettronico

- Per un atomo a molti elettroni le regole di selezione sono $\Delta J = 0, \pm 1$ ma sono proibite le transizioni $J = 0 \rightarrow J = 0$; inoltre deve essere $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta I = \pm 1$. Mentre le regole sul momento totale J sono sempre ben formulate, le altre tre valgono solo quando è applicabile l'accoppiamento LS e i vari momenti totali sono ben definiti.

Effetto Zeeman

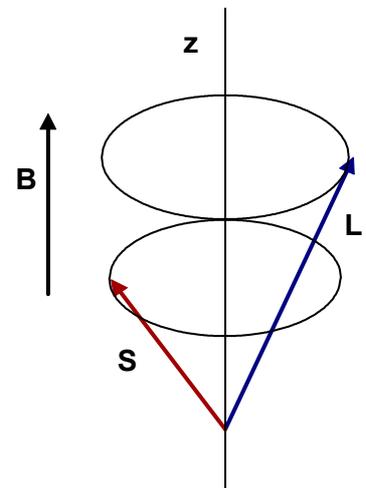
Gli effetti magnetici sull'hamiltoniano atomico

- Consideriamo un atomo immerso in un campo magnetico \vec{B} , e tutte le correzioni all'hamiltoniano imputabili alle proprietà magnetiche dell'atomo stesso, avremo quindi:
 - l'interazione spin-orbita, che abbiamo dimostrato essere $\hat{H}_{so} = -\frac{1}{emc^2 r} \frac{dV}{dr} \frac{\mu_B g_s}{2\hbar} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$
 - l'interazione tra il momento angolare orbitale di ciascun elettrone con il campo magnetico esterno, $\hat{H}_{Li} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B g_l}{\hbar} \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \vec{B}$, che sommata per tutti gli elettroni dà $\hat{H}_L = \frac{\mu_B g_l}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \cdot \vec{B}$, dove $\hat{\mathbf{L}}$ è il momento orbitale totale
 - l'interazione degli spin con il campo magnetico esterno, $\hat{H}_{Si} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B g_s}{\hbar} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \vec{B}$, che similmente dà una correzione complessiva per tutti gli elettroni $\hat{H}_S = \frac{\mu_B g_s}{\hbar} \hat{\mathbf{S}} \cdot \vec{B}$
- Ricordando che $g_l = 1$ e che $g_s = 2$ con un'ottima approssimazione, l'hamiltoniano complessivo si può scrivere come $\hat{H} = \hat{H}_0 + \gamma \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \cdot \vec{B} + 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{S}} \cdot \vec{B}$
- Abbiamo ora un problema: scegliendo l'orientazione arbitraria degli assi in modo che l'asse z coincida con la direzione del campo magnetico esterno, l'hamiltoniano si riduce a $\hat{H} = \hat{H}_0 + \gamma \hat{S}_z \hat{L}_z + \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{L}_z + 2 \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{S}_z$; abbiamo però visto che $\langle \hat{L}_z \rangle$ ed $\langle \hat{S}_z \rangle$ non sono invarianti del moto per un sistema contenente la correzione spin-orbita, ma allo stesso tempo \hat{J}^2 non commuta con un hamiltoniano contenente \hat{L}_z o \hat{S}_z , e quindi non possiamo introdurre nemmeno la rappresentazione accoppiata.

Effetto Zeeman normale

- Consideriamo per prima cosa la situazione con un campo esterno applicato molto intenso; la correzione spin-orbita diventa a questo punto trascurabile, nel senso che $\hat{\mathbf{L}}$ e $\hat{\mathbf{S}}$ precedono attorno al campo magnetico, e si possono considerare quasi completamente disaccoppiati; in una condizione come questa $\langle \hat{L}_z \rangle$ ed $\langle \hat{S}_z \rangle$ sono costanti nel tempo, e quindi M_L ed M_S sono buoni numeri quantici.
- A questo punto la correzione all'energia dovuta all'interazione con il campo magnetico esterno si calcola semplicemente come

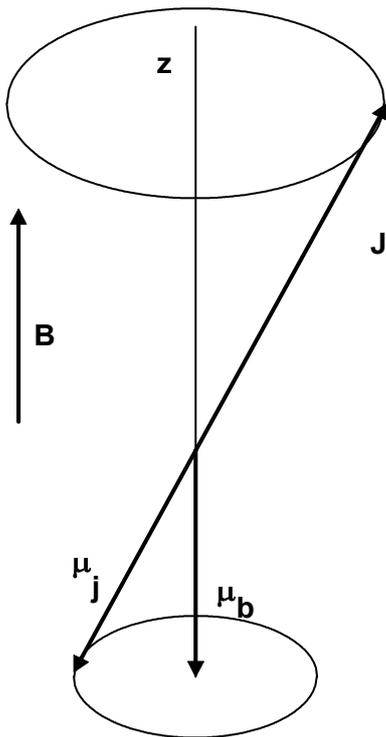
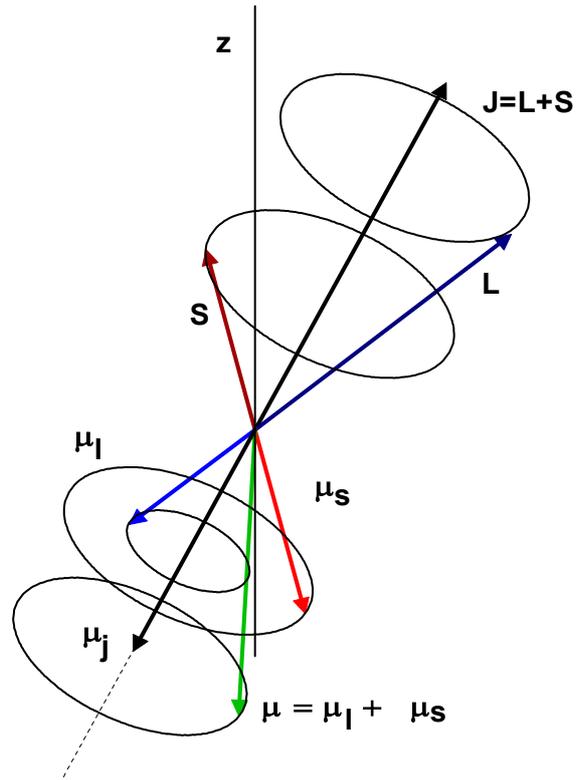
$$\Delta E = \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle \hat{L}_z \rangle + 2 \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle \hat{S}_z \rangle = \mu_B B [M_L + 2M_S]$$



Effetto Zeeman anomalo

- Il caso in cui si abbia un campo esterno applicato relativamente debole è invece di più difficile trattazione, visto che non possiamo più trascurare l'accoppiamento dei momenti totali $\hat{\mathbf{L}}$ e $\hat{\mathbf{S}}$. Abbiamo quindi una situazione come quella descritta in figura:
 - $\hat{\mathbf{L}}$ e $\hat{\mathbf{S}}$ precedono attorno al momento totale $\hat{\mathbf{J}}$, ed a ciascuno di essi è associato il corrispondente momento magnetico
 - il momento magnetico totale non è antiparallelo a $\hat{\mathbf{J}}$ e vi precede attorno

- possiamo considerare che il momento magnetico totale abbia una componente parallela a $\hat{\mathbf{J}}$, $\vec{\mu}_J$ costante, mentre e che la componente perpendicolare abbia una media temporale nulla
- Iniziamo quindi a considerare $\hat{\vec{\mu}} = \hat{\vec{\mu}}_s + \hat{\vec{\mu}}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$; la proiezione lungo $\hat{\mathbf{J}}$, usando l'algebra vettoriale, è $\hat{\mu}_J = \frac{\hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{J}}}{\hat{J}^2} \hat{\mathbf{J}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})}{\hat{J}^2} \hat{\mathbf{J}}$.
- Dobbiamo però considerare anche la presenza del campo magnetico, che non è abbastanza forte da rompere l'accoppiamento, ma provoca una precessione di $\hat{\mathbf{J}}$ (e di conseguenza di $\vec{\mu}_J$) attorno alla sua direzione.
 - L'angolo formato tra i due vettori è però costante, e quindi possiamo calcolare il prodotto scalare del campo magnetico per $\vec{\mu}_J$



$$\hat{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})}{\hat{J}^2} \hat{\mathbf{J}} \cdot \vec{B}$$

- Assegniamo ora la direzione di z parallela a \vec{B} , in modo tale che $\hat{\mathbf{J}} \cdot \vec{B} = B \hat{J}_z$
- A questo punto siamo pronti a calcolare la correzione all'energia dovuta al campo magnetico: abbiamo infatti $\Delta E = \langle -\vec{\mu} \cdot B \rangle \approx \langle -\vec{\mu}_J \cdot B \rangle$, considerando l'interazione media; inserendo le varie espressioni trovate finora calcoliamo

$$\Delta E = \left\langle \frac{\mu_B}{\hbar} B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}) \frac{\hat{J}_z}{\hat{J}^2} \right\rangle =$$

$$\left\langle \frac{\mu_B}{\hbar} B (\hat{\mathbf{L}}^2 + 2\hat{\mathbf{S}}^2 + 3\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) \frac{\hat{J}_z}{\hat{J}^2} \right\rangle =$$

$$\left\langle \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{2} B (2\hat{\mathbf{L}}^2 + 4\hat{\mathbf{S}}^2 + 3(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)) \frac{\hat{J}_z}{\hat{J}^2} \right\rangle =$$

$$\left\langle \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{2} B (3\hat{J}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2) \frac{\hat{J}_z}{\hat{J}^2} \right\rangle$$

- Calcoliamo tale valor medio su uno stato accoppiato ψ_{S,L,J,M_J} ; sappiamo come si esprimono gli autovalori del modulo quadro di un momento angolare. Di conseguenza

$$\Delta E = \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{2} B \frac{\hbar M_J}{\hbar^2 J(J+1)} \hbar^2 (3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)) =$$

$$\mu_B B M_J \frac{2J(J+1) + J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} = \mu_B B M_J g$$

- $g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$ è detto fattore di Landé, e rende conto della perturbazione all'energia di uno stato ψ_{S,L,J,M_J} immerso in un campo magnetico.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer

La risoluzione dei problemi molecolari

- La risoluzione analitica dei problemi molecolari, risultanti cioè dall'interazione di più nuclei e di (almeno) un elettrone risultano in generale irrisolvibili per via analitica. Occorre quindi adottare delle approssimazioni; in primo luogo, in considerazione del fatto che la massa nucleare è molto più grande di quella degli elettroni, è di solito possibile considerare il moto degli elettroni in un potenziale generato dai nuclei fissi, piuttosto che tentare di risolvere il problema a più particelle.

L'hamiltoniano per una molecola e l'approssimazione

- Consideriamo l'hamiltoniano per una molecola composta da N nuclei e da un elettrone. L'hamiltoniano dovrà considerare le interazioni tra tutte queste particelle, che comunque potremo raccogliere in un termine di energia potenziale dipendente dalle loro rispettive posizioni.

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2M_j} + V(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N)$$

- La soluzione dovrà chiaramente essere della forma $\Psi(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N)$; potremo certamente scomporre tale funzione in una parte riguardante unicamente i nuclei, ed in una riguardante l'elettrone, che contiene le posizioni dei nuclei come parametri, $\Psi(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) = \psi(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \chi(\vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N)$

- Formuliamo l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo, $\hat{H}\Psi = M\Psi$, e inseriamo la soluzione nella forma fattorizzata:

- Consideriamo prima l'effetto di un laplaciano sulla funzione fattorizzata:

$$\nabla_j^2 (\psi\chi) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 (\psi\chi)}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i^2} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i} \chi + \frac{\partial \chi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i} \psi \right) =$$

$$\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i^2} \chi + \frac{\partial^2 \chi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i^2} \psi + 2 \frac{\partial \psi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i} \frac{\partial \chi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i} \right) =$$

$$\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i^2} \chi + \frac{\partial^2 \chi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i^2} \psi + 2 \frac{\partial \psi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i} \frac{\partial \chi}{\partial (\vec{\mathbf{X}}_j)_i} \right) = \nabla_j^2 (\psi) \chi + \nabla_j^2 (\chi) \psi + 2 \nabla_j \psi \cdot \nabla_j \chi$$

- Possiamo ora calcolare l'effetto dell'hamiltoniano, ottenendo

$$\hat{H}\psi\chi = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2 \psi}{2m_e} \chi - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_j^2 \chi}{2m_j} \psi - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} (\nabla_j^2 (\psi) \chi + 2 \nabla_j \psi \cdot \nabla_j \chi) + V(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \psi\chi$$

che possiamo riscrivere come $\hat{H}_0 \psi\chi + \hat{H}' \psi\chi$, dove

$$\hat{H}_0 \psi \chi = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2 \psi}{2m_e} \chi - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_j^2 \chi}{2m_j} \psi + V(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \psi \chi \text{ e}$$

$$\hat{H}' \psi \chi = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} (\nabla_j^2 (\psi) \chi + 2 \nabla_j \psi \cdot \nabla_j \chi)$$

- Consideriamo ora l'equazione agli autovalori

$$-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2 \psi}{2m_e} + V(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \psi = E(\vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \psi$$

- Possiamo riscrivere $\hat{H}_0 \psi \chi = K \psi \chi$ come $-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_j^2 \chi}{2m_j} \psi + E(\vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \psi \chi = K \psi \chi$, che possiamo semplificare dividendo per ψ , ottenendo $-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_j^2 \chi}{2m_j} + E(\vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \chi = K \chi$

- Abbiamo quindi ottenuto un'equazione per l'elettrone,

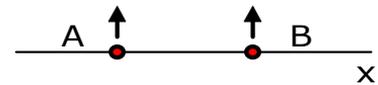
$$-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2 \psi}{2m_e} + V(\vec{\mathbf{x}}_e, \vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \psi = E(\vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \psi, \text{ e una per i nuclei,}$$

$$-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_j^2 \chi}{2m_j} + E(\vec{\mathbf{X}}_1, \dots, \vec{\mathbf{X}}_N) \chi = K \chi$$

- In definitiva, l'approssimazione di Born-Oppenheimer si può identificare con l'aver trascurato il termine $\hat{H}' \psi \chi = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} (\nabla_j^2 (\psi) \chi + 2 \nabla_j \psi \cdot \nabla_j \chi)$

Metodo di Heitler-London per l'idrogeno

- Un primo modo di affrontare il problema del legame chimico tra due atomi costituisce nel considerare come funzioni d'onda le stesse funzioni degli atomi isolati, e di costruire i determinanti di Slater per il sistema. In questa approssimazione, si considerano di fatto gli elettroni centrati sui due atomi, e si fa derivare il legame dalle forze di scambio.



- Consideriamo come esempio la molecola di idrogeno H_2 ; uti-

lizziamo come funzioni di base gli stati $1s$ relativi ai due nuclei di idrogeno; avremo quindi una funzione d'onda ψ_{1sA} centrata sul nucleo A , e una ψ_{1sB} centrata sul nucleo B .

- Indicando con $\vec{\mathbf{x}}_1$ e $\vec{\mathbf{x}}_2$ le posizioni dei due elettroni e con σ_+ e σ_- le parti di spin di tripletto e di singoletto rispettivamente, possiamo scrivere le funzioni d'onda di tripletto e di singoletto come

$$\text{SINGOLETTO: } N [\psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) + \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1)] \sigma_-$$

$$\text{TRIPLETTO: } N [\psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) - \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1)] \sigma_+$$

- Il fattore di normalizzazione non è $1/\sqrt{2}$, perché gli stati componenti il determinante di Slater non sono ortogonali; si dimostra semplicemente che per entrambi gli stati esso vale

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \pm \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) | \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \pm \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \rangle = \\ & \langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) | \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \rangle + \langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) | \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \rangle \pm \\ & (\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) | \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \rangle + \langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) | \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \rangle) = \\ & 2 \pm 2 \langle \psi_{1sA} | \psi_{1sB} \rangle^2 \end{aligned}$$

per cui $N = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}$ dove S è l'integrale di overlap $S = \langle \psi_{1sA} | \psi_{1sB} \rangle$

- L'hamiltoniano per il sistema, considerando l'approssimazione di Born-Oppenheimer, comprenderà le interazioni dei due elettroni con ciascuno dei due nuclei e tra i due nuclei; trascuriamo per il momento le interazioni tra i due elettroni, che per il momento consideriamo concentrati sui nuclei: $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{AB}} \right)$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{AB}} \right)$$

- Calcoliamo quindi il valore di attesa per dell'energia per la funzione d'onda; la procedura è piuttosto lunga; si tratta di calcolare

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \pm \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \middle| \hat{H} \left(\psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \pm \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \right) \right\rangle = \\ & \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| \hat{H} \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle + \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \middle| \hat{H} \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle \pm \\ & \left(\left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| \hat{H} \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle + \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_2) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_1) \middle| \hat{H} \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle \right) \end{aligned}$$

- Calcoliamo ciascun termine separatamente; i termini saranno a due a due uguali, visto che differiscono solo per lo scambio degli indici delle posizioni dei due elettroni, e sono integrati su tutto lo spazio $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$.

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| \hat{H} \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle = \\ & \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \middle| \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1A}} \right) \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle \left\langle \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle + \\ & \left\langle \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{2B}} \right) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \middle| \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle + \\ & \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \middle| -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1B}} \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle \left\langle \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle + \\ & \left\langle \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{2A}} \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \middle| \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \right\rangle + \\ & \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}} \left\langle \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \middle| \psi_{1sA}(\vec{\mathbf{x}}_1) \psi_{1sB}(\vec{\mathbf{x}}_2) \right\rangle \end{aligned}$$

- Definiamo gli integrali:

$J = \left\langle \psi_{1sM}(\vec{\mathbf{x}}_N) \middle| -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{NM'}} \psi_{1sM}(\vec{\mathbf{x}}_N) \right\rangle$ che di fatto dà l'energia coulombiana media dell'elettrone N nell'orbitale centrato sull'atomo M , nel campo generato dall'altro nucleo M'

$$K = \left\langle \psi_{1sM}(\vec{\mathbf{x}}_N) \middle| -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{NM}} \psi_{1sM}(\vec{\mathbf{x}}_N) \right\rangle$$

e osserviamo che i primi due termini corrispondono ad hamiltoniani idrogenoidi applicati a funzioni d'onda idrogenoidi.

- Il lungo integrale sopra, considerando anche l'ortonormalità degli stati componenti, si riduce a $E_{1s} \times 1 + E_{1s} \times 1 + J \times 1 + J \times 1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}} \times 1 = 2E_{1s} + 2J + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}}$; tale valore va moltiplicato per 2, visto che il secondo termine è uguale

- Il terzo e quarto termine risultano invece

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{1sA}(\vec{x}_2) \psi_{1sB}(\vec{x}_1) | \hat{H} \psi_{1sA}(\vec{x}_1) \psi_{1sB}(\vec{x}_2) \rangle = \\ & \langle \psi_{1sB}(\vec{x}_1) | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1A}} \right) \psi_{1sA}(\vec{x}_1) \rangle \langle \psi_{1sA}(\vec{x}_2) | \psi_{1sB}(\vec{x}_2) \rangle + \\ & \langle \psi_{1sA}(\vec{x}_2) | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{2B}} \right) \psi_{1sB}(\vec{x}_2) \rangle \langle \psi_{1sB}(\vec{x}_1) | \psi_{1sA}(\vec{x}_1) \rangle + \\ & \langle \psi_{1sA}(\vec{x}_2) | -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{2A}} \psi_{1sB}(\vec{x}_2) \rangle \langle \psi_{1sB}(\vec{x}_1) | \psi_{1sA}(\vec{x}_1) \rangle + \\ & \langle \psi_{1sB}(\vec{x}_1) | -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1B}} \psi_{1sA}(\vec{x}_1) \rangle \langle \psi_{1sA}(\vec{x}_2) | \psi_{1sB}(\vec{x}_2) \rangle + \\ & \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}} \langle \psi_{1sA}(\vec{x}_2) \psi_{1sB}(\vec{x}_1) | \psi_{1sA}(\vec{x}_1) \psi_{1sB}(\vec{x}_2) \rangle \end{aligned}$$

- Un rapido confronto con le definizioni degli integrali K e S mostrano che tale espressione si riduce a $E_{1s} \times S^2 + E_{1s} \times S^2 + K \times S + K \times S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}} \times S^2 = 2E_{1s} S^2 + 2KS + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}} S^2$, anche questo da moltiplicare per 2.
- Per ottenere finalmente $\langle \hat{H} \rangle$ occorre sommare il tutto e dividere per il fattore di normalizzazione $2(1 \pm S^2)$. Facendolo si ottiene in modo semplice $\langle \hat{H} \rangle = 2E_{1s} + \frac{J \pm KS}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}}$
- I valori di distanza internucleare e di potenziale minimo ottenibili con tale procedimento sono grossolanamente in accordo con i dati sperimentali. Si potrebbe migliorare tale valore inserendo un termine di interazione elettrone-elettrone nell'hamiltoniano.

Orbitali molecolari LCAO

L'approccio degli orbitali molecolari

- Un modo alternativo di affrontare il problema del legame chimico consiste sostanzialmente in un'applicazione del metodo variazionale, nel quale si adotta come base un set di orbitali atomici relativi ai vari atomi componenti la molecola, e se ne fa una combinazione lineare, i cui coefficienti sono ottimizzati con il principio variazionale. Spesso è possibile semplificare notevolmente i calcoli mediante considerazioni di simmetria, che consentono di stabilire che determinati integrali si annullano, o che permettono di scegliere come set di base delle combinazioni di orbitali atomici già adattate secondo la simmetria del problema.

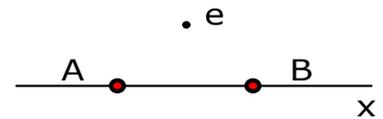
Lo ione molecolare H_2^+

- In linea di principio dovremmo affrontare un problema a tre corpi, ma l'approssimazione di Born-Oppenheimer ci permette piuttosto di studiare il moto di un elettrone nel potenziale generato dai due nuclei, la cui distanza reciproca è semplicemente un parametro del sistema; in effetti questa approssimazione conduce ad un problema risolvibile anche analiticamente, anche se in modo tutt'altro che semplice. L'hamiltoniano del sistema è

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}}$$

e tiene in considerazione gli effetti dell'interazione coulombiana dell'elettrone con i due nuclei e dei due nuclei tra loro.

- Come anticipato nell'introduzione, dovremmo adoperare il metodo variazionale per trovare la combinazione lineare di orbitali atomici che minimizza l'energia del sistema; in effetti, in que-



sto caso molto semplice è subito riconoscibile una simmetria di inversione rispetto al punto medio dell'asse internucleare; qualsiasi funzione d'onda che descriva il sistema deve quindi essere necessariamente simmetrica od antisimmetrica rispetto a tale centro di inversione (in modo tale che il modulo quadro della funzione d'onda (che è poi l'osservabile fisica) abbia la stessa simmetria del sistema stesso).

- La nostra prima scelta sarebbe certamente fare una combinazione lineare delle funzioni d'onda $1s$ corrispondenti ai due atomi di idrogeno componenti lo ione molecolare. È immediato convincersi che le uniche combinazioni lineari che soddisfino i requisiti di simmetria sono $\psi_+ = \psi_{1sA}(\vec{x}) + \psi_{1sB}(\vec{x})$ e $\psi_- = \psi_{1sA}(\vec{x}) - \psi_{1sB}(\vec{x})$; quando il sistema presenta un centro di inversione si è soliti contrassegnare le funzioni d'onda simmetriche come *gerade* (pari) e quelle antisimmetriche come *ungerade* (dispari). Nel nostro caso, chiameremmo $\psi_+ \equiv \psi_g$ e $\psi_- \equiv \psi_u$.

- Si dimostra molto facilmente che il fattore di normalizzazione è $1/\sqrt{2 \pm 2S}$, dove S è l'integrale di sovrapposizione; infatti

$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_{1sA} | \psi_{1sA} \rangle + \langle \psi_{1sB} | \psi_{1sB} \rangle \pm 2 \langle \psi_{1sA} | \psi_{1sB} \rangle = 2 \pm 2S$$

- Anche l'energia dei due autostati si calcola in modo analogo a quanto fatto nel modello di Heitler-London: ricordando le definizioni di $J = \left\langle \psi_{1sM}(\vec{x}_N) \left| -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{NM'}} \psi_{1sM}(\vec{x}_N) \right\rangle$ e

$$K = \left\langle \psi_{1sM}(\vec{x}_N) \left| -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{NM}} \psi_{1sM'}(\vec{x}_N) \right\rangle,$$

con la differenza che qui abbiamo un solo elettrone e quindi gli indici sulle posizioni sono superflui, calcoliamo

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | \hat{H} \psi_{\pm} \rangle &= \langle \psi_{1sA} | \hat{H} \psi_{1sA} \rangle + \langle \psi_{1sB} | \hat{H} \psi_{1sB} \rangle \pm 2 \langle \psi_{1sA} | \hat{H} \psi_{1sB} \rangle = \\ &= \left\langle \psi_{1sA} \left| \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \psi_{1sA} \right\rangle + \left\langle \psi_{1sA} \left| \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \psi_{1sA} \right\rangle + \\ &= \left\langle \psi_{1sB} \left| \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \psi_{1sB} \right\rangle + \left\langle \psi_{1sB} \left| \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \psi_{1sB} \right\rangle + \\ &= \pm 2 \left[\left\langle \psi_{1sA} \left| \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \psi_{1sB} \right\rangle + \left\langle \psi_{1sA} \left| \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \psi_{1sB} \right\rangle \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} 2(1 \pm S) = \\ &= 2E_{1s} + 2J \pm 2(E_{1s}S + K) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} = 2E_{1s}(1 \pm S) + 2J \pm 2K + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} 2(1 \pm S) \end{aligned}$$

- Dividendo per $\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 2 \pm 2S$ troviamo quindi il valore d'attesa per l'energia, cioè

$$\langle E_{\pm} \rangle = E_{1s} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}$$

La molecola di idrogeno

- È possibile aggiungere un secondo elettrone, nell'approssimazione piuttosto pesante che questo non interagisca con il primo e quindi non alteri i livelli energetici della molecola; per il principio di esclusione di Pauli lo stato può essere unicamente di singoletto, e quindi (considerando le funzioni d'onda normalizzate $\psi_g = 1/\sqrt{2+2S}(\psi_{1sA}(\vec{x}) + \psi_{1sB}(\vec{x}))$ e $\psi_u = 1/\sqrt{2-2S}(\psi_{1sA}(\vec{x}) - \psi_{1sB}(\vec{x}))$), la funzione d'onda a due elettroni per lo stato fondamentale sarà $\psi = \psi_g(\vec{x}_1)\psi_g(\vec{x}_2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$

- Si può calcolare che l'energia associata a questo stato è $\langle E_{\pm} \rangle = 2E_{1s} + 2 \frac{J \pm K}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}$

- L'approssimazione è migliore che nel caso del legame di valenza: infatti se eseguiamo i prodotti (trascurando il termine di normalizzazione) $\psi_g(\vec{x}_1)\psi_g(\vec{x}_2) = \frac{\psi_{1sA}(\vec{x}_1)\psi_{1sB}(\vec{x}_2) + \psi_{1sA}(\vec{x}_2)\psi_{1sB}(\vec{x}_1)}{\text{TERMINE DI HEITLER-LONDON}} + \frac{\psi_{1sA}(\vec{x}_1)\psi_{1sA}(\vec{x}_2) + \psi_{1sB}(\vec{x}_1)\psi_{1sB}(\vec{x}_2)}{\text{TERMINE "TONICO"}}$. Oltre al termine con gli elettroni centrati sui due nuclei, è presente una parte che tiene conto della possibilità che i due elettroni si trovino istantaneamente concentrati su uno dei due nuclei. La combinazione di funzioni di base è più "ricca", e quindi ci si può aspettare un miglior grado di approssimazione.

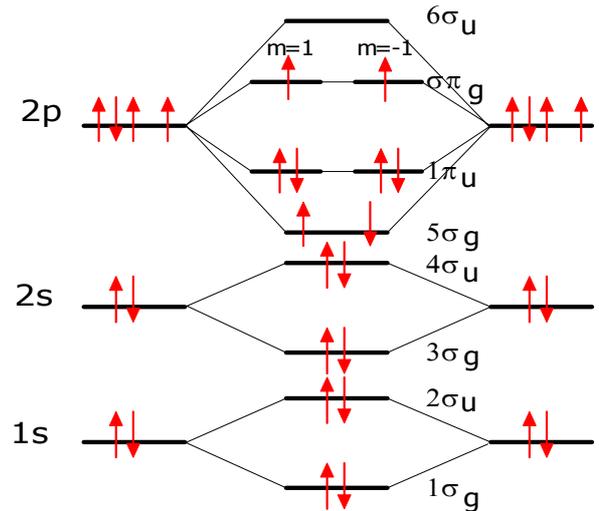
Simmetrie delle funzioni d'onda e simboli di termine

- Consideriamo una molecola a simmetria cilindrica, con l'asse molecolare allineato lungo l'asse z ; l'operatore \hat{L}_z commuta con l'hamiltoniano, e quindi una buona funzione d'onda deve essere autostato di tale operatore. Tra l'altro, dato che $\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$ è indipendente dalla scelta dell'origine lungo l'asse z , possiamo di volta in volta "centrarlo" sul nucleo di ciascun atomo, ottenendo un operatore analogo a quello atomico.
 - Sia data una funzione d'onda MO-LCAO $\psi = \sum_i c_i \alpha_i$, dove gli α_i sono orbitali atomici centrati sui vari atomi costituenti la molecola; se applichiamo \hat{L}_z , otteniamo
$$\hat{L}_z \psi = \sum_i c_i \hat{L}_z \alpha_i = \sum_i c_i \hbar m_{l,i} \alpha_i \stackrel{\substack{= \\ \uparrow \\ \text{solo se } m_{l,i} = m_l \forall i}}{\hbar m_l \sum_i c_i \alpha_i} = \hbar m_l \psi$$
 - Appare chiaro quindi che ciascun orbitale molecolare è autostato di \hat{L}_z se e solo se tutti gli orbitali atomici componenti sono autostati con lo stesso valore di m_l
 - Questo, oltre a fornirci una regola di simmetria per scegliere quali orbitali atomici usare per costituire un set di base per costruire gli MO, ci fornisce anche un criterio per classificare gli MO stessi; in base al valore di $|m_l|$ distingueremo MO di tipo σ ($m_l = 0$), π ($m_l = \pm 1$), δ ($m_l = \pm 2$) e così via.
- Sempre basandoci sugli autovalori di \hat{L}_z , possiamo definire un simbolo di termine per la molecola, che dia informazioni sul suo stato, al di là dello schema di occupazione degli orbitali; la forma di tale simbolo richiama quella usata per gli atomi multielettronici: $^{2S+1}\Lambda_P$, dove S indica la molteplicità di spin, Λ è un simbolo che corrisponde al momento angolare totale lungo l'asse (Σ per $M_l = 0$, Π per $M_l = \pm 1$...) e P indica la parità (gerade o ungerade) rispetto all'inversione; per gli stati Σ , inoltre, si indica un apice $+$ o $-$ a seconda della parità rispetto alla riflessione per un asse passante per l'asse della molecola.

Stati eccitati

- Gli stati eccitati di particella singola si possono costruire, in prima approssimazione, combinando tra loro orbitali atomici di pari energia e simmetria opportuna; per una molecola biatomica omonucleare, ad esempio, possiamo ricavare uno stato σ_g e uno σ_u sommando e sottraendo gli orbitali atomici $2s$ centrati sui due atomi; combinando i $2p_{m=1}$ possiamo invece ottenere stati π_g e π_u .
 - In genere gli stati ottenuti sommando gli orbitali atomici (che presentano maggiore densità elettronica nella zona internucleare) hanno energia minore di quelli ottenuti per differenza; l'ordinamento complessivo andrebbe però dedotto caso per caso con calcoli accurati o misure spettroscopiche

- Il riempimento dei livelli procede con regole simili a quelle per gli atomi a molti elettroni, occupando gli stati in ordine crescente di energia, ed in caso di occupazione parziale di stati degeneri, massimizzando lo spin. Riporiamo per esempio l'occupazione dei livelli per l'ossigeno.
 - Il simbolo di termine per l'ossigeno sarà $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^2$; il momento angolare totale è nullo, la funzione d'onda simmetrica e la molteplicità di spin è 1; la configurazione è quindi completata dal simbolo ${}^3\Sigma_g^-$.



Molecole biatomiche eteronucleari

- Nel caso che la molecola sia formata da atomi diversi non è più possibile semplificare la formazione degli MO avvalendosi di considerazioni di simmetria; dobbiamo sviluppare quindi il calcolo variazionale per la LCAO. Scegliamo come base due orbitali di energia simile (la ragione di tale assunto sarà chiarita in seguito), ψ_A e ψ_B , centrati rispettivamente sugli atomi A e B .
- La forma generale del MO sarà $\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$, con un fattore di normalizzazione $1/\sqrt{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS}$; dove S è l'integrale di sovrapposizione $\langle\psi_A|\psi_B\rangle$; definiamo inoltre, per sveltire la notazione, $\alpha_A = \langle\psi_A|\hat{H}\psi_A\rangle$, $\alpha_B = \langle\psi_B|\hat{H}\psi_B\rangle$, $\beta = \langle\psi_A|\hat{H}\psi_B\rangle$.
- Ricordando la teoria variazionale, dobbiamo risolvere l'equazione secolare $\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$

- Eseguiamo la semplificazione $S \approx 0$, e sviluppiamo il determinante; si ottiene l'equazione di secondo grado $(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0$, che ammette come soluzioni

$$E = 1/2 \left[\alpha_A + \alpha_B \pm \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \right]$$

- Riscrivendo tale espressione come $E = 1/2 \left[\alpha_A + \alpha_B \pm |\alpha_A - \alpha_B| \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2}} \right]$ e considerando l'espansione in serie $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x + \dots$, possiamo scrivere (nell'ipotesi

$$|\alpha_A - \alpha_B| \gg \beta) E \approx 1/2 \left[\alpha_A + \alpha_B \pm |\alpha_A - \alpha_B| \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2} \right) \right]$$

- Sotto l'ipotesi aggiuntiva $\alpha_A < \alpha_B$, possiamo ricavare esplicitamente le due energie,

$$E_- \approx 1/2 \left[\alpha_A + \alpha_B - \alpha_B + \alpha_A - \frac{2\beta^2}{(\alpha_B - \alpha_A)} \right] = \alpha_A - \frac{\beta^2}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$E_+ \approx 1/2 \left[\alpha_A + \alpha_B + \alpha_B - \alpha_A + \frac{2\beta^2}{(\alpha_B - \alpha_A)} \right] = \alpha_B + \frac{\beta^2}{\alpha_B - \alpha_A}$$

- In base a questi risultati possiamo fare due osservazioni: in primo luogo, facendo interagire tra loro i due orbitali di partenza, l'orbitale a minore energia viene stabilizzato, mentre quello a più alta energia viene destabilizzato. Questo significa che l'interazione non può provocare cambiamenti nell'ordine delle energie dei livelli interagenti, anzi tende ad accentuarne la differenza. In secondo luogo, dato che gli integrali $\alpha_A = \langle\psi_A|\hat{H}\psi_A\rangle$, $\alpha_B = \langle\psi_B|\hat{H}\psi_B\rangle$ corrispondono all'energia media dei due stati rispetto all'hamiltoniano molecolare, possiamo osservare che la

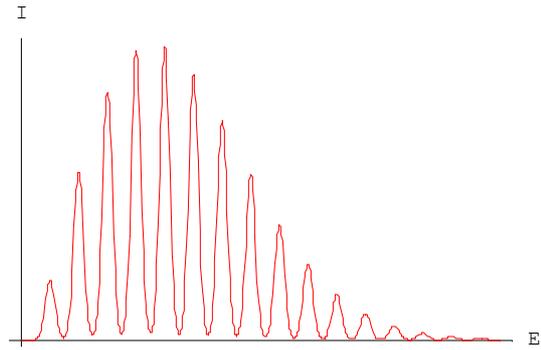
correzione alle energie dovuta all'interazione tra gli stati è tanto più marcata tanto minore è la differenza di energia tra i due livelli; due livelli puri con energie molto diverse daranno luogo a MO con energie quasi identiche agli stati di partenza. Questo giustifica il fatto di considerare, almeno per un approccio qualitativo allo studio del legame, l'interazione solo tra orbitali di energia simile. Per questo, ad esempio, si trascurano in genere gli orbitali che non corrispondano ad elettroni di valenza degli atomi costituenti la molecola.

Rotazioni e vibrazioni molecolari per molecole biatomiche

Il rotatore rigido

- La parte iniziale dello studio delle rotazioni di una molecola biatomica è molto simile a quella per gli atomi idrogenoidi; anche in questo caso, in effetti, abbiamo un sistema a due particelle interagenti, che può essere descritto da un hamiltoniano del tipo $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + U(|\vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2|)$
- L'hamiltoniano può essere separato in una parte dipendente dal moto del centro di massa, ed in una parte che considera l'energia nel sistema di riferimento solidale al centro di massa. Questa seconda parte, che è quella che ci interessa, ha la forma $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_r^2}{2\mu} + U(|\vec{\mathbf{r}}|)$; per inciso, notiamo che il momento di inerzia del sistema $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$, con le distanze riferite al centro di massa, può essere espresso come $I = \mu d^2$, dove d è la distanza internucleare.
 - Consideriamo infatti che, dato che la molecola è lineare e le distanze si riferiscono al centro di massa devono valere le relazioni $m_1 r_1 = m_2 r_2$ e $r_1 + r_2 = d$. Possiamo quindi eseguire la serie di operazioni $I = m_1 m_2 \left(\frac{r_1^2}{m_2} + \frac{r_2^2}{m_1} \right) = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(r_1^2 + r_2^2 + \frac{m_1 r_1}{m_2} r_1 + \frac{m_2 r_2}{m_1} r_2 \right) = \mu (r_1^2 + r_2^2 + r_2 r_1 + r_1 r_2) = \mu d^2$ che ci permette di verificare l'uguaglianza.
- Da quanto fatto per l'idrogeno sappiamo che l'hamiltoniano $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_r^2}{2\mu} + U(|\vec{\mathbf{r}}|)$ si può riscrivere sfruttando le coordinate polari come $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \times \cdot) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + U(r) \times \cdot$.
- Nell'ipotesi di considerare la molecola come un rotatore rigido, non c'è componente radiale per l'energia cinetica, e l'hamiltoniano si riduce a $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + U(r) \times \cdot$. Sappiamo che gli autostati di $\hat{\mathbf{L}}^2$ sono le armoniche sferiche $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$, con autovalori $\hbar^2 l(l+1)$.
 - Se inseriamo le armoniche sferiche nell'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo come soluzione di prova otteniamo $\hat{H} Y_{lm}(\vartheta, \phi) = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\vartheta, \phi)}{2\mu r^2} + U(r) Y_{lm}(\vartheta, \phi) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} Y_{lm}(\vartheta, \phi) + U(r) Y_{lm}(\vartheta, \phi) = E Y_{lm}(\vartheta, \phi)$, da cui ricaviamo che $E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu d^2} + U(d)$, dove d è la lunghezza fissa del rotatore rigido.
- Le transizioni possibili sono solo quelle con $\Delta l = \pm 1$, per cui in un esperimento di spettroscopia saranno visibili assorbimenti ad energie; ponendo $B = \hbar^2 / 2\mu r^2$, ricaviamo $\Delta E = E_{l+1} - E_l = B[(l+1)(l+2) - l(l+1)] = 2B(l+1)$;

- In una tipica spettroscopia di assorbimento si registrano delle serie di picchi corrispondenti all'eccitazione delle molecole della specie in esame, a partire da diversi livelli iniziali; il grafico di assorbimento che si registra è simile a quello riportato in figura; ciascun picco corrisponde ad un livello iniziale per la molecola.
- I picchi sono equispaziati, come ci si aspetta dalla relazione $\Delta E_{l \rightarrow l+1} = 2B(l+1)$; infatti $\Delta(\Delta E) = \Delta E_{l+1 \rightarrow l+2} - \Delta E_{l \rightarrow l+1} =$



- $$2B(l+2) - 2B(l+1) = 2B$$
- L'intensità dei picchi è proporzionale alla popolazione dei livelli, e il caratteristico andamento può essere spiegato sulla base di considerazioni termodinamiche. In primo luogo, consideriamo il fatto che ciascun livello rotazionale è anche autostato di $\hat{\mathbf{L}}_z$, e che quindi ad ogni valore di l corrispondono $2l+1$ livelli energeticamente degeneri. Se consideriamo il rapporto tra la popolazione di uno stato di $\hat{\mathbf{L}}^2$ e quelle di uno stato di riferimento (il rapporto agisce di fatto come una "normalizzazione"), in base alla distribuzione di Boltzmann avremo $\frac{N_l}{N_{l'}} = \frac{2l+1}{2l'+1} \frac{\exp(-Bl(l+1)/kT)}{\exp(-B'l'(l'+1)/kT)}$; di conseguenza l'intensità degli assorbimenti $I_l \propto N_l \propto (2l+1) \exp(-Bl(l+1)/kT)$.

- Si può anche prevedere a quale valore di l corrisponde l'assorbimento più intenso ad ogni temperatura; in prossimità di tale valore dovremmo infatti avere $\frac{dI_l}{dl} = 0$, e quindi

$$2 \exp(-Bl(l+1)/kT) + (2l+1)(-B(2l+1)/kT) \exp(-Bl(l+1)/kT) = 0, \text{ cioè}$$

$$(2l+1)B(2l+1) = 2kT, \text{ e quindi } l \approx \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

Rotatore elastico e rotovibrazioni

- Chiaramente l'ipotesi del rotore rigido che la distanza interatomica sia costante è un'approssimazione molto poco realistica; in effetti il potenziale di interazione tra i due atomi costituenti la molecola è tale da avere un minimo in corrispondenza della distanza media di legame; quando abbiamo trattato l'oscillatore armonico abbiamo mostrato che qualsiasi potenziale di equilibrio può essere approssimato con un potenziale armonico in un intorno del punto di equilibrio; possiamo quindi modificare l'hamiltoniano per la nostra molecola, inserendovi

un termine armonico: $\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \times \cdot) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + \left[U(d) + \frac{1}{2} k(r-d)^2 \right] \times$.

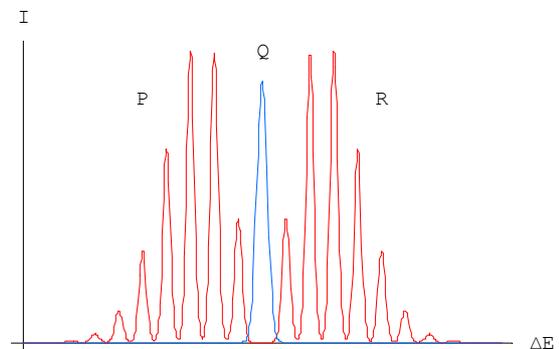
- In modo analogo a quanto fatto per l'idrogeno, introduciamo una soluzione di prova della forma $\psi = \frac{y(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi)$; otteniamo (considerando in prima approssimazione e per semplicità $\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} \approx \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu d^2}$) $\hat{\mathbf{H}}\psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} Y_{lm} + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}}{2\mu d^2} \frac{y}{r} + \left[U(d) + \frac{1}{2} k(r-d)^2 \right] Y_{lm} \frac{y}{r} = E Y_{lm} \frac{y}{r}$;

- Calcolando $\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}$ e semplificando le armoniche sferiche si ottiene $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} + \left[U(d) + \frac{1}{2} k(r-d)^2 \right] y = \left(E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu d^2} \right) y = (E - E_{rot}) y = E_{vib} y$

- Eseguendo un cambio di variabili $r = d + x$, tale equazione diventa $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \left[U(d) + \frac{1}{2} kx^2 \right] w = E_{vib} w$. A parte il termine potenziale costante, questa è un'equazione analoga a quella per l'oscillatore armonico; di conseguenza le soluzioni saranno dei termini esponenziali moltiplicati per gli opportuni polinomi di Hermite, e le energie degli stati saranno quantizzate, ed uguali a $E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$, con $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.
- Dato che le regole di selezione stabiliscono per le transizioni vibrazionali $\Delta n = \pm 1$, sullo spettro si osserverà un assorbimento solo, visto che $\Delta E_{n \rightarrow n+1} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar\omega = \hbar\omega$.

Lo spettro rotovibrazionale

- Solitamente nell'analisi spettroscopica di una molecola si osserva che avvengono contemporaneamente transizioni rotazionali e vibrazionali; l'energia totale associata alla transizione è $\Delta E = \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}$; la molecola può infatti assorbire energia, mentre si eccita ad uno stato vibrazionale superiore, subendo contemporaneamente una eccitazione o una diseccitazione rotazionale, in accordo con la regola di selezione $\Delta l = \pm 1$.
- Lo spettro presenterà quindi tre rami diversi:
 - un ramo *Q* corrispondente ad una transizione esclusivamente vibrazionale; in questo caso $\Delta E = \hbar\omega$. Perché una molecola possa subire un'eccitazione solo vibrazionale è necessario che si trovi in uno stato elettronico con momento angolare lungo l'asse della molecola non nullo.
 - un ramo *P* corrispondente ad una eccitazione vibrazionale accompagnata da un decadimento rotazionale. Se lo stato di partenza è caratterizzato dal numero quantico l , l'energia della transizione sarà $\Delta E = \hbar\omega - 2Bl$
 - un ramo *R* corrispondente ad una eccitazione vibrazionale accompagnata da un'eccitazione rotazionale. Se lo stato di partenza è caratterizzato dal numero quantico l , l'energia della transizione sarà $\Delta E = \hbar\omega + 2B(l+1)$.
- Tenendo conto anche delle considerazioni sull'intensità dei picchi dedotte per gli spettri rotazionali puri, lo spettro complessivo per una specie molecolare avrà una struttura simile a quella in figura-



Rotazioni di una molecola qualsiasi

Tensore di inerzia

- Per studiare il moto rotazionale di un corpo di forma qualsiasi, in rotazione attorno ad un asse fisso, è sufficiente definire il suo momento di inerzia rispetto a quell'asse, $I = \iiint_V \rho r^2 dV$, dove ρ è la densità e r^2 il quadrato della distanza dall'asse di rotazione. A questo punto l'energia cinetica rotazionale del corpo si esprime in modo semplice come $E = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$
- Per un corpo che non sia in rotazione attorno ad un asse fisso, si dimostra che è possibile trovare un sistema di riferimento ortogonale solidale al corpo stesso, e che considerando le componenti del momento angolare rispetto a questi tre assi vale che $E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$. Inoltre si può definire un tensore di inerzia, cioè una matrice i cui elementi sono

$I_{\alpha\beta} = \iiint_V \rho (r^2 \delta_{\alpha\beta} - x_\alpha x_\beta) dV$, dove r è la distanza dal centro di massa e x_α e x_β sono le coordinate rispetto α -esima e β -esima del punto.

- Si dimostra che tale matrice è un tensore, nel senso che data una trasformazione del sistema di riferimento tale che $\mathbf{x}' = \mathbf{A}\mathbf{x}$, il tensore si trasforma come $\mathbf{I}' = \mathbf{A}\mathbf{I}\mathbf{A}^{-1}$. Inoltre il sistema di riferimento in cui la matrice è diagonale corrisponde al sistema di riferimento dei tre assi propri per il corpo, e in tali condizioni $I_{\alpha\alpha} = I_\alpha$.

L'applicazione a molecole di simmetria elevata

- È semplice mostrare come questa trattazione generale si riduca, in caso di sistemi ad elevata simmetria, ad espressioni semplici e già trattate. Ad esempio, per una molecola biatomica, a simmetria cilindrica, $I_c = 0$ e $I_a = I_b = I$; in questo caso, evidentemente $L_c = 0$, per cui possiamo scrivere $E = \frac{L_a^2}{2I} + \frac{L_b^2}{2I} = \frac{L_a^2 + L_b^2 + L_c^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$, come avevamo ottenuto in altro modo.

- Nel caso di un rotatore sferico, cioè un sistema con tutti e tre i momenti di inerzia uguali, $I_a = I_b = I_c = I$, possiamo semplicemente scrivere $E = \frac{L_a^2}{2I} + \frac{L_b^2}{2I} + \frac{L_c^2}{2I} = \frac{L_a^2 + L_b^2 + L_c^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$. In

una descrizione quantomeccanica, $\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I}$, e come abbiamo visto questo ammette gli autova-

lori $E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$; dato inoltre che $[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{L}}_c] = 0$ avremo $2l+1$ livelli degeneri, autostati di $\hat{\mathbf{L}}_c$

- Infine consideriamo un rotatore cilindrico (ad esempio una trottola), che ha $I_a = I_b = I \neq I_c$; in questo caso l'hamiltoniano è $\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}_a^2}{2I} + \frac{\hat{\mathbf{L}}_b^2}{2I} + \frac{\hat{\mathbf{L}}_c^2}{2I_c} = \frac{\hat{\mathbf{L}}_a^2}{2I} + \frac{\hat{\mathbf{L}}_b^2}{2I} + \frac{\hat{\mathbf{L}}_c^2}{2I_c} + \frac{\hat{\mathbf{L}}_c^2}{2I} - \frac{\hat{\mathbf{L}}_c^2}{2I} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} + \hat{\mathbf{L}}_c^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I} \right)$; sempre considerando che $[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{L}}_c] = 0$, deduciamo che gli autostati ψ_{lk} sono caratterizzati da energie $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} + \hbar^2 k^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I} \right)$