

CAPITOLO II

MECCANICA QUANTISTICA

2.1 Elementi fondamentali

2.1.1 Introduzione.

La meccanica quantistica costituisce uno degli strumenti indispensabili ai fini dell'interpretazione delle proprietà spettroscopiche e più in generale ai fini della determinazione delle proprietà atomiche e molecolari che determinano le caratteristiche macroscopiche della materia .

La necessità di introdurre nuovi concetti e nuovi strumenti che sono raccolti nella formulazione della meccanica quantistica e' stata sentita già agli inizi del 1900 quando sono stati scoperti alcuni fenomeni che non possono essere spiegati con la meccanica classica (attraverso le leggi di Newton) o con la teoria elettromagnetica della radiazione che, regolata dalle equazioni di Maxwell ed attraverso la scoperta della forza di Lorentz, aveva sino ad allora spiegato l'interazione tra la materia ed un campo elettromagnetico oscillante.

La meccanica quantistica non si e' limitata soltanto a spiegare alcuni fenomeni che non potevano essere spiegati con le leggi conosciute in precedenza , come ad esempio l'emissione del corpo nero che ha suggerito a Plank l'ipotesi della **quantizzazione dell'energia** (1900) o l'**effetto fotoelettrico** che porto' Einstein nel 1905 a riconsiderare la natura corpuscolare della radiazione già formulata da Newton per via intuitiva e poi definitivamente abbandonata, ma ha aperto un campo estremamente interessante e proficuo per lo sviluppo delle conoscenze scientifiche e per l'evoluzione economica e sociale dell'umanità.

Gran parte della scienza attuale come la fisica, la chimica, l'elettronica quantistica ed in parte la medicina e la biologia sono inconcepibili senza questa nuova disciplina.

Il punto fondamentale è stato quello di abbandonare l'atteggiamento deterministico della meccanica classica per passare ad una interpretazione probabilistica dei fenomeni naturali.

Naturalmente la Meccanica Quantistica non mette in discussione i risultati ottenuti con la meccanica classica ma contiene in se stessa la meccanica classica come caso limite e al tempo stesso ha bisogno di questo caso limite per la sua fondazione. Infatti come vedremo in seguito è essenziale il ruolo che svolge in essa il concetto di "osservabile" che naturalmente non può essere altro che un concetto macroscopico e quindi classico.

L'ipotesi dei **quanti** è stata introdotta, per la spiegazione dei fenomeni a livello molecolare ed in generale a livello microscopico quando ci si è resi conto che era impensabile pretendere di conoscere contemporaneamente e con sufficiente precisione l'energia e la posizione di una particella microscopica. Tale principio è conseguenza del fatto che lo strumento stesso di misura della posizione comporta una variazione dell'energia della particella stessa.

La cosa diventa possibile se ci accontentiamo di un basso grado di precisione (potremo dire con una precisione classica o macroscopica) e quindi rientriamo nel caso classico.

Un altro aspetto molto importante che emerge nella meccanica quantistica è che in genere la misura di una grandezza fisica non fornisce valori che variano con continuità ma è limitata ad un certo numero di valori discreti, che può essere infinito ma non continuo.

2.1.2 Natura ondulatoria e natura corpuscolare: l'interferenza.

Un punto cruciale nella formulazione quantistica è stata l'individuazione della natura ondulatoria e corpuscolare della radiazione, dell'elettrone e di altre particelle microscopiche.

Consideriamo il fenomeno della diffrazione della luce, cioè prendiamo una sorgente monocromatica che emette luce la cui intensità possiamo variare a

piacere. Ad una certa distanza mettiamo uno schermo opaco con due fenditure adiacenti e dietro di esso un altro schermo su cui raccogliamo la luce.

Quello che si osserva sul terzo schermo e' l'alternarsi di zone di ombra e di luce che vengono chiamate frange di interferenza.

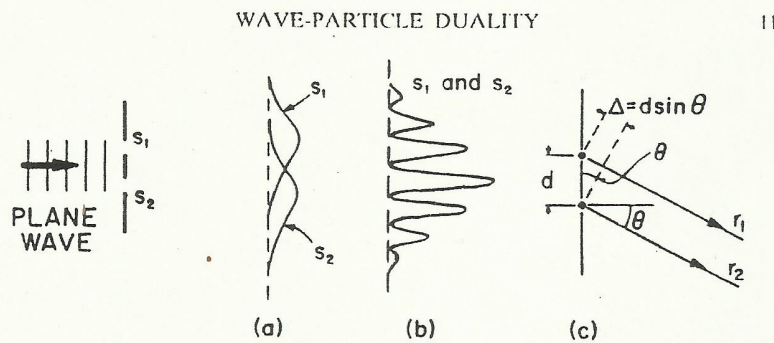


FIGURE 1.9. Monochromatic parallel light incident on two slits. (a) The pattern from each of the slits. (b) The interference pattern when both slits are open. (c) The path length of the light emitted from each slit depends on the angle θ . We assume that the screen is at infinity.

P 63

Se chiudiamo una delle due fenditure tali frange spariscono e si ottiene una distribuzione continua di luce centrata sulla fenditura aperta con intensità decrescente allontanandosi dal centro della macchia.

Questo fenomeno e' egregiamente spiegato se noi consideriamo la luce come una radiazione elettromagnetica che viene emessa da due sorgenti, costituite dalle fenditure, e che è costituita da un campo elettrico oscillante di ampiezza $E = E_0[\cos(\omega t) + \phi]$, in cui $\omega = 2\pi\nu$ e' la frequenza angolare, e ϕ la fase delle onde.

L'intensità di ciascun campo in un dato punto x e' data da

$$E(x) = E_1(x) + E_2(x) \tag{2.01}$$

per cui l'intensità della radiazione che e' proporzionale al quadrato del campo sarà data da

$$I(x) = |E(x)|^2 = |E_1(x) + E_2(x)|^2 \tag{2.02}$$

quindi esiste un termine di interferenza che è dato dal prodotto in croce tra i due campi.

La natura ondulatoria della radiazione però è stata messa in crisi dalle esperienze di Einstein e di Plank sull'effetto fotoelettrico e sull'emissione del corpo nero, infatti da tali esperienze era emerso che l'interazione di un'onda elettromagnetica con la materia avviene attraverso processi elementari indivisibili in cui la radiazione appare essere composta di particelle, i **fotoni**.

Durante ciascun processo elementare, l'energia ed il momento totali debbono essere conservati; i parametri della particella che sono l'energia E ed il momento $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ del fotone ed i parametri dell'onda cioè la frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu$ ed il vettore d'onda \mathbf{k} (in cui $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, con ν la frequenza e λ la lunghezza d'onda) sono legati dalle relazioni fondamentali note come relazioni di Plank-Einstein

$$E = h\nu = \hbar\omega \qquad 2.03$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \qquad 2.04$$

in cui $\hbar = h/2\pi$ e' definito in termini di costante di Plank: $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Joules* secondo.

Vediamo allora se con la formulazione corpuscolare si può interpretare l'immagine delle frange di interferenza.

La prima ipotesi potrebbe essere quella che i fotoni che passano attraverso le fenditure interagiscono tra di loro.

Per verificare tale ipotesi possiamo abbassare l'intensità della luce in modo che i fotoni passino uno alla volta o in una fenditura o nell'altra; in questo caso non vi può essere interazione tra di loro quindi non dovremmo osservare interferenze, se noi aspettiamo tuttavia per un tempo sufficientemente lungo in modo da avere parecchi fotoni sullo schermo (che in questo caso è una lastra fotografica) allora vediamo che le interferenze ci sono ancora; possiamo affermare quindi che esse non sono dovute all'interazione tra i vari fotoni che hanno attraversato le fenditure in tempi diversi.

Possiamo ripetere l'esperimento in modo leggermente diverso, cioè esponendo la lastra per poco tempo in modo da permettere che poca energia

(cioè pochi fotoni) attraversi le fenditure e raggiunga lo schermo, in tal caso se la luce potesse essere descritta solo come un'onda dovremmo avere una debole immagine di interferenza mentre in realtà si osserva una disposizione casuale di piccole macchie.

Questo esperimento quindi dimostra che entrambe le teorie da sole non possono spiegare il fenomeno, fenomeno che comporta un apparente paradosso.

Infatti poichè non vi è interazione tra i fotoni allora essi debbono essere considerati separatamente quindi ci possiamo chiedere: perchè il fenomeno cambia così drasticamente chiudendo una fenditura se il fotone che passa dall'altra, non interagendo, non se ne accorge ?

Questo paradosso si supera soltanto abbandonando il concetto deterministico che è fondamentale nella meccanica classica a favore di un concetto probabilistico. Tale ribaltamento del modo di pensare prende origine dalle seguenti considerazioni:

nella precedente esperienza non ci siamo preoccupati di sapere da quale fenditura passano i vari fotoni, ma se noi mettiamo un detector su di una fenditura per individuare i fotoni, allora essi non raggiungono più lo schermo e quindi non abbiamo interferenza, ne consegue che **e' impossibile conoscere contemporaneamente in quale fenditura e' passato il fotone ed osservare le frange di interferenza**, questo ci porta ad abbandonare il concetto di traiettoria che è basilare per la meccanica classica, perchè noi possiamo osservare le frange di interferenza ma non possiamo stabilire da quale fenditura è passato il fotone e contemporaneamente questo ci porta ad abbandonare anche il concetto deterministico, infatti inserendo un detector dietro una fenditura noi conosciamo le condizioni iniziali, cioè la sorgente che emette i fotoni, conosciamo in quale fenditura essi passano ma non conosciamo le condizioni finali cioè dove i fotoni sono andati a colpire lo schermo poichè non osserviamo l'immagine di interferenza . Da tutto ciò si deduce che noi possiamo, contrariamente a quanto avviene nella meccanica classica, determinare solo la probabilità che un fotone

colpisca un certo punto dello schermo, tale probabilità è proporzionale all'intensità

$$I(x) = |E(x)|^2$$

cioè quella calcolata con il metodo classico.

Come detto in precedenza nello stesso modo in cui le onde elettromagnetiche godono di una natura corpuscolare così anche delle **particelle microscopiche (come gli elettroni) godono di una natura ondulatoria.**

Questa ipotesi fu formulata nel 1923 da de Broglie anche per interpretare gli spettri di emissione di atomi già spiegati in modo qualitativo dall'ipotesi della quantizzazione dell'energia degli atomi stessi.

Successivamente inoltre fu osservato che fasci di elettroni davano immagini di interferenza come osservato per la luce (Davisson ed Germer 1927).

Quindi possiamo associare ad una particella materiale di energia E e momento p un'onda la cui frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu$ ed il vettore d'onda k sono date dalle stesse relazioni come per i fotoni

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad 2.05$$

$$p = \hbar k \quad 2.06$$

in altre parole la lunghezza d'onda corrispondente è

$$\lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{\hbar \cdot 2\pi}{|p|} \quad 2.07$$

che sono le relazioni di de Broglie.

Il piccolissimo valore della costante di Planck fa sì che la natura ondulatoria di un corpo delle dimensioni di un granello di polvere (di diametro = 1μ e di massa di circa 10^{-15} Kg con una velocità di circa 1mm/sec) non sia osservabile, infatti avremmo una lunghezza d'onda di circa $6,6 \cdot 10^{-16}$ A che è completamente trascurabile rispetto alle dimensioni atomiche.

2.1.3 IL PRINCIPIO DELLA DECOMPOSIZIONE SPETTRALE

Passiamo ora ad analizzare un altro esperimento che ci permette di introdurre un concetto fondamentale per le misure di quantità fisiche.

Consideriamo una luce polarizzata linearmente con il vettore elettrico \vec{E} che giace sul piano xv ad un certo angolo θ con il vettore x .

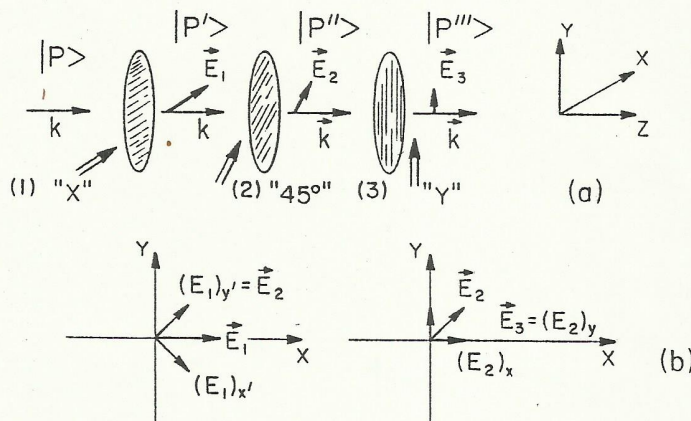


FIGURE 2.4. A light beam can be transmitted through two crossed polaroids if a third polaroid inclined at some other direction is inserted between them. (a) Polaroid 2 is at 45° . (b) The electric field vector after each polaroid.

B 67

La luce si propaga nella direzione z ed attraversa un analizzatore orientato lungo l'asse x : esso quindi lascia passare luce polarizzata lungo l'asse x ed assorbe quella polarizzata lungo l'asse y .

Definiamo con \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y ed \mathbf{e}_p i vettori unitari (versori) lungo i due assi e lungo la direzione di polarizzazione della luce incidente.

La descrizione classica di questo esperimento, che vale quindi per quantità di luce abbastanza elevata (condizioni macroscopiche) e' la seguente: la luce linearmente polarizzata e' caratterizzata da un campo elettrico della forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e}_p e^{i(kz - \omega t)} \quad 2.08$$

in cui E_0 e' una costante che rappresenta il valore massimo che può raggiungere il campo. L'intensità della luce I e' proporzionale a $|E_0|^2$.

Dopo aver attraversato l'analizzatore A l'onda elettromagnetica e' polarizzata lungo x e sarà:

$$\mathbf{E}'(\mathbf{r},t) = E'_0 \mathbf{e}_x e^{i(kz - \omega t)} \quad 2.09$$

e la sua intensità I' , proporzionale a $|E'_0|^2$, e' data dalla legge di Malus

$$I' = I \cos^2 \theta \quad 2.10$$

Vediamo cosa accade da un punto di vista quantistico, cioè quando l'intensità I e' talmente bassa che i fotoni raggiungono l'analizzatore (e quindi il contatore di fotoni piazzato dietro di esso) uno alla volta.

Per prima cosa il detector non registra frazioni di fotoni quindi noi possiamo determinare solo se il fotone può attraversare interamente l'analizzatore o se esso e' completamente assorbito. Inoltre (tranne un caso a parte che vedremo dopo) noi non sappiamo se un dato fotone verrà assorbito o meno, ma possiamo determinare solo la probabilità che ciò avvenga.

Infine se noi facciamo passare un numero sufficientemente elevato N di fotoni noi otteniamo il risultato classico e vedremo che saranno passati $N \cos^2 \theta$ fotoni.

Da questa descrizione noi possiamo trarre le seguenti considerazioni:

1) Lo strumento di misura (in questo caso l'analizzatore) può fornire solo risultati (che noi chiameremo auto-risultati) predeterminati dallo strumento stesso, cioè o il fotone passa ed e' polarizzato lungo x oppure non passa ed e' polarizzato lungo y .

Quindi diciamo che vi e' una quantizzazione dei risultati della misura in contrasto con il risultato classico in cui l'intensità trasmessa può variare con continuità a seconda dell'angolo θ .

2) A ciascuno di questi risultati corrisponde un **autostato**, qui' i due autostati sono caratterizzati da

$$\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x$$

$$\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$$

Nel primo caso sappiamo con certezza che il fotone attraversa l'analizzatore, mentre nel secondo caso esso sarà sicuramente assorbito.

La corrispondenza tra autostati ed autorisultati e' quindi la seguente: **se la particella e' prima della misura in uno degli autostati allora il risultato della misura e' certo e non puo' essere altro che l'autorisultato associato.**

3) Quando lo stato prima della misura e' arbitrario noi possiamo solamente predire la probabilita' di ottenere uno dei diversi autorisultati. Per trovare questa probabilita' si puo' scomporre lo stato della particella in una combinazione lineare dei vari autostati. Nel nostro caso per un e_p arbitrario abbiamo

$$e_p = e_x \cos\theta + e_y \sin\theta. \quad 2.11$$

La probabilita' di ottenere un dato autorisultato e' quindi proporzionale con il quadrato del valore assoluto del coefficiente del corrispondente autostato. Il fattore di proporzionalita' e' determinato dal fatto che la somma dei quadrati di tutti questi fattori deve essere uguale ad 1 cioe'

$$(\cos^2\theta + \sin^2\theta) = 1$$

questo significa che la funzione deve essere normalizzata.

Questa regola si chiama in meccanica quantistica **principio di scomposizione spettrale** (o **principio di sovrapposizione**). Da notare che la scomposizione da fare dipende dal tipo di strumento di misura che abbiamo poiche' si considerano gli autostati che corrispondono ad esso.

4) Dopo aver passato l'analizzatore la luce e' completamente polarizzata lungo x mentre prima era polarizzata lungo e_p questo vuol dire che la misura fornisce una ulteriore informazione (cioe' permette di misurare i fotoni che passano) ma disturba il sistema microscopico cioe' lo stato finale e' costituito da fotoni in una unica direzione e quindi e' diverso da quello iniziale.

2.1.4 AMPIEZZA DI PROBABILITA'

Da quanto detto sopra possiamo quindi generalizzare e postulare che la probabilita' $P(x)$ di trovare il fotone in un dato punto x dello spazio e' il quadrato di una funzione (che in genere sara' una funzione complessa) che

chiamiamo ampiezza di probabilità e che indichiamo con $\psi(x)$ cioè

$$P(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x) \quad 2.12$$

in cui con un asterisco abbiamo indicato il complesso coniugato della funzione; l'ampiezza di probabilità al contrario della probabilità non è un osservabile.

Ritornando all'esperienza dell'interferenza se indichiamo con $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$ le ampiezze di probabilità dei fotoni che passano dalla fenditura 1 e 2 rispettivamente allora la probabilità $P_{12}(x)$ di trovare un elettrone in un certo punto quando entrambe le fenditure sono aperte è data da

$$P_{12}(x) = |\psi_{12}(x)|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2(x) \right|^2 \quad 2.13$$

in cui $\psi_{12}(x)$ è associata all'autostato arbitrario di un fotone che può passare da entrambe le fenditure.

Come si vede, se l'ampiezza di probabilità ha un andamento di tipo ondulatorio allora sono possibili fenomeni di interferenza.

L'assunzione che l'ampiezza di probabilità per un evento è la combinazione lineare (sovrapposizione) delle ampiezze dei singoli eventi che possono accadere nei canali possibili costituisce IL PRIMO POSTULATO DELLA MECCANICA QUANTISTICA.

Quanto abbiamo detto sinora era relativo al problema dell'interferenza, cioè noi avevamo un sistema che abbiamo completamente definito tramite la definizione delle variabili, dei gradi di libertà e delle condizioni al contorno: cioè l'abbiamo descritto in modo completo.

Se noi abbiamo ora un sistema composto da due parti ciascuna delle quali è descritta in modo completo e tale che le due parti sono completamente separate, in modo che le due parti non interferiscono una con l'altra (può essere ad esempio prendere in considerazione anche la polarizzazione della luce) si può affermare allora che la probabilità di ottenere un certo valore dell'osservabile della prima parte è indipendente dalla probabilità di ottenere un dato valore dell'osservabile nella seconda parte quindi la probabilità totale di avere il

sistema globale in un certo intervallo di valori degli osservabili sarà data dal prodotto delle probabilità delle singole parti.

Questo significa che l'ampiezza di probabilità del sistema globale che possiamo chiamare anche funzione d'onda date le sue caratteristiche ondulatorie osservate per questo problema e per tutti i problemi che affronteremo con la meccanica quantistica e' data dal prodotto delle funzioni d'onda delle singole parti (tra loro disgiunte)

$$\psi_{ab}(q_a, q_b) = \psi_a(q_a) \psi_b(q_b) \quad 2.14$$

in cui q_a e q_b sono le coordinate delle due parti del sistema.

2.1.5 Principio di indeterminazione di Heisenberg

Abbiamo visto che un punto cruciale nell'esperienza della diffrazione era dato dal fatto che noi non potevamo sapere da quale fenditura fosse passato un certo fotone che avevamo individuato nello schermo. Quindi l'immagine della diffrazione e' inequivocabilmente collegata all'incertezza sulla determinazione della posizione del fotone quando attraversa il piano delle fenditure.

Questo fatto esprime un concetto fondamentale nella meccanica quantistica che prende il nome di principio di indeterminazione e che espresso in forma quantitativa costituisce il **secondo postulato della meccanica quantistica**.

Esso esprime il fatto che noi non possiamo conoscere contemporaneamente con sufficiente precisione la posizione e l'energia (cioè il momento) di una particella microscopica. Più esattamente abbiamo che

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} \quad 2.15$$

questo vuol dire che il prodotto sull'indeterminazione della posizione per l'indeterminazione sul momento e' dato dalla costante di Planck fratto 4π .

Quindi per ogni tipo di misura il prodotto di tali indeterminazione sarà sempre maggiore od uguale al membro alla destra dell'espressione suddetta.

Dato l'esiguo valore della costante di Planck è facile rendersi conto che a livello macroscopico tale relazione è del tutto ininfluenza sul processo di misura. Nella teoria elettromagnetica, precedente alla quantomeccanica, vi è un concetto analogo che è una proprietà generale delle trasformate di Fourier, e cioè che non esiste un insieme di onde elettromagnetiche (un treno di onde) per cui sia possibile definire contemporaneamente la posizione e la lunghezza d'onda con infinita accuratezza. Il significato determinante in meccanica quantistica deriva dal fatto che ad una particella viene associata un'onda che soddisfa le equazioni di de Broglie.

2.2 STATI AMPIEZZE ED OPERATORI

2.2.1 Stati discreti

Una caratteristica fondamentale nella descrizione quantistica dell'esperienza della polarizzazione e' data dal fatto che mentre nel caso classico essa poteva assumere tutti i valori a seconda dell'angolo θ in tale descrizione essa poteva assumere soltanto due valori: parallela o perpendicolare all'asse dell'analizzatore.

Questo e' un concetto del tutto generale in meccanica quantistica cioè i valori che una grandezza fisica può assumere (autovalori) possono essere o soltanto discreti , in questo caso si parla di spettro discreto degli autovalori, oppure possono costituire una serie continua, come ad esempio le coordinate , ed allora si parla di spettro continuo.

Il principio di sovrapposizione , o di scomposizione spettrale, che abbiamo visto prima, ci dice che noi possiamo esprimere la funzione d'onda (ampiezza di probabilità) come combinazione lineare delle ampiezze di probabilità (autofunzioni) degli stati possibili dell'osservabile (i cui valori vengono detti autovalori).

Possiamo quindi generalizzare dicendo che

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n \quad 2.16$$

in cui la sommatoria e' estesa a tutti gli stati possibili n le cui autofunzioni sono normalizzate tali cioè che

$$\int |\psi_n|^2 dq = 1 \quad 2.17$$

inoltre occorre anche che sia normalizzata la ψ che indica uno stato generico.

Tale normalizzazione si ottiene tenendo conto che se noi facciamo l'integrale su tutto lo spazio delle configurazioni (le autofunzioni di base), cioè su tutti gli stati possibili, il risultato dell'integrale sarà 1; il che significa che la particella si deve trovare in qualche parte dello spazio.

Questo spazio e' definito dalla variabile q che può coincidere o meno con la coordinata cartesiana. (Lo spazio delle configurazioni in cui la base è espressa da funzioni generiche viene chiamato spazio Hilbertiano) avremo quindi

$$\int |\psi|^2 dq = 1 \quad 2.18$$

Un sistema di funzioni in termini delle quali e' possibile un tale sviluppo si chiama **sistema completo di funzioni**.

Abbiamo quindi che

$$\sum_n |a_n|^2 = 1 \quad 2.19$$

poichè i coefficienti danno la probabilità di trovare il sistema in un singolo stato allora la loro somma, che è la probabilità totale, deve essere uguale ad 1.

Se la funzione ψ non fosse normalizzata la 2.16 non varrebbe quindi dovremmo riscalarla i coefficienti in modo che

$$\sum_n a_n a_n^* = \int \psi \psi^* dq \quad 2.20$$

alla ψ^* possiamo sostituire la sua combinazione lineare secondo la 2.16 quindi

$$\sum_n a_n a_n^* = \int \psi \left(\sum_n a_n^* \psi_n^* \right) dq = \sum_n a_n^* \int \psi_n^* \psi dq \quad 2.21$$

da cui ricaviamo la seguente formula che determina i coefficienti a_n dello sviluppo della funzione ψ nelle autofunzioni ψ_n

$$a_n = \int \psi_n^* \psi dq. \quad 2.22$$

Sostituendovi la 2.16 otteniamo

$$a_n = \sum_m a_m \int \psi_n^* \psi_m dq \quad 2.23$$

da cui si vede che le autofunzioni debbono soddisfare la seguente condizione

$$\int \psi_n^* \psi_m dq = \delta_{mn} \quad 2.24$$

in cui $\delta_{mn} = 1$ per $m=n$ e $\delta_{mn} = 0$ per m diverso da n .

Questa condizione e' detta condizione di ortonormalità tra le funzioni che per brevità vengono dette ortonormali.

La conclusione a cui siamo giunti e' estremamente importante perchè ci permette di considerare una funzione d'onda in un sistema completo di funzioni come un vettore che e' espresso in termini delle componenti in una certa base.

Le autofunzioni quindi sono i vettori di base la cui combinazione lineare determina un vettore generico che in questo caso è la nostra funzione d'onda.

Come si vede quindi comincia già a delinearsi l'utilità della teoria dei gruppi che permette di passare con facilità da una base ad un'altra e di classificare le varie trasformazioni in termini di simmetria.

Possiamo a questo punto generalizzare la nostra trattazione e passare ad una notazione che è molto più pratica e che viene detta di Dirac.

L'interpretazione vettoriale delle funzioni d'onda ci permette di definire uno spazio astratto E i cui vettori di base possono essere le autofunzioni di un dato sistema o delle funzioni del tutto generiche.

Ogni vettore di questo spazio è chiamato vettore ket o più semplicemente ket ed è indicato da $|>$ all'interno del quale vi è un simbolo che ci permette di distinguere un vettore da un altro es $|\varphi>$ come si vede non vi sono indici che indicano le coordinate prese in considerazione.

Analogamente viene definito uno spazio complesso coniugato in cui i vettori vengono definiti con il simbolo bra $\langle k|$ con questa notazione l'espressione

$$a_n = \int \psi_n^* \psi dq \quad 2.25$$

che rappresenta il prodotto scalare tra le due autofunzioni viene espressa dal simbolo braket $a_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$ che anche in questo caso rappresenta un prodotto scalare su tutto lo spazio delle configurazioni.

2.2.2 Operatori e cambiamento di stato

Nell'esperimento della polarizzazione abbiamo visto che l'apparato di misura cambiava lo stato dei fotoni. In generale ogni variazione di stato di un sistema può essere descritto da un **operatore \hat{A}** .

Un operatore che agisce su di uno stato $|\psi\rangle$ produce un altro stato $|\chi\rangle$ nello stesso spazio (Hilbertiano). Questo viene espresso dalla seguente notazione:

$$|\chi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \quad 2.26$$

gli operatori in quantomeccanica sono lineari, come conseguenza del principio di sovrapposizione e cioè

$$\hat{A}[a_1|\psi\rangle_1 + a_2|\psi\rangle_2] = a_1\hat{A}|\psi\rangle_1 + a_2\hat{A}|\psi\rangle_2 \quad 2.27$$

Così come i vettori sono definiti dalle loro componenti anche gli operatori sono definiti dagli elementi che compongono la matrice che li rappresenta.

Consideriamo uno stato $|\psi\rangle$ che può essere espresso come combinazione lineare degli stati (o autofunzioni di base) $|i\rangle$ per i relativi coefficienti che da quanto detto sopra, secondo la 2.22, indichiamo con $\langle i|\psi\rangle$ cioè

$$|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\psi\rangle \quad 2.28$$

l'azione dell'operatore \hat{A} da un nuovo stato

$$|\chi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle = \sum_i \hat{A}|i\rangle \langle i|\psi\rangle \quad 2.29$$

ma anche il nuovo stato $|\chi\rangle$ può essere espresso in termini della stessa rappresentazione cioè

$$|\chi\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j|\chi\rangle \quad 2.30$$

e tale stato sarà completamente definito se noi conosciamo le ampiezze $\langle j|\chi\rangle$.

Queste ampiezze si possono trovare applicando la proprietà di chiusura alla 2.29 cioè moltiplicando a sinistra con lo stato di base $\langle j|$

$$\langle j|\chi\rangle = \sum_i \langle j|\hat{A}|i\rangle \langle i|\psi\rangle \quad 2.31$$

e sostituendo il risultato nella 2.30

$$|\chi\rangle = \sum_j \sum_i |j\rangle \langle j|\hat{A}|i\rangle \langle i|\psi\rangle \quad 2.32$$

e' chiaro che se noi conosciamo le ampiezze

$$\langle j|\hat{A}|i\rangle = A_{ji} \quad 2.33$$

fra tutti gli stati $|i\rangle$ di questa base allora noi possiamo determinare l'effetto di un operatore \hat{A} su di uno stato arbitrario $|\psi\rangle$.

Queste ampiezze sono gli elementi di una matrice Hermitiana di dimensione n^2 in cui n e' la dimensione dello spazio Hilbertiano che consideriamo.

2.2.3 Autostati ed autovalori di un operatore

Gli operatori e quindi le matrici corrispondenti debbono essere Hermitiane per le seguenti ragioni:

1) una matrice hermitiana può essere sempre messa, attraverso una trasformazione di similarità, in forma diagonale (cioè con tutti zero tranne gli elementi lungo la diagonale).

2) Una matrice Hermitiana in forma diagonale ha elementi reali.

Questi elementi si chiamano autovalori ed essendo quantità fisiche debbono essere certamente reali.

Prendiamo ora in considerazione un operatore Hermitiano e vediamo l'effetto che ha se operiamo su di un vettore della base della nostra rappresentazione .

Scegliamo tale base in modo che la matrice \hat{A} sia diagonale cioè che l'elemento generico

$$A_{\nu\mu} = \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle = 0 \quad \text{se } \nu \neq \mu \quad 2.34$$

Gli stati di base sono ortonormali

$$\langle \nu | \mu \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad 2.35$$

Per trovare l'effetto dell'operatore su uno degli stati di base ad esempio $|\mu\rangle$ usiamo la relazione 2.32

$$\hat{A}|\mu\rangle = \sum_{\xi} |\xi\rangle \langle \xi | \hat{A} | \nu \rangle \langle \nu | \mu \rangle = \quad 2.36$$

$$= \sum_{\xi} |\xi\rangle \langle \xi | \hat{A} | \nu \rangle \delta_{\nu\mu} = \sum_{\xi} |\xi\rangle \langle \xi | \hat{A} | \mu \rangle =$$

$$= |\mu\rangle \langle \mu | \hat{A} | \mu \rangle = |\mu\rangle A_{\mu\mu} \quad 2.37$$

in cui nell'ultima riga abbiamo utilizzato la 2.34.

Come possiamo vedere quindi l'elemento diagonale $A_{\mu\mu}$ e' il μ -esimo autovalore di \hat{A} e viene indicato con a_μ .

Quindi quando \hat{A} opera su di un autostato $|\mu\rangle$ esso produce un nuovo stato $|c\rangle$ che e' un multiplo dello stato $|\mu\rangle$.

$$\hat{A}|\mu\rangle = a_\mu|\mu\rangle \quad 2.38$$

Noi diciamo che lo stato $|\mu\rangle$ e' un autostato dell'operatore \hat{A} con autovalore a_μ .

La grande importanza di tale risultato e' che se la relazione 2.38 e' valida in una rappresentazione, essa e' valida in qualsiasi altra rappresentazione indipendentemente dal fatto che la matrice dell'operatore sia ancora diagonale.

Naturalmente in una nuova base gli elementi della matrice \hat{A} e le ampiezze che descrivono lo stato $|\mu\rangle$ sono diverse ma l'autovalore non cambia.

L'autovalore puo' essere un numero complesso, ma se l'operatore e' Hermitiano allora l'autovalore e' Hermitiano (cioe' reale). Questo perche' si puo' dimostrare facilmente che

$$\boxed{\text{se } \hat{A}|\psi\rangle = |\chi\rangle \text{ allora } \langle\psi|\hat{A}^+ = \langle\chi|} \quad 2.39$$

Un'altra conseguenza molto importante e' che se $|\psi\rangle$ e' un autostato di \hat{A} con autovalore a_ψ allora $|\psi\rangle$ e' anche autostato di \hat{A}^+ con autovalore a_ψ^* .

Poiche' gli operatori Hermitiano hanno **autovalori reali** e definiscono nello stesso tempo un **set completo** di stati di base reciprocamente ortogonali, allora essi possono essere usati per descrivere osservabili fisici.

Entrambe le precedenti affermazioni possono essere dimostrate ma noi in questo corso le diamo per scontate.

2.2.4 Hamiltoniano.

Nella meccanica quantistica la funzione d'onda ψ determina in modo completo lo stato di un sistema fisico.

Ciò significa che questa funzione, data in un certo istante descrive non solo tutte le proprietà del sistema in quell'istante, ma ne definisce il comportamento in tutti gli istanti successivi (beninteso qualora ciò sia possibile in termini generali nell'ambito della meccanica quantistica).

Dal punto di vista matematico questo si riflette nel fatto che il valore della derivata $d\psi/dt$ della funzione d'onda rispetto al tempo deve essere determinato, in ogni istante dal valore della funzione d'onda nello stesso istante e, in virtù del principio di sovrapposizione, questa dipendenza deve essere lineare cioè deve poter essere espressa come combinazione lineare di autostati di base.

Un set conveniente di autostati di base è espresso dagli autostati dell'energia.

Noi sappiamo che se un certo sistema è in un determinato autostato dell'energia esso è stazionario cioè la probabilità (in assenza di perturbazioni) di trovare il sistema in un altro stato qualsiasi è zero.

Quindi per determinare lo stato di un sistema isolato basta conoscere gli autostati dell'energia. Questi autostati sono gli autovalori di un operatore che si chiama Hamiltoniano, questo è un operatore classico che rappresenta l'energia totale in cui compaiono le forze e quindi il potenziale che agisce sul sistema. Tale operatore può essere trasformato in operatore quantistico.

In linea generale tuttavia un sistema può cambiare nel tempo poiché ci sono operatori che cambiano con il tempo; questo problema può essere affrontato in due modi diversi.

Il primo (che si chiama rappresentazione di Schroedinger) consiste nel considerare fisse nel tempo gli autostati di base ed inserire l'evoluzione temporale all'interno dell'autofunzione; il secondo (che si chiama rappresentazione di Heisenberg) consiste nel considerare variabili nel tempo gli

stessi autostati di base. In generale se non specificato ci baseremo sulla la prima assunzione.

L'equazione quantomeccanica che esprime l'equazione del moto di un sistema si chiama equazione di Schroedinger. Tale equazione, utilizzando l'operatore hamiltoniano, determina come uno stato varia nel tempo.

Purtroppo in natura ci sono pochi casi in cui e' possibile risolvere tale equazione in modo esatto (dovuto al fatto che e' difficile determinarne l'Hamiltoniano) tuttavia esistono dei metodi approssimati, in particolare attraverso la teoria delle perturbazioni, che permettono di interpretare in modo molto soddisfacente, anche se non in maniera esatta, i fenomeni naturali.

L'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo assume la forma.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad 2.40$$

in cui \hat{H} e' l'operatore Hamiltoniano.

Questa espressione esprime il fatto che l'evoluzione temporale dello stato e' contenuta all'interno dell'operatore stesso.

Se all'interno dell'operatore ci sono termini che non dipendono esplicitamente dal tempo la precedente equazione puo' essere integrata ed abbiamo

$$|\psi(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)\hat{H}t} |\psi(0)\rangle \quad 2.41$$

cioe' la funzione che esprime lo stato generico al tempo t puo' essere divisa in una parte che esprime lo stato al tempo zero ed una parte che esprime la sua evoluzione temporale.

Se l'operatore Hamiltoniano non dipende esplicitamente dal tempo e' utile adoperare una rappresentazione spaziale dell'operatore stesso che si chiama "coordinate representation" in queste condizioni lo stato $|\psi(t)\rangle$ e' descritto da una funzione che si chiama funzione d'onda. (NB l'equazione di Schroedinger e' stata formulata con l'operatore hamiltoniano espresso nella rappresentazione spaziale).

Da questo momento in poi , se non altrimenti specificato, utilizzeremo sempre la rappresentazione spaziale.

2.2.5 Stati stazionari.

Noi siamo per il momento interessati a determinare gli stati stazionari di un sistema, cioè quelli in cui l'energia assume determinati valori. Essi sono descritti da funzioni d'onda Ψ_n che sono autofunzioni dell'operatore di Hamilton cioè che soddisfano l'equazione

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad 2.42$$

in cui E_n sono gli autovalori dell'energia. Poiché come abbiamo detto nell'operatore hamiltoniano non ci sono termini che dipendono esplicitamente dal tempo, allora possiamo esprimere la nostra Ψ nel seguente modo

$$\Psi_n = e^{-(i/\hbar)E_n t} \psi_n(q) \quad 2.43$$

in cui $\psi_n(q)$ dipende solamente dalle coordinate e non dal tempo.

La funzione d'onda che rappresenta uno stato generico sarà quindi data

$$\Psi = \sum_n a_n e^{-(i/\hbar)E_n t} \psi_n(q) \quad 2.44$$

Quindi per risolvere il nostro sistema avremo bisogno soltanto della parte dell'autofunzione che dipende dalle coordinate perché da essa poi sappiamo risalire alla autofunzione completa.

Per trovare gli stati energetici di una molecola dobbiamo quindi trovare gli autovalori (e quindi le autofunzioni) dell'operatore hamiltoniano, cioè dobbiamo risolvere l'espressione

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 2.45$$

in cui noi abbiamo trascurato la parte temporale.

La prima cosa importante da trovare è la forma dell'operatore quantistico di Hamilton.

Vi è una regola generale per trovare tali operatori e cioè prima si trovano le grandezze fisiche classiche e poi si sostituiscono degli operatori quantomeccanici

secondo delle corrispondenze che noi elencheremo senza dimostrare, in pratica abbiamo che gli operatori che si sostituiscono alle coordinate e' la moltiplicazione per la coordinata stessa, mentre gli operatori che si sostituiscono ai momenti

$$p_x, p_y, p_z \text{ sono } -i\hbar \frac{\delta}{\delta x}, -i\hbar \frac{\delta}{\delta y}, -i\hbar \frac{\delta}{\delta z}. \quad 2.46$$

L'energia totale di una particella e' data dall'energia cinetica ($E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$) piú l'energia potenziale $U(x,y,z)$ quindi avremo che l'operatore

Hamiltoniano sará

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x,y,z) \quad 2.47$$

in cui chiamando con i, j, k i versori relativi agli assi x, y e z si ha che

$$\nabla^2 = \left[i \frac{\delta^2}{\delta x^2} + j \frac{\delta^2}{\delta y^2} + k \frac{\delta^2}{\delta z^2} \right] \quad 2.48$$

Questo e' l'operatore dell'energia che appare nell'equazione di Schroedinger.

Per determinare completamente le autofunzioni di base occorre oltre che conoscere la forma del potenziale $U(x,y,z)$, anche imporre le condizioni al contorno che saranno specifiche per ogni problema.

Se l'hamiltoniano di un sistema rappresenta una somma di due (o piú) parti,

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad 2.49$$

di cui l'una contiene solo le coordinate q_1 e l'altra le coordinate q_2 , allora le autofunzioni dell'operatore \hat{H} possono essere scritte sotto forma di prodotto di autofunzioni degli operatori \hat{H}_1 ed \hat{H}_2 e gli autovalori dell'energia sono uguali alla somma degli autovalori di questi operatori.

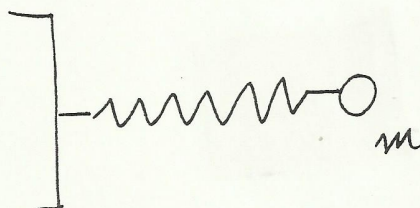
Come vedremo in seguito noi faremo largo uso di questa proprietá per calcolare i livelli energetici delle molecole in quanto essa ci permette di semplificare notevolmente i problemi che anche per molecole piccole non sono affatto trascurabili .

2.3 OSCILLATORE ARMONICO QUANTISTICO MONODIMENSIONALE.

2.3.1 Funzione di potenziale

Vedremo ora una applicazione della meccanica quantistica che e' di rilevante importanza ai fini della spettroscopia vibrazionale e di molti altri problemi correlati con la struttura molecolare. Ci limiteremo a questo esempio che viene portato come esercizio perchè una trattazione più estesa e più approfondita delle applicazioni della meccanica quantistica e' demandata ad altri corsi.

Il problema che noi trattiamo consiste nel trovare gli autovalori dell'energia e le autofunzioni di una particella di massa m attaccata da una molla ideale (senza massa) ad una parete fissa.



Per trovare le energie noi possiamo in questo caso utilizzare diverse strade a seconda del tipo di rappresentazione che noi adoperiamo; noi useremo la tecnica degli operatori che e' molto più generale della rappresentazione spaziale (cioè in funzione delle coordinate).

Se noi spostiamo la particella in una certa direzione abbiamo che essa e' soggetta ad una forza di richiamo in direzione opposta che e' proporzionale allo spostamento stesso cioè

$$F = -kx$$

2.50

La legge del moto per il nostro sistema, in meccanica classica e' determinato dalla legge di Newton cioè

$$F = ma = -kx \quad 2.51$$

in cui $a = \frac{d^2x}{dt^2}$ e' l'accelerazione.

L'energia potenziale si ricava integrando la forza e quindi

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad 2.52$$

poichè l'energia cinetica e' $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ avremo che l'operatore

Hamiltoniano che esprime l'energia totale e':

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} k \hat{x}^2 \quad 2.53$$

in cui al posto delle variabili p ed x sono stati sostituiti i relativi operatori nella loro rappresentazione generica \hat{p} e \hat{x} .

BOUND STATES: PART II

365

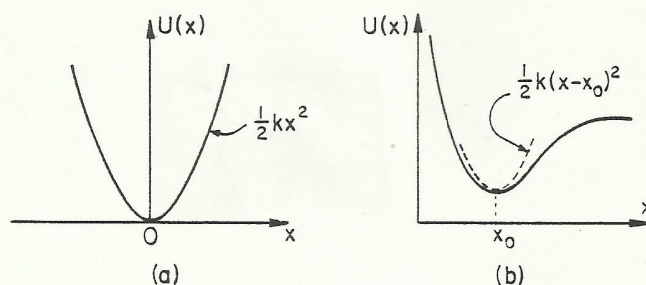


FIGURE 9.1. (a) The form of the potential $U(x) = (1/2)kx^2$ for the simple harmonic oscillator in one dimension. (b) Any potential with a minimum can be approximated in that region by a s.h.o. potential.

Come si può vedere dalla figura la forma del potenziale e' una parabola in cui $U(x)$ assume sempre valori positivi, quindi gli autovalori dell'Hamiltoniano debbono essere positivi semidefiniti (cioè che possono assumere anche il valore zero).

Poichè il potenziale tende asintoticamente all'infinito allora le soluzioni rappresentano stati legati ed hanno uno spettro discreto.

Per grandi valori di x il potenziale tende all'infinito e quindi non e' realistico, tuttavia per un sistema di due particelle che sono in equilibrio ad una certa distanza x_0 esso fornisce una buona approssimazione.

Alla posizione di equilibrio l'energia potenziale e' al minimo quindi

$$\left(\frac{dU}{dx}\right)_{x=x_0} = 0 \quad 2.54$$

se noi espandiamo il potenziale in serie di Taylor intorno alla posizione di equilibrio abbiamo

$$U(x) = U(0) + \left(\frac{dU}{dx}\right)_{x_0}(x-x_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2 + \dots \quad 2.55$$

Il primo termine è costante e corrisponde ad uno spostamento arbitrario della scala delle energie, il secondo termine è zero quindi rimane il terzo termine che è positivo e che viene indicato con k .

Possiamo ora procedere per trovare gli stati stazionari.

Come è normale essi debbono obbedire all'equazione degli autovalori

$$\hat{H}|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \quad 2.56$$

con la condizione di normalizzazione

$$\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}. \quad 2.57$$

È conveniente a questo punto introdurre le variabili adimensionali

$$\hat{X} = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} \hat{x}$$

$$\hat{P} = \frac{1}{(2m\hbar\omega)^{1/2}} \hat{p} \quad 2.58$$

in cui $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 2.59

è la frequenza angolare dell'oscillatore armonico che si ottiene dalla meccanica classica.

In termini delle nuove variabili l'Hamiltoniano della Eq. 2.53 è espresso in modo compatto come

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{P}^2 + \hat{X}^2) \quad 2.60$$

2.3.2 Commutatore ed autovalori.

A questo punto occorre definire un concetto molto importante in meccanica quantistica e' cioè il **commutatore**: dati due operatori A e B si definisce il commutatore [A,B] nel seguente modo:

$$[A,B] = AB - BA \quad 2.61$$

Quando il commutatore e' zero vuol dire che i due operatori commutano; questo e' importante perchè quando due operatori commutano vuol dire in meccanica quantistica che le grandezze collegate con i detti operatori possono essere entrambe contemporaneamente osservabili, cioè si chiamano grandezze compatibili.

Quando al contrario un commutatore è diverso da zero significa che le due grandezze non sono compatibili cioè non possono essere misurate contemporaneamente.

Questo è il caso che si riscontra per le due grandezze x e P_x che come abbiamo visto secondo il principio di indeterminazione non possono essere misurate entrambe con accuratezza infatti deve essere

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad 2.62$$

Quanto detto sopra equivale a dire che il commutatore dei rispettivi operatori quantomeccanici che sono Hermitiani (cioè $\hat{x} = \hat{x}^+$ e $\hat{p}_x = \hat{p}_x^+$) deve essere

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = (x p_x - p_x x) = i \hbar. \quad 2.64$$

La precedente condizione viene detta condizione di **quantizzazione** che a causa del piccolo valore della costante h sparisce quando siamo in condizioni macroscopiche quindi nel caso della meccanica classica.

Detto questo possiamo vedere che i due operatori \hat{X} e \hat{P} anche essi Hermitiani sono collegati tramite il commutatore

$$[\hat{X}, \hat{P}] = \frac{1}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{1}{2\hbar} i\hbar = \frac{i}{2} \quad 2.65$$

Possiamo ora introdurre due operatori non Hermitiani

$$\hat{a} = \hat{X} + i\hat{P} \quad 2.66$$

$$\hat{a}^+ = \hat{X} - i\hat{P} \quad 2.67$$

In virtù della 2.65 per i due operatori \hat{a} ed \hat{a}^+ si ha:

$$\hat{a}\hat{a}^+ = (\hat{X} + i\hat{P})(\hat{X} - i\hat{P}) = \hat{X}^2 + \hat{P}^2 + \frac{1}{2} \quad 2.68$$

$$\hat{a}^+\hat{a} = (\hat{X} - i\hat{P})(\hat{X} + i\hat{P}) = \hat{X}^2 + \hat{P}^2 - \frac{1}{2} \quad 2.69$$

Quindi l'algebra dei due nuovi operatori e' definita dalle relazioni di commutazione

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1; \quad \text{cioé} \quad \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1 \quad 2.70$$

e si può vedere che l'Hamiltoniano per l'oscillatore armonico lineare può essere scritto come

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}) \quad 2.71$$

Le equazioni 2.70 e 2.71 definiscono completamente il sistema dell'oscillatore armonico monodimensionale.

I livelli di energia possono essere ora trovati risolvendo l'equazione degli autovalori dell'operatore.

Per fare questo ammettiamo che sia $|u_n\rangle$ un autostato di \hat{H} con autovalore E_n come supposto nella 2.56 quindi usando la 2.71 avremo

$$\hat{H}|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \quad 2.72$$

ossia

$$(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2})|u_n\rangle = \frac{E_n}{\hbar\omega}|u_n\rangle = \varepsilon_n|u_n\rangle \quad 2.73$$

In cui $\varepsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega}$ e' un numero adimensionale.

Operando a sinistra con \hat{a} otteniamo

$$\hat{a}(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2})|u_n\rangle = (\hat{a}\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{a})|u_n\rangle = (\hat{a}\hat{a}^+ + \frac{1}{2})(\hat{a}|u_n\rangle) = \varepsilon_n(\hat{a}|u_n\rangle) \quad 2.74$$

In base al commutatore dell'equazione 2.70 si ha che $\hat{a}\hat{a}^+ = \hat{a}^+\hat{a} + 1$ quindi possiamo riscrivere il nostro risultato come

$$(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{3}{2})(\hat{a}|u_n\rangle) = \varepsilon_n(\hat{a}|u_n\rangle) \quad 2.75$$

ossia

$$(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2})(\hat{a} |u_n\rangle) = (\varepsilon_n - 1)(\hat{a} |u_n\rangle) \quad 2.76$$

paragonando la 2.73 e la 2.76 si vede che

$$\hat{a} |u_n\rangle \quad 2.77$$

e' ancora un autostato dell'hamiltoniano con autovalore di energia

$$E = \hbar\omega(\varepsilon_n - 1) = E_n - \hbar\omega. \quad 2.78$$

quindi l'operatore \hat{a} agendo su di un autostato $|u_n\rangle$ con energia E_n produce un autostato con energia $E_n - \hbar\omega$, cioé esso abbassa l'energia e quindi e' chiamato operatore di abbassamento.

Se operiamo sulla 2.73 con \hat{a}^+ da sinistra otteniamo

$$\begin{aligned} (\hat{a}^+ \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \hat{a}^+) |u_n\rangle &= [\hat{a}^+ (\hat{a} \hat{a}^+ - 1) + \frac{1}{2} \hat{a}^+] |u_n\rangle = \\ &= (\hat{a}^+ \hat{a} - \frac{1}{2}) (\hat{a}^+ |u_n\rangle) = \varepsilon_n (\hat{a}^+ |u_n\rangle) \end{aligned} \quad 2.79$$

ossia

$$(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2})(\hat{a}^+ |u_n\rangle) = (\varepsilon_n + 1)(\hat{a}^+ |u_n\rangle) \quad 2.80$$

quindi l'operatore \hat{a}^+ si chiama operatore di innalzamento e produce autostati ad energia maggiore di una quantità $\hbar\omega$.

Se consideriamo un certo autostato ed operiamo continuamente con l'operatore \hat{a} avremo che l'energia decresce continuamente sino ad arrivare ad un valore minore di zero.

Questo tuttavia non e' possibile perchè come abbiamo detto in precedenza gli autovalori debbono essere positivi semidefiniti. Quindi ci deve essere un autostato $|u_0\rangle$ corrispondente ad un autovalore E_0 tale per cui

$$\hat{a} |u_0\rangle = 0 \quad 2.81$$

Se operiamo sulla 2.81 con l'operatore \hat{a}^+ noi otteniamo sempre zero cioé

$$\hat{a}^+ \hat{a} |u_0\rangle = 0 \quad 2.82$$

Possiamo trovare questo autovalore E_0 sempre dalla solita equazione

$$\hat{H} |u_0\rangle = E_0 |u_0\rangle \quad 2.83$$

ossia

$$\hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2})|u_0\rangle = E_0|u_0\rangle \quad 2.84$$

che, tenendo conto della eq 2.82 da

$$E_0 = \hbar\frac{\omega}{2}. \quad 2.85$$

Successivamente con ripetute applicazioni di \hat{a}^+ si ottiene tutta la serie dei valori dell'energia che corrispondono alla formula

$$\boxed{E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})} \quad 2.86$$

in cui n e' zero oppure un numero intero positivo.

Questa equazione e' un risultato fondamentale, da essa si vede che i livelli energetici di un oscillatore armonico sono ugualmente spazati in energia e che lo stato piú basso, lo stato fondamentale ha una energia $= \frac{1}{2}\hbar\omega$. Questo e' in contrasto con la meccanica classica in cui e possibile trovare la particella immobile in equilibrio al fondo della curva di potenziale.

Si può dimostrare che quegli autovalori sono gli unici possibili.

2.3.3 Funzioni d'onda.

Per trovare le autofunzioni degli stati stazionari dell'oscillatore armonico abbiamo bisogno della rappresentazione spaziale (coordinate representation).

Il questo caso, poichè l'oscillatore armonico può essere descritto classicamente, possiamo esprimere l'Hamiltoniano in termini di coordinate.

Se usiamo l'espressione di \hat{p} nella rappresentazione spaziale $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ la funzione d'onda $\psi_n(x)$ sarà la soluzione dell'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo con l'Hamiltoniano della eq. 2.53

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right] \psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \quad 2.87$$

D'altronde $E_n > 0$ e la funzione $\psi_n(x)$ è soggetta alle condizioni al contorno

$$\psi_n(x) \rightarrow 0 \quad \text{se} \quad x \rightarrow \pm \infty \quad 2.88$$

poichè il sistema è localizzato, la funzione d'onda deve essere normalizzata secondo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = 1 \quad 2.89$$

Ci sono vari metodi per risolvere il problema degli autovalori definito dalle equazioni 2.87, 2.88, 2.89

Un metodo conveniente è quello di fattorizzare la equazione differenziale 2.87 in termini degli operatori \hat{a} ed \hat{a}^+ .

Nella rappresentazione spaziale questi operatori sono della forma:

$$\hat{a} = \left[\frac{m\omega}{2\hbar} \right]^{1/2} x + \left[\frac{\hbar}{2m\omega} \right]^{1/2} \frac{d}{dx} \quad 2.90$$

$$\hat{a}^+ = \left[\frac{m\omega}{2\hbar} \right]^{1/2} x - \left[\frac{\hbar}{2m\omega} \right]^{1/2} \frac{d}{dx} \quad 2.91$$

Ricordiamo ora il risultato della eq. 2.81 riguardo l'esistenza di uno stato fondamentale

$$\hat{a} |u_0\rangle = 0$$

quindi nella rappresentazione spaziale questa condizione prende la forma

$$\left[\frac{\hbar}{2m\omega} \right]^{1/2} \left[\frac{d}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \right] \psi_0(x) = 0 \quad 2.92$$

e può essere risolta con una integrazione elementare.

Abbiamo infatti

$$\frac{d\psi_0}{dx} = - \frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0(x)$$

ossia

$$\frac{d\psi_0}{\psi_0(x)} = - \frac{m\omega}{\hbar} x dx$$

quindi

$$\psi_0(x) = A \exp \left[- \frac{m\omega x^2}{\hbar} \right] \quad 2.93$$

Questo risultato soddisfa le condizioni al contorno delle eq. 2.88 e può essere normalizzato per dare

$$\psi_0(x) = \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right]^{1/4} e^{-(1/2)(m\omega/\hbar)x^2} \quad 2.94$$

E' da notare che la funzione d'onda dello stato fondamentale e' senza nodi, simmetrica rispetto ad $x=0$ e piccata ad $x=0$ infatti e' una semplice Gaussiana.

Le funzioni d'onda per $n \neq 0$ sono ottenute dall'eq 2.94 attraverso la ripetuta applicazione dell'operatore \hat{a}^+ dato dalle 2.90, 2.91. Esse rimarranno normalizzate se useremo come fattore di normalizzazione

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \quad 2.95$$

che noi non dimostreremo. Avremo quindi la relazione

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \psi_0(x) \quad 2.96$$

Questo operatore quindi quando agisce sulla autofunzione dello stato fondamentale genera i polinomi di Hermite $H_n(x)$ che sono definiti dalla formula

$$H_n(x) = (-1)^n e^{-x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad 2.97$$

In termini di questi polinomi la funzione d'onda per lo stato n può essere scritta come

$$\phi_n(y) = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} \left[\frac{\beta^2}{\pi} \right]^{1/4} H_n(y) e^{-y^2/2} \quad 2.98$$

in cui abbiamo usato le notazioni

$$\beta = (m\omega/\hbar) \quad \text{ed} \quad y = \beta x$$

Queste funzioni sono reciprocamente ortogonali e normalizzate come aspettato.

I primi polinomi di Hermite sono

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y \quad 2.98$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

come si può facilmente derivare dall'equazione 2.97.

I polinomi di Hermite di grado superiore possono essere trovati usando la seguente formula ricorrente:

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y).$$

2.100

Le autofunzioni dell'oscillatore armonico sono riportate in figura.

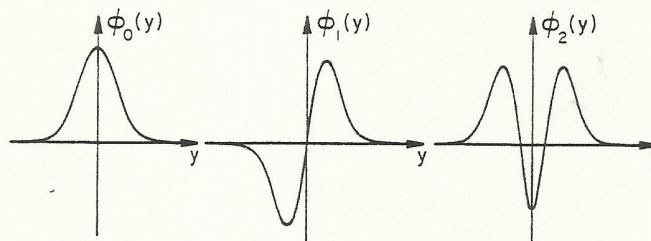


FIGURE 9.3. The wavefunction for the one-dimensional s.h.o. plotted as a function of the variable $y = (m\omega/\hbar x)^{1/2}$, is shown for $n = 0$, $n = 1$, and $n = 2$.

Come si può notare per l'oscillatore armonico e' stato sufficiente introdurre una costante di forza k per determinare una frequenza di vibrazione ω . Nel caso di vibrazioni di molecole il potenziale armonico può essere utilizzato in molti casi , tuttavia una descrizione più completa si ha introducendo altre forme di potenziale come ad esempio quelle riportate in figura a pag. 84.

La meccanica quantistica serve naturalmente per interpretare una estesissima serie di fenomeni; ad esempio se noi vogliamo conoscere i livelli energetici di un atomo idrogenoide, cioè costituito da un solo protone ed un solo elettrone noi possiamo applicare le stesse regole già viste, naturalmente dobbiamo utilizzare un Hamiltoniano diverso, considerando per esempio le interazioni elettrostatiche, e delle condizioni al contorno opportune.

Discorso analogo si fa quando noi consideriamo il legame chimico fra due atomi e così' di seguito.

Noi non ci addentreremo in questo tipo di calcolo ma prenderemo come dimostrati i risultati ottenuti su un grandissimo numero di molecole e procederemo con dette assunzioni alla descrizione ed all'interpretazione di spettri di molecole note per poter poi estendere l'analisi ad eventuali nuove molecole che saranno sintetizzate in futuro.